



DIMINUIÇÃO DA FLOTABILIDADE DO QUARTZO COMO CONSEQUÊNCIA DO AUMENTO DA DOSAGEM DE AMINA*

Maria Auxiliadora Mendes Aguiar¹
Gilberto Rodrigues da Silva²
Antônio Eduardo Clark Peres³

Resumo

O sistema de flotação de minério de ferro consagrado no Brasil desde 1977 é a flotação catiônica reversa, na qual deprimem-se os minerais-minério de ferro e flota-se a ganga silicática. Em termos de reagentes, o amido é utilizado como depressor de minerais de ferro e a amina como coletor de quartzo e espumante. Teoricamente, espera-se que o aumento da dosagem de amina eleve a flotabilidade do quartzo. Entretanto, a realidade industrial tem mostrado um comportamento contrário. Este fato tem sido explicado pela formação de clatratos - termo utilizado para denominar o composto molecular formado pela adesão das moléculas de amina no interior das moléculas de amido, que resulta na depressão do quartzo. Em laboratório, a avaliação da flotabilidade de minerais puros pode ser feita através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado. O objetivo do presente trabalho é verificar a flotabilidade do quartzo utilizando-se diferentes dosagens de amina e amido. Para isso, ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado foram realizados em faixa de pH entre 6 e 12. Identificou-se a dosagem de reagentes que favoreceu a formação dos clatratos.

Palavras-chave: Clatratos; Flotação catiônica; Amido; Amina.

QUARTZ DEPRESSION AS CONSEQUENCE OF INCREASE IN AMINE DOSAGE

Abstract

The iron ores flotation system established in Brazil since 1977 is reverse cationic flotation, on which the valuable minerals are depressed and the gangue minerals are floated. In terms of reactants, starch is used as iron minerals depressant and amine as quartz collector and frother. Theoretically, it is expected that the increase in dosage of amine would increase the floatability of quartz. However, in industrial practice, an opposite behavior may occur. This fact has been explained by the formation of clathrates - a term used to designate the molecular compound formed by the accumulation of the amine molecules within the starch molecules, which results in depression of quartz. In laboratory, the evaluation of the floatability of pure minerals can be accomplished by microflotation procedure in Hallimond tube. This work aims to correlate the floatability of quartz under different amine and starch dosages. In order to achieve this goal, microflotation studies in modified Hallimond tube were conducted at the pH range from 6 to 12. Thus, the dosages of reactants that promote the clathrates formation were identified.

Keywords: Clathrates; Cationic flotation; Starch; Amine

- ¹ *Engenheira química, Mestranda, Aluna de pós-graduação, Departamento de Engenharia de Minas e Metalurgia, UFGM, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*
- ² *Engenheiro de minas, Mestrando, Aluno de pós-graduação, Departamento de Engenharia de Minas e Metalurgia, UFGM, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*
- ³ *Engenheiro Metalurgista, PhD, Professor associado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFGM, Belo Horizonte, Minas Gerais, 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.*



1 INTRODUÇÃO

O sistema de flotação de minério de ferro consagrado no Brasil desde 1977 é a flotação catiônica reversa, na qual deprimem-se os minerais-minério de ferro e flota-se a ganga silicática. Em termos de reagentes, tradicionalmente o amido é utilizado como depressor de minerais de ferro e a amina como coletor de quartzo e espumante [1]. O direto condicionamento da polpa com amina tornaria tanto as partículas minerais de ferro quanto as de quartzo hidrofóbicas, impossibilitando a concentração via flotação. A polpa mineral deve necessariamente ser previamente condicionada em solução de amido gelatinizado, que age seletivamente sobre as partículas de hematita, tornando-as imunes à adsorção da amina. Posteriormente, realiza-se o condicionamento com amina. Dessa forma, ao final, espera-se que a hematita permaneça hidrofílica e o quartzo torne-se hidrofóbico.

