

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE QUEBRACHO NA FLOTABILIDADE DA RODOCROSITA, RODONITA E QUARTZO COM HIDROXAMATO¹

Jean Michel Barboza Mendonça²
Guilherme Alzamora Mendonça²
Rosa Malena Fernandes Lima³

Resumo

O manganês é um insumo essencial para a indústria siderúrgica, que emprega cerca de 95% da produção de minério de manganês. Com a exaustão dos depósitos de altos teores, faz-se necessário o desenvolvimento de rotas de processos, que insiram etapas de concentração, visando à obtenção das especificações para esse fim. A flotação é a técnica mais utilizada para concentrar minérios pobres e de mineralogia complexa como é o caso dos gonditos e queluzitos. Neste trabalho foram efetuados ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado com minerais de manganês (rodonita e rodocrosita) e quartzo, usando como coletor hidroxamato de sódio e como depressor quebracho. Verificou-se que a máxima flotabilidade da rodonita e da rodocrosita ocorreu para valores de pH igual a 10 e 8, respectivamente e que a ordem decrescente de eficiência para a depressão dos minerais com quebracho foi: quartzo, rodocrosita e rodonita.

Palavras-chave: Flotabilidade; Hidroxamato; Quebracho; Manganês.

INFLUENCE OF QUEBRACHO ADTION IN THE FLOATABILITY OF RHODOCROSITE, RHODONITE AND QUARTZ WITH HYDROXAMATE

Abstract

Manganese is an essential input for steel mill, which use about 95% of manganese ore production. With the exhaustion of high grade manganese ore it is necessary to develop process route, which insert concentration steps, with the objective to get the specification for this use. Flotation is the most utilized technique to concentrate poor ores with complex mineralogy as the case of gondites and queluzites. In this work microflotation tests in Hallimond modified cell were carried out with manganese minerals (rhodochrosite and rhodonite) and quartz, using hidroxamate as collector and quebracho as depressant. It was verified that the maximum floatability of rhodonite and rhodochrosite occurred at pH values of 10 and 8, respectively and the decrease efficiency order for minerals depression with quebracho was: quartz, rhodochrosite and rhodonite.

Key words: Floatability; Hydroxamte; Quebracho; Manganese.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Aluno de graduação, Depto. de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil.

³ Engenheira de Minas, Prof^a. Dr^a., Depto. de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O manganês é um metal de transição pertencente à família do ferro, com número atômico e massa atômica de 25 e 54,93, respectivamente. Os estados de oxidação mais comuns do manganês são +2, +3, +4, +6 e +7. É empregado na indústria siderúrgica, química (pilhas secas), cerâmica, elétrica e de fertilizantes.⁽¹⁾ O mesmo ocorre na natureza sob a forma de óxidos, hidróxido, carbonato, silicato e sulfeto (Tabela 1). Pela Tabela 1, observa-se que os teores de manganês são maiores nos óxidos e menores nos silicatos.

Tabela 1. Principais minerais de manganês com suas respectivas fórmulas químicas⁽²⁻⁵⁾

Classe	Mineral	Fórmula Química	Mn (%)
Óxidos	Pirolusita	MnO ₂	63
	Criptomelana	KMn ₈ O ₁₆	59,8
	Nautita/Manganosita	MnO	77
	Hollandita	BaMn ₈ O ₁₆	53
	Ramsdelita/Birnessita	MnO ₂	70
	Bixbyita	Mn ₂ O ₃	63
	Jacobisita	(Mn,Fe) ₂ O ₄	10-20
	Hausmannita	Mn ₃ O ₄	72
Hidróxidos	Psilomelana	mMnO.MnO ₂ .nH ₂ O	45-60
	Pirocroíta	Mn(OH) ₂	62
	Todorokita	(Na,Ca,K,Mn ²⁺)(Mn ⁴⁺ ,Mn ²⁺ .Mg).3H ₂ O	-
	Manganita	Mn ₂ O ₃ H ₂ O	62
	Groutita	MnO(OH)	62
Silicatos anidros	Rodonita	MnSiO ₄	42
	Piroxmangita	(Mn,Fe)(SiO ₃)	42
	Espessartita	Mn ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	30
	Tefroíta	Mn ₂ SiO ₄	54
	Braunita	2Mn ₂ O ₃ .MnSiO ₃	45-50
Silicatos hidratados	Bementita	(MnMgFe) ₆ Si ₄ (O,OH) ₁₈	-
	Neotocita	(Mn,Fe)SiO ₃ H ₂ O	-
Carbonatos	Rodocrosita	MnCO ₃	48
Sulfetos	Alanbandita	MnS	63

Em função de seu uso, os minérios de manganês se classificam em metalúrgico, eletroquímico e químico. Cerca de 95% da produção de minério de manganês é utilizada na indústria siderúrgica. Para essa aplicação, os mesmos são classificados em alto, médio e baixo teor (Tabela 2).

