

RECUPERAÇÃO DE AMINA ADSORVIDA EM QUARTZO OU CONTIDA NA ÁGUA FLOTADA VISANDO SUA REUTILIZAÇÃO NA FLOTAÇÃO REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO⁽⁰¹⁾

José Farias de Oliveira⁽⁰²⁾
Katia de Quadros Wilberg⁽⁰²⁾
Carlos Adolpho Magalhães Baltar⁽⁰²⁾
Cássia Cristine de Souza⁽⁰³⁾
Armando Correa de Araujo⁽⁰³⁾

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo investigar a possibilidade de reaproveitamento da amina utilizada como coletor catiônico e agente espumante no processo de flotação reversa de minério de ferro.

Foram realizados testes de adsorção utilizando uma suspensão contendo 1% (v/v) de quartzo em uma solução de dodecilamina $1,63 \times 10^{-4}$ M. A dessorção foi estudada contactando-se os sólidos, após filtração, com água em diferentes valores de pH. Os resultados revelaram que mais de 60% da amina adicionada pode ser recuperada. Deste total, mais de 42% foram dessorvidos do quartzo e mais de 19% são resíduo da etapa de adsorção.

Estudos de reutilização da amina contida na água dos rejeitos flotados foram realizados com amostras de polpa das colunas "rougher" da usina do Pico. Resultados preliminares indicaram ser benéfica a reutilização dos filtrados dos rejeitos como água de diluição para a preparação das soluções de amina efetivamente empregadas no processo.

Palavras-chave : dessorção de amina, reutilização de amina, flotação de quartzo.

⁽⁰¹⁾ Trabalho a ser apresentado ao I Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro: Caracterização Beneficiamento e Pelotização, Ouro Preto, M.G., 14 a 17 de outubro de 1996.

⁽⁰²⁾ Laboratório de Química de Interfaces e Sistemas Coloidais. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRRJ, Caixa Postal 68505, Rio de Janeiro, R.J., (Fax 021 2906626).

⁽⁰³⁾ Gerência de Tecnologia Mineral - Minerações Brasileiras Reunidas S.A. - MBR, Av. da Ligação, 3580, Nova Lima, M.G..

INTRODUÇÃO

A flotação catiônica reversa é um dos métodos de processamento mais utilizados na concentração de minérios de ferro, para promover a separação entre hematita e quartzo. O princípio da separação baseia-se na diferença entre as propriedades de superfície dos minerais, ocasionada pela adição de coletores que se adsorvem seletivamente à superfície do mineral a ser flotado, neste caso o quartzo, tornando-a hidrofóbica, enquanto, através da adição de amido, mantém-se a superfície da hematita hidrofílica.

Os coletores mais aplicados para a separação em questão são surfatantes catiônicos utilizados em uma faixa de pH entre 10,0 e 11,0. Nesta faixa, as aminas atuam tanto como agentes coletores como espumantes e, por isso, são amplamente utilizadas no processo. Altos valores de pH favorecem, também, a gelatinização do amido.

Devido ao elevado custo das aminas, da ordem de R\$3,00/kg, o que em alguns casos representa cerca de 30% dos custos operacionais do processamento global, foram efetuados estudos visando a recuperação das mesmas tanto dessorvendo-as do quartzo quanto recirculando a água flotada para reutilização no processo de flotação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Experimentos Visando a Recuperação da Amina Adsorvida em Quartzo

Para os experimentos de adsorção e dessorção utilizou-se uma amostra de quartzo, de elevada pureza, moída em moinho de cerâmica, com bolas também de cerâmica, até uma granulometria inferior a 325 malhas. Esta amostra foi submetida a uma análise de BET para determinação da sua superfície específica.

O coletor catiônico empregado foi a dodecilamina (DDA), adquirida da Sigma Chemical Co. Para a regulação de pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH de grau analítico. Água bi-destilada e ultra-purificada pelo sistema Milli-Q foi utilizada em todos os experimentos descritos. O clorofórmio e o verde de bromocresol, de grau analítico, foram utilizados nas determinações espectrofotométricas.

