

## EFEITO DE ÓLEOS NÃO POLARES NA FLOTAÇÃO CATIÔNICA DE MINÉRIO DE FERRO.

Sândio Ricardo Nunes Pereira

Nacional de Grafite Ltda, Avenida Paulista, 460 7º andar 01310 São Paulo, SP

E-mail: [sandio@ngl.com.br](mailto:sandio@ngl.com.br)

Armando Corrêa de Araujo; George Eduardo Sales Valadão; Antonio Eduardo Clark Peres

Escola de Engenharia da UFMG, Rua Espírito Santo, 35 30160-030 Belo Horizonte, MG

E-mail: [armando@demin.ufmg.br](mailto:armando@demin.ufmg.br); [gvaladiao@demin.ufmg.br](mailto:gvaladiao@demin.ufmg.br); [aecperes@demet.ufmg.br](mailto:aecperes@demet.ufmg.br)

### RESUMO

A investigação teve início com a busca de emulsificantes, e sua proporção em relação à fase óleo, seguida pela seleção do óleo não polar, e a proporção de substituição em relação à amina. Finalmente avaliou-se a influência do método de emulsificação sobre as respostas de processo: teores de sílica no concentrado e de ferro no rejeito, recuperações mássica e metalúrgica no concentrado e índice de seletividade de Gaudin. A meta proposta foi atingida. Um nível de substituição de 20% de amina por óleo, a mistura sendo emulsificada mecanicamente, na presença do emulsificante Tergitol TMN-10 (Dow Chemical), na proporção de 5% em relação à fase dispersa, mostrou-se viável. A aplicação industrial do método surgiu com a substituição de 15% da amina por óleo em concentrador do quadrilátero ferrífero que consome anualmente 300 t de amina.

**PALAVRAS-CHAVE:** amina; flotação catiônica; óleo não polar.

### ABSTRACT

The work started with the search for the emulsifier, and its proportion with respect to the oil phase, followed by the selection of the non polar oil, and the proportion of substitution with respect to amine. Finally the influence of the emulsification method on the flotation results was assessed. The flotation process responses were: silica content in the concentrate, iron grade in the tailings, weight and metallurgical recoveries in the concentrate and Gaudin's selectivity index. The proposed target was reached. A level of amine substitution by oil of 20% was possible, the mixture being mechanically emulsified in the presence of the emulsifier Tergitol TMN-10 (Dow Chemical), in a proportion of 5% of the disperse phase. The industrial application of the method came with the incorporation of 15% oil substituting for ether amine in the plant practice of a concentrator operating in the Brazilian Iron Quadrangle. The yearly consumption of amine in the flotation circuit is 300 t.

**KEYWORDS:** amine; cationic flotation; non polar oil.

## 1. INTRODUÇÃO

Os principais coletores usados na flotação catiônica reversa de minérios de ferro pertencem ao grupo das aminas, mais especificamente eteraminas. Em adição, depressores (amidos), dispersantes e moduladores de pH são empregados. O custo desses reagentes representa o maior gasto do processo de flotação, o custo com o coletor (amina) sendo o item majoritário. Assim sendo, a busca por coletores ou misturas de coletores menos onerosos é prática comum nas investigações.

Óleos apolares têm sido usados na concentração de partículas minerais em três técnicas: (i) flotação com extensão da cadeia do coletor; (ii) flotação com emulsão; (iii) aglomeração esférica.

Seitz and Kawatra (1986) mencionaram algumas vantagens do uso de óleos apolares como reagentes de flotação: (i) redução da dosagem de coletor, com conseqüente decréscimo em custos, pois o óleo é mais barato que o coletor; (ii) aumento da hidrofobicidade do mineral flotável, devido à melhor adesão partícula-bolha; a mineralização da espuma e a taxa de drenagem são facilitadas, com redução do arraste de partículas finas e melhor seletividade; (iii) a espumação excessiva devido à presença de lamas é evitada; (iv) a recuperação de partículas grossas é favorecida, sem aumento da recuperação de espécies indesejáveis, fato comumente observado quando altas dosagens de coletor são usadas.

