

# ESPUMANTES NA FLOTAÇÃO CATIÔNICA REVERSA DE MINÉRIOS DE FERRO

Armando Corrêa de Araujo <sup>(1)</sup>

José Farias de Oliveira <sup>(2)</sup>

Ronney Rogério Rodrigues Silva <sup>(3)</sup>

## Resumo

O presente trabalho tenta esclarecer os mecanismos envolvidos diretamente na interação sinérgica entre espumantes e coletores catiônicos. A compatibilização entre as estruturas dos surfatantes envolvidos parece ser extrema importância no desempenho final. Alguns espumantes podem até mesmo prejudicar a flotação, enquanto outros melhoram tanto a recuperação como a seletividade do processo. O tamanho da cadeia hidrocarbônica do espumante afeta o desempenho da flotação, ou seja, para uma mistura coletor-espumante, a flotação tem um melhor resultado quando a cadeia hidrocarbônica do espumante é maior ou igual à cadeia hidrocarbônica do coletor. A coadsorção de moléculas neutras entre as cabeças das aminas carregadas diminui a repulsão entre as mesmas, o que aumenta a adsorção devido às ligações laterais entre cadeias apolares que promovem um melhor empacotamento da monocamada. Há uma interação entre amina-água-álcool. Em alguns casos, a mistura coletor-espumante possui o mesmo desempenho ou até mesmo superior que o coletor sozinho. Neste caso, pode-se diminuir a concentração do mesmo.

**Palavras-chave:** flotação, espumante, coletor, minério de ferro.

## Frothers in the Reverse Cationic Flotation of Iron Ores<sup>(1)</sup>

### Abstract

The current work tries to clarify the mechanisms involved in the synergetic interaction between frothers and cationic collectors. Compatible structures of the surfactants involved are key to the success of this process. Some frothers actually can hinder flotation whereas others are able to enhance both selectivity and recovery. The length of the hydrocarbon chain of the frother affects flotation performance. In a collector-frother mix, frother chain length should be equal or bigger than the collector hydrocarbon chain. Co-adsorption of neutral molecules between the ionized polar heads of the collector decreases the repulsion and increases adsorption density of the surfactant via a tail-tail interaction that enhances packing of the adsorbed layer. An interaction amine-water-alcohol exists in these systems. In some cases, collector-frother blends display flotation performance similar or even enhanced when compared with collector alone.

**Key-words:** flotation, frother, collector, iron ore

## 1. INTRODUÇÃO

Apesar dos surfatantes exercerem grande importância na flotação e de ser de suma importância conhecer os mecanismos que regem suas interações, a utilização de espumantes na flotação reversa catiônica de minério de ferro não é usual. Este sistema de flotação, ao empregar os coletores catiônicos da classe da alquil-éter-aminas ou diaminas, não necessita, a priori, de adição externa de espumante tendo em vista o poder espumante do próprio coletor.<sup>(1)</sup> Entretanto, a substituição parcial do coletor por espumante pode trazer benefícios tanto econômicos como técnicos uma vez que a recuperação poder ser aumentada e os custos, com reagentes, diminuído.<sup>(2)</sup>

## 2. AMINAS

O grau de neutralização das aminas primárias, e também das eteraminas (alquil alcoxiopropano aminas), é variável. Os produtos industriais normalmente são manufaturados com graus de neutralização de 30, 50 e 70%. A neutralização com ácido acético é a mais comum por razões econômicas, sendo o produção de sais como cloreto ou brometo também viável tecnicamente.

Os sais quaternários de amônio têm sido utilizados em escala de laboratório,

<sup>(1)</sup> Departamento de Engenharia de Minas UFMG

<sup>(2)</sup> COPPE UFRJ

<sup>(3)</sup> COET - Centro de Pesquisas do Miguelão - MBR SA

especialmente quando se deseja investigar o efeito de um coletor catiônico completamente dissociado em toda faixa de pH.

