

Efeito do uso combinado de misturas de eteraminas na flotação do quartzo proveniente de um minério de ferro

The effect of an amine-diamine mixed collectors on quartz flotation from an iron ore

Danielle Andrade Pimentel
Bolsista PCI, Eng. Ambiental, M.Sc.

Marisa Bezerra de Melo Monte
Supervisora, Eng. Química, D.Sc.

Resumo

No processamento de minério de ferro, a flotação catiônica de quartzo tem sido empregada com sucesso para partículas abaixo de 150 µm. O amido é empregado para deprimir seletivamente a hematita e uma mistura de coletores catiônicos é adotada como agente coletor de quartzo. Os coletores mais utilizados na flotação catiônica de minérios de baixo teor pertencem ao grupo das eteraminas. O objetivo deste trabalho é avaliar o uso combinado de duas eteraminas (etermonoamina e eterdiamina) em diferentes proporções e seus efeitos na recuperação de sílica na espuma de flotação. Foram adotadas técnicas analíticas por microscopia de força atômica para se obter características microtopográficas da superfície de quartzo, na presença e na ausência destes dois tipos de coletores. O uso combinado destes coletores na proporção 25:75 proporcionou os melhores resultados de recuperação e seletividade (recuperação de sílica na espuma = 95,4% e teor de sílica no concentrado de minério de ferro = 5,1%). As imagens obtidas mostraram estruturas distintas de eteraminas adsorvidas na superfície do quartzo, com a presença de aglomerados. O emprego da mistura de aminas intensifica a formação de aglomerados na superfície do quartzo.

Palavras chave: Flotação, minério de ferro, eteramina, microscopia de força atômica.

Abstract

In the iron ore mineral processing, cationic quartz flotation has been used successfully for particles below 150 µm. Starch is used to selectively depress hematite and a mixture of cationic collectors is adopted as the quartz collector. The collectors most used in the cationic flotation of low-grade ores belong to the group of etheramines. The objective of this paper is to evaluate the combined use of two etheramines (ethermonoamine and etherdiamine) in different proportions and their effects on the silica recovery in the flotation froth. Analytical techniques by atomic force microscopy were adopted to obtain microtopographic characteristics of the quartz surface, in the presence and absence of these two types of collectors. The combined use of these collectors in the proportion 25:75 provided the best results of recovery and selectivity (silica recovery in froth = 95.4% and silica content in the iron ore concentrate = 5.1%). The images showed unique structures of etheramines adsorbed on the quartz surface, with the presence of agglomerates. The combined use of etheramines increase the formation of these agglomerates

Key words: Flotation, iron ore, etheramine, atomic force microscopy.

1. Introdução

No processamento industrial de minério de ferro, a flotação catiônica de quartzo tem sido empregada com sucesso para partículas abaixo de 150 µm, após a remoção de ultrafinos por ciclonagem. O amido é utilizado na polpa de minério para deprimir seletivamente a hematita e uma mistura de coletores catiônicos é adotada como agente coletor de quartzo (LIMA et al. 2013). Os coletores mais utilizados na flotação catiônica de minérios de ferro de baixo teor pertencem ao grupo das eteraminas. No entanto, as diaminas também são adotadas no processo sempre que baixos níveis de sílica no concentrado são necessários. A mistura de diaminas e monoaminas é uma prática usual em usinas de beneficiamento quando são necessários baixos teores de sílica no concentrado. A proporção de diamina é maior quando concentrados com especificações para redução direta estão sendo produzidos (PAPINI et al. 2001, ARAÚJO et al. 2005a).

