



DESENVOLVIMENTO DE ESTUDO SOBRE OS COLETORES ETERDIAMINA E ETERMONOAMINA NA FLOTAÇÃO CATIÔNICA REVERSA DE MINÉRIOS DE FERRO*

Carlos Roberto Silva Mamede¹
Neymayer Pereira Lima²

Resumo

A flotação é um dos principais processos de concentração, tendo sido empregada há mais de um século, viabilizando a obtenção industrial de diversos bens minerais, como sulfetos, óxidos, fosfatos, carvão, sais, platinas e outros. Na indústria de minérios de ferro, a flotação reversa de quartzo tem sido empregada com sucesso para obtenção de concentrados (*pellet feed*) com elevados teores de ferro (próximos de 69%) através de células mecânicas e colunas de flotação. Amidos de milho ou mandioca como depressores, aminas como coletores e hidróxido de sódio como modulador de pH são os principais reagentes atualmente empregados nos circuitos de flotação de minérios de ferro. O esgotamento das reservas de elevados teores de ferro, levando a necessidade de concentração por flotação de minérios de baixos teores, a necessidade de otimização de custos operacionais e a maximização da recuperação metálica são os alguns dos desafios da indústria de minérios de ferro. Além disto, a variedade mineralógica e a ampla faixa granulométrica (0,300 mm a 0,010 mm) são outros desafios desta indústria. O estudo de coletores de flotação mais seletivos para os diferentes tipos de minérios de ferro pode contribuir para aumento da seletividade desta operação unitária.

Palavras-chave: Flotação; Minérios de ferro; Coletores.

DEVELOPMENT OF STUDY FOR AMINE AND DIAMINE ON THE REVERSE CATIONIC FLOTATION OF IRON ORES

Abstract

Froth flotation is one of the main concentration processes, which has been used for over a century, enabling the industrial obtainment of several minerals, such as sulfides, oxides, phosphates, coal, salts, platinum and others. In the iron ores industry, the reverse flotation of quartz has been successfully used aiming the production of concentrates (*pellet feed*) with high iron grade (around 69%) through the use of mechanic cells and columns flotation. Manioc or corn starch as depressor, amine as collector and sodium hydroxide as pH modulator are the main reagents that are currently used in flotation circuits of iron ores. The depletion of reserves containing high iron grades, leading to the need of concentration through flotation of low grade ores, the need for reducing operational costs and maximization of the metallic recovery are some of the challenges faced by the iron ores industry. The mineralogical variety and the wide size range (0.300 mm to 0.010 mm) are also challenges faced by this industry. The study of more selective flotation collectors for different types of iron ore can contribute for increasing the selectivity of this unit operation.

Keywords: Flotation; Iron ores; Amines.

¹ Engenheiro de Minas, Engenheiro, Vale, Desenvolvimento de Processos de Tratamento de Minério, Nova Lima, MG, Brasil.

² Engenheiro de Minas, Doutor, Vale, Desenvolvimento de Processos de Tratamento de Minério, Nova Lima, MG, Brasil.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

Ironmaking and Mineral Technology

44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas
15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro
2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

44th Ironmaking and Raw Materials Seminar
15th Brazilian Symposium on Iron Ore
2nd Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Tema Central: Desafios para a mineração e siderurgia frente à nova realidade dos recursos de minério de ferro e carvão.
Main Theme: Challenge for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.



1 INTRODUÇÃO

Diferentes desafios têm sido tratados atualmente na indústria de minérios de ferro. O empobrecimento das reservas e a necessidade de aumento da seletividade dos processos de flotação, diante de amplitudes mineralógicas e granulométricas dos minérios são alguns destes desafios.

A pesquisa de coletores de flotação mais específicos para os diferentes tipos de minérios de ferro pode ser uma alternativa para minimização de perdas de minerais de ferro nos rejeitos e otimização dos custos operacionais, devido à necessidade de processamento de grandes volumes.

Testes de flotação em bancada com diferentes tipos de minérios de ferro foram realizados comparando o desempenho de eteramina (tradicionalmente empregadas nos circuitos de flotação) e eterdiamina. Os resultados foram avaliados considerando dosagens, recuperação metálica e teor de SiO₂ no concentrado.