Os coletores catiônicos normalmente empregados na flotação reversa de minérios de ferro estão incluídos na classe das eteraminas e eterdiaminas primárias.

O principal papel do grupo hidrofílico (éter)  $O-(CH_2)_3$  é aumentar a solubilidade da amina em água. As cadeias alquílicas R normalmente têm 10 carbonos, com o radical isodecílico sendo predominante (síntese a partir do isodecanol).

### 3. MECANISMOS DE ADSORÇÃO DOS COLETORES

Algumas hipóteses têm sido propostas para explicar os mecanismos de adsorção de coletores em superfície de minerais classificados como não sulfetos. Dentre estas merecem destaque as seguintes “teorias”:

- Teoria da solubilidade;
- Teoria da adsorção iônica ou da formação de hemi-micelas; e
- Teoria da formação de complexos ionomoleculares.

**Teoria da solubilidade** - Foi sugerida inicialmente por Taggart, Taylor e Ince.<sup>(3)</sup> Esta teoria assume que a adsorção de coletores nos minerais é devida a ligações químicas que seguem as leis que governam a precipitação de substâncias de baixa solubilidade. Foi formulada antes do advento dos coletores catiônicos, não se aplicando ao caso em questão.

**Teoria da adsorção iônica ou da formação de hemi-micelas** - Devida a Gaudin e Fuerstenau<sup>(4)</sup> admite que os coletores são adsorvidos de acordo com dois mecanismos principais:

- a) interação eletrostática de espécies iônicas do coletor e a superfície do mineral de acordo com a teoria da dupla camada elétrica; e
- b) associação das cadeias hidrocarbônicas das espécies iônicas do coletor por forças laterais de Van der Waals, formando hemi-micelas.

Considerando-se que ocorre uma adsorção física não específica, a adsorção individual de íons do coletor é observada em baixas concentrações. Basicamente ocorre uma

simples troca iônica na dupla camada elétrica. Quando a adsorção de íons atinge um valor crítico, CHMC (“critical hemi-micelle concentration”), ocorre a formação de hemi-micelas. Óxidos e silicatos flutuam bem com coletores catiônicos em pH maior que aquele onde ocorre a reversão do sinal do potencial zeta. Isto significa dizer que o mecanismo seria aquele proposto pela teoria da adsorção iônica, pois a atração inicial será entre espécies de cargas de sinais contrários, a superfície do mineral negativa e o cátion do coletor.

**Teoria de formação de complexos ionomoleculares** - Admite-se a co-adsorção de moléculas e íons de um mesmo coletor. A formação destes complexos foi considerada como o principal mecanismo responsável pela adsorção de coletores em alguns óxidos e silicatos.<sup>(5)</sup>

### 4. ESPUMANTES

Os surfatantes empregados especificamente como espumantes na flotação são álcoois, éteres, seus derivados contendo grupos óxidos de etileno e óxido de propileno, óleo de pinho e “ácidos cresílicos”.

Os álcoois de cadeia linear tendem a formar filmes sólidos na interface líquido/gás, efeito este indesejável nas espumas trifásicas formadas na flotação. Dentre os álcoois de cadeia ramificada, o mais comumente empregado como espumante é o MIBC, metil isobutil carbinol. Os cresóis e xilenóis são álcoois aromáticos. Os primeiros são impropriamente designados como “ácidos” cresílicos.

O  $\alpha$ -terpineol é um álcool cíclico que se apresenta como principal constituinte ativo do óleo de pinho, obtido a partir de certas espécies de pinus como o Pinus Australis e o Larix Europeu.

Os chamados poliglicóis são derivados de dois éteres cíclicos, o óxido de etileno e o óxido de propileno. A hidroflicidade desses grupos aumenta drasticamente a solubilidade dos chamados éteres de poliglicol em relação aos álcoois correspondentes.