Nakhaei e Irannajad (2017) descrevem que as aminas são coletores catiônicos que assumem carga positiva em solução aquosa, permitindo sua interação com a superfície do quartzo, carregada negativamente, em meio alcalino. As eteraminas são resultantes das alquilaminas primárias modificadas com a inserção do grupo polar O-(CH₂)₃ entre o radical hidrocarboneto R e o grupo polar NH₂, resultando na N-alkiloxipropilamina (R-O-(CH₂)₃-NH₂). A inserção do grupo éter melhora a solubilidade deste reagente, promovendo a adsorção do coletor nas interfaces sólido-líquido e líquido-gás, aumentando a elasticidade do filme líquido ao redor da bolha e reduzindo a coalescência das bolhas de gás (ARAÚJO et al. 2005a, FILIPPOV et al. 2010).

Araújo et al. (2005b) descrevem dois mecanismos de adsorção na superfície do quartzo: a teoria de adsorção iônica ou formação de hemi-micelas e a teoria de formação de complexos ionomoleculares. O primeiro foi desenvolvido por Gaudin e Fuerstenau e considera que a adsorção ocorre inicialmente por interação eletrostática entre as espécies iônicas e a superfície do mineral. Com o aumento da concentração do reagente, as cadeias de hidrocarbonetos do coletor são associadas lateralmente por forças de Van der Waals, resultando na formação de hemi-micelas. A segunda teoria diz respeito à co-adsorção das espécies iônicas e moleculares do coletor na superfície do mineral. Essas espécies estão associadas em solução, a partir de interações entre suas cadeias hidrocarbônicas, formando complexos ionomoleculares que se adsorvem na superfície do mineral.

Este estudo apresenta uma avaliação do uso combinado de duas eteraminas na flotação catiônica e sua influência na recuperação de sílica na espuma. Técnicas analíticas por microscopia de força atômica (AFM) foram utilizadas para aprofundar as informações sobre as características microtopográficas da superfície de quartzo na presença destes dois tipos de coletores.

2. Objetivos

Avaliar o uso combinado de duas eteraminas (etermonoamina e eterdiamina) em diferentes proporções, sob a mesma dosagem, e seus efeitos na recuperação de sílica na espuma de flotação. Foram adotadas técnicas analíticas por microscopia de força atômica para se obter características microtopográficas da superfície de quartzo, na presença e na ausência destes dois tipos de eteraminas.

3. Material e Métodos

3.1. Minerais e reagentes

Foi utilizada uma amostra de minério de ferro proveniente do Quadrilátero Ferrífero – MG composta por hematita, magnetita, goethita, quartzo e caulinita. Análise de liberação, caracterização química e mineralógica foram realizadas para a amostra de cabeça e por faixas de tamanho. A amostra foi moída até P_{80} de 106 μm , seguido de deslamagem, em dois estágios, via hidrociclone, em que o underflow do primeiro estágio alimentou o segundo estágio. O underflow do segundo estágio foi usado como alimentação para testes de flotação, realizados em diferentes proporções de eteramina. Nos ensaios de flotação foram utilizados amido de mandioca gelatinizado com solução de hidróxido de sódio a uma concentração de 50% p/v como agente depressor de hematita e uma mistura de etermonoamina e eterdiamina, adicionadas simultaneamente durante o condicionamento, como coletor de quartzo. Soluções de NaOH 1M e HCl 1M foram utilizadas como reguladores de pH.

3.2. Flotação

Os ensaios foram realizados em célula Denver, modelo D12, com controle de vazão de ar. O teor de sólidos na polpa durante o condicionamento foi de 70%. Sendo adicionada solução depressora por um período de 5 minutos, seguido de mais 2 minutos para adição do coletor. Os testes de flotação foram realizados em pH 10,5 e duraram até a exaustão da espuma. O efeito da mistura de eteraminas foi avaliado pela variação de sua proporção adicionada durante os ensaios (Tabela 1). A dosagem do coletor adotada foi de 200 g/t e a solução depressora foi de 1000 g/t.

Tabela 1. Proporção de etermonoamina e eterdiamina adotada nos ensaios de flotação.