A principal fonte de óleos não polares usados em flotação é o refino do petróleo. Esse processo de destilação produz moléculas de hidrocarboneto com diferentes pesos moleculares e um resíduo negro de alcatrão designado como asfalto de petróleo (Pauling, 1955).

Moléculas de óleo não polar não contêm grupos capazes de adsorção química nas superfícies das partículas minerais. A adsorção de moléculas de hidrocarboneto líquido ocorre por ligações de van der Waals, caracterizando adsorção física (Glembotskii e outros, 1970).

Dudenkov e outros (1980) apresentam algumas razões para a melhor performance da flotação em sistemas na presença de óleos não polares: (i) um fino filme de hidrocarboneto recobrimdo a superfície mineral reforça sua adesão a bolhas de ar; (ii) óleos não polares aderem à superfície mineral como gotas; após o contacto o óleo espalha-se no perímetro trifásico, criando um menisco côncavo que aumenta a força de aderência e a elasticidade do sistema partícula mineral-bolha de ar, favorecendo a flotação de partículas grossas; (iii) hidrocarbonetos adsorvidos na interface ar-água reduzem significativamente a tensão superficial, causando um decréscimo na pressão capilar no interior da bolha de ar e um aumento na força de aderência.

Óleo diesel é usado juntamente com aminas e ácidos graxos na maioria dos concentradores de fosfato na Florida. O destino desses reagentes foi investigado por Patel e Schreiber (2001). Nem ácidos graxos nem aminas foram detectados em aquíferos superficiais sob as áreas de disposição de rejeitos. O fato não é surpreendente, pois ambos os reagentes são razoavelmente biodegradáveis e o capeamento arenoso atenua o impacto. Entretanto, óleo diesel foi detectado no aquífero superficial em todas as áreas de disposição de rejeitos, mas sua concentração decrescia com o tempo. Em nenhum dos 19 poços intermediários amostrados foi detectada a presença de ácidos graxos ou aminas e em apenas um poço, localizado em área ativa de disposição de rejeitos, foram detectados traços de óleo diesel.

Este trabalho apresenta estudos visando definir, em escala de bancada, a viabilidade técnica de substituir parte da amina por óleo diesel na flotação catiônica de minério de ferro, mantendo-se a qualidade do concentrado e a performance do processo.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra consistiu da alimentação de um circuito industrial de flotação após deslamagem e antes da adição de reagentes. Uma fração foi reservada para análises granulométrica e mineralógica. Análises granulométricas foram executadas em aparelhagem Rotap. Análises químicas foram efetuadas por fluorescência de raios-X e difração de raios-X e microscopia ótica foram utilizadas nos estudos mineralógicos.

Aliquotas com massa de 1,5 kg foram reservadas para ensaios de flotação em bancada. Esses ensaios laboratoriais foram executados em máquina Denver, com cuba de 3,5 L, 1200 RPM, pH = 10,7, tempo de flotação 5 min, concentração de depressor (fubá) 600 g/t, concentração de coletor (eteramina EDA B Clariant + óleo não polar) 55 g/t. Todos os testes foram efetuados em triplicata. Não houve desvios significativos entre os resultados, logo os valores apresentados representam a média daqueles obtidos nos testes.

Os seguintes óleos não polares foram selecionados com ajuda da Petrobras: querosene, óleo diesel B, óleo combustível leve LCI-100, óleo clarificado, solvente olefínico, óleo combustível A1.

Agentes emulsificantes foram usados para aumentar a estabilidade das emulsões de óleo em água: Emulsogem PSP 123, Genapol O 050 e LZ-98 (Clariant); D2, W1, E8, e E9 (Akzo Nobel); Tergitol TMN-3, Tergitol TMN-10, Tergitol NP-10, Tergitol NP-40 (70%), Tergitol TMN-15-S-5 e Triton X305 (70%) (Dow Chemical). As emulsões foram preparadas em recipiente de 1 L, sob agitação mecânica a 800 RPM, por 20 min. O óleo foi lentamente adicionado à amina, seguindo-se a adição de emulsificante dissolvido em água em diferentes proporções (2,5%, 5%, 10%, 15% e 20%) em relação à fase óleo. Amina foi substituída por óleo nas proporções de 20% e 40%. Após preparada a emulsão era diluída para 1% em peso. As emulsões eram usadas no mesmo dia de sua preparação.