### 5. INTERAÇÃO ENTRE COLETORES E ESPUMANTES

A adição de espumantes e de reagentes surfatantes não-iônicos no sistema de flotação pode acarretar em modificações na formação da espuma, na estabilidade, na drenagem, no tamanho das bolhas na taxa de colapso e na seletividade em relação aos minerais de interesse. Porém, essas misturas podem também agir no consumo de reagentes e poder de coleta no sentido de diminuir o primeiro e aumentar o segundo.<sup>(2)</sup>

Mecanismos de interação amina-feldspato na ausência e presença de álcoois foram estudados recentemente por Vidyadhar e colaboradores.<sup>(6,7,8 e 9)</sup> Pode-se verificar pela Figura 1, o efeito da flotação de albita na presença de amina neutralizada como acetato (AmAc) e amina neutralizada como cloreto (Am). Pode-se notar

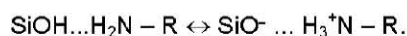
que, para coletores com cadeia carbônica igual a 12, a recuperação aumenta com o aumento da concentração, verificando-se também que a amina neutralizada como acetato tem um melhor desempenho ao longo de toda a faixa de variação da concentração. A amina com cadeia carbônica maior (16 carbonos) apresenta um melhor desempenho em concentrações menores se comparada com a amina com cadeia carbônica menor (12 carbonos), verificando-se um desempenho pior para a AmAc em concentrações mais baixas. À medida que se aumenta a concentração atinge-se o mesmo desempenho da Am e posteriormente há uma redução no desempenho. A Figura 2 apresenta o efeito do tamanho da cadeia do álcool na mistura amina-álcool na flotação da albita em pH 6-7. Verifica-se que álcoois com cadeia carbônica maior que C<sub>12</sub> têm um melhor desempenho.

Vidyadhar, Chernyshova e Rao<sup>(6,8)</sup> propõem uma interação entre amina – álcool através da intermediação de moléculas de água.

A explicação mais provável da presença da amina neutra adsorvida na monocamada sobre albita ou com aminas puras ou soluções binárias de amina-álcool, é a precipitação da amina, mas em espaço 2D. A quantidade significativa de amina neutra na presença de álcool pode ser entendida assumindo-se que as espécies precipitadas são associações de amina iônica e álcool. É esperado que essas espécies tenham uma baixa solubilidade se comparadas com a amina apenas, devido ao grande número de grupos de hidrocarbonetos.

O modelo da hemi-micela não pode explicar adequadamente a presença de moléculas de aminas neutras na monocamada adsorvida. No novo modelo, a interação pode ser interpretada através do modelo da concentração 2D que envolve a substituição do fenômeno da condensação pelo de precipitação. De qualquer maneira, antes da transição para aumentar a adsorção, os grupos amônio estão ligados ao hidrogênio dos grupos silanol (Si-OH) carregados negativamente.

Quando a concentração local na interface aproxima-se de um valor crítico, a camada adsorvida transforma-se em um estado cristalino devido à precipitação da amina neutra. No primeiro passo, o processo é 2D e a amina neutra adsorvida estabelece um equilíbrio mostrado na equação,



Diminuindo a repulsão eletrostática entre as cabeças polares, as moléculas neutras mudam a estrutura da camada adsorvida, aumentando substancialmente a massa específica da monocamada. A segunda fase é a precipitação em 3 D que ocorre quando o limite de solubilidade da solução é atingido na superfície. Esse modelo é ilustrado na Figura 3.

A co-adsorção da amina e álcool via associações alquilamônio-álcool pode explicar a mistura de surfatantes na monocamada adsorvida, que resulta da diferença observada na inclinação dos ângulos das cadeias hidrocarbônicas na mistura.