As determinações do potencial zeta do quartzo foram efetuadas através de medidas de potencial eletroacústico, utilizando-se um equipamento ESA-8000 da Matec Instruments. Este equipamento é controlado por um computador e possui um módulo SSP-1 acoplado, dotado, também, de sensores para medições de condutividade, temperatura e pH. A primeira determinação de potencial foi realizada em uma suspensão contendo 5,3g de quartzo (1%, v/v) com pH inicialmente ajustado para 10,0 com NaOH. As demais determinações foram feitas um minuto após cada adição de dodecilamina. Este teste foi interrompido após ter sido observada a reversão da carga elétrica do quartzo em presença de uma concentração de $1,52 \times 10^{-4} \text{M}$ de dodecilamina. A separação sólido-líquido foi efetuada por decantação. Os sólidos foram recolhidos e colocados em contato com 1000mL de água Milli-Q por 20 minutos sob agitação. Após o contato, efetuou-se nova determinação do potencial zeta da amostra.

Os experimentos de adsorção propriamente ditos foram realizados contactando-se 5,3g de quartzo com 203mL de solução de dodecilamina $1,63 \times 10^{-4} \text{M}$, em um bécher de 250mL, sob agitação magnética e pH 10,0. Após o contato, o material foi filtrado a vácuo, em filtro de Buchner, com papel de filtro Whatman 42. O filtrado foi analisado espectrofotometricamente para a determinação da quantidade de dodecilamina residual do processo de adsorção, e o retido foi recuperado e utilizado nos testes de dessorção. Os testes de dessorção foram realizados colocando-se o quartzo recuperado em contato com 100mL de água Milli-Q, sob agitação, por 10 minutos, em duas diferentes condições de pH (4,0 e 6,4, ajustados com uma solução de HCl). A suspensão foi filtrada, e o filtrado analisado para a determinação da quantidade de dodecilamina dessorvida.

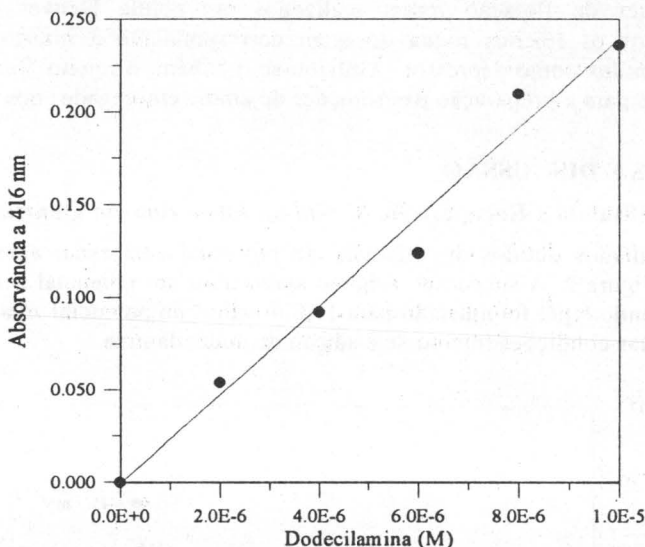


Figura 1 - Curva de calibração da concentração de dodecilamina, através da medida de absorvância a 416nm em espectrofotômetro GBC 911 UV-VIS. R (coeficiente de correlação) = 0,980799.

Utilizou-se o método espectrofotométrico desenvolvido por Pearce (1) para a determinação de aminas de alto peso molecular em solução aquosa. Esta metodologia envolve a formação de um composto colorido, resultante da reação entre surfatantes catiônicos e corantes aniônicos, que pode ser extraído com solventes orgânicos como o clorofórmio. A medida da absorvância deste composto colorido, extraído, está linearmente relacionada com a concentração do surfatante na amostra através de uma curva de calibração. O verde de bromocresol foi o corante utilizado nas análises por apresentar a característica de não ser extraído isoladamente para o clorofórmio. As medidas de absorvância foram efetuadas em um espectrofotômetro GBC 911 UV-VIS.