### 3. RESULTADOS

A composição mineralógica da amostra é apresentada na tabela I. Hematita lamelar se concentra na fração fina e quartzo nas frações mais grossas.

Tabela I. Caracterização mineralógica da amostra por faixa de tamanho e total

fração (mm)	mineral %							
	hematita lamelar	hematita martítica	quartzo	goethita botrioidal	goethita terrosa	goethita porosa	magnetita	outros
+0,150	10	4	72	5	4	1	2	2
-0,150 + 0,075	17	10	65	2	1	1	3	1
-0,075 + 0,045	32	10	51	3	1	1	1	1
-0,045	69	7	16	2	2	1	2	1
total	46	11	35	2	1	1	2	2

Resultados da análise granuloquímica são apresentados na tabela II. Em concordância com a caracterização mineralógica, os teores de sílica são maiores nas frações grossas e os teores de ferro maiores nas frações finas.

Tabela II. Análise granuloquímica da amostra

abertura (mm)	% passante	% passante cumulativa	Fe %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Mn %	P %
0,106	8,68	8,68	27,90	57,88	0,91	0,27	0,028
0,175	17,99	26,67	37,08	44,65	0,68	0,17	0,021
0,053	12,70	39,37	40,11	39,95	0,62	0,15	0,021
0,044	9,44	48,82	49,36	28,04	0,60	0,15	0,022
0,037	9,06	57,87	60,88	11,35	0,49	0,14	0,026
-0,037	42,13	100,00	58,85	13,91	0,60	0,14	0,022
total calculado	100,00		49,15	27,67	0,63	0,16	0,023
total analisado			49,07	28,51	0,60	0,16	0,021

Um alto grau de liberação das partículas de quartzo e de minerais de ferro foi observado em todas as faixas de tamanho.

O primeiro conjunto de experimentos de flotação visou à seleção do agente emulsificante. O “coletor” consistia de amina (80%), óleo diesel (19%) e emulsificante (1%). Os resultados são ilustrados na tabela III. Sob as condições de teste, Tergitol TMN-10 produziu os melhores resultados. Em comparação com o ensaio na ausência de óleo, foram obtidos maiores índices de seletividade e recuperações em peso e metalúrgica, às custas de ligeiro aumento no teor de sílica no concentrado.

O alvo do próximo conjunto de experimentos foi a seleção da proporção agente emulsificante : fase dispersa (óleo). Os resultados apresentados na tabela IV indicaram que 5% de emulsificante em relação ao óleo representa a proporção mais adequada para o sistema sob investigação.

Os experimentos subsequentes visaram à seleção do óleo não polar e da razão de substituição da amina. Os resultados, ilustrados na tabela V, mostraram que o óleo diesel, numa proporção amina : óleo diesel 4 : 1, conduziu a resultados similares aos obtidos com apenas amina, na ausência de óleo diesel.

Tabela III. Resultado de ensaios de flotação para seleção do agente emulsificante

agente emulsificante	% Fe rejeito	% SiO <sub>2</sub> concentrado	recuperação mássica %	recuperação metalúrgica %	índice de seletividade Gaudin
Emulsogem	35,13	3,60	46,20	61,79	5,01
D2	36,00	3,93	49,23	64,12	4,70
W1	39,50	2,25	41,63	54,87	5,63
E8	32,25	1,98	50,66	68,21	7,42
E9	33,88	1,24	49,00	65,84	8,95
Genapol	31,70	1,79	47,06	65,24	7,70
LZ-98	34,02	2,76	49,57	65,74	5,86
Tergitol TMN-3	39,40	2,43	36,55	49,64	5,39
Tergitol TMN-10	22,84	1,09	56,83	79,46	13,15
ausência de óleo & emulsificante	31,46	0,90	50,49	68,80	11,31
Tergitol NP-10	29,00	1,39	51,03	70,90	9,78
Tergitol NP-40	25,97	1,12	53,97	75,17	11,78
Tergitol TMN-15-S-5	29,14	3,63	49,35	68,84	5,94
Triton X305	26,21	6,57	59,98	78,68	4,77