Uma das importantes características do processo de flotação é a possibilidade de tornar hidrofóbica a superfície hidrofílica da maioria das espécies minerais. Este processo ocorre através da utilização de reagentes surfatantes que adsorvem-se na superfície destes minerais. A adsorção pode ser entendida como o processo de concentração em uma interface, geralmente sólido/líquido. Surfatantes são espécies com grande atividade nas interfaces que apresentam um caráter anfipático do tipo R-Z. O grupo polar Z consiste de um agregado de dois ou mais átomos ligados de forma covalente, possuindo um momento de dipolo permanente, e representa a porção hidrofílica do surfatante. O grupo não polar R é desprovido de dipolo permanente, constitui a porção hidrofóbica da espécie, pode ser de cadeia linear, ramificada ou cíclica, e apresenta tanto ligações saturadas quanto insaturadas. Os surfatantes podem apresentar mais de um radical.

Após a adsorção dos reagentes nas interfaces envolvidas ocorre a fixação seletiva de partículas à bolha de ar e subsequente transporte do agregado partícula-bolha da polpa até a espuma [1]. Assim, a flotação é um processo que depende das características químicas da polpa, grau de hidrofobicidade das partículas, hidrodinâmica do sistema e dispersão do gás [2]. Segundo Li et al. [3], os princípios básicos da flotação podem ser divididos em:

1- Química de superfície:

- a. interações;
- b. energia;
- c. adsorção em interfaces;
- d. molhabilidade natural de minerais;
- e. hidrofobização das superfícies minerais através dos reagentes surfatantes.

2- Hidrodinâmica:

- a. dispersão das bolhas de ar;
- b. suspensão de sólidos;
- c. colisão e adesão entre partículas minerais e bolhas de ar;
- d. estabilidade do agregado partícula-bolha.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



Os reagentes coletores empregados para hidrofobização de superfícies de oximinerais são classificados como coletores ionizáveis não tóxicos, tendo como principais características:

- 1- propensão à hidrólise ou dissociação, governada pelo pH da solução, afetando fortemente a atividade superficial através da predominância da espécie iônica ou da molecular. Como regra geral simplificada a forma iônica atua como coletor e a molecular como espumante, conforme as curvas de dissociação para amina e ácidos graxos mostradas na Figura 1;
- 2- diminuição da tensão interfacial na interface ar/solução, quando presentes em solução diluída;
- 3- tendência a formar micelas, no caso de homólogos de cadeia longa.

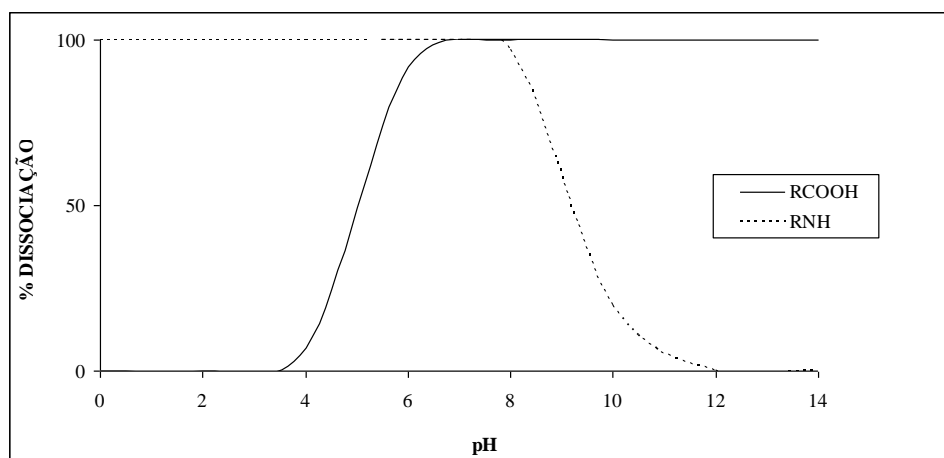


Figura 1- Curvas de dissociação (esquemáticas) para amina e ácidos graxos [4].