Utilizando esta metodologia determinou-se a curva de calibração apresentada da Figura 1 que correlaciona as medidas de absorvância a 416nm com a concentração de dodecilamina.

Estudos de Reutilização da Amina Contida na Água dos Rejeitos Flotados

Visando estudar a possibilidade de reutilização da amina contida na água dos rejeitos flotados, utilizou-se amostras de polpa das colunas “rougher” e “cleaner” da usina do Pico. As amostras, coletadas nos dias 25/7, 28/8 e 03/12/95, foram filtradas em filtro a vácuo de bancada e utilizadas para a determinação de amina residual. A concentração de amina livre foi determinada por titulação de 100mL dos filtrados, adicionados de 0,2mL de indicador alaranjado de metila (0,2%,v/v), utilizando HCl 0,25N.

Os testes de flotação foram realizados em célula Denver de bancada, utilizando ambos os rejeitos numa dosagem correspondente à industrial (70 g/t), empregando Amidex como depressor. Utilizou-se, também, o rejeito “rougher” como água de diluição para a preparação das soluções de amina empregadas nos testes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimentos Visando a Recuperação da Amina Adsorvida em Quartzo

Os resultados obtidos das medidas de potencial zeta estão apresentados na Tabela 1 e na Figura 2. A suspensão original apresentou um potencial zeta de -95mV em pH 6,6. Quando o pH foi ajustado para 10,0, o valor do potencial zeta passou para -109,6mV. Nessas condições iniciou-se a adição de dodecilamina.

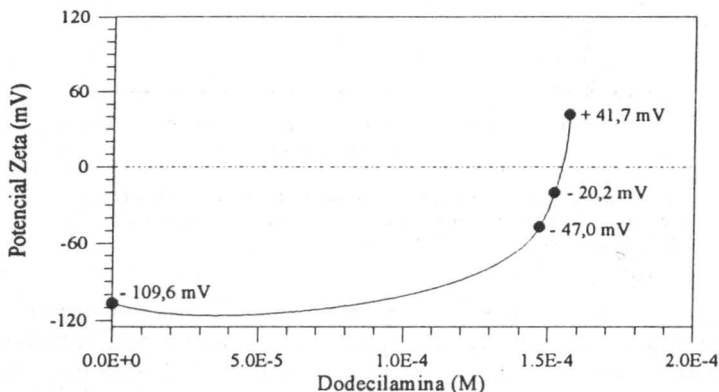


Figura 2 - Variação do potencial zeta do quartzo em função da concentração de dodecilamina em pH=10,0 utilizando 5,3g de quartzo em 203mL de suspensão.

Observa-se, na Figura 2, que a adição de dodecilamina até uma concentração de 1×10^{-4} M tem pouca influência sobre potencial zeta do quartzo, todavia, a partir de $1,5 \times 10^{-4}$ M o aumento passa a ser bastante significativo para cada pequeno incremento

do surfatante. Entre as concentrações de dodecilamina de $1,52 \times 10^{-4} \text{M}$ e $1,57 \times 10^{-4} \text{M}$, ocorreu a reversão na carga elétrica do quartzo; isto é, o potencial zeta passou de $-20,2 \text{mV}$ para $+41,7 \text{mV}$. Esses resultados sugerem que a adsorção da dodecilamina é iniciada em uma concentração de $1 \times 10^{-4} \text{M}$ do surfatante e que a formação da monocamada ocorre em torno de $1,55 \times 10^{-4} \text{M}$ de dodecilamina.

Comparando os valores de potencial zeta, apresentados na Tabela 1, observa-se a possibilidade de obter dessorção da dodecilamina através da lavagem das partículas de quartzo com água. A diluição resulta na quebra do equilíbrio eletroquímico do sistema e, como consequência, na dessorção da dodecilamina, cujo processo é refletido na brusca variação do potencial zeta do quartzo. O potencial zeta passa de $+41,7 \text{mV}$, valor obtido após a adsorção do surfatante em pH 10,0, para $-56,9 \text{mV}$ após a dessorção no mesmo valor de pH, e para $-43,8$ quando em pH 6,2.

Tabela 1 - Potencial zeta do quartzo após dessorção em diferentes condições de pH.

