

ESTUDOS DE FLOTABILIDADE DE MINERAIS DE MANGANÊS E QUARTZO COM AMINA E QUEBRACHO

ALCÂNTARA, G.A.G.¹, DUARTE, R.S.², MENDONÇA, G.A.³, LIMA, R.M.F.⁴

¹Votorantim Metais. gustavo.alcantara@vmetais.com.br

²Universidade Federal de Ouro Preto. renaduarde@gmail.com

³Universidade Federal de Ouro Preto. guialzamora@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Ouro Preto. rosa@demin.ufop.br

RESUMO

Neste trabalho estão apresentados os resultados dos estudos de flotabilidade de minerais de manganês (rodonita e rodocrosita) e quartzo, utilizando coletor catiônico e quebracho. Em uma primeira fase, foram levantadas as curvas de flotabilidade dos minerais estudados em função da concentração de amina (acetato de eteramina a 50% de grau de neutralização) e do pH. Posteriormente, foram efetuados estudos da influência da adição de 100 mg/L quebracho na flotabilidade dos mesmos em pH 10 e 5 mg/L de amina. Nos ensaios de microflotação, foram observados aumento de flotabilidade de todos os minerais estudados com o aumento da concentração de amina. Pelas curvas de potencial zeta dos minerais estudados, determinadas em trabalhos anteriores, e os resultados de microflotação, pode-se inferir que o mecanismo de adsorção de amina pelas superfícies da rodonita, rodocrosita e quartzo ocorreu, principalmente, pela atração eletrostática dos íons eteramônio presentes na solução para valores de pH acima do ponto isoelétrico dos minerais estudados. A ordem decrescente de flotabilidade dos minerais pré-condicionados com quebracho foi: rodonita, quartzo e rodocrosita. No entanto, a baixa flotabilidade da rodocrosita pode estar relacionada com a carga positiva do mineral em pH 10 e não pela adsorção do quebracho pela superfície do mineral.

PALAVRAS-CHAVE: rodonita; rodocrosita; quartzo; amina; quebracho.

ABSTRACT

In this work are presented the results of floatabilities studies carried out with manganese minerals (rhodonite, rhodochrosite) and quartz with a cationic collector and quebracho as depressant. In a first step, were performed the floatabilities tests with the studied minerals in function of amine dosage (ether amine acetate at 50% of neutralization degree) and pH. After, was studied the influence of addition quebracho (100 mg/L) on the floatabilities of studied minerals at pH 10 and 5 mg/L of amine. In the microflotation tests, were observed increase in the floatabilities of all minerals with the increase of amine dosage. Based on zeta potential curves of the studied minerals, performed in previous studies and the microflotation results it is possible to infer the adsorption mechanism of amine on surfaces of rhodonite, rhodochrosite and quartz that occurred, mainly, by electrostatic attraction between the ether ammonium cations present into solution for pH values above the isoelectric points of the minerals. The decrease order of floatabilities of the minerals previously conditioned with quebracho was: quartz, rhodonite and rhodochrosite. But, the lower floatability of rhodochrosite mineral compared with quartz and rhodonite could be related with the surface positive charge in pH 10 of this mineral and not by adsorption of quebracho.

KEYWORDS: rhodonite; rhodochrosite; quartz; amine; quebracho.

1. INTRODUÇÃO

As aminas são coletores catiônicos que podem ser aplicados na flotação de sulfetos e não sulfetos, incluindo óxidos, silicatos, sais solúveis e outros minerais (Glembotsky, 1972). No Brasil a mesma é utilizada com sucesso na flotação reversa de minério de ferro e na flotação de minério de zinco silicato.