Os coletores catiônicos usados na prática industrial são sempre sais de amônio primários de eteraminas, tendo como ânion o acetato e com cadeias médias de hidrocarboneto, com dez e doze átomos de carbono; em geral, o composto mais abundante é o acetato de decileteramina [5].

Aminas podem ser definidas como um composto derivado da amônia, alifático, cujas matérias primas principais são óleos ou gorduras, saturadas ou não, classificando-se como primárias, secundárias ou terciárias e que possuem cadeia hidrocarbônica com um número de átomos variando de 8 a 22. O termo amina graxa é usado como referência a uma molécula de origem oleosa, sendo, portanto hidrofóbica. Tal qual a amônia, as aminas apresentam comportamento básico, sendo essa propriedade bastante importante porque daí advém suas propriedades iônicas. As aminas e seus derivados são reagentes tensoativos que possuem uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, sendo a primeira composta por um hidrocarboneto e a segunda por uma parte iônica ou polar. Quando a parte iônica é positiva o tensoativo é denominado catiônico [6].

Por definição, todos os tensoativos reduzem a tensão superficial da água (γ). A causa desse fenômeno pode ser explicada através da Figura 2.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

Ironmaking and Mineral Technology

44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas
15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro
2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro
44^o Ironmaking and Raw Materials Seminar
15th Brazilian Symposium on Iron Ore
2nd Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Tema Central: Desafios para a mineração e siderurgia frente à nova realidade dos recursos de minério de ferro e carvão.
Main Theme: Challenges for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.

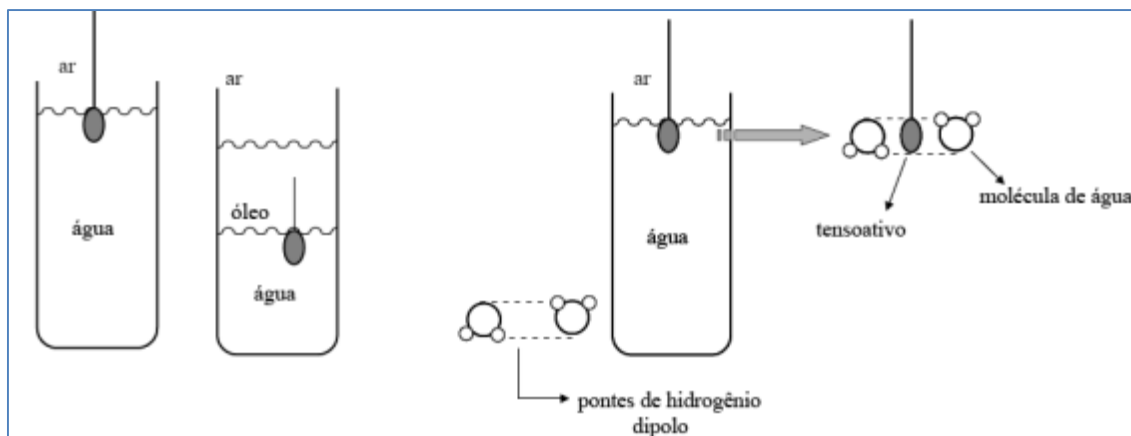


Figura 2 - Posicionamento dos tensoativos na interface de um sistema bifásico (ar-água) e multifásico (ar-água-óleo). Efeito da adição de tensoativos na redução da tensão superficial da água [6].

As aminas se posicionam na interface água/ar ou água/óleo, perturbando o equilíbrio das forças por pontes de hidrogênio que ligam as moléculas de água, reduzindo a força de atração entre os dipolos. A tensão superficial diminui à medida que aumenta o comprimento da cadeia do tensoativo (>hidrofobicidade).

As aminas têm a capacidade de formar agregados (micelas) em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. O ponto onde esse processo se inicia é chamado de concentração micelar crítica (CMC), e é interpretada como a concentração a partir da qual a tensão superficial não se reduz mais, mesmo com adição de mais tensoativos. Nos processos de flotação, a quantidade de coletor não deve estar muito abaixo da CMC. Se isso ocorrer pode-se esperar um fraco resultado na recuperação por não haver tensoativo suficiente para adsorver a superfície do mineral e ligar-se à bolha. Por outro lado, um excesso de coletor pode iniciar a formação de micelas, podendo reduzir a capacidade de flotação [6]. A Tabela 1 mostra alguns valores de CMC para vários tipos de aminas.