O minério de manganês de Morro da Mina de alto teor, exaurido na década de 1970, era resultante do enriquecimento supergênico de um protominério denominado de gondito, que é uma rocha metamórfica constituída por silicatos de manganês (espessartita, rodonita), quartzo, carbonatos e outros,⁽⁴⁾ que passou a ser lavrado e beneficiado, usando o mesmo fluxograma (escolha visual, fragmentação e classificação granulométrica) dos minérios oxidados de alto teor. Nesses fluxogramas, as frações granulométricas abaixo de 0,15 mm são descartadas como rejeito, que possuem os mesmos teores de produtos comercializados pela mina.⁽⁶⁾ Logo, as aplicações de métodos de concentração no beneficiamento de minérios de baixos teores podem viabilizar o aproveitamento de reservas de gonditos e queluzitos para aplicação na indústria siderúrgica, sem a necessidade de blendagem dos mesmos com minérios de altos teores.

Tabela 2. Classificação dos minérios de manganês metalúrgico⁽⁷⁾

Componentes	Teor (%)		
	Alto teor	Médio Teor	Baixo Teor
Mn	46-48 (min.)	40 (min.)	35 (min.)
Fe	8 (max.)	6 (max.)	10 (max.)
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	12 (max.)	15 (max.)	20 (max.)
P	0,18 (max.)	0,30 (max.)	-
Cu+Pb+Zn	0,1 (max.)	0,25 (max.)	-

O hidroxamato é um coletor aniônico utilizado na flotação de minerais que contêm em sua superfície Ti, Y, La, Ce, Ni, Cu, Fe, Mn e Cu, devido a habilidade do mesmo formar quelatos com que esses metais,⁽⁸⁾ cuja fórmula química estrutural está apresentada na Fórmula 1.



Onde R representa a cadeia hidrocarbônica.

Natarajan e Fuerstenau⁽⁹⁾ estudaram a adsorção de octil hidroxamato sobre a superfície do dióxido de manganês eletrolítico, através de ensaios de adsorção, medidas de mobilidade eletroforética, ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado e espectroscopia infravermelha. Esses pesquisadores verificaram que a máxima flotabilidade do dióxido de manganês ocorreu para o valor de pH igual a 9 e que esse valor de pH coincidia exatamente com o pico de adsorção do reagente pela superfície mineral. Os espectros infravermelhos indicaram a presença do complexo hidroxamato manganoso básico na superfície do mineral e que os estudos de mobilidade eletroforética indicaram que a adsorção do hidroxamato pelo dióxido de manganês era específica. Foi observado também o aumento da adsorção do reagente pela superfície do mineral com o aumento da temperatura.

Lopes⁽¹⁰⁾ efetuou estudos de flotabilidade do quartzo, usando o coletor AERO 6493 (hidroxamato) da Cytec. Nestes estudos, verificou-se que a flotabilidade do mineral estava em torno de 80% para dosagem de 10 mg/L nos valores de pH de 6 a 8 e que, com o aumento da dosagem de coletor aumentou a faixa de pH (de 5 a 10) de máxima flotabilidade do mesmo (em torno de 90% para 40 mg/L). De uma maneira geral, verificou-se queda de flotabilidade do quartzo para valores de pH abaixo de 5 e acima de 10 para todas as dosagens testadas. A alta flotabilidade do mineral com hidroxamato pode estar relacionada com as impurezas presentes na amostra estudada.

