

# **FLOTABILIDADE DE ALGUNS MINERAIS PRESENTES EM MINÉRIOS DE MANGANÊS, UTILIZANDO HIDROXAMATO COMO COLETOR E METASSILICATO DE SÓDIO COMO DEPRESSOR**

J.M.B. Mendonça<sup>1</sup>, R.M.F. Lima<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto  
Campus Universitário Morro do Cruzeiro, Ouro Preto, MG, 35400-000. E-mails:

<sup>1</sup>[jmichelbm@yahoo.com.br](mailto:jmichelbm@yahoo.com.br); <sup>2</sup>[rosa@demin.ufop.br](mailto:rosa@demin.ufop.br)

## **RESUMO**

Neste artigo são apresentados os resultados de estudos de microflotação em tubo de Hallimond modificado, efetuados com amostras de minerais de manganês (rodonita e rodocrosita) e do quartzo, usando hidroxamato como coletor e metassilicato de sódio como depressor. Em uma primeira, fase determinaram-se as concentrações e valores de pH de máxima flotabilidade dos minerais de manganês. Foram observados dois picos de flotabilidade para a rodonita nos valores de pH 4 e 10. Para a rodocrosita, a máxima flotabilidade (90%) foi em pH 8. As dosagens de hidroxamato, que conduziram aos valores de máxima flotabilidade foram de 80 e 60mg/L para a rodocrosita, rodonita, respectivamente. Verificou-se que o metassilicato de sódio foi pouco eficiente na depressão dos minerais estudados. Finalmente, baseado nas curvas de flotabilidade e potencial zeta dos minerais estudados, são apresentadas algumas inferências sobre o mecanismo de adsorção dos reagentes sobre a superfície dos mesmos.

Palavras-chave: Manganês; rodonita; rodocrosita; quartzo; flotação.

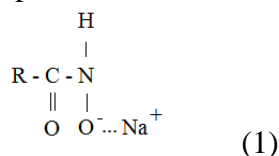
## 1. INTRODUÇÃO

Com a exaustão de depósitos de minério de manganês de altos teores, cujo fluxograma de beneficiamento era constituído de fragmentação e classificação granulométrica, como era o caso do minério de manganês oxidado de Morro da Mina em Conselheiro Lafaiete/MG, forçará cada vez mais a aplicação de métodos de concentração para o beneficiamento de minérios de baixo teor de manganês, que normalmente possuem mineralogia complexa. Dentre as técnicas com grande potencial de aplicação para minérios de baixo teor, cita-se a flotação.

Existem vários exemplos industriais de flotação aniônica de minérios de manganês, dentre eles pode ser citado a flotação do minério da empresa Three Kids Mine, Nevada, EUA, operada na década de 50, que era composto de óxidos de manganês, sílica, gipsita, calcita, barita, celestita, caolinita e argila bentonítica. Neste caso, o controle do pH (8) era efetuado pela adição  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Posteriormente, efetuava-se adição de  $\text{SO}_2$ , com a função de liberar íons Mn, que se adsorvem na superfície dos minerais de manganês, “tall-oil”, óleo diesel e um sulfonato de petróleo (aril-alquil-sulfonato), usado como umectante. De uma alimentação média de 24% em Mn, obtinha-se um concentrado na flotação de 41% em Mn. Este concentrado era tratado em fornos calcinantes e nodulizado, elevando-se o teor para aproximadamente 48% em Mn. A recuperação global do processo era de 75% (Aplan, 1985).

A Anaconda Co. operou, na década de 40, em Anaconda, Mont., uma usina de flotação para tratar rodocrosita (um carbonato de manganês). O minério era moído e classificado em 0,21 mm, espessado para 35 – 40% de sólidos e condicionado com sulfato de cobre, soda, xantato e óleo de pinho e levado a uma usina de flotação de sulfetos para recuperar a esfalerita. O rejeito da flotação de sulfeto era condicionado, estagiadamente, com silicato de sódio e um espumante (óleo de semente de algodão saponificado) e flotado. O concentrado era espessado, pelletizado e convertido em ferromanganês em um forno elétrico. De uma alimentação de 21% em Mn, era obtido um concentrado da flotação de 38 – 40% e este teor era elevado a aproximadamente 60% na etapa metalúrgica, com uma recuperação de 86% (Aplan, 1985).

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 (Miller, et al., 2007), cuja fórmula química estrutural está apresentada abaixo:



Onde R representa a cadeia hidrocarbônica

Natarajan e Fuerstenau (1983) 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.