	Após adsorção em pH 10,0 (Ver Fig.2)	Após dessorção com 1L de água (pH 10,0)	Após dessorção com 1 L de água (pH 6,2)
Potencial zeta (mV)	+41,7	-56,9	-43,8

Os resultados dos experimentos de adsorção e dessorção propriamente ditos, encontram-se nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Pode-se observar que mais de 70% da dodecilamina adicionada à suspensão adsorve-se ao quartzo em ambos os experimentos, e que a percentagem dessorvida, tanto em pH 4,0 quanto em pH 6,4, é maior do que 50%.

Tabela 2 - Resultados dos experimentos de adsorção realizados com 5,3g de quartzo em contato com uma solução de dodecilamina $1,63 \times 10^{-4} \text{M}$.

Experimento	DDA adicionada	DDA residual		DDA adsorvida	
	mol	mol	%	mol	%
1	$3,30 \times 10^{-5}$	$8,95 \times 10^{-6}$	27,1	$2,40 \times 10^{-5}$	72,7
2	$3,30 \times 10^{-5}$	$6,27 \times 10^{-6}$	19,0	$2,67 \times 10^{-5}$	80,9

A partir dos valores de quantidade de dodecilamina adsorvida, descritos na Tabela 2, e da medida da superfície específica do quartzo ($0,8022 \text{m}^2/\text{g}$), determinada por análise de BET, foi possível calcular a percentagem de recobrimento da superfície do quartzo pela dodecilamina. Com base no valor da área da secção transversal da molécula do ácido esteárico (2), estimou-se para a molécula de dodecilamina uma área de 20Å^2 , e com isso calculou-se um recobrimento de 68,4% para o primeiro experimento e de 75,8% para o segundo.

Tabela 3 - Resultados dos experimentos de dessorção contactando-se o quartzo contendo dodecilamina adsorvida com 100mL de água Milli-Q.

Experimento	Condição de dessorção pH	DDA dessorvida		
		mol	% relativa à adsorção	% relativa à adição
1	4,0	$1,41 \times 10^{-5}$	58,6	42,7
2	6,4	$1,44 \times 10^{-5}$	53,7	43,5

Calculou-se, também, a percentagem da superfície do quartzo ainda recoberta pela dodecilamina, mesmo após a etapa de dessorção, como sendo de 35,0% para o primeiro experimento e de 28,1% para o segundo.

Os resultados deste trabalho indicam que mais de 60% da dodecilamina que adicionada na concentração de $1,63 \times 10^{-4} M$ para recobrir o quartzo, pode ser recuperada. Deste total, cerca de 19% correspondem ao resíduo da adsorção, e mais de 42% provém da etapa de dessorção.

Estudos de Reutilização da Amina Contida na Água dos Rejeitos Flotados

Um balanço de massa ilustrativo da operação de flotação em coluna da mina do Pico é apresentado da Figura 4.