Nesse trabalho estão apresentados os resultados dos ensaios de microflotação, efetuados com alguns minerais, que ocorrem em queluzitos, usando como coletor o hidroxamato e o quebracho como depressor.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado, foram utilizadas amostras puras dos seguintes minerais: rodonita fornecida pela RDM, quartzo, proveniente da Formação Taboões do Quadrilátero Ferrífero, MG (ambas na faixa granulométrica compreendida entre 106 µm e 43 µm) e carbonato de manganês

(rodocrosita sintética) da marca Vetec (80% da amostra compreendida entre 10 μm e 80 μm), cujas composições químicas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Composição química das amostras de rodocrosita, rodonita e quartzo⁽¹¹⁾

Teor (%)	Rodocrosita	Rodocrosita	Quartzo
MnO	61,23	42,83	-
SiO ₂	0,107	50,56	99,43
FeO	-	3,08	0,049
CaO	0,21	2,11	0,20
MgO	-	0,93	0,035
Al ₂ O ₃	-	0,095	0,222
BaO	-	0,05	-
TiO ₂	-	0,003	-
K ₂ O	0,06	-	0,035
Na ₂ O	0,13	-	0,025
S	0,2	-	-

As curvas de potencial zeta dos minerais estão apresentadas na Figura 1. Conforme observado, os pontos isoelétricos do quartzo, da rodonita e da rodocrosita ocorreram nos valores de pH, 1,8; 2,8 e 10,4, respectivamente.

O coletor utilizado foi um hidroxamato comercial (Aero Promoter 6493 da Cytec), cuja composição química fornecida pelo fabricante é: ácido caprílico (1%-5%), ácido decanóico (1%-5%), metanol (<0,5%) e álcool alquílico (30%-60%).⁽¹⁰⁾ Como depressor, utilizou-se o quebracho comercial (Floatan M3 da Unitan).

O procedimento dos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado está descrito em seguida:

- pesar 1 g de amostra (rodonita, rodocrosita ou quartzo) e introduzir no tubo de Hallimond modificado;
- adicionar 270 mL de solução de reagente (coletor ou depressor seguido de coletor) em pH e dosagem estipulada;
- acionar o cronômetro, ligar o agitador magnético e deixar condicionar por um tempo pré-estabelecido;
- abrir a válvula de nitrogênio na vazão de 60 mL/min e flotar por 1 minuto;
- fechar o registro de nitrogênio, desligar o agitador magnético e recolher as frações de flotado e afundado, separadamente; e
- filtrar, secar em estufa e pesar as frações recolhidas para o cálculo da flotabilidade, obtida pelo cálculo da média aritmética de pelo menos dois valores de flotabilidade dos ensaios, cujos erros foram menores do que 5%.

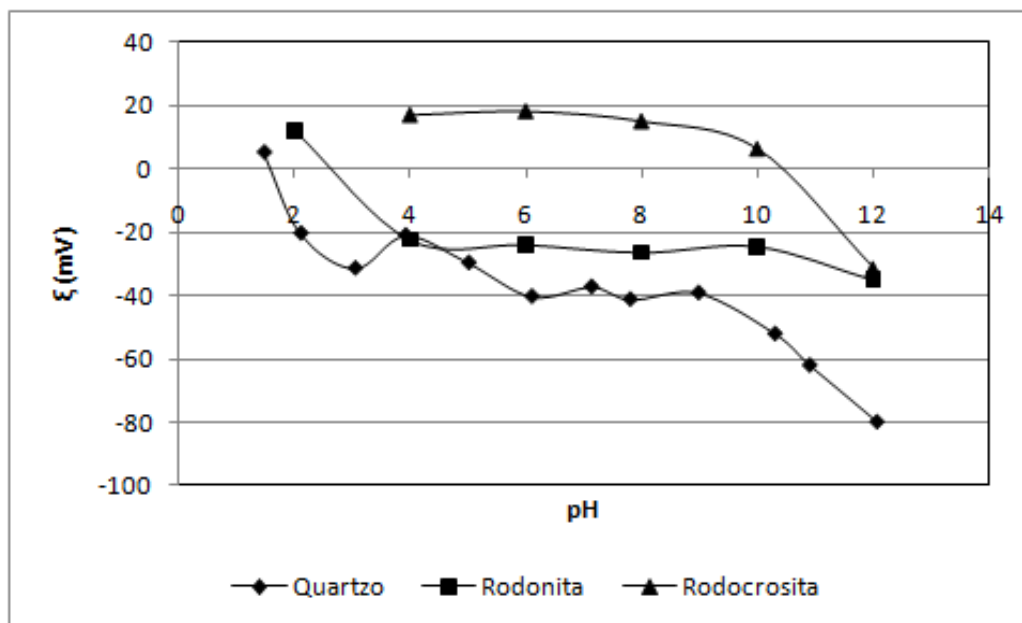


Figura 1. Curvas de potencial zeta do quartzo,⁽¹⁰⁾ rodonita e rodocrosita.⁽¹¹⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentadas as curvas de flotabilidade dos minerais rodonita e rodocrosita com o coletor hidroxamato em função do pH.

