

Tema 5 – Exemplos práticos de flotação catiônica de óxidos e silicatos

Neste módulo, vamos apresentar alguns processos industriais de flotação catiônica de óxidos e silicatos, como:

- (a) Separação entre hematita (Fe_2O_3) e quartzo (SiO_2) presentes no minério de ferro;
- (b) Separação entre pirocloro e minerais de ganga portadores de oxigênio presentes nos minérios de nióbio;
- (c) Separação entre feldspato, quartzo e micas presentes em granitos.

Estes estudos de caso são utilizados para que o aluno treine o raciocínio na explicação dos fenômenos que geram a seletividade na concentração dos minerais de interesse por flotação. Em outras palavras, vamos retomar os fundamentos teóricos ensinados de modo superficial na disciplina PMI 3222 (Flotação), abordando-os agora de modo mais profundo, mas sem perder o vínculo com a aplicação prática.

5.1 Breve resumo da teoria até agora ensinada

O sucesso da flotação catiônica de óxidos e silicatos se baseia em três pilares. Se o aluno se lembrar deles estes, estará apto a ter sucesso quando trabalhar com a flotação dos minerais desta família. Os três pilares são:

- (a) Desempenho da flotação é muito dependente do pH;
- (b) Em muitos casos, o uso de espumante não é necessário;
- (c) A deslamagem antes da flotação é imprescindível.

Vamos aos porquês:

(a) Por que a flotação de óxidos e silicatos é muito dependente do pH?

Resposta: O pH controla o sinal e a magnitude do potencial zeta das partículas minerais. Em todos os casos de flotação catiônica, os coletores interagem com a superfície dos minerais através de atração eletrostática. Por isto, para que o coletor catiônico se adsorva na superfície do mineral desejado é necessário que a solução exiba pH em que as partículas minerais estejam carregadas negativamente.

(b) Por que o uso de espumantes não é necessário?

Resposta: Espumantes são surfactantes não-iônicos. Dependendo do pH da solução, o coletor se apresenta na forma catiônica e também não-iônica. Nestes casos, o uso de um espumante é desnecessário. Todavia, se for

preciso realizar a flotação num pH em que o coletor não se apresente também na forma não-iônica, será necessário o uso de um surfactante não-iônico que atuará como espumante.

(c) Por que é imprescindível realizar deslamagem antes da flotação?

Resposta: A presença de lamas gera excesso de espuma, aumenta o consumo de reagentes e prejudica a seletividade do processo de concentração.

Os três exemplos escolhidos para desenvolver este módulo fazem uso de um coletor dotado de carga positiva (coletor catiônico), que pode ser representado de modo genérico por RNH_3^+ , onde R é uma cadeia hidrocarbônica (normalmente de 10 a 12 carbonos) acoplada ao grupo funcional amina ($-\text{NH}_3^+$), que é o responsável pela carga positiva do coletor. Vimos na disciplina introdutória da flotação (PMI 3222) e também relembramos no Módulo 2 desta atual disciplina (Energia Livre de Adsorção de Coletores em minerais) como os coletores se apresentam em função do pH do meio aquoso em que estão dissolvidos, isto é, sua especiação, que é representada na Figura 5.1.

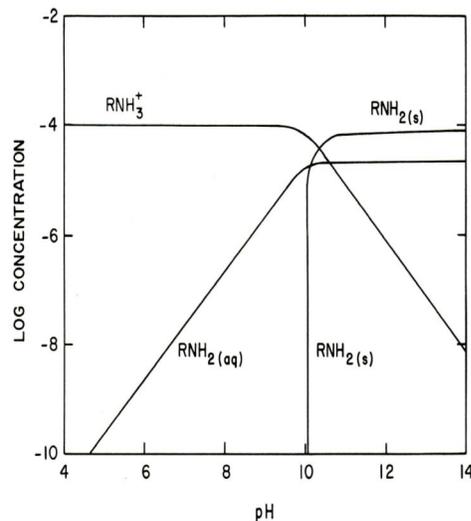


Figura 5.1 – Diagrama de especiação de dodecil amina (1×10^{-4} M) versus pH. (Fuerstenau et al, 1985)

No Módulo 2 desta disciplina, a teoria é apresentada de maneira minuciosa. Vale a pena o aluno consultar o texto relativo ao Módulo 2 antes de prosseguir nesta leitura. Com base na Figura 5.1, podemos ressaltar:

(a) Quando temos a condição $\text{pH} \sim 10,5$, o coletor se encontra na forma catiônica (R-NH_3^+) e também não-iônica (R-NH_2);

- (b) Em $\text{pH} > 11$, ocorre precipitação da amina sólida, fazendo com que o coletor perca sua propriedade coletora;
- (c) Quando $\text{pH} \ll 10,5$, ocorre total predominância da espécie R-NH_3^+ e falta da espécie não-iônica R-NH_2 , havendo necessidade de adicionar um espumante.