Devido à alta demanda por ferro, os depósitos ferríferos brasileiros de altos teores têm se tornado escassos, tornando-se necessário iniciar a exploração de depósitos minerais com menores teores de ferro e maiores teores de sílica.

O consumo de amina tende a aumentar com o aumento da quantidade de ganga silicática processada. Além disso, é bastante difundida na literatura técnica a concepção de que o consumo rápido e desproporcional de coletor pelas partículas finas, devido à maior área superficial específica, acarreta em menor cobertura superficial das partículas grosseiras que seriam, por esta razão, menos flotáveis, tornando necessária maior concentração de reagentes para flotação das mesmas. [2]. Esta concepção foi respaldada inicialmente pelos trabalhos experimentais de Robinson [3], referente ao sistema quartzo-dodecilamina e de Glembotsky [4], referente ao sistema pirita-xantato.

De acordo com Brandão [5], a seletividade na flotação catiônica reversa de minério de ferro observada em laboratório e na prática industrial é baseada em aspectos quantitativos da adsorção de coletor e depressor. Teoricamente, espera-se que o aumento da dosagem de amina eleve a flotabilidade do quartzo. Entretanto, a realidade industrial tem mostrado um comportamento contrário. Há indícios de que, em certas condições (granulometria, composição do amido, pH e dosagem de reagentes), o amido e o coletor podem interagir, fazendo com que parte do quartzo permaneça hidrofílico mesmo após condicionamento sequencial dos reagentes, ocasionando assim em diminuição da qualidade do concentrado.

Muitos trabalhos, como os de Khosla et al. [6], Somasundaran [7], Somasundaran e Cleverdon [8] e Lima et al. [9] abordaram interações de diversos coletores com o amido.

Somasundaran [7] apresentou indícios de que a natureza hidrofílica da calcita na presença de oleato e amido é resultado da encapsulação do oleato pelas hélices do amido, efeito que denominou de clatrato, e da atração eletrostática entre o amido negativamente carregado e a calcita positivamente carregada, diferentemente do mecanismo clássico de adsorção competitiva.

A interação entre polímeros catiônicos e surfatantes catiônicos e aniônicos no quartzo foi investigada por Somasundaran e Cleverdon [8]. Um modelo molecular foi proposto para a camada de polímero e de surfatante na partícula de quartzo. As espécies poliméricas mascaram a amina adsorvida, induzindo características hidrofílicas à partícula.

Lima et al.[9] realizaram testes de flotação de bancada com minério de ferro itabirítico em três diferentes faixas granulométricas: global (-150 μ m), grossa (-150 μ m, +45 μ m) e fina (-45 μ m). Observaram que, utilizando dosagem constante

* *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.*



de amido, para a faixa grosseira, o teor de sílica no concentrado aumentou com o aumento da dosagem de amina. Observaram também que tal aumento foi mais significativo para dosagens mais altas de amido.

Estes trabalhos apresentam indícios de que a formação de clatratos pode explicar a dificuldade em se obter um concentrado hematítico com teores de sílica inferiores a 1%, que atendam à demanda da indústria siderúrgica, consumidora de 81,14% do ferro no mundo [10].

Entretanto, conforme Khosla et. al [6] afirmaram, o problema envolvendo as interações entre o amido e diversos coletores é bastante complexo. Schulz e Cooke [11] mostraram que a interação mútua e sinérgica entre coletores e amido não pode ser tomada como universal ou inequívoca para todos os minerais, nem mesmo para a calcita. A coadsorção sinérgica na calcita ocorre significativamente apenas para amidos com alta porcentagem de amilose, que é um polímero linear que, em solução aquosa, forma uma hélice com seis monômeros de glicose.

Assim sendo, mesmo com tantos estudos, devido à grande complexidade dessas possíveis interações ainda não se tem evidências experimentais suficientes para se afirmar que a formação de clatratos é de fato a justificativa conclusiva para explicação da depressão do quartzo.