A concentração das espécies iônicas e moleculares de amina presentes em meio aquoso depende da constante de dissociação. Na Figura 1 está apresentado o diagrama de concentração de espécies para a dodecilamina na concentração de 10^{-4} M. Na sua fórmula molecular, a amina é muito pouco solúvel em meio aquoso, sendo portanto, necessário neutralizá-la parcialmente com ácido clorídrico (HCl) ou ácido acético (CH_3COOH), visando o aumento de solubilidade da mesma. O grau de neutralização corresponde à razão de espécies iônicas (RNH_3^+) por espécies neutras (Lima,1997).

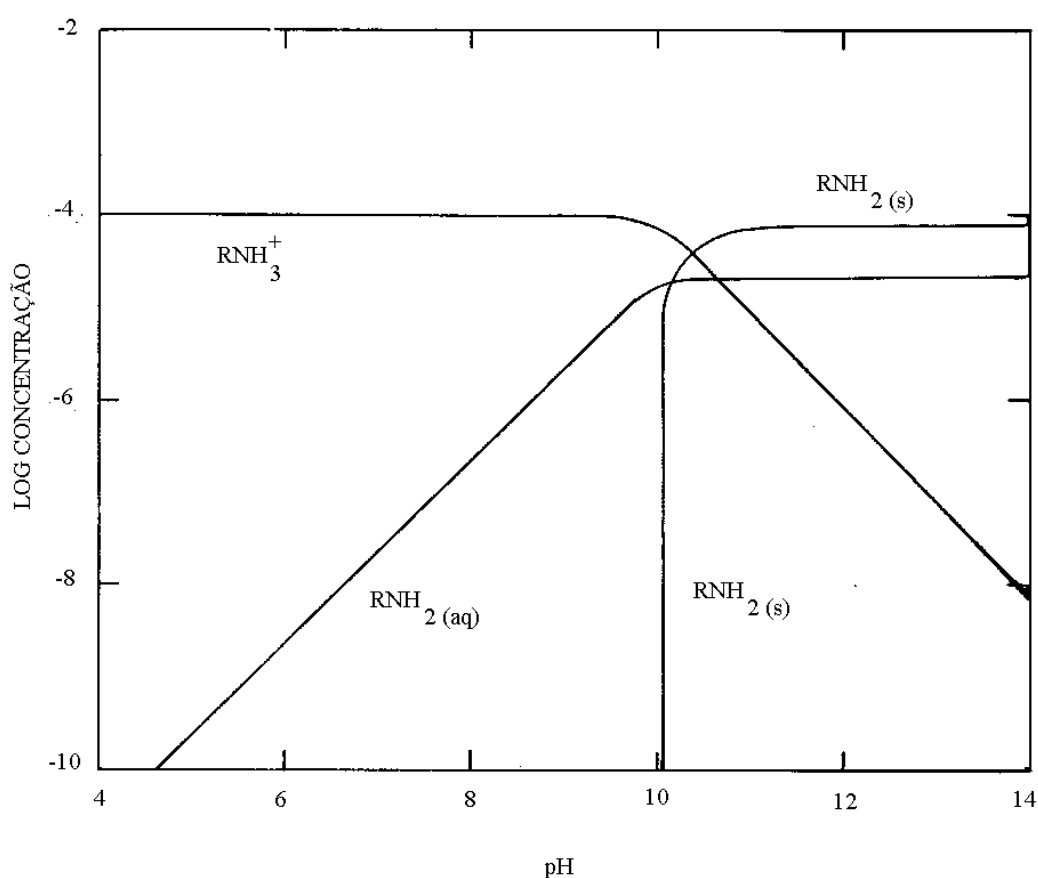


Figura 1. Diagrama de espécies da dodecilamina na concentração de 1×10^{-4} M (Smith and Akhtar, 1976).