Tabela 1 - Concentração micelar crítica de alguns derivados de aminas [7]

Tipos de aminas	CMC (mol/l)	Tipos de aminas	CMC (mol/l)
Decilamina	$3,2 \times 10^{-2}$	Octadecilamina	$1,9 \times 10^{-3}$
Dodecilamina	$1,3 \times 10^{-2}$	Brometo de dimetil didodecil amônio	$1,8 \times 10^{-4}$
Tetradecilamina	$4,1 \times 10^{-3}$	Brometo de trimetil dodecil amônio	$1,75 \times 10^{-2}$
Hexadecilamina	$0,8 \times 10^{-3}$	Propionato de dodecilamina	$1,65 \times 10^{-3}$

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes de flotação foram realizados em escala de bancada com 3 tipos diferentes de minérios de ferro, típicos de usinas de tratamentos de minérios do Quadrilátero Ferrífero.

Os testes foram realizados em célula tipo CDC de 2600ml de volume.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

Ironmaking and Mineral Technology

44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas
15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro
2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

44th Ironmaking and Raw Materials Seminar
15th Brazilian Symposium on Iron Ore
2nd Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Theme Central: Desafios para a mineração e siderurgia frente à nova realidade dos mercados de minério de ferro e carvão.
Main Theme: Challenges for mining and steel making facing the recent and future quality of the reserves of iron ore and coal.



Reagentes de flotação:

- ⇒ Coletores: Eteramina e Eterdiamina, ambas com 30% de grau de neutralização e preparadas a 2% de concentração em massa. Dosagens: 250 a 450g/tSiO₂. Foram realizados testes variando a proporção entre os 2 coletores.
- ⇒ Depressor: Amido de milho preparado a 2% de concentração em massa e relação amido/soda de 5:1. Dosagens: 400 a 1000g/talim.
- ⇒ Hidróxido de sódio: Usado para ajuste do pH de flotação para 10,5.

Os produtos obtidos (concentrado e rejeito) foram caracterizados quimicamente para avaliação dos resultados e fechamento de balanços de massas.

Todos os testes de flotação foram realizados com 50% de sólidos em massa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra a distribuição granulométrica das amostras A, B e C.