O principal objetivo da presente investigação é avaliar, através de ensaios de microflotação, o efeito da dosagem de amina e amido e do nível de pH sobre a flotabilidade do quartzo, trazendo luz às possíveis interações entre a amina e o amido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de quartzo e hematita puros. Os trabalhos laboratoriais foram realizados nas instalações do laboratório de Fenômenos Interfaciais do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Foi realizada cominuição em grau ágata e posterior peneiramento em peneiras de série Tyler para obtenção de material com faixa granulométrica -150 μm +75 μm . Após preparação das amostras, foram realizados testes de DRX para confirmação da pureza das mesmas. Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado adaptado com extensor (Figura 1), com objetivo de se evitar o arraste de finos. Cada teste foi realizado com 1g de mineral puro. Os reagentes utilizados nos testes foram amido de milho gelatinizado como depressor (0mg/L, 20mg/L e 40mg/L), Flotigam EDA com 30% de neutralização como coletor (5mg/L e 20mg/L) e soluções diluídas de NaOH e HCl (modificadores). As dosagens foram pré-determinadas a partir de revisão bibliográfica e de realização de testes preliminares de microflotação. Para verificar a influência do pH nas possíveis interações entre amina e amido, os testes foram realizados englobando toda a faixa de pH. A seguir, encontra-se o procedimento detalhado utilizado na realização dos testes de microflotação:

- I- Adição de mineral na parte inferior do tubo de Hallimond;
- II- Adição de 50mL de solução concentrada de depressor com pH previamente ajustado;
- III- Condicionamento por 5 minutos;
- IV- Adição de 50mL de solução concentrada de coletor com pH previamente ajustado;

* 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.



- V- Condicionamento por 1 minuto e completo preenchimento do tubo de Hallimond (320mL no total) com água destilada com pH previamente ajustado;
- VI- Liberação do gás nitrogênio com fluxo de 50NL, e início da contagem do tempo de flotação (1 minuto);
- VII- Ao final deste tempo, fechamento do fluxo de gás e liberação imediata do fluxo do flotado para um béquer previamente identificado;
- VIII- Liberação do fluxo de afundado para outro béquer previamente identificado;
- IX- Filtração das amostras em filtro a vácuo utilizando-se papel filtro previamente identificado e pesado;
- X- Secagem das amostras em estufa com temperatura de 50°C;
- XI- Após secagem das amostras, deixar por no mínimo 3 horas em condições normais de temperatura e umidade para que adquiram a umidade natural.
- XII- Pesagem as amostras obtidas em balança analítica e anotação dos valores líquidos de cada uma delas;
- XIII- Repetição dos testes para obtenção de valores em triplicata;
- XIV- Cálculo da Flotabilidade através da seguinte equação:
Flotabilidade (%) = $\frac{\text{Massa flotada}}{\text{Massa inicial}}$ (1)
- XV- Cálculo da média aritmética entre as triplicatas.