A partir da análise da Figura 2, observa-se que a rodonita apresenta dois picos de flotabilidade com o hidroxamato, nos valores de pH 4 e 10. No entanto, o pico observado no valor de pH 10 é mais alto do que no pH 4. Ou seja, a adsorção do coletor sobre a superfície do mineral foi maior no pH 10 do que no pH 4. Como o ponto isoelétrico do mineral ocorre em pH 2,8 (Figura 1) a adsorção do ânion hidroxamato sobre a superfície da rodonita é de caráter específico.

Pela análise das curvas de flotabilidade da rodocrosita (Figura 3), observa-se um ligeiro aumento da flotabilidade do mineral no valor de pH 4 com o aumento de dosagem do reagente. No entanto, muito menor do que da rodonita (Figura 2). A flotabilidade máxima (90%) do mineral foi observada no valor de pH 8 e dosagem de 80 mg/L de coletor. Como o potencial zeta do mineral é positivo para valores de pH menores do que 10,4, poderia se pensar que além da adsorção específica do reagente sobre a superfície do mineral haveria uma atração eletrostática dos ânions hidroxamatos pela superfície do mineral carregada positivamente. Logo, fazem-se necessários estudos complementares de adsorção/determinação de potencial zeta do mineral condicionado com o coletor para confirmação desta hipótese para valores de pH acima do ponto isoelétrico do mineral.

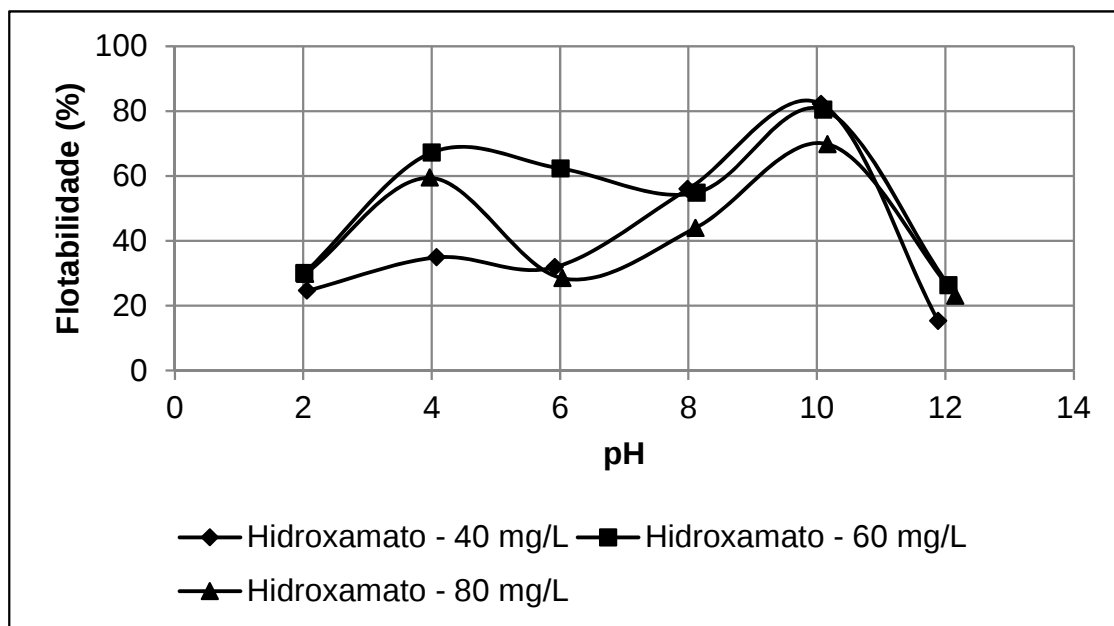


Figura 2. Flotabilidade da rodonita em função do pH e dosagem de hidroxamato.