5.2 Concentração de hematita por flotação catiônica reversa do quartzo

A indústria siderúrgica demanda dois tipos principais de concentrados de minério de ferro: *sinter feed* e *pellet feed*. Tais produtos são ilustrados na Figura 5.2 e devem exibir teor de Fe superior a 65% e teor de SiO_2 o menor possível. A granulometria é distinta: *sinter feed* na faixa de 6,3mm até 0,15mm e *pellet feed* precisa exibir granulometria $< 0,15\text{mm}$.

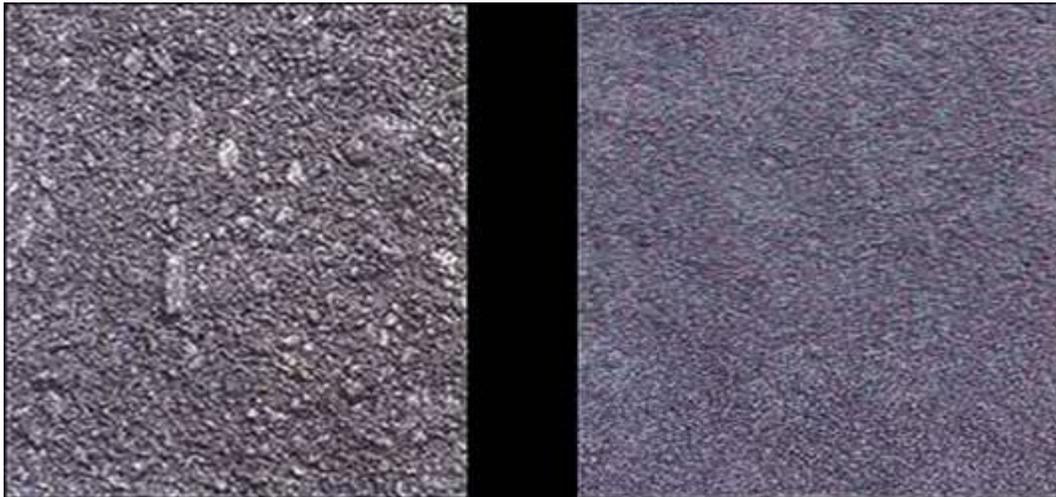


Figura 5.2 – Ilustração de *sinter feed* e *pellet feed*.

Partindo-se de um minério (itabirito) que é constituído de hematita e quartzo, o beneficiamento (Figura 5.3) é realizado através de várias operações unitárias: cominuição, sizing, concentração e desaguamento. Observe que a fração granulométrica mais grossa é concentrada por separação gravítica (jigagem, espirais) ou magnética, enquanto que a flotação é executada com a fração mais fina. Portanto, o *sinter feed* é gerado por processo de concentração diferente do *pellet feed*. Este último é o responsável pela necessidade do processo de flotação. Esta é executada em meio básico ($\text{pH} \sim 10,5$), flotando-se partículas de quartzo através do uso de um coletor catiônico chamado de éter amina (Figura 5.4).

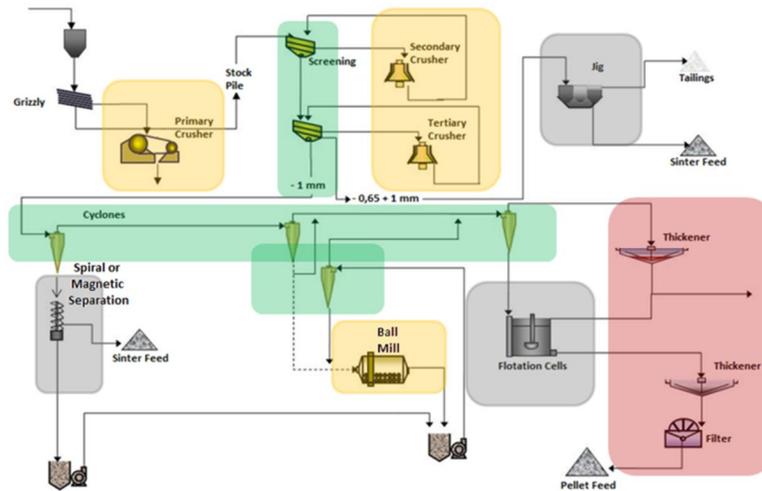


Figura 5.3 – Fluxograma genérico de beneficiamento de minério de ferro.