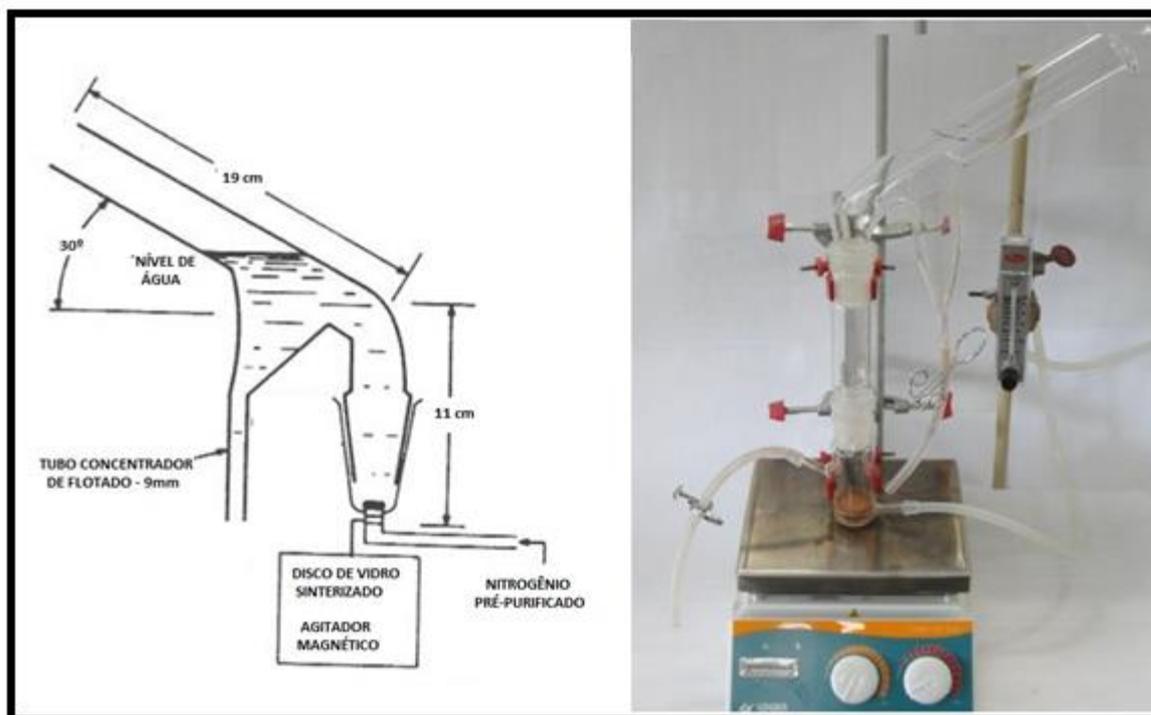


Figura 1. Tubo de Hallimond Modificado

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios de microflotação têm seus resultados mostrados nas Figuras 2 a 6. Como pode ser observado em todas elas, a amostra de quartzo apresenta maior flotabilidade em torno do pH 9,0. Esse comportamento já era esperado tendo em vista a alta eficiência da amina como coletor da ganga silicática em minérios de ferro na faixa de pH em torno de 9,5. Tal fato pode ser explicado pelo mecanismo de

* 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.



coleta do reagente, de natureza eletrostática. A amina consiste em um coletor catiônico, cujas espécies desprotonizadas encontram-se em maior concentração na faixa de pH entre 9,0 e 10,5, exibindo assim um maior poder coletor nessa faixa de pH [1]. Uma vez que o quartzo apresenta elevada carga superficial negativa nesse intervalo de pH a interação entre o coletor e o mineral é máxima, resultando em elevada flotabilidade.

As Figuras 1 e 2, em específico, apresentam o efeito do aumento da dosagem de amido, mantendo-se constante a dosagem de amina. Para a dosagem de 5mg/L de amina, não verifica-se depressão de quartzo como consequência do aumento da dosagem de amido. Já para dosagem de 20 mg/L de amina, pode-se observar que dosagens de amido superiores a 20 mg/L ocasionam em diminuição da flotabilidade do quartzo. Este efeito é um indício da interação entre moléculas de amina e amido proposta por Sumasundaran [7], cujo trabalho mostrou evidências do aumento da adsorção de coletor na superfície do mineral na presença de amido, e de amido na presença de coletor.