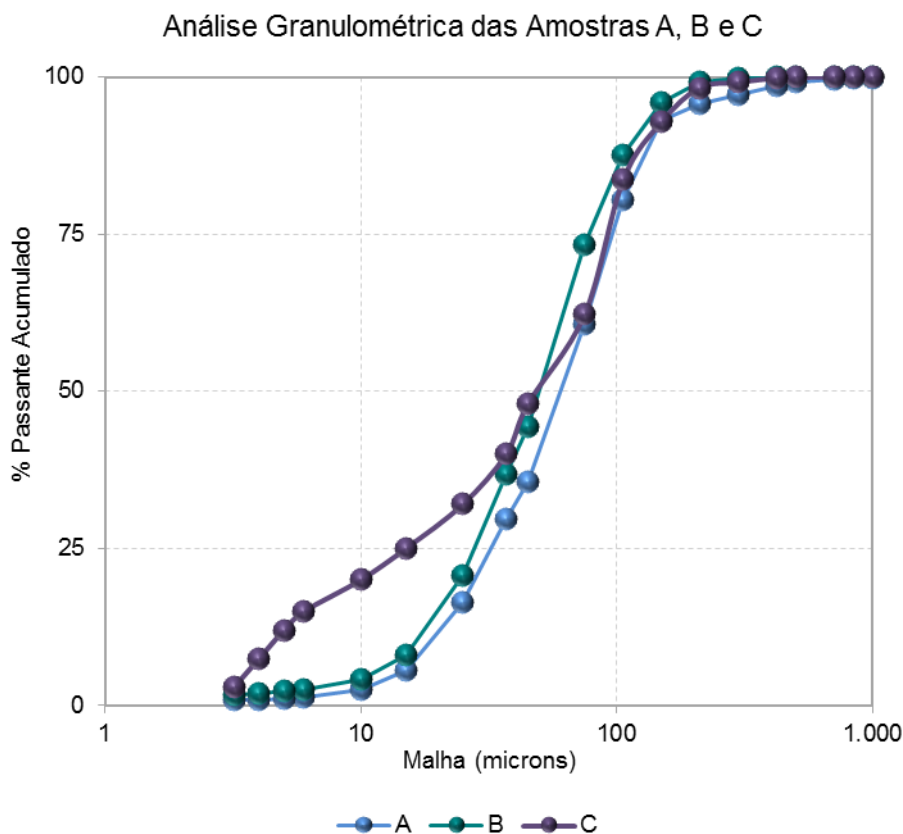


Figura 3 – Análise granulométrica das amostras.

As Figuras 4, 5 e 6 mostram os resultados de teores de Fe no rejeito e SiO₂ no concentrado para três amostras avaliadas.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

Ironmaking and Mineral Technology

44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas
15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro
2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro
44^o Ironmaking and Raw Materials Seminar
15th Brazilian Symposium on Iron Ore
2nd Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Tema Central: Desafios para a mineração e siderurgia frente à nova realidade dos recursos de minério de ferro e carvão.
Main Theme: Challenge for mining and steel making facing the recent and future quality of the reserves of iron ore and coal.

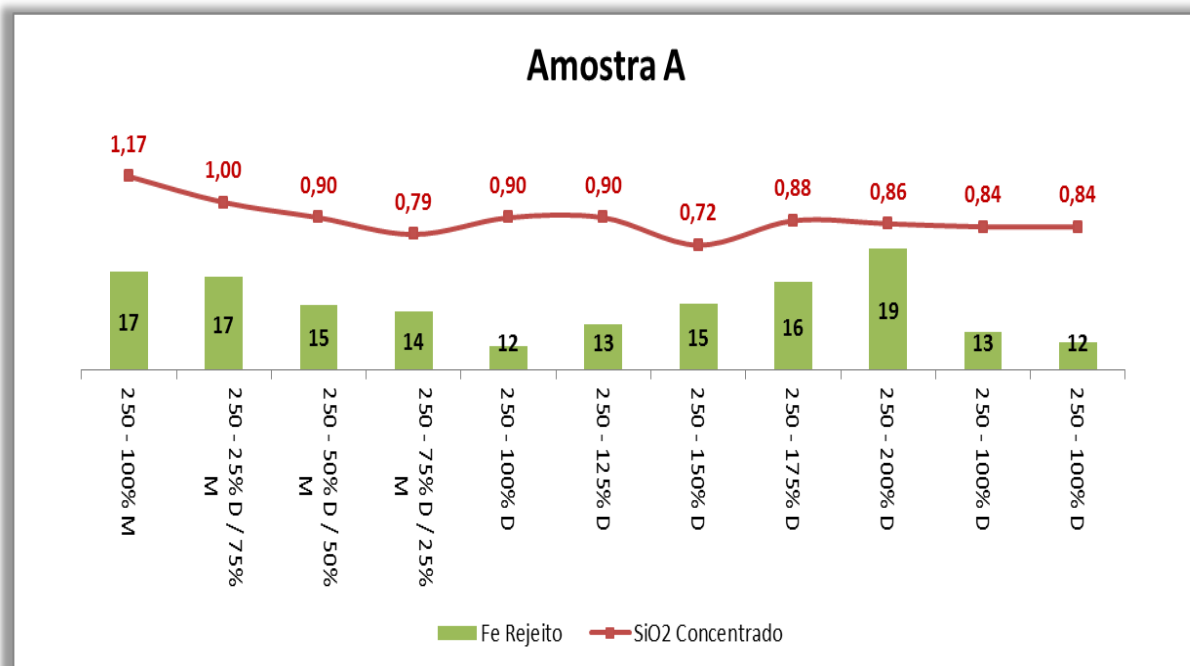


Figura 4 - Teores de Fe no rejeito e SiO₂ no concentrado obtidos para a amostra A.