Andrade et al. (2011) em estudos de microflotação efetuados com os minerais rodocrosita, rodonita e quartzo com oleato de sódio verificou que a máxima flotabilidade da rodocrosita (90%) ocorreu em pH 11 para concentração de 80 mg/L. Para a rodonita e o quartzo foi obtida flotabilidade de 95% para concentração de 40mg/L para ambos minerais em pH 9. Posteriormente, verificou que o condicionamento prévio dos minerais citados anteriormente com metassilicato de sódio nos valores de máxima flotabilidade, foi mais efetivo na depressão do quartzo, seguida da depressão da rodonita e praticamente não afetou a flotabilidade da rodocrosita.

Neste trabalho, são apresentados os resultados dos ensaios de microflotação, efetuados com amostras de rodonita, rodocrosita e quartzo, que normalmente estão presentes em queluzitos, usando hidroxamato como coletor e mestassilicato de sódio 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 e 43  $\mu\text{m}$ ) e carbonato de manganês (rodocrosita sintética) da marca VETEC (80% da amostra compreendida entre 10 e 80  $\mu\text{m}$ ), cujas composições químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química das amostras de rodocrosita, rodonita e quartzo

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

Fonte: Andrade et al., 2011.

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.

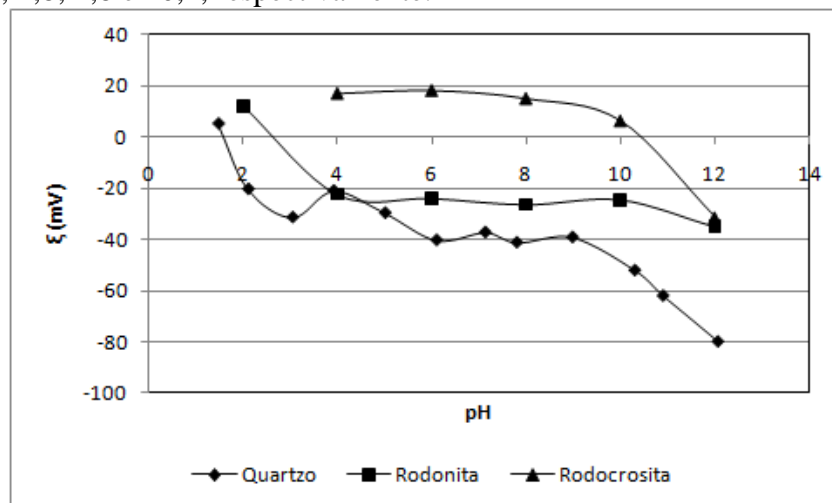


Figura 1 – Curvas de potencial zeta do quartzo (Lopes, 2009), rodonita e rodocrosita (Andrade, 2011).

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%) (Cytec, 2008 apud Lopes, 2009). Como depressor, utilizou-se o metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) de grau analítico, fabricado pela ISOFAR.

Na Figura 2 está apresentado o diagrama de distribuição de espécies em função do pH para o silicato de sódio. Conforme pode ser observado, as espécies predominantes em solução até o pH 9,8 é o ácido monossilícico. Acima deste valor de pH, íons monossilicatos. Para altas concentrações de silicato de sódio, aparecem várias espécies poliméricas de sílica com alta carga negativa. Logo, a função do silicato de sódio depende da concentração e do pH de flotação (Miller et al., 2007).

Lopes (2009) 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 ppm 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%). 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; veja a composição química do mineral, apresentada na Tabela 1.

Em uma primeira fase, foram levantadas as curvas de flotabilidade dos minerais de manganês (rodonita e rodocrosita) com o coletor AERO 6493 em função do pH para um tempo de condicionamento de 6 minutos tanto para a rodonita quanto para rodocrosita, que foi previamente determinado por Mendonça (2011). Após a determinação das condições de máxima flotabilidade dos minerais com o coletor (dosagem e pH), foram efetuados ensaios com o depressor metassilicato de sódio. No caso do quartzo, foram efetuados estudos somente com o metassilicato de sódio, nas

condições de máxima flotabilidade do mineral (40 mg/L de AERO 6493 e pH 10 para o tempo de condicionamento de 4 minutos), determinadas por Lopes (2009).