Ciminelli (1980) realizou estudos de concentração por flotação do gondito de Minas Gerais, cujos principais minerais presentes eram óxido de manganês, quartzo e espessartina. Nestes estudos foram obtidos melhores resultados com flotação catiônica na faixa de pH entre 3 e 4. A pesquisadora estudou a influência de aminas de cadeia curta (dodecilamina) e de cadeia longa (oleilamina). Foi observado que com a utilização de coletores catiônicos de cadeia longa é possível obter uma melhor flotabilidade de todos os minerais estudados. A partir de medidas de potencial zeta averiguou-se que na faixa de pH entre 3,0 e 6,5 era mais favorável a separação seletiva entre os minerais estudados, os silicatos apresentam carga superficial negativa e os óxidos de manganês carga positiva, o que favoreceu a flotação catiônica inversa dos silicatos presentes no gondito. Nos testes de microflotação utilizando-se coletor de cadeia curta, observou-se que os silicatos e os óxidos de

manganês são flotados em valores de pH superiores ao ponto isoelétrico (PIE) e a flotabilidade aumenta com o aumento do pH indicando predominância de atração eletrostática. No entanto, ocorreram alterações de flotabilidade na presença de íons fluoreto. Ao utilizar-se o coletor de cadeia longa, a flotabilidade foi maior para todos os minerais testados. Observou-se também o alargamento da faixa de pH favorável à flotação dos minerais de Mn, ocorrendo o inverso para os silicatos em pH ácido.

O quebracho, cuja fórmula química estrutural apresentada na Figura 2, é obtido através de tratamento com água quente (220 -240°F) de polpa de madeira de árvores do gênero *Shinopsis balancae* e *Shinopsis lorentizii*, nativas da América do Sul (sul do Brasil, oeste do Paraguai e nordeste da Argentina), seguido da evaporação da solução inicial a 10% de sólidos para obtenção de 95% de sólidos. Normalmente, o mesmo é utilizado como depressor com coletores aniônicos (Leja, 1982).

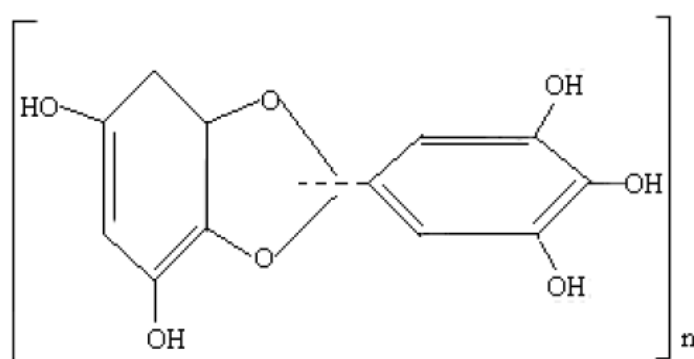


Figura 2. Estrutura do quebracho. Onde $n = 1$ a 200, o peso molecular varia entre 200 a 5000 g/mol (Andrade, 2010).

Neste trabalho estão apresentados os resultados dos estudos de flotabilidade de minerais de manganês (rodonita e rodocrosita) e quartzo, utilizando coletor catiônico e quebracho.

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 μm) e carbonato de manganês (rodocrosita sintética) da marca VETEC (80% da amostra compreendida entre 10 e 80 μm), cujas composições químicas estão apresentadas na Tabela I.

Tabela I. Composição química das amostras de rodonita, rodocrosita e quartzo.

Mineral	Teor (%)										
	MnO	SiO ₂	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	BaO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ 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.

Os reagentes utilizados foram:

- i. Coletor: acetato de eteramina a 50% de neutralização (Flotigan EDA-C da Clariant);
- ii. Depressor: quebracho – Floatam M3, fornecido pela Unilan;
- iii. Moduladores de pH: NaOH e HCl, ambos de grau analítico.