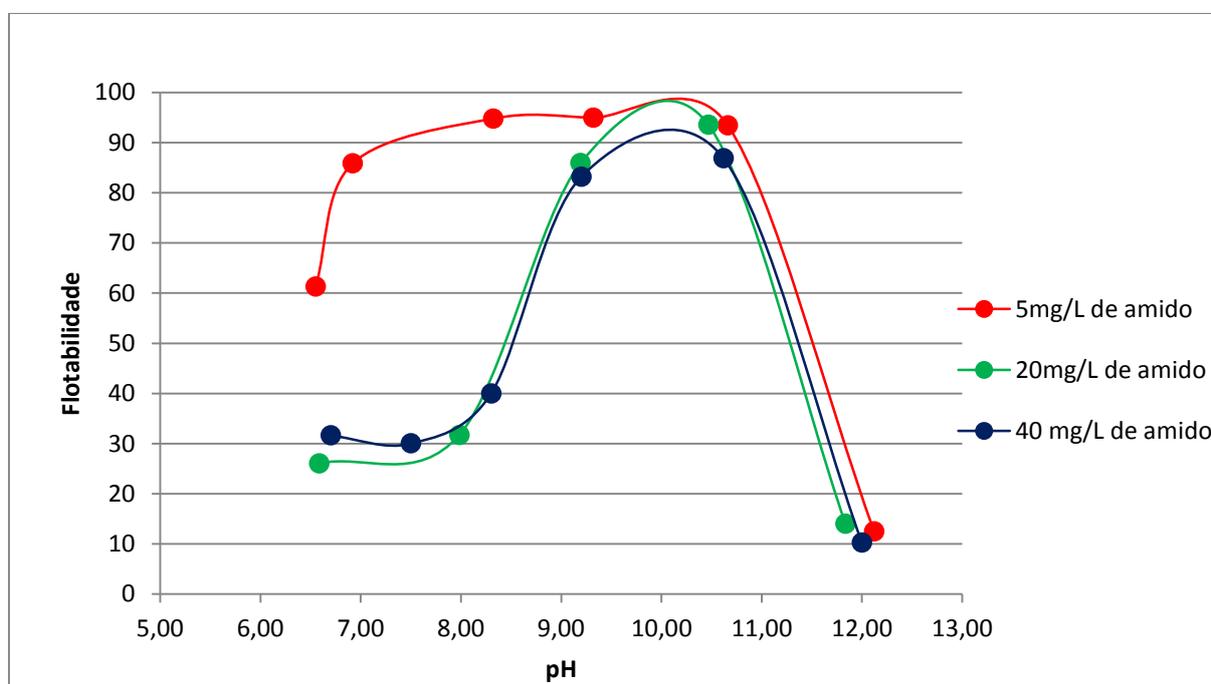


Figura 2. Flotabilidade do quartzo em função do pH e da dosagem de amido. (5mg/L de amina).

* 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.