Coletor	% Proporção				
	0	25	50	75	100
Etermonoamina	0	25	50	75	100
Eterdiamina	100	75	50	25	0

3.3. Microscopia de Força Atômica

As seções de quartzo (101) foram cortadas, embutidas em resina epóxi, lixadas e, em seguida, polidas com suspensão de diamante (3 e 1 μm). Logo após, as superfícies foram limpas em etanol utilizando-se um ultrassom e, depois, essas amostras foram suavemente secas com gás nitrogênio. Para os estudos de adsorção, um condicionamento das seções polidas de quartzo foi realizado utilizando-se etermonoamina (200 ppm), eterdiamina (200 ppm) e uma mistura de etermonoamina (50 ppm) e eterdiamina (150 ppm). O condicionamento foi realizado por um período de 5 min, em pH = 10,5. Após esse período, o excesso das respectivas soluções foi retirado e as amostras foram suavemente secas com gás nitrogênio. As seções polidas foram caracterizadas a partir da aplicação da técnica de microscopia de força atômica (AFM) para obtenção das imagens de topografia. Essas análises foram realizadas no microscópio Dimension Edge da Bruker. Imagens de 2 μm x 2 μm foram obtidas em ar, antes e após o condicionamento, no modo contato intermitente e as pontas utilizadas foram da Bruker (modelo RFESP). As imagens foram analisadas por meio do programa NanoScope Analysis 1.8.

4. Resultados e Discussão

A amostra analisada apresenta composição mineralógica de 31,2% de hematita, 17,1% de magnetita, 5,5% de goethita, 43,1% e quartzo e 3,2% de caulinita. A figura 1 apresenta o espectro de liberação do quartzo em relação aos minerais de ferro, caulinita e anfibólio. Constatou-se que a maioria das partículas de quartzo está liberada para todas as faixas granulométricas analisadas. Na faixa granulométrica compreendida em (-106+75 µm) somente 3% das partículas apresentam até 10% de quartzo, ao passo que, 60% das partículas nesta mesma faixa de tamanho são compostas 100% deste mineral.

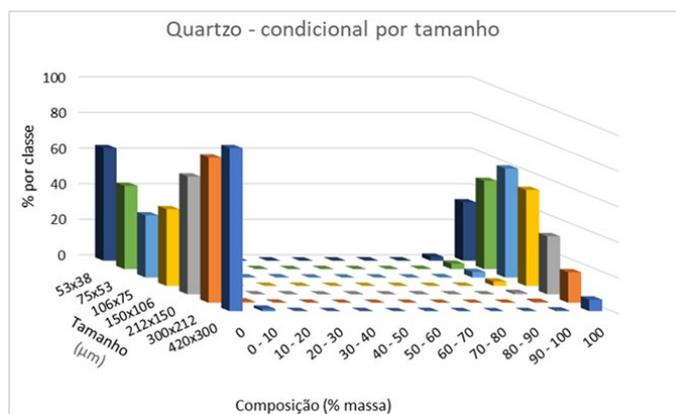


Figura 1. Espectro de liberação por tamanho do quartzo em relação aos minerais de ferro, caulinita e anfibólio.

Resultados experimentais mostram que o uso isolado de eterdiamina não proporcionou uma recuperação eficiente da sílica, apresentando elevado teor de SiO₂ (34,2%) misturada ao concentrado. A etermonoamina isoladamente aumentou a seletividade bem como a recuperação (86,2% de sílica na espuma de flotação). O uso combinado da etermonoamina e eterdiamina, na proporção 25:75 respectivamente, promoveu um incremento na recuperação da sílica na espuma para 95,4% e ainda com aumento na seletividade, apresentando 4,6% de recuperação de sílica no concentrado, com um teor de 5,1% (Tabela 2, Figura 2a).

Tabela 2. Recuperação em massa e metalúrgica dos ensaios de flotação de avaliação do uso combinado das eteraminas. Concentração total de amina = 200 g/t.