O procedimento experimental dos ensaios de microflotação com o coletor foi efetuado da seguinte forma:

- i. Pesar 1 g da amostra (rodonita, rodocrosita ou quartzo) e a transferir para o tudo de Hallimond;
- ii. Adicionar 270 mL das soluções do coletor nas concentrações: 5,0; 20; 40; 80; 120 mg/ L com o pH previamente ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12;
- iii. Acionar o cronômetro, ligar o agitador magnético e com o auxílio da barra magnética condicionar por 4 min. com o coletor para a rodonita e quartzo e 2 minutos para a rodocrosita, que foi o tempo de condicionamento previamente determinado (Alcântara, 2010);
- iv. Abrir o registro de nitrogênio na vazão de 60 mL/min e flotar por 1 minuto;
- v. Fechar o registro de nitrogênio, cessar a agitação e recolher as frações flotado e afundado, separadamente;
- vi. Filtrar e secar cada fração, que posteriormente foram pesadas para o cálculo da flotabilidade.

O procedimento experimental dos ensaios de microflotação com o depressor e coletor constou de:

- i. Pesar 1 g da amostra (rodonita, rodocrosita ou quartzo) e a transferir para o tudo de Hallimond;
- ii. Adicionar 270 mL das soluções do depressor na concentração de 100 mg/ L com o pH previamente ajustado para 10;
- iii. Acionar o cronômetro, ligar o agitador magnético e com o auxílio da barra magnética condicionar por 2 minutos com o depressor, previamente determinado (Alcântara, 2010);
- iv. Adicionar o coletor na concentração de 5mg/L e condicionar por mais 2 minutos para rodocrosita e 4 minutos para rodonita e quartzo;
- v. Abrir o registro de nitrogênio na vazão de 60 mL/min e flotar por 1 minuto;
- vi. Fechar o registro de nitrogênio, cessar a agitação e recolheram as frações flotado e afundado, separadamente;
- vii. Filtrar e secar cada fração que posteriormente foi pesada para o cálculo da flotabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 3, 4 e 5 estão apresentadas as curvas de flotabilidade dos minerais rodonita, quartzo e rodocrosita em função do pH e da concentração de amina e respectivas curvas de potencial zeta dos minerais na ausência de reagentes.

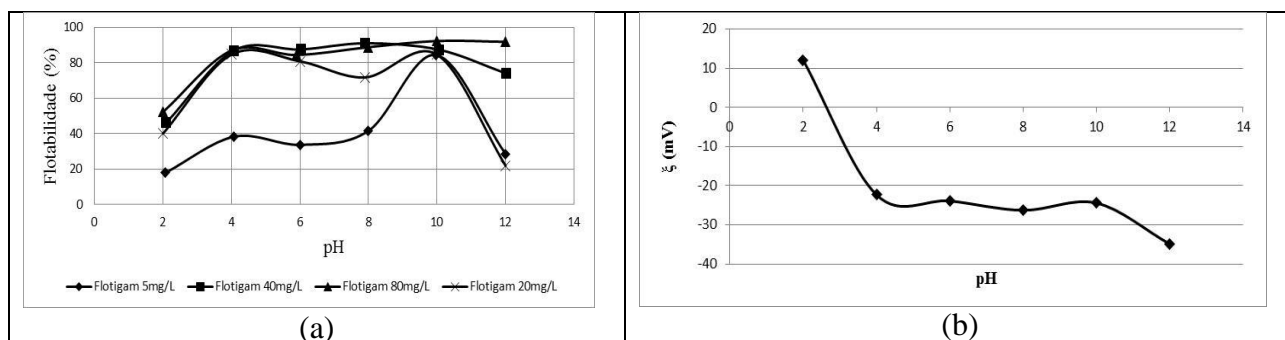


Figura 3. Flotabilidade da rodonita em função do pH e concentração de amina (a) e potencial zeta da rodonita (b) (Andrade, 2010).