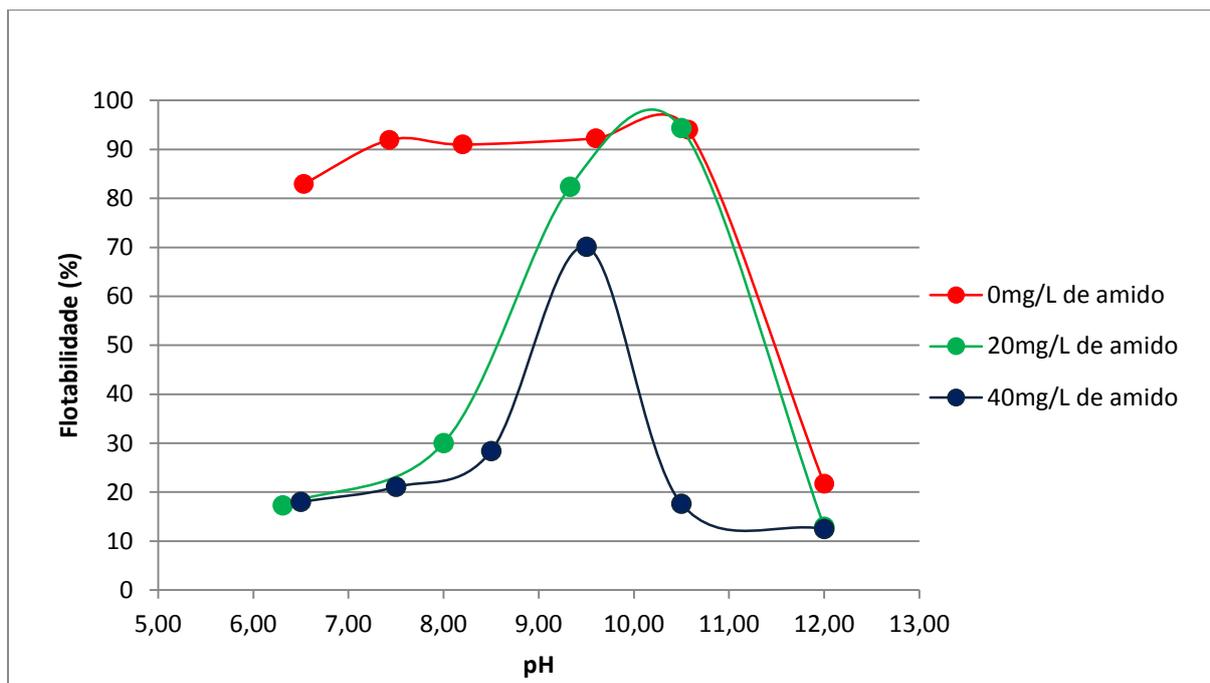


Figura 3. Flotabilidade do quartzo em função do pH e da dosagem de amido (20mg/L de amina).

Já as Figuras 3, 4 e 5 apresentam o efeito do aumento da dosagem de amina, mantendo-se constante a dosagem de amido. No caso das Figuras 3 e 4, em que as dosagens de amido foram de 0 mg/L e 20mg/L, não houve diminuição significativa da flotabilidade do quartzo com o aumento da dosagem de amina. Já para dosagem de 40mg/L representada na Figura 5, tal diminuição ficou bastante evidenciada. Para o pH 10,5, por exemplo, que é utilizado na planta industrial, a flotabilidade do quartzo diminuiu de 94,35% para 17, 64%. Percebe-se, também, que a depressão do quartzo foi maior para maiores faixas de pH, nas quais a parcela molecular da amina aumenta.

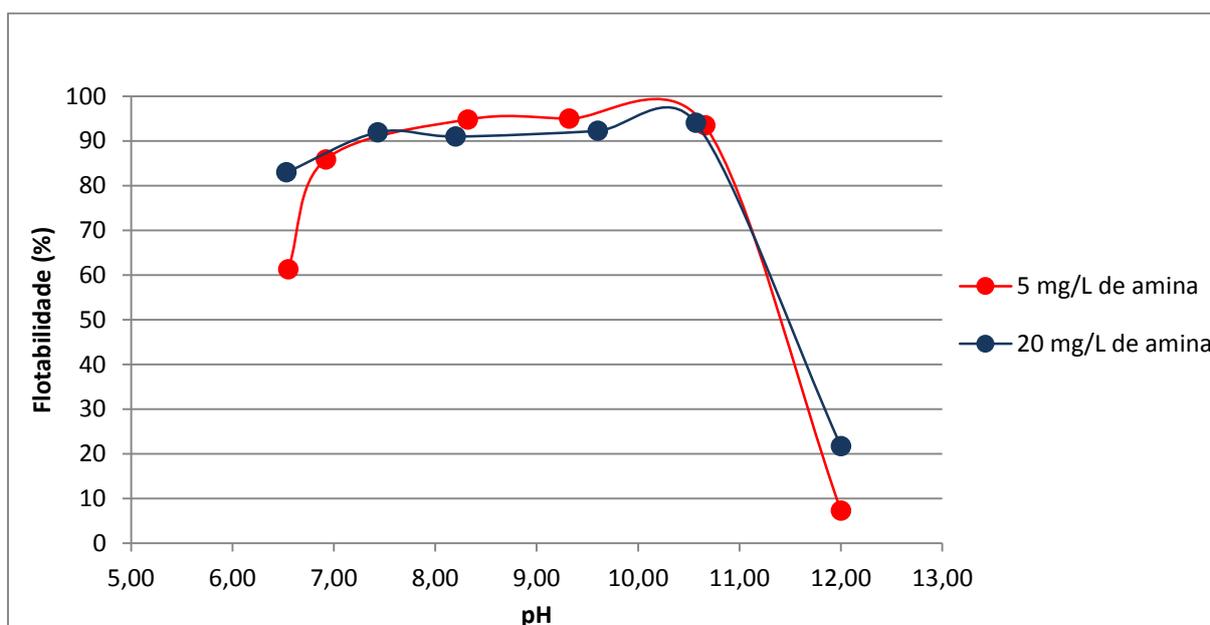


Figura 4. Flotabilidade do quartzo em função do pH e da dosagem de amina (0mg/L de amido).