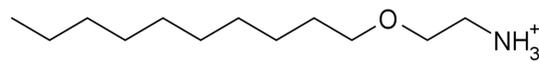


Figura 5.4 – Ilustração do coletor usado no Brasil para flotar quartzo: éter amina.

Através da Figura 5.5 se pode observar o comportamento do potencial zeta das partículas de hematita e quartzo em função do pH da solução. Uma vez que em escala industrial a flotação é conduzida em pH~10,5, podemos verificar que ambos os minerais exibem carga negativa. Assim, sem o uso de um agente modificador (amido) para promover a seletividade, tanto as partículas de quartzo como de hematita vão flutuar.

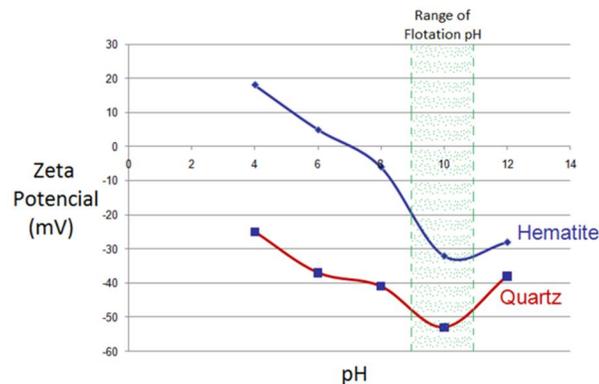


Figura 5.5 – Variação do potencial zeta de partículas de hematita e quartzo em função do pH.

O agente modificador usado para dar seletividade na separação hematita/quartzo é o amido de milho, que se adsorve seletivamente na superfície das partículas de hematita, impedindo que as moléculas do coletor nelas de adsorva. A Figura 5.6 ilustra a flotabilidade de hematita (oriunda de diversas minas da mineradora Vale) com éter amina na presença de amido em várias concentrações. Via de regra, aumentando-se a concentração de amido na flotação, a flotabilidade da hematita é reduzida, indicando claramente que o amido age como depressor de hematita, isto é, impede ou reduz sua flotação com o coletor éter amina.

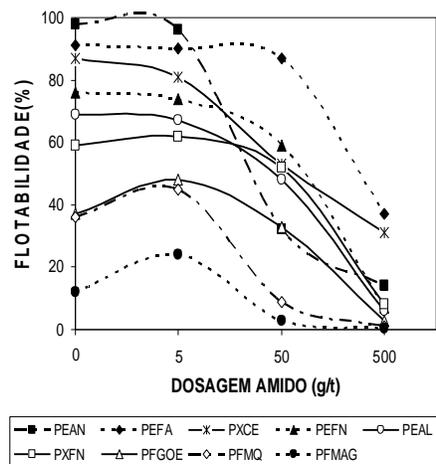


Figura 5.6 – Flotabilidade de hematita em função da dosagem de amido em pH=10,5 na presença de coletor (éter amina = 200g/t). Martins et al (2012).

Nos grãos de milho, o amido (matéria amilácea) responde por 60% de sua massa (Figura 5.7). Tal matéria amilácea possui dois componentes: amilose e amilopectina (Figura 5.8), sendo a amilopectina considerada como o principal responsável pela depressão de hematita. O teor de amilopectina no amido é função da sua origem (Tabela 5.1). No amido de milho, a amilopectina responde por 73% da matéria amilácea.