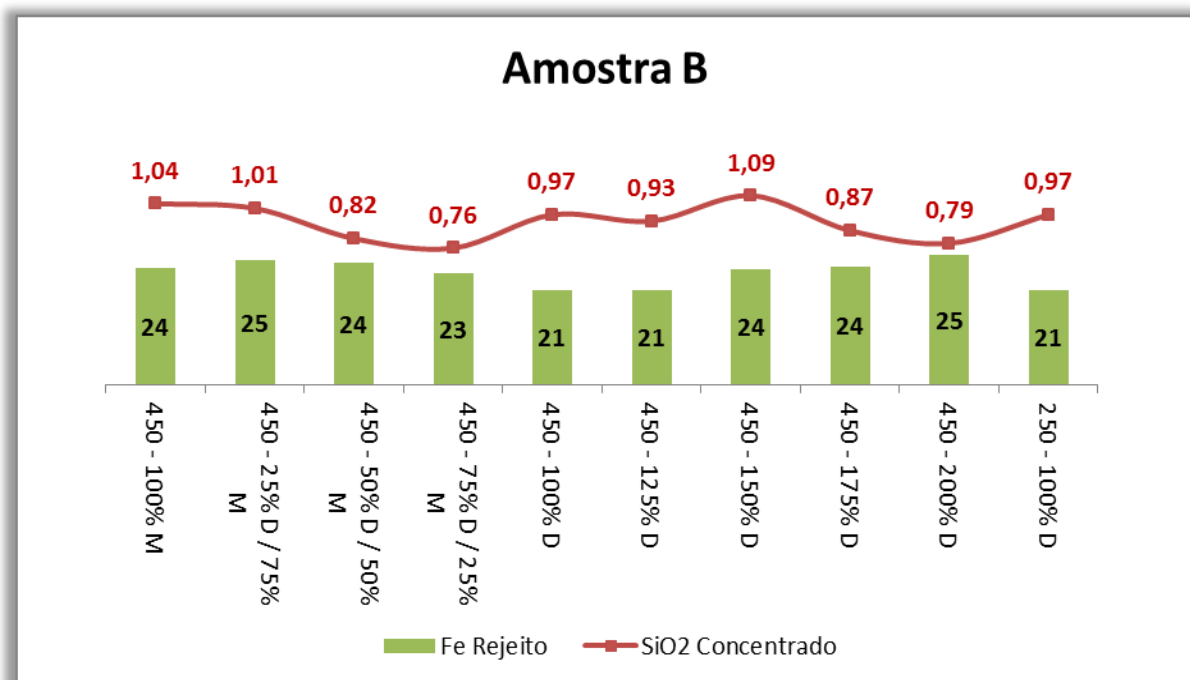


Figura 5 - Teores de Fe no rejeito e SiO₂ no concentrado obtidos para a amostra B.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

Ironmaking and Mineral Technology

44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas
15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro
2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro

44th Ironmaking and Raw Materials Seminar
15th Brazilian Symposium on Iron Ore
2nd Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Tema Central: Desafios para a mineração e siderurgia frente à nova realidade dos recursos de minério de ferro e carvão.
Main Theme: Challenges for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.