Coletor	Fluxo	% Rec Massa	% Rec Met Fe	% Rec Met SiO ₂	Teor		
					Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0% etermonoamina 100% eterdiamina	Alimentação	100.0	100.0	100.0	39.1	42.2	0.5
	Concentrado	84.6	96.9	68.6	44.8	34.2	0.6
	Rejeito	15.4	3.1	31.4	8.0	86.0	0.4
25% etermonoamina 75% eterdiamina	Alimentação	100.1	100.0	100.0	34.5	49.5	0.6
	Concentrado	45.2	83.9	4.6	64.0	5.1	0.5
	Rejeito	54.8	16.1	95.4	10.1	86.2	0.7
50% etermonoamina 50% eterdiamina	Alimentação	100.0	100.0	100.0	39.7	41.2	0.5
	Concentrado	56.9	89.3	11.5	62.3	8.3	0.5
	Rejeito	43.1	10.7	88.5	9.9	84.6	0.5
75% etermonoamina 25% eterdiamina	Alimentação	100.0	100.0	100.0	39.6	42.3	0.6
	Concentrado	59.0	90.0	18.1	60.4	13.0	0.5
	Rejeito	41.0	10.0	81.9	9.6	84.4	0.7
100% etermonoamina 0% eterdiamina	Alimentação	100.0	100.0	100.0	39.7	42.6	0.5
	Concentrado	54.9	86.6	13.8	62.6	10.7	0.4
	Rejeito	45.1	13.4	86.2	11.8	81.4	0.7

A Figura 2b apresenta a recuperação da sílica na espuma e o Índice de Seletividade, no qual o uso isolado dos coletores etermonoamina e eterdiamina apresentou os menores valores para o IS, 3,8 e 6,4, respectivamente. O uso combinado dos coletores na proporção 25:75 apresentou o maior valor para IS, com a maior recuperação de sílica na espuma (95,4%). Tais resultados corroboram que o uso combinado dos coletores proporciona melhor seletividade no processo.

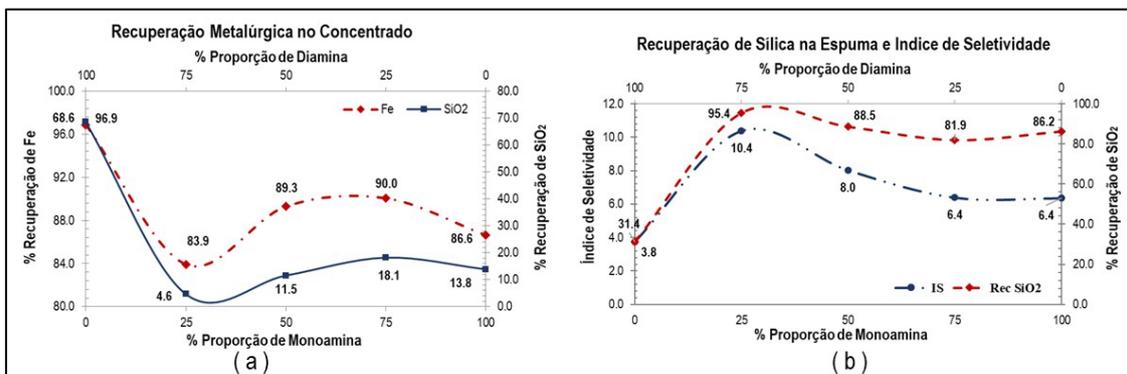


Figura 2a e 2b. (a) Recuperação metalúrgica de Fe e SiO₂ no concentrado e (b) Índice de seletividade e recuperação metalúrgica de sílica no rejeito dos ensaios de flotação para avaliar o efeito do uso combinado das eteraminas.

O mecanismo de adsorção na superfície mineral é influenciado pela interação de algumas forças, como ligação covalente, atração eletrostática (interações da dupla camada elétrica), ligação de hidrogênio ou interações não polares entre as espécies adsorvidas, interação associativa lateral (teoria da formação de hemi-micelas), solvatação e dessolvatação. A adsorção total é geralmente o resultado cumulativo de algumas ou todas essas forças (GODDARD e SOMASUNDARAN 1976, ZHANG e SOMASUNDARAN 2006). A figura 3 ilustra a interação das moléculas de eteraminas em contato com a superfície do quartzo. Há uma repulsão eletrostática entre os grupos éter da etermonoamina e eterdiamina quando estão atuando isoladamente na superfície mineral. Porém, com uso combinado de ambas, ocorre uma interação entre o grupo amônio da eterdiamina e o grupo éter da etermonoamina, possibilitando formação de ligação de hidrogênio e proporcionando uma redução na repulsão eletrostática entre as moléculas.

