

USO DE DEPRESSORES NA SEPARABILIDADE DE MINERAIS HIDROFÓBICOS - MOLIBDENITA/TALCO

BRAGA, P.F.A.¹, CHAVES, A.P.², LUZ, A.B.¹, SILVA, T.T.¹

¹CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. pbraga@cetem.gov.br

²EPUSP - Engenharia de Minas e de Petróleo

RESUMO

No Brasil não existem reservas significativas de minério de molibdênio, e a molibdenita produzida como subproduto da garimpagem da esmeralda/berilo verde na região de Campo Formoso (Bahia) desperta um interesse econômico. O concentrado de molibdenita produzido nesta região tem um teor de ~77% de MoS₂, inferior ao produto comercializado internacionalmente que é superior a 90% de MoS₂. Estudos de caracterização mineralógica indicaram a presença de molibdenita e de outros minerais de ganga como o talco (corroborados por um teor de 0,6% de Mg) e clinocloro. O presente estudo desenvolveu um sistema de reagentes onde o minério de molibdenita foi concentrado por flotação mediante ação de um reagente adequado. Entre os reagentes foram estudados: a carboxil metil celulose, o quebracho e a goma guar. A molibdenita, o talco e outras espécies naturalmente hidrofóbicas, devem sua flotabilidade natural à sua estrutura cristalina laminar, com união fraca de Van der Waals entre as lâminas, que ao romper-se geram sítios de baixa energia livre superficial, ou seja, sítios hidrofóbicos. No interior das lâminas há forte união covalente que ao romper-se geram sítios de alta energia livre superficial, ou seja, sítios hidrofílicos. Os estudos de flotabilidade e determinação de potencial zeta, efetuados com amostras de minerais hidrofóbicos como molibdenita e talco, pode-se concluir que a adsorção do quebracho é mais acentuada na superfície da molibdenita que no talco, sendo possível deprimir 63% da molibdenita utilizando-se quebracho como depressor na concentração de 50 ppm, promovendo um boa separação do talco.

PALAVRAS-CHAVE: molibdenita; flotação; depressores, talco.

ABSTRACT

In Brazil there are no significant reserves of molybdenum ore, and the molybdenite produced as a byproduct of artisanal mining of emerald / green beryl, in the Campo Formoso area (Bahia), has shown an economic interest. The molybdenite concentrate produced in Campo Formoso has a content of 77% MoS₂, lower than the internationally commercialized product that is over 90% of MoS₂. Mineralogical characterization studies indicated the presence of molybdenite and other gangue minerals such as talc (corroborated by a content of 0.6% Mg) and clinocllore. This study developed a reagent system where the molybdenite ore flotation concentrate was through the action of a suitable reagent. Among these reagents, the carboxyl methyl cellulose, guar gum and quebracho were studied. The molybdenite, talc and other species naturally hydrophobic have natural floatability attributed to its crystal laminar structure with weak union Van der Waals which at rupturing generate sites of low surface free energy, i.e., hydrophobic sites. Within the blades there is a strong covalent bond when at rupturing generate sites of high surface free energy, i.e. hydrophilic sites. Floatability studies and determination of zeta potential have been carried out with hydrophobic samples as molybdenite and talc minerals and so It's possible to conclude that the adsorption of quebracho is more pronounced on the surface of molybdenite than on talc, which process can depress 63% of molybdenite using quebracho as depressor at a concentration of 50 ppm, providing a good separation of talc.

KEYWORDS: molybdenite; flotation; depressants, talc.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil não existem reservas oficiais de minérios de molibdênio e as reservas não oficiais são modestas e, nesse contexto, surge como uma opção de aproveitamento econômico, o minério de molibdênio (molibdenita) gerado como coproduto ou subproduto da mineração de esmeraldas, na região de Campo Formoso e Pindobaçu, BA.

