

Ministério da Educação  
Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Tecnologia e Geociências  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral  
PPGEMinas - UFPE

## ESTUDO DE ALTERNATIVAS PARA A FLOTAÇÃO DE CROMITA

por

Tiago Antônio Magalhães Filho

Eng<sup>o</sup> de Minas

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEMinas, UFPE.

Recife, 2013

# ESTUDO DE ALTERNATIVAS PARA A FLOTAÇÃO DE CROMITA

## DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEMinas, como parte dos requisitos para obtenção de Título de

MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL

Área de concentração: Minerais Industriais

Por

Tiago Antônio Magalhães Filho - Engenheiro de Minas

2013

TIAGO ANTÔNIO MAGALHÃES FILHO

ESTUDO DE ALTERNATIVAS PARA A FLOTAÇÃO DE CROMITA

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mineral da Universidade  
Federal de Pernambuco como parte  
dos requisitos para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia  
Mineral

Área de Concentração:  
Minerais e Industriais

Orientador:  
Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães  
Baltar

Recife, 2013

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

M188e      Magalhães Filho, Tiago Antônio.  
Estudo de alternativas para a flotação de cromita / Tiago  
Antônio Magalhães Filho. - Recife: O Autor, 2013.  
viii,50 folhas; il., tabs.

Orientador: Prof. Dr.º Carlos Adolpho Magalhães Baltar.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de  
Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mineral, 2013.

Inclui Referências.

1. Engenharia Mineral. 2.Flotação de Cromita. 3.Minerais Oxidados. 4.Aproveitamento de Finos. 5.Reagentes – Flotação. 6.Potencial Zeta. I. Baltar, Carlos Adolpho Magalhães (orientador). II.Título.

623.26 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2013-097

# **FOLHA DE ASSINATURAS**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL, Área de concentração: Minerais Industriais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela banca examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar  
Departamento de Engenharia de Minas, UFPE

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Eduardo Clark Peres  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino  
Centro de Tecnologia Mineral – MCTI

Prof. Dr. Áureo Octávio Del Vecchio Machado  
Departamento de Engenharia de Minas, UFPE

Coordenador do PPGEMinas:

Prof. Dr. Eldemar de Albuquerque Menor  
Departamento de Engenharia de Minas, UFPE

Recife, 2013

À minha esposa Hellen e aos filhos que ainda teremos.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me mostrar que perseverança e fé são os principais acessórios para uma caminhada bem sucedida.

Aos meus pais por sempre acreditarem na minha capacidade de alcançar meus objetivos.

À minha esposa Hellen por sempre me apoiar e compreender o objetivo de todo esforço, ausência e frustrações, muitíssimas vezes desgastantes.

Ao professor Baltar por sua orientação, seu incentivo e sua confiança em mim.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia mineral da Universidade Federal de Pernambuco – PPGEMinas/UFPE.

À FERBASA S/A pelas análises químicas e pelo minério e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Professor Luiz Carlos Bertolino pela excelente caracterização mineralógica.

Ao Professor Antônio Clark Peres pelo incentivo e pela sempre presente boa vontade em me ajudar na conquista de um futuro doutorado no exterior.

Ao técnico de laboratório Marcelo Gomes pela amizade, ideias e apoio técnico.

Às bolsistas Mariana Mendes e Juliana Mayara e a todos os colegas do Laboratório de Tecnologia Mineral pela ajuda ao longo das pesquisas.

À mestranda Ailma Medeiros pela boa vontade em me dar o suporte necessário quando precisei.

Aos amigos que sempre estiveram comigo me dando apoio e que dividiram comigo o peso de um mestrado bem feito através da sua simples e importantíssima companhia.