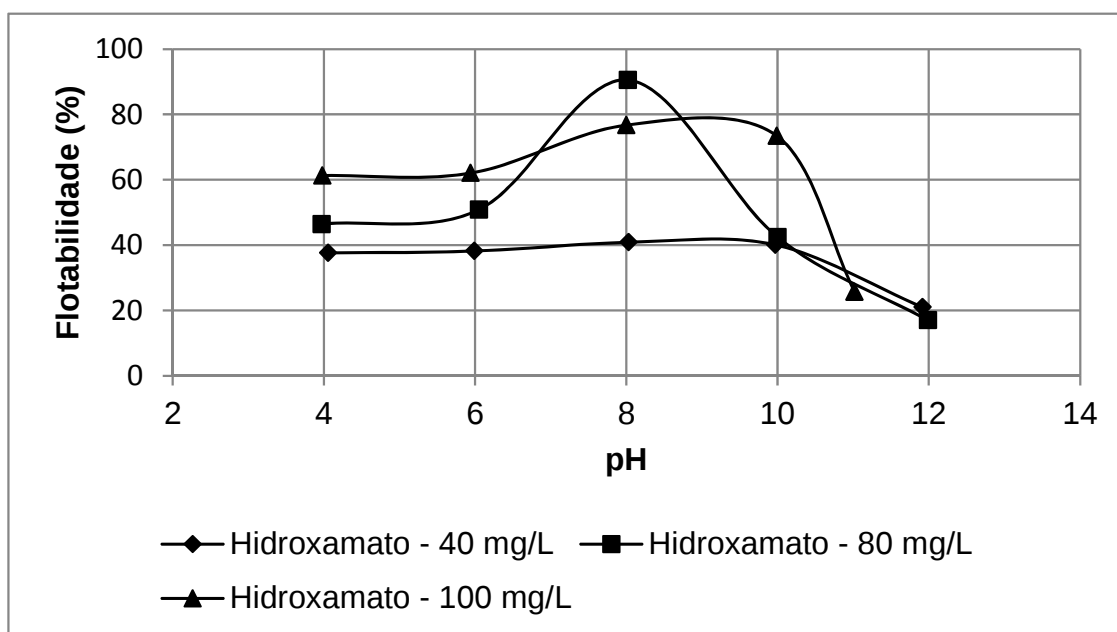


Figura 3. Flotabilidade da rodocrosita em função da dosagem de hidroxamato e pH.

Pela Figura 4, observa-se que a flotabilidade dos minerais diminui com o aumento da dosagem de quebracho. Para dosagem de 0,1 mg/L, observa-se queda de cerca de 20% na flotabilidade da rodonita e de 42% da rodocrosita. Para os três minerais estudados, para dosagem de 10 mg/L de quebracho a flotabilidade dos mesmos ficou em torno de 50% a 55%, devido a adsorção do depressor sobre as superfícies dos mesmos, impedindo desta forma a adsorção do coletor e consequentemente a queda de flotabilidade dos três minerais. No entanto, pode-se afirmar que a ordem decrescente de eficiência na depressão dos minerais estudados com hidroxamato foi: quartzo, rodocrosita e rodonita.