Na região de Campo Formoso, mais de 20.000 pessoas dependem, economicamente, da mineração de esmeraldas e da flotação da molibdenita contida no rejeito da exploração mineral. É notória a ausência de informações sobre o beneficiamento deste mineral minério, disposição dos rejeitos, agregação de valor aos bens minerais produzidos e sobre os aspectos legais e ambientais.

Após a lavra do minério de molibdenita, o mesmo é submetido a uma pré-concentração por catação manual realizada por pequenos mineradores, que vendem (ou partilham) este pré-concentrado de molibdenita para outros garimpos que efetuam o seu beneficiamento, recebendo ao final do processo, e após apuração da produção do concentrado de molibdenita, o preço combinado.

Na recuperação da molibdenita contida nos rejeitos de garimpagem é utilizado o processo de flotação, sendo produzidos concentrados com baixo teor, resultando um produto de baixo valor econômico. O concentrado de molibdenita produzido na Serra de Carnaíba apresenta teor de ~77% de MoS_2 , inferior ao produto comercializado internacionalmente, que é de 90% MoS_2 (mínimo) (BRAGA, 2013).

O talco é um mineral naturalmente hidrofóbico (não possui afinidade por água) como a molibdenita, desta forma, no beneficiamento por flotação, o talco é flotado com a molibdenita, resultando na obtenção de um concentrado final de (molibdenita) com baixo teor.

2. OBJETIVO

Realizar um estudo fundamental sobre a separação molibdenita/talco por flotação, com a utilização de diferentes depressores empregados no beneficiamento mineral, de modo a propiciar uma rota de processo que possa resultar na melhoria do concentrado de molibdenita.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Para realização desse estudo utilizou-se um concentrado de molibdenita com 85% MoS_2 . O talco com 30,7% MgO foi fornecido pela Mineração Paranaense. Ambos os minerais encontravam-se na granulometria de $-74 \mu\text{m} +37 \mu\text{m}$.

3.2. Reagentes

Foram selecionados os seguintes depressores: a carboxil metil celulose (CMC), a goma guar e o quebracho. Utilizou-se o metil isobutil carbinol (MIBC), como reagente espumante, na concentração de 100 ppm e hidróxido de potássio e ácido clorídrico como reguladores de pH. O cloreto de potássio foi utilizado na concentração de 10^{-3} moles/L, para manter a força iônica durante os ensaios de flotação. A Tabela I mostra o sistema de reagentes utilizados.

Tabela I. Reagentes utilizados no processo e suas funções.

Reagente	Fornecedor	Função
Goma guar	Sigma-Aldrich	Depressor
CMC (Denvercel MN)	Denver	Depressor
Quebracho (Floatam T5)	Unitan Saica	Depressor
MIBC	Rhodia	Espumante
Hidróxido de potássio	Vetec	Regulador de pH
Ácido clorídrico	Vetec	Regulador de pH
Cloreto de potássio	Vetec	Mantenedor de força iônica

3.3. Métodos

Os ensaios de flotabilidade foram realizados em uma célula Partridge & Smith (Figura 1), de acordo com os procedimentos dos trabalhos de Ozkan e Yekeler (2003) e Jara e Castro (2006).

Inicialmente, a suspensão com 3 g do mineral tem seu pH ajustado em um béquer sob agitação magnética. A seguir, essa suspensão é condicionada, por 5 min, com o reagente depressor, ajustada ao pH desejado e, depois, condicionada por mais 5 min, com o espumante (MIBC). Depois de condicionada, a amostra era flotada em uma célula Partridge & Smith com 250 mL de capacidade durante 3 min. Para geração das bolhas, utilizou-se ar que era introduzido na célula por uma placa porosa, na vazão de 1 L/min.



Figura 1 – Sistema de flotação com célula Partridge & Smith

Os ensaios de flotação foram realizados nos pH's 2, 4, 6, 8, 10 e 12, e a concentração do depressor foi mantida em 100 ppm. Ensaios complementares foram realizados para verificar a influência da concentração do depressor na flotabilidade da molibdenita e do talco, bem como em ausência de depressor.