Aos meus filhos que ainda terei, pois já são a força motriz que me faz persistir firmemente nesse caminho.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	i
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	iv
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	v
<b>RESUMO</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVO GERAL .....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
3.1 FLOTAÇÃO .....	3
3.2 QUALIDADE DA ÁGUA .....	7
3.3 FLOTAÇÃO DE ÓXIDOS .....	8
3.3.1 <i>Mineralogia</i> .....	8
3.3.2 <i>A dificuldade</i> .....	11
4. EXPERIMENTAL.....	12
4.1 MATERIAL.....	12
4.1.1 <i>Amostras</i> .....	12
4.1.2 <i>Reagentes</i> .....	12
4.1.3 <i>Equipamentos</i> .....	13
4.2 METODOLOGIA.....	14
4.2.1 <i>Pilhas de Homogeneização</i> .....	14
4.2.2 <i>Caracterização Mineralógica</i> .....	14
4.2.3 <i>Ensaio de Moagem</i> .....	15
4.2.4 <i>Potencial Zeta</i> .....	15
4.2.5 <i>Condutividade</i> .....	16
4.2.6 <i>Tubo de Hallimond</i> .....	16
4.2.7 <i>Tensão Superficial</i> .....	16
4.2.8 <i>Flotação em bancada</i> .....	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
5.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	18
5.1.1 <i>Lupa Binocular</i> .....	18
5.1.2 <i>Difratômetro de Raios X</i> .....	18
5.1.3 <i>Microscópio petrográfico</i> .....	22

5.1.4	<i>Microscópio Eletrônico de Varredura</i> .....	23
5.1.5	<i>Análise granulométrica</i> .....	26
5.2	ENSAIOS DE MOAGEM .....	27
5.3	CONDUTIVIDADE .....	28
5.4	TENSÃO SUPERFICIAL .....	30
5.5	FLOTAÇÃO .....	31
5.5.1	<i>Oleato de sódio</i> .....	31
5.5.2	<i>Dodecilamina</i> .....	35
5.5.3	<i>Hidroxamato de sódio</i> .....	37
5.5.4	<i>Depressores</i> .....	38
6.	CONCLUSÕES.....	43
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas da cromita (Fonte: Dana, 1978). .....	10
Tabela 2: Composição mineralógica do minério de cromita em diversas granulometrias.....	19
Tabela 3: Flotação com 100 g/t de oleato de sódio e sem espumante. ....	33
Tabela 4: influência da carboximetilcelulose na flotação da cromita com hidroxamato (500 g/t) em pH natural.....	40