* 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.

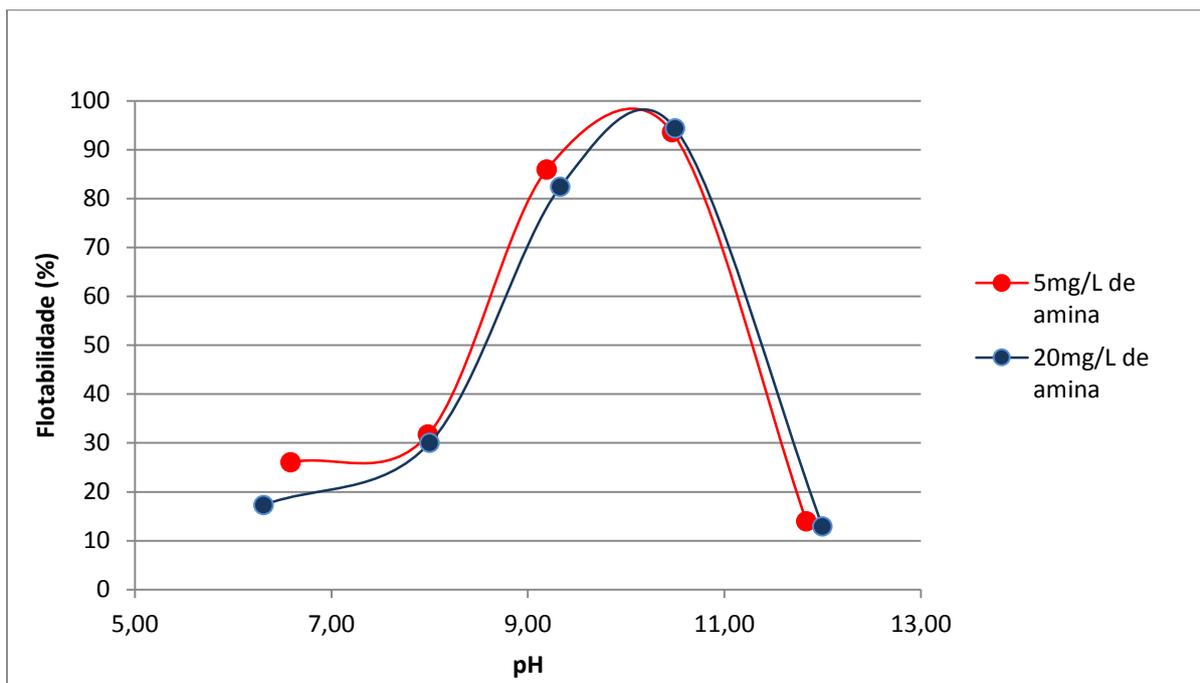


Figura 5. Flotabilidade do quartzo em função do pH e da dosagem de amina (20mg/L de amido).