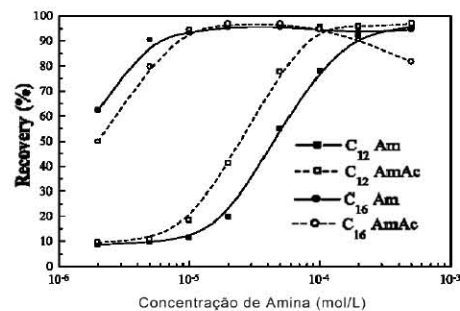


Figura 1. Flotação da albita com aminas C<sub>12</sub> e C<sub>16</sub> em função da concentração, em pH 6-7.

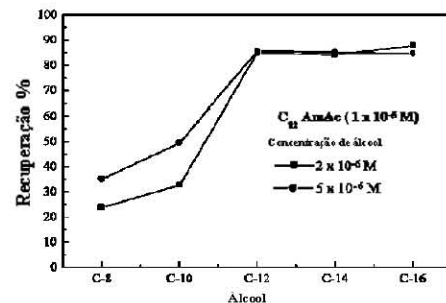


Figura 2. Efeito da cadeia na mistura álcool-amina na flotação da albita em pH 6-7.

Portanto, Vidyadhar, Rao e Chernyshova<sup>(6)</sup> concluem pelos resultados obtidos que os mecanismos de adsorção de aminas primárias de cadeias longas em pH 6-7 sobre albita e quartzo são representados por sucessivas precipitações 2D-3D. A presença de álcool aumenta a precipitação 2D de amina para uma mesma concentração total. As espécies precipitadas ("solóides") são associações solúveis de espécies iônicas da amina e álcool. Quando as espécies possuem o mesmo número de carbonos na cadeia empacotada, ocorre então um aumento da hidrofobicidade. A concentração em uma composição mista é reduzida se comparada com a amina sozinha para o mesmo efeito.

## 6. RESULTADOS PRELIMINARES

Alguns testes feitos na MBR (Minerações Brasileiras Reunidas S.A) com espumantes do tipo poliglicóis com éter-aminas, podem ser vistos na Tabela 1. Os testes foram feitos com dosagem do coletor de 60 g/t, substituído parcialmente por espumantes diversos em dosagens diferentes (60 g/t de amina e 0 g/t de espumante; 54 g/t de amina e 6 g/t de espumante; 42 g/t de amina e 18g/t de espumante) de forma que se tenha a mesma dosagem final de surfatante de 60 g/t. As principais diferenças entre os espumantes são: a composição química e o peso molecular.

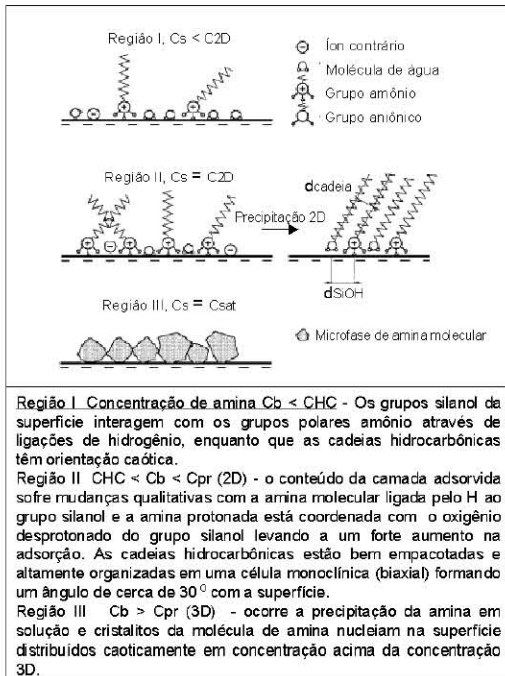


Figura 3. Representação da adsorção 2D-3D.

Pode-se notar dos resultados que há um aumento na recuperação do ferro quando se substitui parte da amina por espumante (D1, D2 ou C1), com uma diminuição na porcentagem de ferro no rejeito, ou seja, o processo torna-se mais eficiente além de promover uma melhor recuperação.