Ao final dos ensaios, os produtos afundados e flutuados eram secos e pesados para avaliação da flotabilidade (relação entre o produto flutuado e a soma dos produtos flutuado e afundado). Todos os ensaios de flotação foram executados em triplicata e os resultados cujo erro foi maior do que 5% foram repetidos. Com o objetivo de verificar a influência do pH sobre o potencial zeta da molibdenita e do talco na presença e ausência de agentes depressores, foram realizadas medidas do potencial zeta em um medidor Zetasizer Nano-ZS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A flotabilidade, expressa pela relação mássica entre o produto flotado e a soma dos produtos flotado e afundado (recuperação em massa), foi calculada segundo a Equação (1).

$$Flotabilidade (\%) = 100 \cdot \frac{massa\ flotada}{massa\ flotada + massa\ afundada} \quad (1)$$

Foi estabelecido, como critério de separabilidade molibdenita/talco, uma diferença superior a 50% (janela de separabilidade) entre as flotabilidades de cada mineral. Os gráficos de flotabilidade da molibdenita e do talco em função do pH sem a utilização de um reagente depressor estão representados na Figura 2. Verifica-se que a variação do pH não exerce nenhum efeito depressor sobre a superfície do talco, mantendo estável sua hidrofobicidade natural. Esses resultados encontram-se alinhados com o estudo realizado por Rath; Laskowski, e Subramanian (1997) onde ficou evidenciado que a recuperação por flotação do talco é independente do pH.

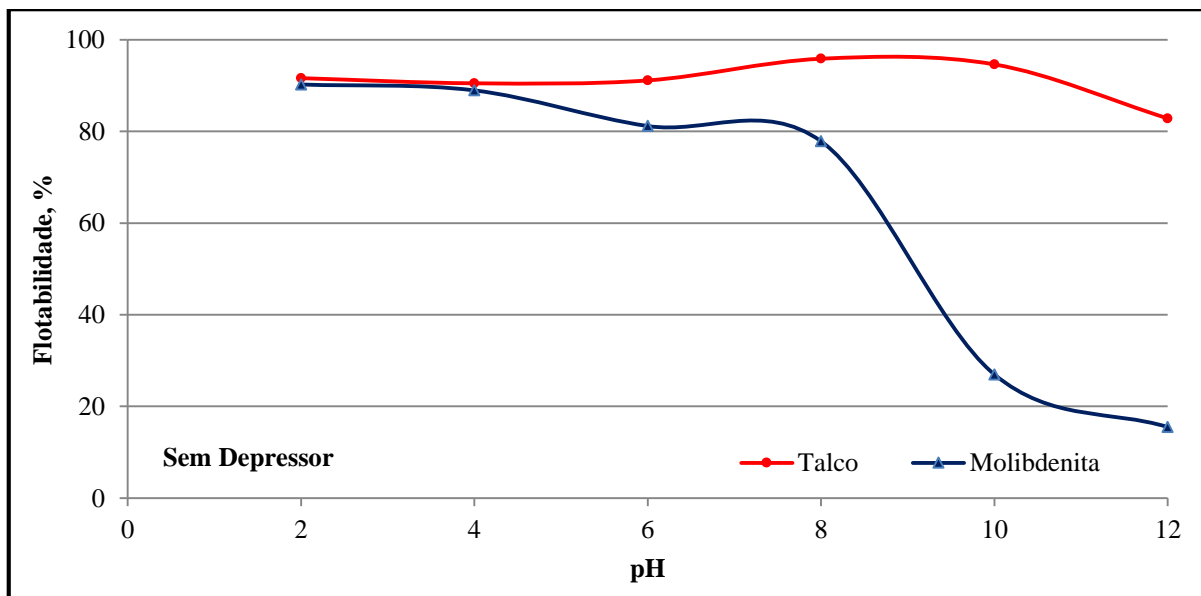
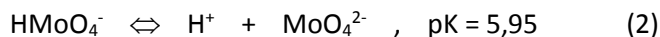


Figura 2. Influência do pH na flotabilidade natural da molibdenita e do talco.