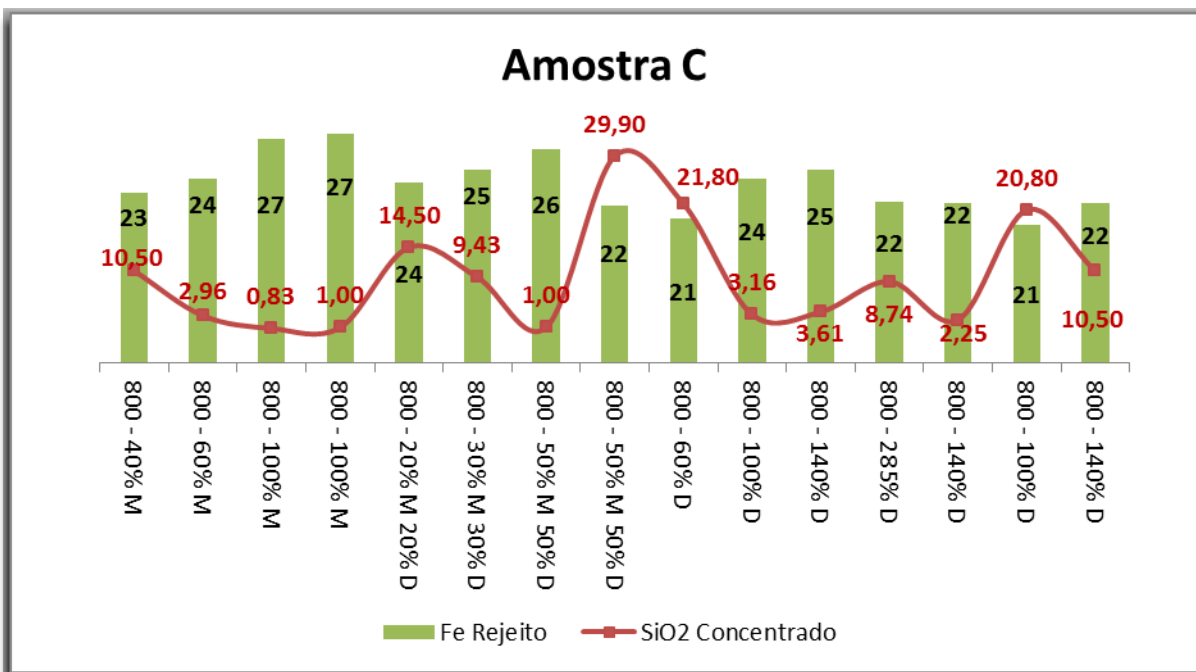


Figura 6 - Teores de Fe no rejeito e SiO₂ no concentrado obtidos para a amostra C.

Os resultados obtidos indicam que a eterdiamina promoveu redução dos teores de SiO₂ no concentrado e Fe no rejeito para as amostras A e B.

Resultados semelhantes não foram observados para a amostra C, levando a necessidade de realização de ensaios adicionais para melhor entendimento do mecanismo de adsorção dos dois tipos de coletores, considerando as diferenças de propriedades (químicas, físicas e mineralógicas) das amostras de minérios de ferro.

4 CONCLUSÃO

Eteramina e eterdiamina apresentaram diferentes comportamentos na flotação para alguns dos minérios de ferro estudados. A eterdiamina apresentou tendência de aumento da recuperação metálica e índice de seletividade, sem comprometimento da qualidade química do pellet feed.

Testes complementares devem ser realizados com outros tipos de minérios para melhor avaliação dos resultados e melhor compreensão dos mecanismos de adsorção dos coletores.

REFERENCIAS

- 1 Laskowski J. Particle-bubble attachment in flotation. Minerals Science Engineering. 1974;6(4):223-235.
- 2 Flint LR. Factors influencing the design of flotation equipment. Minerals Science Engineering. 1973;5(3):232-241.
- 3 Li R, Hoberg H, Chneider FU. Investigations on the influence of particle size in flotation. In: International Mineral Processing Congress, XVIII, Sydney. Volume 3, p. 689 -697, 1993.
- 4 Peres AEC. Introdução ao Tratamento de Minérios. Editora UFMG, 171p. 2004.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Redução de Minério de Ferro & Tecnologia Mineral

Ironmaking and Mineral Technology

44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas
15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro
2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro
44^o Ironmaking and Raw Materials Seminar
15th Brazilian Symposium on Iron Ore
2nd Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore

Theme Central: Desafios para a mineração e siderurgia frente à nova realidade dos recursos de minério de ferro e carvão.
Main Theme: Challenges for mining and steel making facing the current and future quality of the reserves of iron ore and coal.



- 5 Brandão PRG. A seletividade na flotação reversa de minério de ferro: Adsorção dos reagentes. XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, Natal, RN, p.22-33, novembro de 2005.
- 6 Neder EE, Leal Filho LS. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. XXI ENTMME, Natal – RN, p. 395 – 404, novembro de 2005.
- 7 Robbins ML. Micellization, solubilization and microemulsions. ed. MITTAL, K.L. New York: Plenum Press, 1977.

* *Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*