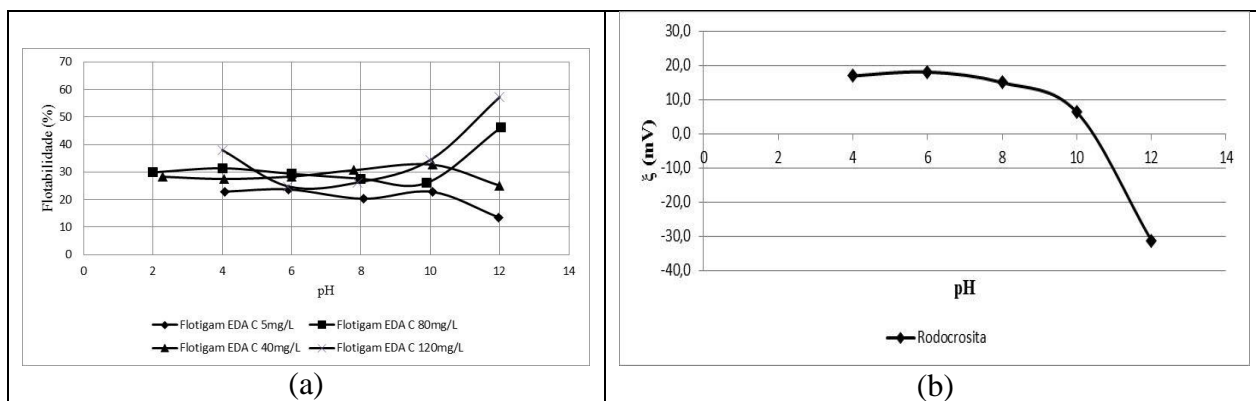


Figura 4. Flotabilidade da rodocrosita em função do pH e concentração de amina (a) e potencial zeta da rodocrosita (b) (Andrade, 2010).

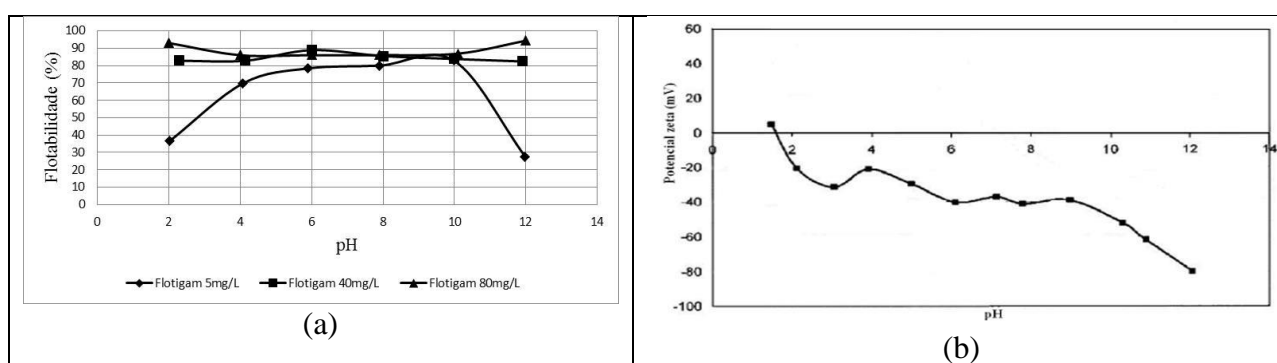


Figura 5. Flotabilidade do quartzo em função do pH e concentração de amina (a) e potencial zeta do quartzo (b) (Lopes, 2009).

Observa-se pela Figura 3 (a) a existência de dois picos de flotabilidade do mineral rodonita com a amina (Flotigam EDA-B) para as concentrações de 5 e 20 mg/L nos valores de pH igual a 4 e 10. A queda de flotabilidade do mineral em pH 12 pode estar relacionada com a menor concentração de espécies catiônicas do reagente na solução. No entanto, para as concentrações de amina maiores do que 20 mg/L, observou-se que a queda de flotabilidade em pH 12 foi menos acentuada, o que pode estar relacionado com a maior concentração de cátions eteramônio, uma vez que a amina utilizada possuía grau de neutralização igual a 50%. A menor flotabilidade da rodonita para o valor de pH igual a 2 está relacionada com a repulsão eletrostática dos íons eteremônio presentes na solução e a superfície do mineral carregada positivamente. Acima do ponto isoelétrico do mineral (2,6) (Figura 3 (b)), a alta flotabilidade da rodonita está relacionada com a adsorção de espécies catiônica e molecular do reagente, presentes na solução e a superfície do mineral carregada negativamente.