Tabela IV. Resultado de ensaios de flotação para seleção da proporção agente emulsificante : fase dispersa (óleo)

proporção agente emulsificante : fase dispersa (%)	% Fe rejeito	% SiO <sub>2</sub> concentrado	recuperação mássica %	recuperação metalúrgica %	índice de seletividade Gaudin
2,5	36,06	0,91	41,50	57,20	9,80
5	26,23	0,71	53,00	74,40	14,80
10	25,75	1,95	58,30	78,50	9,00
15	25,61	2,78	57,10	77,50	7,50
20	26,20	5,40	59,40	78,30	5,20

Tabela V. Resultado de ensaios de flotação para seleção do óleo não polar e da proporção de substituição de amina

tipo de óleo / proporção amina : óleo %	% Fe rejeito	% SiO <sub>2</sub> concentrado	recuperação mássica %	recuperação metalúrgica %	índice de seletividade Gaudin
diesel / 100 : 0	28,58	0,65	54,70	74,30	14,60
diesel / 80 : 20	26,23	0,71	53,00	74,40	14,80
diesel / 60 : 40	25,64	4,03	56,90	76,90	6,20
querosene / 80 : 20	21,44	3,04	61,80	83,30	8,30
querosene / 60 : 40	20,99	5,29	64,00	84,60	6,30
LCI 100 / 80 : 20	19,39	16,97	78,40	91,40	3,40
LCI 100 / 60 : 40	20,58	15,35	77,10	90,40	3,50
óleo clarificado / 80 : 20	26,85	17,88	76,80	87,40	2,70
óleo clarificado / 60 : 40	24,63	9,14	62,40	80,70	4,20
ausência de óleo & emulsificante	42,51	27,20	90,20	91,50	1,20
solvente olefínico / 80 : 20	37,55	2,30	39,30	53,50	5,90
solvente olefínico / 60 : 40	31,58	3,09	51,50	69,00	5,90

O último conjunto de experimentos, executados sob diferentes condições de agitação, indicou a superioridade da agitação mecânica sobre agitação ultrassônica, conforme ilustrado na tabela VI.

Tabela VI. Resultado de ensaios de flotação para seleção da condição de agitação

condição de agitação	% Fe rejeito	% SiO <sub>2</sub> concentrado	recuperação mássica %	recuperação metalúrgica %	índice de seletividade Gaudin
mecânica	26,23	0,71	53,00	74,40	14,80
ultrassônica	30,61	1,24	51,00	69,80	9,80

#### 4. CONCLUSÕES

A conclusão geral desta investigação em escala de laboratório é que a substituição parcial de amina por um óleo não polar como coletor na flotação de um minério itabirítico é viável. Sob as condições testadas os melhores resultados foram obtidos com óleo diesel, em proporção amina para diesel de 4:1 e Tergitol TMN-10 como emulsificante, em proporção óleo para emulsificante de 95:5, sendo usada agitação mecânica no preparo da emulsão.

#### 5. REFERÊNCIAS

Dudenkov, S.V., Shubov, L.V. & Glazunov, L.A., Fundamentos de la teoria y la práctica de empleo de reactivos de flotación. MIR, Moscow, 404 p., 1980.

Glembotskii, V.A., Dmitrieva, G.M. & Sorokin, M.M., Nonpolar flotation agents. Israeli Progress Scientific Translations, p. 114, 1970.

Patel, S.K. & Schreiber, A.E., Fate and consequences to the environment of reagents associated with rock phosphate processing. Florida Institute of Phosphate Research. Publication No. 02-104-172, 91 p, 2001.

Pauling, L., College Chemistry. W. H. Freeman and Company, San Francisco, p. 602, 1975.

Seitz, R.A. & Kawatra, S.K., The role of nonpolar oils as flotation reagents. In: D. Malhotra & W.F. Riggs (Editors), Chemical Reagents in the Mineral Industry. SME, Littleton, p. 171-180, 1986.