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: DIAGRAMA DE ALTERAÇÃO DE ALGUNS MINERAIS DA GANGA. ....	9
FIGURA 2: TUBO DE HALLIMOND MODIFICADO .....	14
FIGURA 3: PARTÍCULAS MISTAS DE CROMITA NA FRAÇÃO-105+74 $\mu\text{M}$ .....	18
FIGURA 4: PARTÍCULAS MISTAS DE CROMITA NA FRAÇÃO -149+105 $\mu\text{M}$ .....	18
FIGURA 5: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA +295 $\mu\text{M}$ . RADIAÇÃO Co Ka (40 kV/40 MA). ....	20
FIGURA 6: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA NA FAIXA -149+105 $\mu\text{M}$ . RADIAÇÃO Co Ka (40 kV/40 MA). ....	20
FIGURA 7: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA NA FAIXA -53+44 $\mu\text{M}$ . RADIAÇÃO Co Ka (40 kV/40 MA). ....	21
FIGURA 8: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NAS DIVERSAS FAIXAS GRANULOMÉTRICAS. RADIAÇÃO Co Ka (40 kV/40 MA).....	22
FIGURA 9: FOTOMICROGRAFIA DA FAIXA -74+53 $\mu\text{M}$ . ....	23
FIGURA 10: FOTOMICROGRAFIA DA FRAÇÃO +295 $\mu\text{M}$ .....	23
FIGURA 11: FOTOMICROGRAFIA DA FRAÇÃO +295 $\mu\text{M}$ . MICROSCÓPIO PETROGRÁFICO DE LUZ REFLETIDA. ....	23
FIGURA 12: FOTOMICROGRAFIA DA FRAÇÃO +295 $\mu\text{M}$ . MICROSCÓPIO PETROGRÁFICO DE LUZ REFLETIDA. ....	23
FIGURA 13: IMAGEM DA FAIXA -149+105 $\mu\text{M}$ . SESSÃO POLIDA. ELÉTRONS RETROESPALHADOS. ....	24
FIGURA 14: DETALHE DA FIGURA 13 AMPLIADO. ELÉTRONS RETROESPALHADOS. ....	24
FIGURA 15: IMAGEM DA FAIXA -149+105 $\mu\text{M}$ . ELÉTRONS RETROESPALHADOS. ....	24
FIGURA 16: IMAGEM DA FRAÇÃO +295 $\mu\text{M}$ . ELÉTRONS RETROESPALHADOS. ....	24
FIGURA 17: EDS DO GRÃO DA FIGURA 16, FRAÇÃO -149+105 $\mu\text{M}$ .....	25
FIGURA 18: IMAGEM DA FRAÇÃO -149+105 $\mu\text{M}$ , COM DESTAQUE PARA A INCLUSÃO DE CROMITA NO CENTRO. ELÉTRONS RETROESPALHADOS.....	25
FIGURA 19: EDS DO GRÃO DA FIGURA 18, FRAÇÃO -149+105 $\mu\text{M}$ .....	26
FIGURA 20: RESULTADO DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DAS AMOSTRAS DE CABEÇA DA PILHA LONGITUDINAL	26
FIGURA 21: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO MINÉRIO DE CROMITA. ....	27
FIGURA 22: MASSA ACUMULADA NA FAIXA 105X37 $\mu\text{M}$ POR TEMPO DE MOAGEM.....	27
FIGURA 23: CONDUTIVIDADE AO LONGO DO TEMPO PARA QUATRO TIPOS DE ÁGUA (BALTAR, 2012B).....	29
FIGURA 24: CONDUTIVIDADE DA ÁGUA DA POLPA AO LONGO DO TEMPO.....	29
FIGURA 25: TENSÃO SUPERFICIAL – ADSORÇÃO DO OLEATO.....	31
FIGURA 26: EFEITO DA VARIAÇÃO DO PH NO TEOR DO CONCENTRADO E NA RECUPERAÇÃO. ....	32
FIGURA 27 - POTENCIAL ZETA DA CROMITA PURA E DA GANGA. ....	32
FIGURA 28: INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OLEATO DE SÓDIO NA RECUPERAÇÃO DA CROMITA.....	33
FIGURA 29: DIMINUIÇÃO DA CONDUTIVIDADE APÓS CADA RENOVAÇÃO DE ÁGUA DA POLPA (BALTAR, 2012A). 34	
FIGURA 30: INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE ELETRÓLITOS NA POLPA NA FLOTAÇÃO DA CROMITA. ....	35
FIGURA 31: EFEITO DEPRESSOR DO AMIDO SOBRE A CROMITA E A GANGA (BALTAR, 2012B). ....	35
FIGURA 32: EFEITO DO $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ NA RECUPERAÇÃO DA CROMITA E DA GANGA (BALTAR, 2012B). ....	36
FIGURA 33: EFEITO DA CMC NA RECUPERAÇÃO DA CROMITA E DA GANGA (BALTAR, 2012B). ....	37
FIGURA 34: INFLUÊNCIA DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDROXAMATO NO TEOR DE CROMITA. ....	38
FIGURA 35: INFLUÊNCIA DO PH NA RECUPERAÇÃO DA CROMITA.....	38
FIGURA 36: EFEITO DEPRESSOR DO AMIDO NO TEOR DO CONCENTRADO E NA RECUPERAÇÃO.....	39
FIGURA 37: EFEITO DEPRESSOR DO $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ NOS TEORES DO CONCENTRADO E DO REJEITO DA FLOTAÇÃO DA CROMITA. ....	40
FIGURA 38: EFEITOS DO QUEROSENE E DO ÓLEO DIESEL NA FLOTAÇÃO DA CROMITA COM HIDROXAMATO.....	41
FIGURA 39: EFEITOS DA CMC COM O ÓLEO DIESEL NA FLOTAÇÃO DA CROMITA COM HIDROXAMATO. ....	42

## RESUMO

A cromita é a fonte de obtenção de cromo mais viável economicamente com mais de 68% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A FERBASA, maior produtora de cromita do Brasil, beneficia seu minério através de métodos físicos, que se tornam ineficientes quando se tratam de partículas menores que 75  $\mu\text{m}$ . Visando estudar algumas alternativas que permitam recuperar esses finos, realizou-se a caracterização mineralógica do minério, para a qual foram utilizados equipamentos de difratometria de Raios X, microscopias eletrônica e petrográfica, além de análises de potencial zeta, condutividade e tensão superficial. Foram ainda realizados ensaios de microflotação e flotação em bancada.