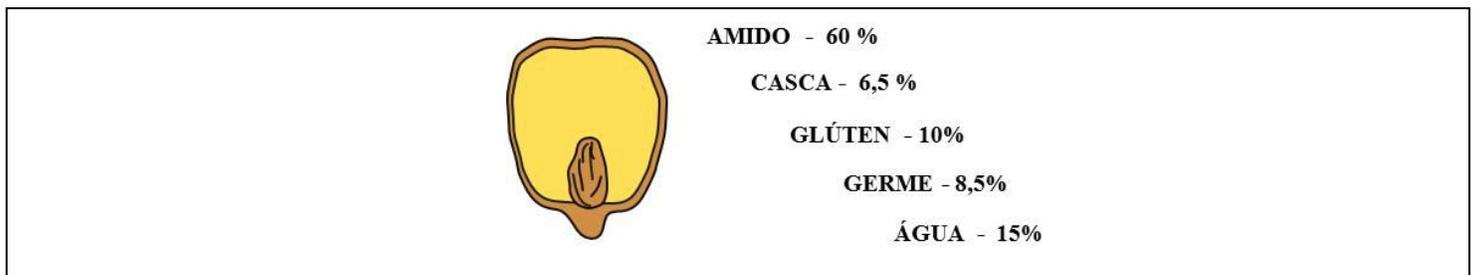


Figura 5.7 – Composição química de um grão de milho.

Fonte: Corn Products.

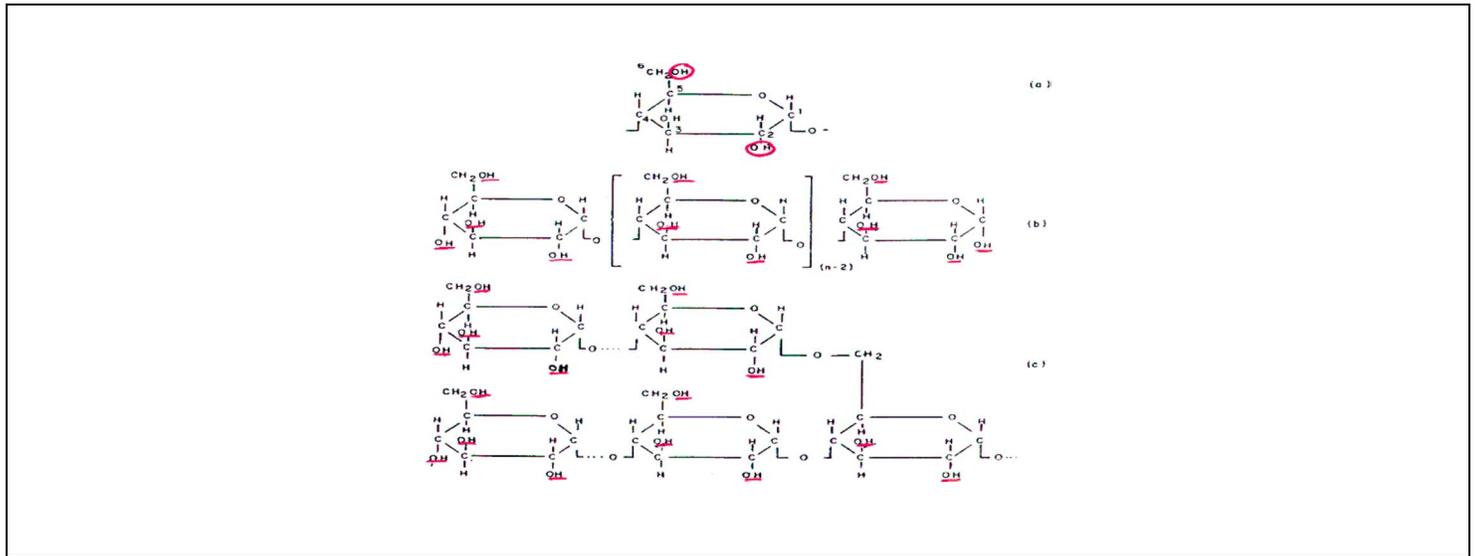


Figura 5.8 – Ilustração da molécula de amido: (a) monômero fundamental (glicose); (b) polimerização linear (amilose) e (c) polimerização ramificada (amilopectina) (Leal Filho, 1988).

Tabela 5.1 – Teor de amilopectina em amido originário de vários vegetais.

Source	Amylose (%)	Amylopectin (%)
Corn	27	73
Waxy Corn	0-6	94-100
Tapioca	17	83
Potato	20	80
Rice	17	83
Wheat	25	75

Fonte: Corn Products.

Observa-se na Figura 5.8 que a molécula de amido ostenta uma grande abundância do grupo funcional hidroxila (OH) que é o componente da molécula responsável pela interação com as partículas do mineral hematita. Tal interação é de natureza específica (química) onde o ferro existente na superfície da hematita (presente na forma de FeOH) reage com o grupo OH existente na estrutura do amido, propiciando a adsorção.