## 7. COMENTÁRIOS FINAIS

O tamanho da cadeia hidrocarbônica do espumante afeta o desempenho da flotação, ou seja, para uma mistura coletor-espumante a flotação tem um melhor resultado quando a cadeia hidrocarbônica do espumante é maior ou igual à cadeia hidrocarbônica do coletor.

A co-adsorção de moléculas neutras entre as cabeças das aminas carregadas diminuem a repulsão entre as mesmas, o que promove a adsorção devido às ligações laterais rabo-rabo promoverem um melhor empacotamento da monocamada. Há uma interação entre amina-água-álcool.

Em alguns casos, a mistura coletor-espumante possui o mesmo desempenho ou até mesmo superior que o coletor sozinho. Neste caso, então pode-se diminuir a concentração do coletor, com diminuição do custo operacional de reagentes.

Tabela 1. Resultados da combinação de espumantes do tipo poliglicóis com coletor tipo eteramina.

Amostra Mineral	Espumante (g/t)	Fornecedores Diferentes							
		D1		D2		C1		C2	
		RFe (%)	% Fe <sub>Rejeito</sub>	RFe (%)	% Fe <sub>Rejeito</sub>	RFe (%)	% Fe <sub>Rejeito</sub>	RFe (%)	% Fe <sub>Rejeito</sub>
Amostra 01	0	78,0	58,9	78,0	58,9	--	--	--	--
	6	77,0	59,3	78,0	59,0	--	--	--	--
	18	83,0	56,8	81,0	57,6	--	--	--	--
Amostra 02	0	--	--	--	--	92,0	38,8	92,0	38,8
	6	--	--	--	--	93,0	36,7	94,0	34,2
	18	--	--	--	--	96,0	29,2	86,0	46,4

RFe – Recuperação de Fe

% Fe<sub>Rejeito</sub> – Porcentagem de ferro no rejeito.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PERES, A.E.C. **Flotação**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2001. 303p.
- VALDIVIEZO, E.; ARAUJO, A.C.; OLIVEIRA, J.F. Hydrophobic behaviour of quartz and hematite surfaces in the presence of mixtures of cationic and nonionic surfactants. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 20., 1997, Aachen. **Proceedings...** Aachen: Springer, 1997. v. 3, p. 419-426, 1997.
- TAGGART, A.F.; TAYLOR, T.C.; INCE, C.R. Experiments with flotation reagents. **Transactions of AIME**, New York, v. 87, p. 285-368, 1930.
- GAUDIN, A.M.; FUERSTENAU, D.W. Quartz flotation with anionic collectors. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgy**, New York, v. 202, p. 958-62, 1955.
- SOMASUNDARAN, P. Flotation mechanisms based on ionomolecular complexes. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 12., 1997, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: DNPM, 1997. v.2, p. 80-94.
- VIDYADHAR, A., RAO, K. H.; CHERNYSHOVA, I.V. Mechanisms of amine-feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, London, v.214, n.1-3, p. 127-142, Mar. 2003.
- CHERNYSHOVA I. V., HANUMANATHA R. K., VIDYADHAR A. Mechanism of Adsorption of Long-Chain Alkylamines on Silicates: A Spectroscopic Study. 2. Albite. **Langmuir**, Columbus, OH, v.17, n.3, p. 775-785, Feb. 2001.
- VIDYADHAR A., HANUMANATHA RAO K. CHERNYSHOVA I. V., PRADIP, FORSSBERG K. S. E. Mechanisms of Amine-Quartz Interaction in the Absence and Presence of Alcohols Studied by Spectroscopic Methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 256, n.1, p. 59-72, Dec. 2002.
- RAO, K. H.; CHERNYSHOVA, I. V. Mechanism of coadsorption of long-chain alkylamines and alcohols on silicates: fourier transform spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies. **Langmuir**, Columbus, OH, v. 17, n.9, p. 2711-2719, May 2001.