Os ensaios de condutividade mostraram que a solubilidade dos minerais de ganga, e consequente liberação de espécies iônicas na polpa, ocorre de forma mais intensa do que a solubilidade da cromita. A velocidade de liberação de íons diminui com o tempo. A condutividade diminuiu cerca de 75% depois da quinta renovação da água da polpa. Foi verificada a influência da concentração de oleato de sódio na tensão superficial, a fim de se monitorar a formação de precipitados formados pelo coletor com as espécies iônicas dissolvidas na polpa. Na flotação em bancada com oleato de sódio a recuperação permaneceu praticamente constante até o pH 8. Para valores maiores de pH houve um aumento da recuperação até o pH 12, chegando a 78,5%. Estudaram-se diferentes depressores para as espécies dissolvidas na polpa na flotação com amina. Com 0,4% de amido a recuperação da ganga e a da cromita, caem mais de 50%. O silicato de sódio não foi seletivo e a CMC deprimiu apenas a ganga. Na flotação com hidroxamato e CMC, 10 g/t do depressor foi o suficiente para atingir quase 25% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O querosene e o óleo diesel foram usados para auxiliar na hidrofobização das partículas, no entanto, não aumentaram o teor do concentrado.

Palavras-chave: flotação de cromita; flotação de minerais oxidados; aproveitamento de finos; reagentes para flotação; potencial zeta.

## ABSTRACT

Chromite is a mineral presenting  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  content above 68%. FERBASA, the major producer of chromite in Brazil, concentrates its ore by physical methods, which becomes inefficient when dealing with particles smaller than 75 micrometers. In order to study some alternatives to reuse these fines, a mineralogical characterization was performed, with the use of equipments such as X-ray diffractometer, petrographic and electron microscopes, zeta potential analyzer, conductivimeter, and tensiometer. Tests were also carried out in modified Hallimond tube and bench scale flotation cells.

The conductivity tests showed that the solubility of gangue minerals, and its ionic species liberation within the pulp, was more intense than the solubility of chromite. The ions liberation rate decreased along the time. The conductivity decreased about 75% after the fifth pulp's water renewal. In order to observe the precipitation of salts formed by sodium oleate with the dissolved ionic species in the pulp, the surface tension was measured. In bench scale flotation tests with sodium oleate, the recovery remained almost constant until pH 8. For higher values of pH the recovery continued to increase until pH 12, reaching 78.5%. Depressants were studied for different species dissolved in the amine flotation pulp. Only 0.4% of starch decreased by more than 50% the gangue and chromite yields. Sodium silicate was not selective and CMC only depressed the gangue. In flotation with hydroxamate, 10 g/t of CMC were enough to reach almost 25% of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Kerosene and diesel oil were used to assist in the particles hydrophobization, however, they did not affect the concentrate grade.

Keywords: chromite flotation; flotation of oxidized minerals; reagents for flotation; zeta potential.

## 1. INTRODUÇÃO

A cromita é um óxido duplo de ferro e cromo ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), sendo considerada, além de um mineral estratégico, a fonte de obtenção de cromo mais viável economicamente. Embora esse óxido esteja presente em outros minerais, a quantidade de cromo existente na cromita é maior que 68%.

A primeira utilização da cromita foi como pigmento. Depois foi usada em refratários e como elemento de ligas metálicas, que constitui seu principal uso (Papp, 2001). Além de ser fonte de cromo para indústrias metalúrgicas e químicas, a cromita é usada pelas indústrias de fundição. Essas características colocam a cromita como *commodity* e um produto muito importante para a indústria (Brasil, 2012).

Mais de 87% das reservas mundiais de minério de cromo (medidas e indicadas) estão concentradas no Cazaquistão e na África do Sul, que contribuíram com a maior parte da produção mundial de cromita, quase 25 Mt, em 2011 (Brasil, 2012).

O Brasil participa com 1% das reservas e mais de 2% da oferta mundial de cromita. A produção beneficiada de cromita no Brasil, em 2011, ultrapassou 542.500 t, equivalentes a 217.198 t de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contido, mais de 42% superior ao ano anterior (Brasil, 2012).

O Estado da Bahia, com participação de 93% na produção brasileira de cromita, produziu mais de 200.000 t de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , com destaque para as minas Andorinha e Campo Formoso que, juntas, somam 88,1% da produção nacional (Brasil, 2012).