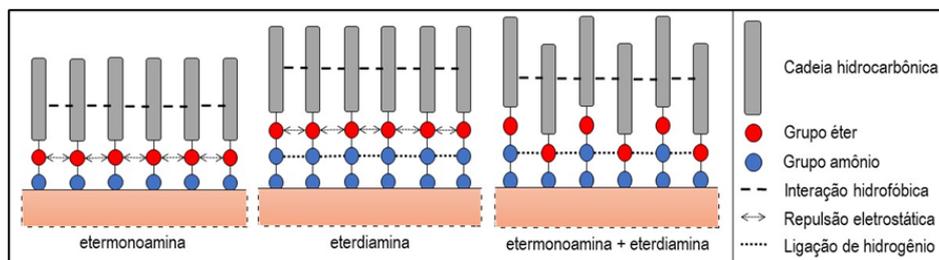


Figura 3. Desenho ilustrativo da interação entre o grupo amônio da eterdiamina com grupo éter da etermonoamina (Laboratório de Modelagem Molecular).

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma extraordinária ferramenta que pode ser utilizada para obter imagens superficiais de materiais em diferentes condições (fase aérea e líquida), permitindo observar alterações morfológicas, que podem ocorrer na superfície de um mineral, decorrentes de um determinado tratamento (RALSTON et al., 2005, PETRUS et al., 2011). Neste trabalho, esta técnica (AFM) foi utilizada para avaliar a superfície das partículas de quartzo e a interação entre esta e a etermonoamina e a eterdiamina, isoladas, como também na proporção 25:75 (etermonoamina:eterdiamina). A Figura 4 apresenta imagens da topografia ($2 \times 2 \mu\text{m}$) do monocristal de quartzo (101) e suas respectivas superfícies após o condicionamento realizado com as soluções de etermonoamina e eterdiamina, isoladas, na concentração de 200 ppm e com a mistura de ambas na proporção 50 ppm de etermonoamina e 150 ppm de eterdiamina.

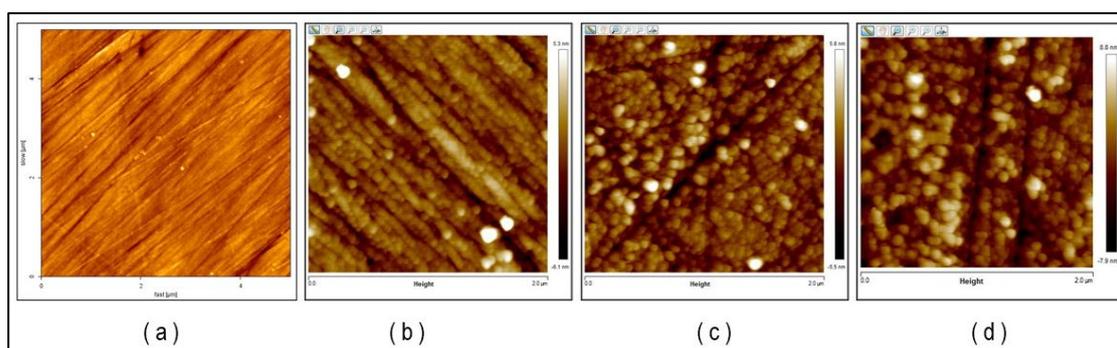


Figura 4. Imagens de topografia realizadas por AFM das (a) superfícies de quartzo (101), (b) quartzo condicionado com etermonoamina, (c) quartzo condicionado com eterdiamina e, (d) quartzo condicionado com etermonoamina e eterdiamina.