A flotabilidade da rodocrosita variou entre 20 e 40% para os valores de pH de 2 a 10. A exemplo do que ocorreu com a rodonita (Figura 3 (a)), houve queda de flotabilidade no valor de pH 12 para as concentrações de amina até 40 mg/L, que pode estar relacionado com a menor concentração da espécie catiônica em solução. O aumento de flotabilidade do mineral em pH 12 para as dosagens de 80 e 120 mg/L pode ter ocorrido pelo aumento da concentração da espécie iônica de amina em solução (grau de neutralização de 50%), ocasionando atração eletrostática da mesma pela superfície do mineral carregada negativamente, uma vez que o ponto isoelétrico da rodocrosita ocorreu no valor de pH 10,2 (Figura 4(b)).

Observa-se pela Figura 5 (a) aumento de flotabilidade do quartzo com o aumento do valor de pH até pH 10 e queda de flotabilidade em pH 12 para concentração de amina de 5 mg/L. A menor flotabilidade do mineral no valor de pH 2 provavelmente está relacionada com a menor carga

superficial do mesmo neste valor de pH, uma vez que o ponto isoelétrico do quartzo ocorreu em pH 1,8 (Figura 5 (b)). Para as concentrações de 40 e 80 mg/L de amina a flotabilidade do mineral estava acima de 80% para todos os valores de pH testados, que pode estar relacionado com maiores concentrações de espécie catiônica na solução e alta carga superficial negativa do mineral, especialmente para os valores de pH acima 1,8 (ponto isoelétrico do quartzo).

Após o pré-condicionamento dos minerais rodonita e quartzo com quebracho observou-se menor queda de flotabilidade do quartzo do que da rodonita (Figura 6). No entanto, pelo fato da flotabilidade da rodonita ter sido de 60% e a flotabilidade do quartzo de aproximadamente 75%, não há possibilidade de separação seletiva entre estes dois minerais, usando o quebracho como depressor e amina (Flotigan EDA-C) como coletor. No caso da rodocrosita, a flotabilidade foi de cerca de 27%, que é aproximadamente o mesmo resultado obtido com amina sem uso de depressor (Figura 4(a)). Logo, a baixa flotabilidade da rodocrosita, usando quebracho e amina está relacionada com a repulsão eletrostática entre os íons etramônios presentes na solução e a superfície do mineral carregada positivamente (Figura 4(b)) no valor de pH 10.