A flotabilidade da molibdenita na ausência de qualquer depressor é afetada pela oxidação de sua superfície (MoO_3). O gráfico contido na Figura 2 mostra a redução acentuada na recuperação da molibdenita por flotação na região alcalina de pH. Chander e Fuerstenau (1972) postularam que a redução na flotabilidade é devido à presença de cargas elétricas contidas nas bordas da molibdenita, originadas da oxidação e hidrólise do MoO_3 a HMoO_4^- e MoO_4^{2-} . A constante de equilíbrio, pK , para a dissociação do HMoO_4^- a MoO_4^{2-} (Equação 2) é obtida em torno do pH 6 e, portanto, os íons molibdato estarão duplamente carregados e serão a espécie predominante em valores de pH superiores.



A Figura 3(a) mostra os resultados do teste de flotabilidade no qual se utilizou a CMC, polímero aniônico, como agente depressor. Não foi verificada diferença (janela) entre as separabilidades dos minerais acima de 50%, embora seja reportado na literatura que a CMC tem um efeito depressor sobre o talco (GOMES; OLIVEIRA, 1991). Gomes (1988) reporta que a depressão do talco com CMC pode ser reforçada pela presença de cloreto de alumínio na polpa mineral, promovendo um aumento da densidade de adsorção no intervalo de pH entre 4 e 5, aumentando o efeito depressor.

A Figura 3(b) mostra os resultados do teste de flotabilidade no qual se utilizou a goma guar, polímero aniônico, como agente depressor. Não foi verificada diferença (janela) entre as separabilidades dos minerais acima de 50%. As curvas de flotabilidade da molibdenita e talco, apresentadas na Figura 3(b), mostraram tendência de paralelismo, evidenciando um efeito depressor eficaz em ambos os minerais, porém sem abertura de uma janela de separação.

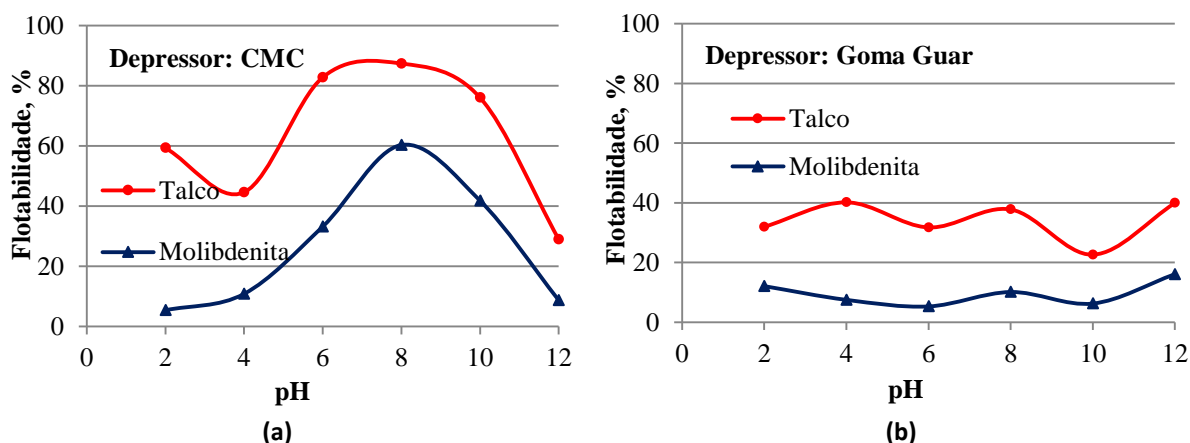


Figura 3. Influência do pH na flotabilidade da molibdenita e do talco na presença de CMC (a) e na presença de goma guar (b).