Para ser adicionado ao processo de flotação, os grânulos de amido precisam ser destruídos com o intuito de liberar a matéria amilácea que se encontra aprisionada no seu interior. Tal processo é chamado de gelatinização e pode ser conduzido com aumento de temperatura (Figura 5.9) ou reação com NaOH.

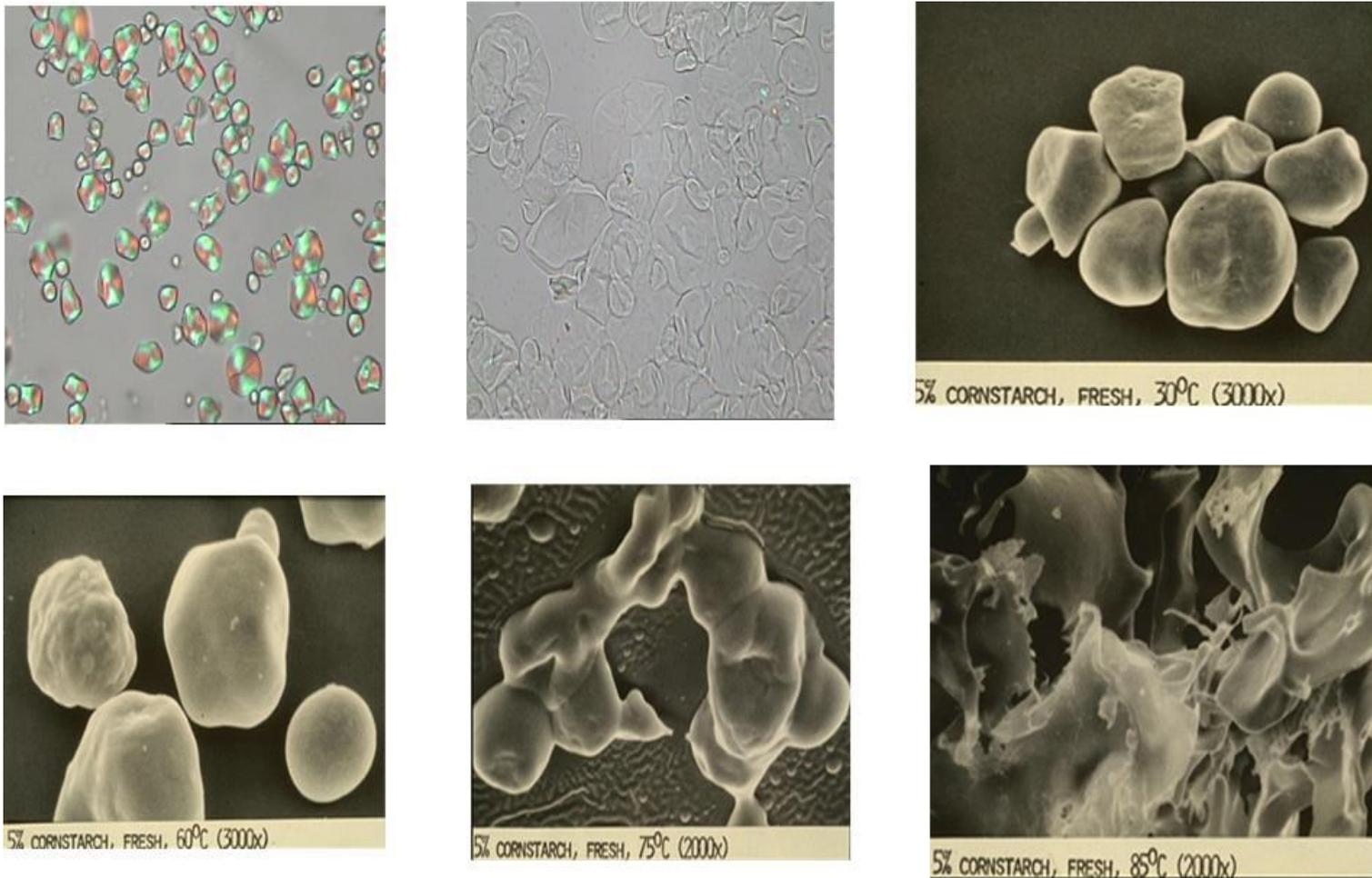


Figura 5.9 – Ilustração do processo de gelatinização do amido por processo térmico. Na sequência da esquerda para a direita são vistos grãos de amido suspensos em água com nicois cruzados e nicois descruzados (1ª e 2ª fotos). Em seguida temos fotografia dos grânulos de amido aquecidos a 30°C, 60°C, 75°C e 85°C. À medida que se aumenta a temperatura da suspensão aquosa, os grânulos aumentam de tamanho e se rompem, liberando da matéria amilácea. Fonte: Corn Products – Material de divulgação.