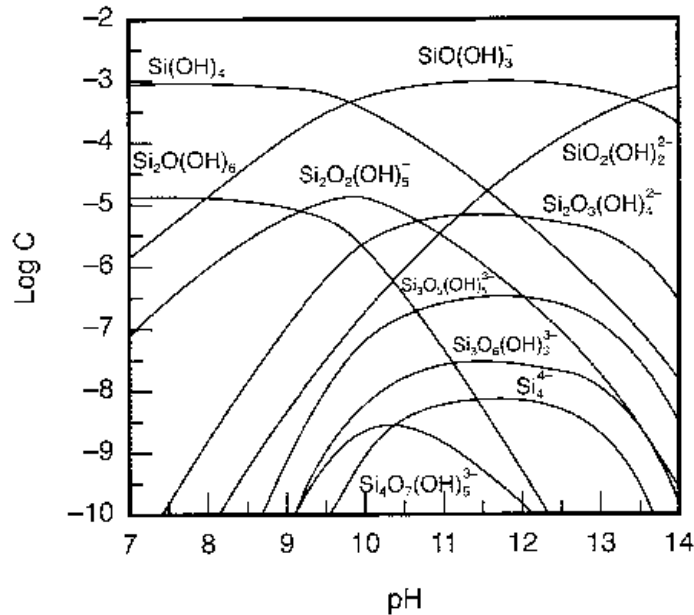


Figura 2 – Diagram de distribuição de espécies em função do pH do silicato de sódio a 1 mM (Sjoeerg and Ohman, 1986 apud Miller et al., 2007).

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

- i. Pesar 1 g de amostra (rodonita, rodocrosita ou quartzo) e introduzir no tubo de Hallimond.
- ii. Adicionar 270 mL de solução de reagente (coletor ou depressor seguido de coletor) em pH e dosagem estipulada.
- iii. Acionar o cronômetro, ligar o agitador magnético e deixar condicionar por um tempo pré-estabelecido.
- iv. Abrir a válvula de nitrogênio na vazão de 60 mL/min e flotar por 1 minuto.
- v. Fechar o registro de nitrogênio, desligar o agitador magnético e recolher as frações de flotado e afundado, separadamente.
- vi. 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%.

### 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nas Figuras 3 e 4 estão apresentadas as curvas de flotabilidade dos minerais rodonita e rodocrosita com o coletor hidroxamato em função do pH.

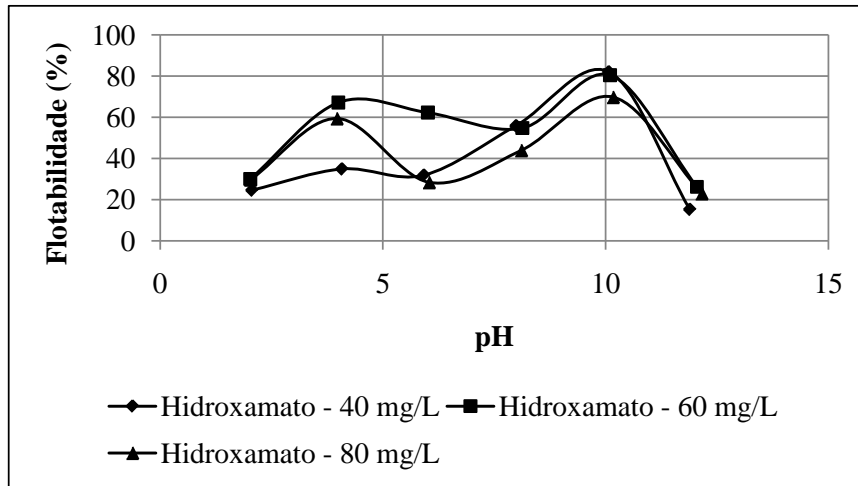


Figura 3 - Flotabilidade da rodonita em função do pH e dosagem de hidroxamato.

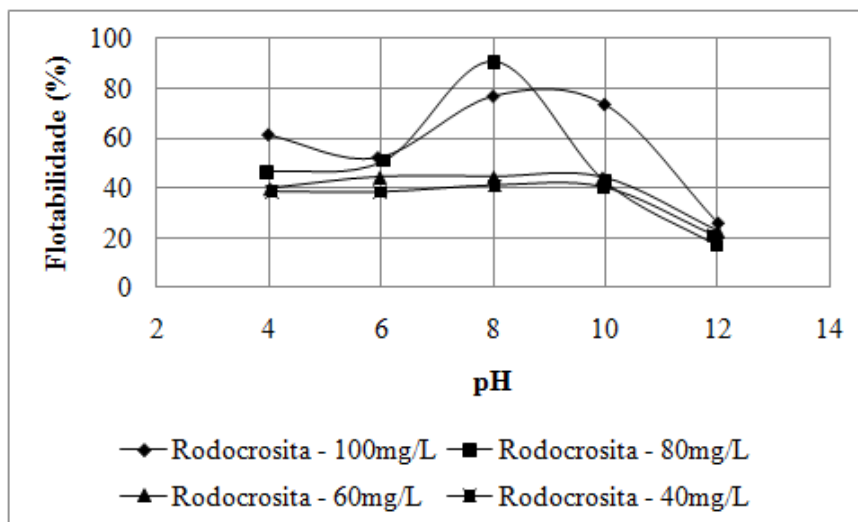


Figura 4 - Flotabilidade da rodocrosita em função da dosagem de hidroxamato e pH.