A Figura 4(a) mostra os resultados do teste de flotabilidade no qual se utilizou o quebracho, polímero não iônico, como agente depressor. Verifica-se pouca sinergia entre a flotabilidade da molibdenita e o pH do meio. De modo geral, em toda extensão de pH existe boa depressão da molibdenita, evidenciando a eficiência do quebracho como agente depressor. Apesar da adsorção de polímeros orgânicos, como o quebracho, ser independente do pH, a ação do quebracho sobre o talco foi menos efetiva no intervalo de pH compreendido entre 6 e 8, abrindo-se uma janela de separabilidade considerável em pH 8, provavelmente devido à maior solubilidade do quebracho neste pH (PEARSE, 2005).

A janela de separabilidade em pH 8, utilizando-se quebracho como depressor, motivou a realização de uma nova série de ensaios com o objetivo de verificar a influência da concentração da solução desse depressor na flotabilidade da molibdenita e do talco. As curvas contidas na Figura 4(b) apresentam os resultados da flotabilidade dos minerais molibdenita e talco em pH 8 e diferentes concentrações de quebracho (10, 25, 50, 100 e 200 ppm).

Foi obtida uma janela com 63% de separabilidade, utilizando-se o quebracho na concentração de 50 ppm. A atuação eficiente do quebracho como depressor da molibdenita, observada na Figura 4(b),

deve-se, possivelmente, à melhor adsorção desse polímero na superfície do mineral, por meio de interações hidrofóbicas, mecanismo preferencial de atuação dos polissacarídeos em minerais naturalmente hidrofóbicos.

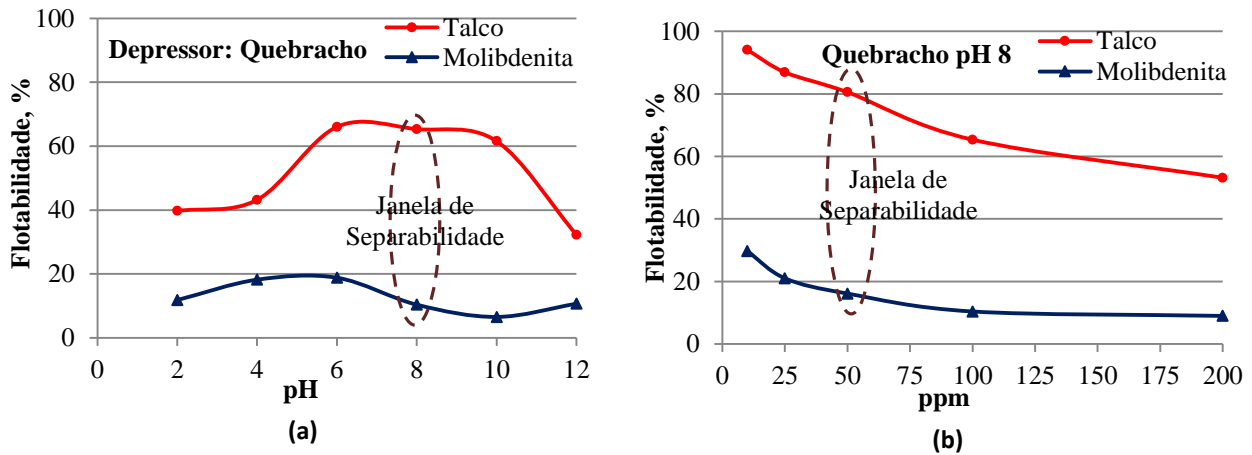


Figura 4. (a) Influência do pH na flotabilidade da molibdenita e do talco na presença de quebracho e (b) flotabilidade da molibdenita e do talco em diferentes concentrações de quebracho a pH 8.