O processo de gelatinização do amido com NaOH acontece através de uma reação química cuja relação mássica amido:NaOH varia de 4 a 6. Observa-se na Figura 5.10 que nessa faixa de relação mássica, a viscosidade dinâmica da solução é máxima, indicando uma maior presença da matéria ativa (amilopectina) em solução. Observa-se na Figura 5.11 que a tentativa de economizar NaOH trabalhando com relações amido:NaOH mais altas acarreta no prejuízo da ação depressora do amido, visto que acarreta num aumento acentuado da flotabilidade da hematita (Leal Filho, 1988).

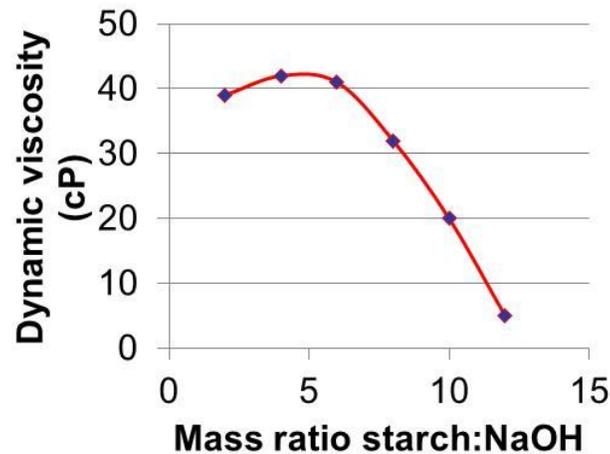


Figura 5.10 – Viscosidade dinâmica de soluções de amido preparadas com diferentes relações amido:NaOH. Observa-se que a viscosidade dinâmica é um indicativo da quantidade de amilopectina liberada pelos grãos de amido para a solução.

Fonte: Laurindo de Salles Leal Filho – Resultado de pesquisa realizada no LFQI.

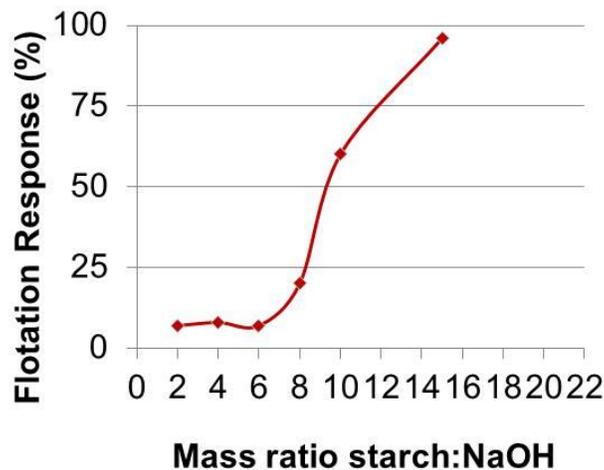


Figura 5.11 – Flotabilidade da hematita em função da relação mássica amido:NaOH adotada na preparação do depressor. Dosagem de depressor = 500g/t. Dosagem de coletor = 300g/t e pH de flotação = 10,5.

Fonte: Laurindo de Salles Leal Filho – Resultado de pesquisa realizada no LFQI.

Com base nas informações apresentadas nesta seção, podemos desenhar um fluxograma de processo para separar hematita de quartzo por flotação (Figura 5.12).