A partir da análise da Figura 3, 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 4), 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 3). 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.

Pela Figura 5, observa-se que o metassilicato de sódio foi pouco eficiente na depressão de todos os minerais estudados para concentrações menores do que 100 mg/L. Em pH 8 a espécie predominante no sistema é o  $\text{Si(OH)}_4$  ( $10^{-3}\text{M}$ , seguido de  $\text{SiO(OH)}_6$  e  $\text{SiO(OH)}_3^-$ , ambos na concentração de aproximadamente  $10^{-5}\text{M}$ . Em pH 10 as espécies predominante são o  $\text{SiO(OH)}_3^-$  seguido do  $\text{Si(OH)}_4$  (concentração aproximadamente igual a  $10^{-3}\text{M}$ ). Andrade et al. (2011), através de medidas de potencial zeta dos três minerais condicionados com metassilicato de sódio em função do pH, verificou que os valores de potencial zeta dos mesmos tornaram-se mais negativos para os valores de pH acima de 8 para a rodocrosita e acima de 6 para a rodonita e o quartzo. Segundo os autores, a diminuição dos valores de potencial zeta dos silicatos, especialmente em pH 9 e 11, pode ser atribuído à ligações de hidrogênio das espécies aniônicas predominantes na solução (Figura 2) com o grupo OH, presentes nas superfícies do mesmos. No entanto, no presente estudo, a adsorção das espécies não foram suficientes para evitar a adsorção do hidroxamato sobre a superfície dos mesmos, conforme observado na Figura 5.

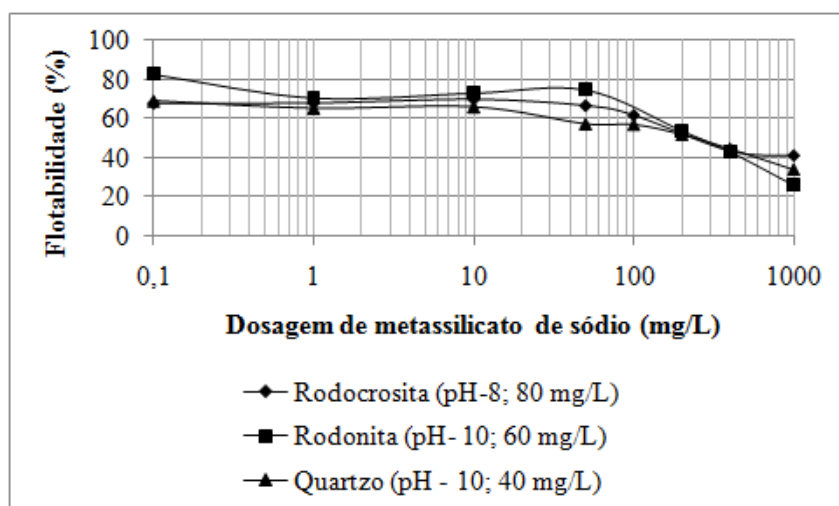


Figura 5 - Flotabilidade da rodocrosita da rodonita e do quartzo, em função da concentração de metassilicato de sódio com hidroxamato (AERO 6493).

#### 4. CONCLUSÕES

Através dos estudos efetuados, pode-se concluir que:

- Foram observados picos de flotabilidade da rodonita para os valores de pH 4 e 10. E que a máxima flotabilidade do mineral foi de 80% para a concentração de hidroxamato igual a 60 mg/L.
- A máxima (90%) flotabilidade da rodocrosita com o hidroxamato ocorreu no valor de pH 8 na concentração de 80 mg/L
- A adsorção do hidroxamato sobre a superfície dos minerais estudados é de caráter específico.
- O metassilicato de sódio mostrou-se pouco eficiente na depressão dos minerais estudados, usando o hidroxamato como coletor.

#### Agradecimentos

À Fapemig pelos recursos indispensáveis para a aquisição dos equipamentos do Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN e bolsa BIC para o aluno J.M.B. Mendonça e ao CNPq pelos recursos para montagem da bancada de microflotação.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. 5p. (no prelo), 2011.

Aplan, F. F. Manganese. In: WEISS, N.L.(ed), SME Mineral Processing Handbook: Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, p 27.6-27.9, 1985.

Lopes, G. M. Flotação Direta de Minério de Ferro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral/DEMIN/UFOP. Dissertação de mestrado. 175p, 2009.

Mendonça, J. M. B. Estudos de Flotabilidade de Minerais Presentes em Minérios de Manganês. Relatório de Iniciação Científica. 30p, 2011.

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 Century of Innovation. SME. Fuerstenau, M.C., Jameson, G., Yoon, R.H. editors. p. 465-553, 2007.

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, V. 11 . p.139-153, 1983.