A determinação do potencial zeta teve por objetivo verificar a influência do pH sobre as cargas elétricas na superfície da molibdenita e do talco na presença e ausência de quebracho, como agente depressor.

As curvas de potencial zeta da molibdenita e do talco (Figura 5) mostram que as superfícies de ambos os minerais estão carregadas negativamente em quase toda a extensão de pH, com pontos isoelétricos localizados em pH menor que 2. Também está claro que a partir de pH 6 existe um aumento mais acentuado na eletronegatividade da superfície da molibdenita, que se deve, possivelmente, à oxidação e hidrólise do MoO_3 a HMoO_4^- e MoO_4^{2-} , tornando a superfície mais eletronegativa.

As moléculas polifuncionais dos extratos de quebracho têm um potencial considerável para adsorção na superfície de minerais, devido à presença de quantidade significativa de trímeros e tetrâmeros de polímeros C15 com grande número de grupos hidroxila (-OH) nos núcleos fenólicos que o formam. No trabalho realizado por Ciribeni, Sarquis e González (2002) sobre o efeito depressor do quebracho na flotação de sulfetos, o mecanismo de adsorção era atribuído ao resultado da união por pontes de hidrogênio entre átomos de oxigênio e enxofre; à formação de complexos entre os grupos hidroxilas dos fenóis com cátions metálicos di e trivalentes; à neutralização de cargas em meio alcalino sobre a superfície carregada positivamente; ou à atração eletrostática entre as micelas de taninos carregadas negativamente e a superfície mineral.

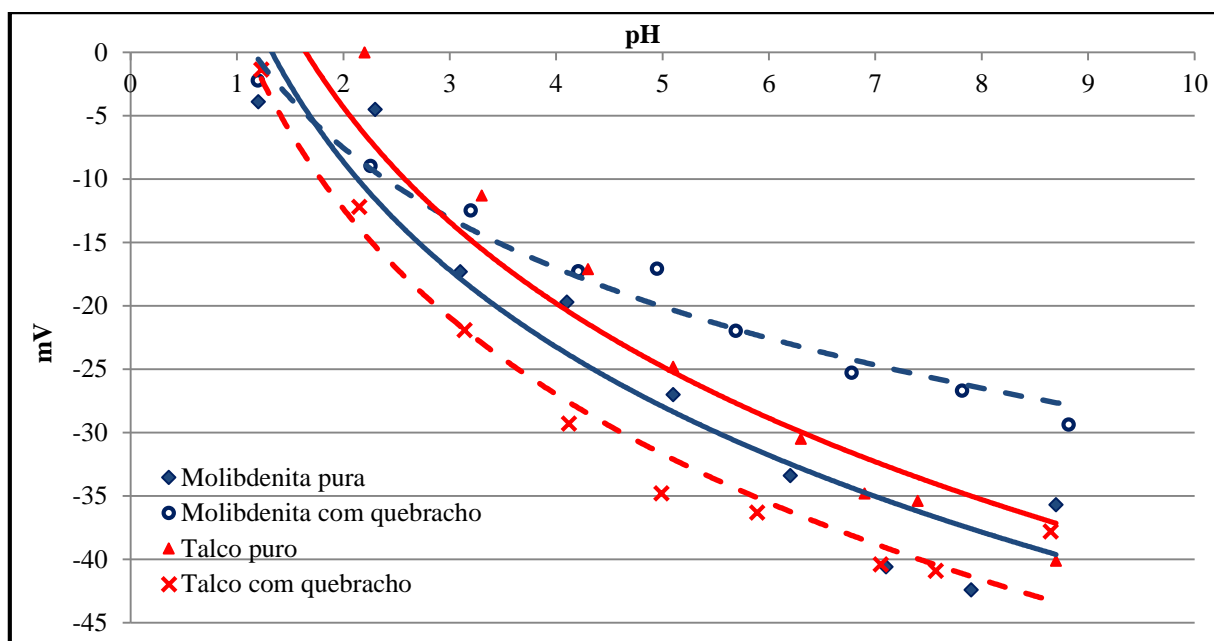


Figura 5. Curva de potencial zeta do talco e da molibdenita puros e tratados com quebracho.