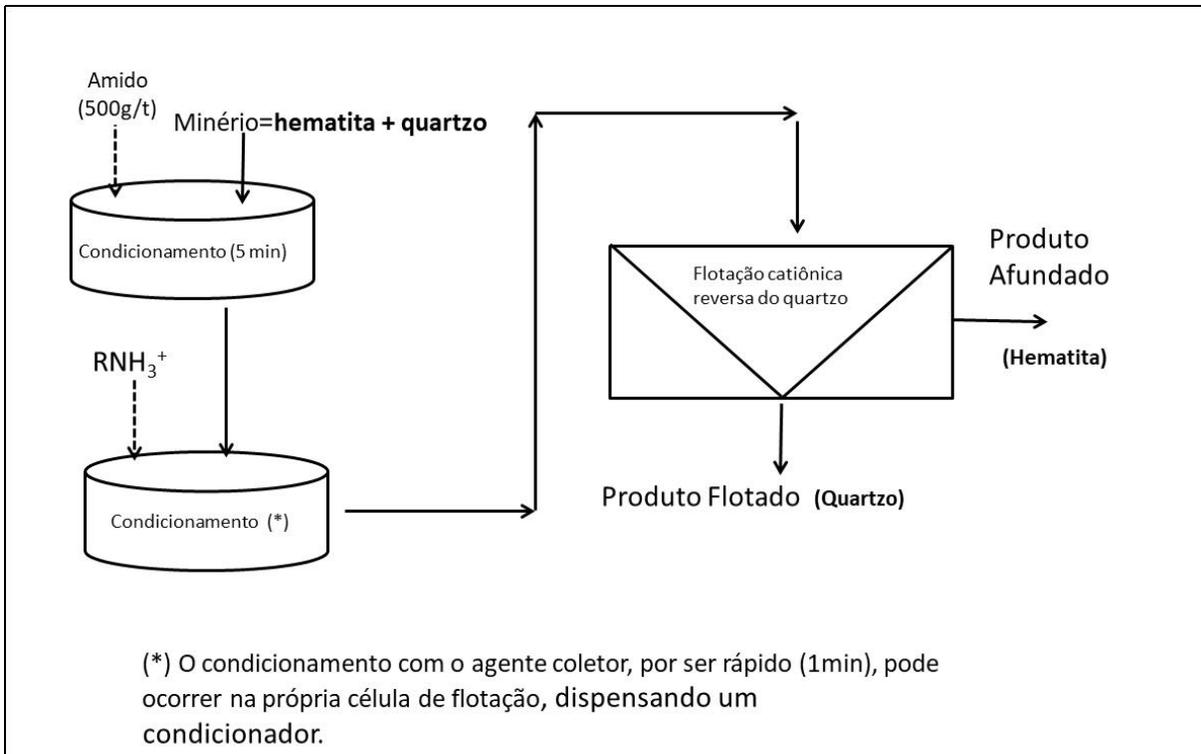


Figura 5.12 – Ilustração do processo de concentração de hematita por flotação, incluindo condicionamento com amido, com coletor (RNH_3^+) e flotação catiônica reversa do quartzo em $\text{pH}=10,5$.

Fonte: Laurindo de Salles Leal Filho.

5.3 Concentração de pirocloro por flotação catiônica direta

O pirocloro é um mineral portador de nióbio que pertence à família dos óxidos. Ele possui fórmula molecular complexa $(\text{K,Na,Mn,Fe,Sn,Zr,Ca})_2(\text{Ta,Ti,Nb})_2\text{O}_6(\text{F,OH})$ que pode conter até 63% de Nb_2O_5 . Nos minérios, o pirocloro vem acompanhado de outros óxidos (magnetita, anatásio, ilmenita) e argilas (minério de Araxá-MG).

No processo industrial de Araxá-MG, o minério é moído para se obter liberação das partículas de pirocloro. Em seguida, é realizada a deslamagem, quando são eliminadas as argilas. Em pH ligeiramente ácido (5-6), flota-se o pirocloro com amina secundária, afundando-se os demais óxidos (magnetita, anatásio, ilmenita). Para isto, é necessário ativar as partículas de pirocloro com o reagente Na_2SiF_6 .

O Ponto Isoelétrico do pirocloro e dos demais óxidos existentes no minério (magnetita, anatásio e ilmenita) ocorre na faixa $6 < \text{pH} < 7$. Em $\text{pH} = 6,5$ as partículas de todos os minerais apresentarão potencial zeta próximo de zero (Figura 5.13). Deste modo, se a flotação for executada nesta faixa de pH com aminas, nenhum mineral vai flotar. Todavia, se adicionarmos Na_2SiF_6 , o ânion fluorsilicato (SiF_6^{2-}) vai interagir com as partículas de pirocloro, fazendo com que seu potencial zeta fique muito negativo (-50mV na Figura 5.14). Deste modo, o coletor positivamente carregado (RNH_3^+) vai se sentir atraído pelas partículas de pirocloro que se encontram negativamente carregadas (potencial zeta $\sim -50\text{mV}$ (Figura 5.14), tornando possível uma separação seletiva. Deste modo, o ânion fluorsilicato age como um ativador do mineral nióbio.