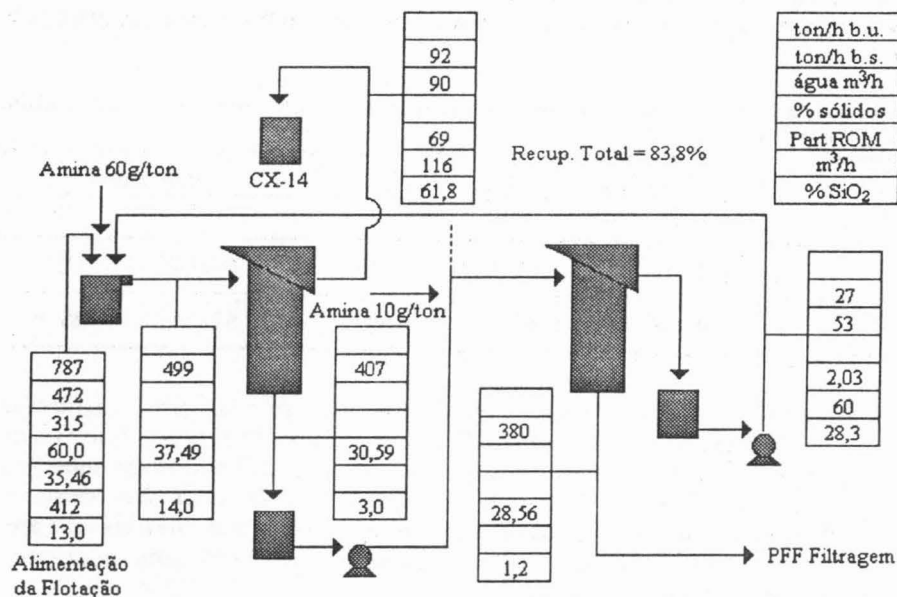


Figura 4 - Balanço de massa ilustrativo da operação de flotação em coluna da mina do Pico.

Observa-se que cerca de 90m³ de água são descartados por hora no rejeito "rougher". As análises químicas do filtrado desse rejeito apresentaram uma concentração de 0,17g/L. Isto significa, portanto, que são descartados cerca de 15,3kg/h de amina. Considerando-se que na alimentação da usina são utilizados 33,04kg/h, tomando-se como base uma adição de 70g/ton, observa-se que 46,3% da amina é descartada na água do rejeito. Este fato deve-se à característica da amina de adsorver-se também às bolhas ao mesmo tempo que se adsorve ao quartzo (3,4). Estes dados demonstram a importância de estudar-se, em maior detalhe, a reutilização da amina descartada nos rejeitos.

Os testes preliminares de flotação realizados utilizando-se Amidex como depressor e a amina contida nos filtrados recuperados dos rejeitos como coletor, numa dosagem correspondente à utilizada industrialmente (70g/ton), apresentaram uma baixa recuperação. As características da espuma também não foram adequadas quando em comparação com as soluções de amina nova, o que pode ter sido consequência da presença de amido residual. Este assunto precisa, no entanto, ser melhor investigado.

Testes de flotação utilizando os filtrados dos rejeitos "rougher" como água de diluição para a preparação das soluções de amina apresentaram bons resultados, indicando que a recirculação parcial das águas dos rejeitos pode vir a ser uma operação benéfica ao processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) PEARCE, A. S., (1961), *Chemistry & Industry*, p. 825.
- (2) DAVIES, J. T. & RIDEAL, E. K., (1963), *Interfacial Phenomena*, Academic Press., p. 225
- (3) BLEIER, A., GODDARD, E. D. & KULKARNI, R. D., (1976), The Structural Effects of Amine Collectors on the Flotation of Quartz, *Flotation - A. M. Gaudin Memorial Vol 1*, AIME, p. 117 - 147.
- (4) VALDIVIEZO, E. V. & OLIVEIRA, J. F., (1995), Interação de Amina com Alguns Surfataentes Não-Iônicos e seu Efeito na Hidrofobicidade de Hematita e Quartzo, *Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, Vol I, Rio de Janeiro, p. 264-278.

RECOVERY OF AMINE ADSORBED ONTO QUARTZ OR IN FLOAT WATER AIMING AT ITS RE-USE IN THE REVERSE FLOTATION OF IRON ORE

José Farias de Oliveira
Katia de Quadros Wilberg
Carlos Adolpho Magalhães Baltar
Cássia Cristine de Souza
Armando Correa de Araujo

ABSTRACT

This paper aimed at investigating the possibilities of recovering the amine used as a cationic collector and frothing agent in the process of reverse flotation of iron ore.

Adsorption tests were carried out using a dodecylamine solution $1,63 \times 10^{-4} \text{M}$ in contact with pure quartz samples. Desorption was effected by washing the quartz sample with water. The results showed that the amine recovery could be higher than 60%. Out of this, 42% came from desorption itself and more than 19% as a residual reagent in solution.

Studies on the re-utilization of the amine from water tailings of the Pico mill (MBR) have also been conducted. Preliminary results indicated that the filtrate obtained from the "rougher" tailings could be used as dilution water in the preparation of amine solutions for mill usage.

Key-words : amine desorption, amine re-utilization, quartz flotation.