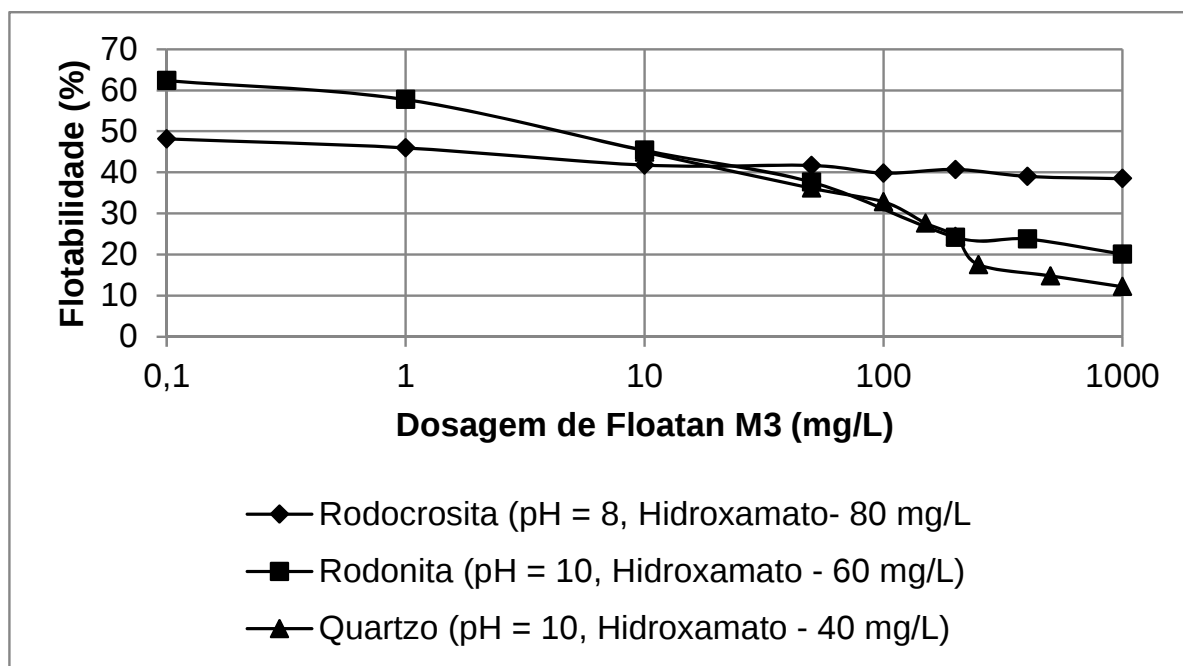


Figura 4. Flotabilidade da rodocrosita, rodonita e quartzo em função da dosagem de quebracho.

4 CONCLUSÕES

Os valores de pH de maior flotabilidade da rodonita foram de 4 e de 10. O pré-condicionamento dos três minerais estudados com quebracho levou a queda de flotabilidade dos mesmos. A ordem decrescente de eficiência na depressão dos minerais estudados com o quebracho foi: quartzo, rodocrosita e rodonita.

Agradecimentos

À Fapemig pelo financiamento do projeto e ao CNPq pela concessão de bolsa aos autores.

REFERÊNCIAS

- 1 ULLMANN, F. Manganese and Manganese Alloys. In: Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH, Weinheim, Germany, 5ª edição, vol. 16 A. 1985. p. 77-133.
- 2 GONÇALVES, E.; SERFATY, A. (1976). Perfil Analítico do Manganês. Departamento Nacional da Produção Mineral. Boletim n° 37. Brasília, DF. ALECRIM, J.D. Recursos Minerais do Estado de Minas Gerais. Metamig. Belo Horizonte. P.161-166. 1982.
- 3 SANTANA, A.L; GONÇALVES, E; SERFATY, A. Perfil Analítico do Manganês. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. Brasília. Boletim n.º 37. 1976.
- 4 SAMPAIO, J.A; ANDRADE, M.C; DUTRA, A.J. B; PENNA, M.T.M. CETEM – Rochas & Minerais Industriais: Usos e especificações. p.515-530. Rio de Janeiro. dez. 2005.
- 5 WALDE, D. H. G. Geologia do Manganês. In: SCHOBBEENHAUS. C., COELHO, C. E. S. Principais Depósitos Minerais do Brasil. 1986. Brasília: DNPM. cap. X. p.123-126.
- 6 REIS, E. L. Caracterização de Resíduos Provenientes da Planta de Beneficiamento do Minério de Manganês Sílico-Carbonatado da RDM-Unidade Morro da Mina/RDM. 2005. 124p. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas-Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto.

- 7 MENDES, C. M.; OLIVEIRA, L. T. O Manganês para fins metalúrgicos. In: Siderurgia Brasileira e Matérias Primas, Associação Brasileira de Metais-ABM. 1982. São Paulo, p.465-489.
- 8 MILLER, J.D., KHALEK, N. A., BASÍLIO, C., EL-SHALL, H., FORSBERG, K.S.E., FUERSTENAU, M.C., MATHUR, S., NALASKOVISKI, J., RAO, K.H., SOMASUNDARAN, P., WANG, X., ZHANG, P. Flotation Chemistry and Technology of Nonsulfide Minerals. In: Froth Flotation A Centure of Innovation. SME. Fuerstenau, M.C., Jameson, G., Yoon, R.H. editors. 2007. p. 465-553.
- 9 NATARAJAN, R., FUERSTENAU, D. W. Adsorption and flotation Behavior of Manganese Dioxide in the Presence of Octyl Hidroxamate. International of Mineral Processing. Elsevier Science Publishers. Amsterdam. 1983. V. 11 . p.139-153.
- 10 LOPES, G. M. Flotação Direta de Minério de Ferro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral/DEMIN/UFOP. Dissertação de mestrado. 2009. 175p.
- 11 ANDRADE, E. M.; COSTA, B. L. C. M.; ALCÂNTARA, G. A. G.; LIMA, R. M. F. Flotation of Manganese Minerals and Quartz by Sodium Oleate and Water Glass. Latin American Applied Research. 2012. 5p. (no prelo).