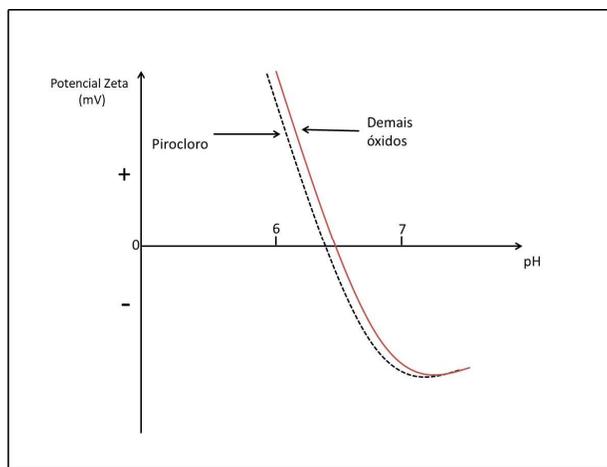


Figura 5.13 – Potencial zeta x pH para partículas de pirocloro e outros óxidos presentes no minério.

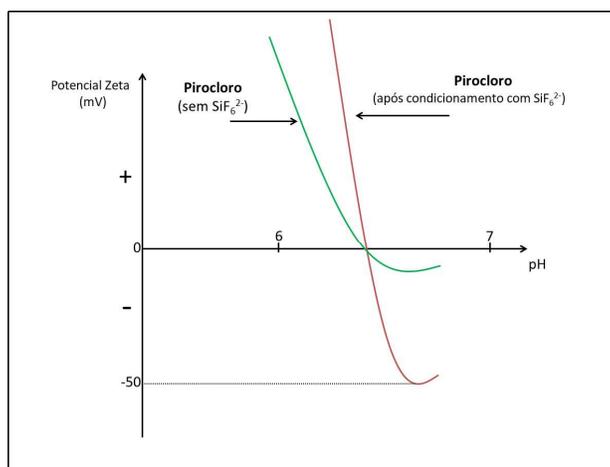


Figura 5.14 – Potencial zeta x pH de partículas de pirocloro na presença e ausência de SiF_6^{2-} .

Observando-se a Figura 5.1, verifica-se que na faixa de pH em que ocorre a flotação a espécie do coletor que é dotada de carga (RNH_3^+) é predominante, havendo carência de moléculas neutras (espumante). Por isto, a flotação exige a adição de um surfactante não-iônico (R-OH) a este sistema.

Um fluxograma adequado para se flutuar pirocloro e afundar a ganga (óxidos) deve conter uma etapa de condicionamento do minério com SiF_6^{2-} para ativar as partículas de pirocloro, seguida da adição do coletor (RNH_3^+) e um surfactante não-iônico (ROH).

5.4 Concentração de feldspato por flotação catiônica direta

O feldspato é um insumo necessário para a fabricação de vidros especiais e cerâmica. No caso da fabricação de vidro, há restrições para a presença de micas, enquanto na aplicação em cerâmica existe restrição pela presença de granada (Oba e Ribeiro, 2006). A principal fonte de feldspato são os granitos ou pegmatitos. Como se viu no Módulo 4, a concentração se inicia com a remoção das micas em pH muito ácido. Após a remoção das micas, as partículas de feldspato são ativadas com o ânion SiF_6^{2-} ou F^- , em meio ácido ($2 < \text{pH} < 3,5$), tornando-as aptas para interagir com coletor catiônico (amina) e flutuar.

Referências

Corn Products – Material informativo de divulgação.

Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) Chemistry of flotation. SME, New York, 177p.

Leal Filho, L.S. (1988) Contribuição ao estudo de depressors para a flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga-SP. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 214p.

Manser, R.M. (1975) Handbook of silicate flotation. Warren Springs Laboratory, Stevenage, 206p.

Martins, M.; Lima, N.P.; Leal Filho, L.S. (2012) Depressão de minerais de ferro: influência da mineralogia, morfologia e pH de condicionamento. Revista da Escola de Minas, 65, pp. 393-400.

Oba, C.A.I.; Ribeiro, L.P.B. (2006) Flotação dos feldspatos. In: Chaves, A.P. Flotação – o estado da arte no Brasil. Editora Signus, São Paulo, pp.331-349.