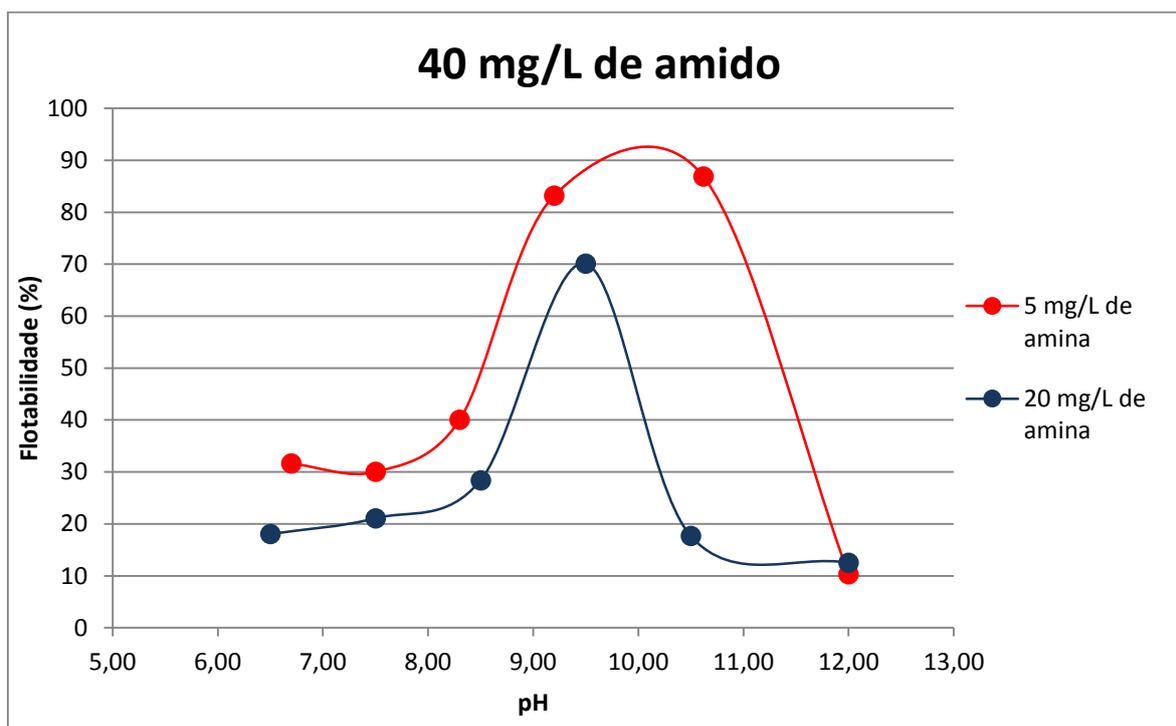


Figura 6. Flotabilidade do quartzo em função do pH e da dosagem de amina (40mg/L de amido).

4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho comprovam através de ensaios fundamentais de microflotação que o aumento na dosagem de amina, quando se tem amido livre em solução, ocasiona em diminuição da flotabilidade do quartzo, e tal diminuição é mais pronunciada em faixas de pH mais altas.

* 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.



Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES/PROEX, CNPQ e FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Peres AEC, Araujo AC. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: Chaves AP. (Org.). Teoria e prática do tratamento de minérios: A flotação no Brasil. Signus. v. 4, 2^a ed., 484p., São Paulo, 2009.
- 2 Oliveira, JF. Tendências tecnológicas Brasil 2015. Rio de Janeiro: CETEM/MCT; 2007.
- 3 Robinson AJ. Relationship between particle size and collector concentration. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. 1975; 69, 45-62.
- 4 Glembotsky VA. Investigation of separate conditioning of sands and slimes with reagents prior to joint flotation. Proc. International Mineral processing congresso. 1968; 8, Paper S-16.
- 5 Brandão PRG. Selectivity in reverse iron ore flotation: reagentes adsorption. Proceedings Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 2005; 21, 22-33.
- 6 Khosla NK, Biswas AK. Colloids and surfaces. Elsevier Science Publishers. 1984; Pp 219-235
- 7 Somasundaran, P. Adsorption of starch and oleate in interaction between them on calcite in aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science. 1969; 31(4), 557-565.
- 8 Somasundaran P, Cleverdon J. A study of polymer/surfactant interaction at the mineral solution interface. Colloids and Surfaces. 1985. 13, 73-85.
- 9 Lima NP. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of iron ore. Elsevier Science Publishers. 2013. 45, 180-184.
- 10 Anuário Mineral Brasileiro. V.35. Brasília: DNPM. 2010.
- 11 Shulz NF, Cooke SRB. Froth flotation of iron ores. Industrial and Engineering Chemistry Research. 1953; 45, 2767-2772.

* *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.*