5. CONCLUSÕES

Os estudos de flotabilidade e de determinação do potencial zeta, efetuados com amostras de minerais hidrofóbicos como molibdenita e talco, pode-se concluir que:

- A flotabilidade da molibdenita sem o uso de qualquer depressor em função do pH é influenciada e reduzida na região alcalina, devido à presença de cargas elétricas contidas nas bordas da molibdenita, originadas da oxidação e hidrólise do MoO_3 a HMoO_4^- e MoO_4^{2-} ; por outro lado, a variação do pH não exerce efeito depressor sobre a superfície do talco, mantendo estável sua hidrofobicidade natural e, conseqüentemente, sua flotabilidade;
- A goma guar é um forte depressor tanto para a molibdenita quanto para o talco;
- Não há possibilidade de separação seletiva entre a molibdenita e o talco, utilizando-se CMC ou goma guar como depressores;
- Quando se utilizou o quebracho como depressor da molibdenita, a variação do pH, pouco influenciou na flotabilidade desse mineral;
- O uso do quebracho, polímero não iônico, como reagente depressor propicia uma janela de separabilidade de 63% quando utilizado em solução de 50 ppm e pH 8;
- A ação do quebracho na superfície da molibdenita afetou o potencial zeta para regiões de menor eletronegatividade, possivelmente devido a um deslocamento do plano de Stern; já a ação desses depressores na superfície do talco promoveu uma ação contrária, deslocando a curva de potencial zeta para regiões mais eletronegativas.

6. REFERÊNCIAS

BRAGA, P.F.A. Caracterização e beneficiamento da molibdenita da região de Campo Formoso – BA. 146p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Brasil). 2013.

CHANDER, S.; FUERSTENAU, D.W. On the natural floatability of molybdenite. Transactions AIME, v. 252, p. 62, 1972.

CIRIBENI, V.H.A.; SARQUÍS P. E.; GONZÁLEZ, M. Estudio del Efecto Depresor de Reactivos Orgánicos Naturales en La Flotación de Sulfuros. San Juan: Universidad Nacional de San Juan, Instituto de Investigaciones Mineras. Conamet/Sam-Simposio Materia, 2002.

GOMES, L.M.B. Controle Físico-Químico da Flotabilidade Natural do Talco pela Carboximetilcelulose. 1988. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE – Universidade Federal do Rio Janeiro, 1988.

GOMES, L.M.B.; OLIVEIRA, J.F. The control of natural floatability of talc with carboxymethyl cellulose and aluminium chloride. In: Fine Particles Processing Flotation, 17th mt. Miner. Process. Congress, v. 2, sept. 1991.

JARA, C.; CASTRO, S. Depresión de Molibdenita por Reactivos Floculantes. In: IV INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING WORKSHOP. Chile: Santiago, 2006.

MOREIRA, M.D; SILVA, R.W.S. Esmeralda de Carnaíba, Bahia: Geologia e Desenvolvimento de Garimpo. In: Série Arquivos Abertos, CBPM. Salvador, 2006.

OZKAN, A.; YEKELER, M. A new microcolumn flotation cell for determining the wettability and floatability of minerals. Journal of colloid and interface science. New York: Elsevier, n. 261, p.476-480, 2003.

PEARSE, M.J. An Overview of the Use of Chemical Reagents in Mineral Processing. In: Minerals Engineering, v. 18, p. 139-149, 2005.

RATH, R.K.; SUBRAMANIAN, S.; LASKOWSKI, J.S. Adsorption of Dextrin and Guar Gum onto Talc – A Comparative Study. In: Langmuir. v.13, p. 6260-6266. 1997.