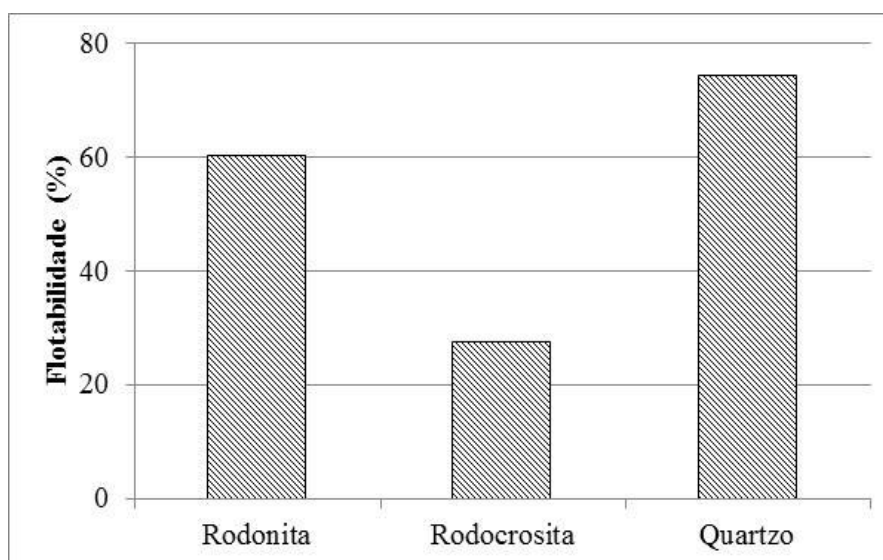


Figura 6. Influência do quebracho (100 mg/L) na flotabilidade da rodonita, rodocrosita e quartzo com amina (5 mg/L) em pH 10.

4. CONCLUSÕES

Pelos estudos efetuados pode-se concluir que:

- Baseado nos resultados dos ensaios de microflotação dos minerais rodonita, rodocrosita e quartzo com acetato de eteramina a 50% de neutralização (Flotigan EDA-C) foram observados aumento de flotabilidade dos mesmos com o aumento da concentração de amina.
- Pelas curvas de potencial zeta dos minerais estudados e os resultados de microflotação, pode-se inferir que o mecanismo de adsorção de amina pelas superfícies da rodonita, rodocrosita e quartzo ocorreu, principalmente, pela atração eletrostática dos íons etramônio presentes na solução para valores de pH acima do ponto isoelétrico dos minerais estudados.
- A ordem decrescente de flotabilidade dos minerais pré-condicionados com quebracho foi: rodonita, quartzo e rodocrosita. No entanto, a baixa flotabilidade da rodocrosita pode estar relacionada com a carga positiva do mineral em pH 10 e não pela adsorção do quebracho pela superfície do mineral, pois a flotabilidade foi da mesma ordem de grandeza das flotabilidades, usando amina em valores de pH abaixo de 10.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapemig pela bolsa de iniciação científica para um dos autores, à Fapemig/Vale pelo apoio financeiro (Chamada 01/2010), à CAPES pela bolsa de mestrado para um dos autores, ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa para um dos autores e à UFOP pela bolsa de iniciação científica para um dos autores.

6. REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, G. A. G. Estudos de flotabilidade de minerais de manganês e quartzo com amina e quebracho. Monografia de final de curso. Departamento de Engenharia de Minas. UFOP. Ouro Preto – MG, 26p. 2010.

ANDRADE, E. M. Estudo de depressores na flotação de finos de minério de manganês com oleato de sódio. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral. Pós-Graduação em Engenharia Mineral. UFOP. Ouro Preto – MG, 265p. 2010.

ANDRADE, E. M., LEÃO, V. A., LIMA, R. M. F. Influência da adição de fluorsilicato de sódio sobre a flotabilidade de minerais de manganês e quartzo com oleato de sódio Revista da Escola de Minas. 64(2). 219-225, Abril-Junho. 2011.

CIMINELLI, V. S. T. Estudo de mecanismos de adsorção de reagentes de flotação em minerais de gondito. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. UFMG. Belo Horizonte – MG, 1980.

GEMBOTSKY, V.A; KLASSEN.V. I. PLASKIN, I.N. Flotation. New York, Primary Sources, 620 p, 1972.

LEJA, J. Flotation Surfactants. In: -. Surface Chemistry of Froth Flotation. Chapter 5, p.205-339. Plenum Press, New York. 757p. 1982.

LIMA, R. M. F. Adsorção de amido e de amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação. 238 p. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Tecnologia Mineral. UFMG, Belo Horizonte – MG, 1997.

LOPES, G. M.; Flotação direta de minério de ferro. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral. Pós-Graduação em Engenharia Mineral. UFOP. Ouro Preto – MG, 176p. 2009.

SMITH, R. W., AKHAR, S. Cationic flotation of oxides and silicates. In: Fuerstenau, M. C. Editor. Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume. Volume 1. Chapter 5. p. 87-116. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, Inc. New York. 621p. 1976.