De acordo com a Figura 4, as imagens de topografia do monocristal de quartzo, após o condicionamento realizado com 200 ppm de solução de etermonoamina, mostram que este coletor adsorveu na superfície do quartzo e a adsorção ocorreu de maneira homogênea, com uma estrutura mais organizada e com a presença de pequenos aglomerados. Quando a superfície foi condicionada com 200 ppm da solução de eterdiamina, ocorreu a formação de ilhas, isto demonstra que o coletor foi adsorvido sobre o quartzo formando precipitados. A formação desses precipitados desempenha um papel importante, conferindo hidrofobicidade à superfície do quartzo. O uso combinado da mistura das eteraminas intensifica a formação desses aglomerados na superfície do quartzo quando comparados com os condicionamentos realizados com estes coletores isoladamente. Um confronto com os resultados de flotação obtidos sobre o efeito dessas misturas permite depreender que ocorre um aumento da recuperação de sílica na espuma, indicando que essas partículas aumentam sua flotabilidade, quando condicionadas com as eteraminas para uma proporção 25:75.

5. Conclusão

O uso combinado da mistura de etermonoamina e eterdiamina na proporção 25:75 proporcionou os melhores resultados de recuperação e seletividade (recuperação de sílica na espuma = 95,4% e teor de sílica no concentrado de minério de ferro = 5,1%). O uso isolado de eterdiamina resulta em menor recuperação de sílica na espuma (31,4%). Por outro lado, o uso isolado de etermonoamina resulta em aumento da recuperação de

silica na espuma em 86,2% e no teor de sílica no concentrado de minério de ferro em 10,7%. O uso combinado destes coletores foi confirmado pelas imagens obtidas através do AFM, que mostraram estruturas únicas de eteraminas adsorvida na superfície do quartzo, na presença de vários aglomerados bem visíveis na imagem.

6. Agradecimentos

Ao MCTI/CNPQ pela concessão da bolsa de pesquisa, as pesquisadoras Marisa Monte e Marta Duarte, ao grupo de pesquisa do Laboratório de Modelagem Molecular e, ao CETEM por toda a infraestrutura para o desenvolvimento desta pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

ARAÚJO, A.C.; VIANA, P.R.M.; A.E.C. Peres. Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*, vol. 18, p. 219–224, 2005a.

ARAÚJO, A.C.; OLIVEIRA, J. F.; SILVA, R.R.R. Espumantes na flotação catiônica reversa de minério de ferro. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, vol 1, n. 3, p. 13-16, 2005b.

FILIPPOV, L.O., FILIPPOVA, I. V., SEVEROV, V. V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering*, vol. 23, p. 91–984, 2010.

GODDARD, E. D.; SOMASUNDARAN, P. Adsorption of Surfactants on Mineral Solids. *Croatica Chemica ACTA. CCAACAA*, vol 48, n. 4, p. 451-461, 1976.

LIMA, N.P.; VALADÃO, G.E.S.; PERES, A.E.C. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore. *Minerals Engineering*, vol. 45, p. 180–184, 2013.

NAKHEI, F.; IRANNAJAD, M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2017.

PAPINI, R.M.; BRANDÃO, P.R.G.; PERES, A.E.C. Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance. *Mineals & Metallurgical Processing*, vol. 18, p.5-9, n.01, 2001.

PETRUS, HTBM; HIRAJIMA, T; SASAKI, K; OKAMOTO, H. Effect of pH and diethyl dithiophosphate (DTP) treatment on chalcopyrite and tennantite surfaces observed using atomic force microscopy (AFM). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2011; 389; 266-273.

RALSTON, J; LARSON, I; RUTLAND, MW; FEILER, AA; KLEIJIN, MK. Atomic force microscopy and direct surface force measurements. *Pure and Applied Chemistry* 2005; 77; 2149-70.

ZHANG, R., SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* 123-126, p. 213-229, 2006.