A FERBASA, maior produtora de cromita do Brasil, possui em Andorinhas uma barragem de rejeito com 2 milhões de toneladas de finos, descartados da planta de concentração gravítica com cerca de 10% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A faixa granulométrica desses “finos” descartados é favorável ao processo de flotação.

Desde a formação, durante o resfriamento do magma, o cromo é um dos primeiros a se separar do magma graviticamente (Murthy et al., 2011; Dana, 1978).

A cromita tem densidade  $4,6 \text{ g/cm}^3$ , enquanto a da ganga é quase a metade. Após a lavra, a densidade diferenciada permite que a concentração do minério seja

realizada por métodos de concentração gravítica (Güney et al., 1999; Güney et al., 2001). A recuperação de minerais finos é muito difícil para quaisquer equipamentos gravíticos. Essa dificuldade causa a perda de quantidade considerável dos minerais de valor nos rejeitos da planta concentradora (Sagheer, 1967; Çiçek e Cöcen, 2002; Murthy et al., 2011). Para a fração abaixo da indicada para tais equipamentos, a flotação é um método bastante promissor (Çiçek e Cöcen, 2002).

Métodos magnéticos também são utilizados (Çiçek e Cöcen, 2002), assim, a cromita contida nas frações mais finas pode ser recuperada com intensidade de campo superior a 1 T (Sampaio et al., 2005). Apesar de serem largamente empregadas, essas técnicas tornam-se ineficientes quando tratam de partículas menores que 75µm (Murthy et al., 2011).

Flotação é uma técnica com muitas aplicações. Reagentes surfatantes adsorvem-se em sítios da superfície mineral, possibilitando a separação dos minerais através das diferenças de molhabilidade adquiridas. A flotação é a melhor forma de recuperar o mineral-minério contido no rejeito citado anteriormente, apesar das dificuldades quanto à separação entre óxidos como a cromita e a ganga.

Atalay e Ozbayoglu (1992 apud Murthy et al., 2011) acham que devido ao fato de que a cromita seja facilmente beneficiada através de equipamentos de concentração gravítica, não se tem dado a devida importância à técnica de flotação. Sagheer (1967) relatou que provavelmente devido à abundância do minério de alto teor, a flotação de cromita não tem sido muito pesquisada.

Em Üçköprü, na Turquia, foram instaladas células de flotação para recuperar a cromita em granulometria abaixo de 1 mm (Güney et al., 1999). No minério de UG2, na África do Sul, a cromita é o principal mineral de ganga de um concentrado de metais do grupo da platina. A flotação da cromita contida nesse minério foi estudada por Ekmekçi et al. (2003).

Outros estudos também tratam da flotação reversa da cromita. Sysilä et al. (1996) estudaram a possibilidade de recuperar, através de flotação, a cromita nos finos do circuito gravítico do concentrador da mineração Outokumpu Chrome Oy, ao norte da Finlândia.

É necessário identificar um grupo de reagentes que possibilite a hidrofobização seletiva das superfícies oxidadas. Óxidos e silicatos são suscetíveis a alguns coletores aniônicos com cadeia maior que 10 carbonos (Fuerstenau e Palmer, 1976).

Estudar algumas alternativas para um processo eficiente de concentração desse rejeito permitirá, no futuro, não só aumentar a vida útil de minas de cromita, como atenuar o problema do impacto ambiental causado pelas barragens de rejeito existentes.

## **2. OBJETIVO GERAL**

Estudar algumas alternativas que permitam contribuir para o desenvolvimento da flotação de cromita.

## **3. REVISÃO DA LITERATURA**

### *3.1 FLOTAÇÃO*

A flotação é um processo que se utiliza de bolhas de ar para separar duas ou mais espécies minerais. Na natureza existem minerais com ligação atômica mais forte que outros. Dependendo da força dessa ligação, esses minerais podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos.

Os minerais de ligação atômica fraca, ao serem quebrados, apresentam superfícies pouco energéticas que não interagem com moléculas de água. Minerais que se enquadram nessa definição são hidrofóbicos, os demais são hidrofílicos. Superfícies hidrofílicas têm afinidade pela água, enquanto as hidrofóbicas pelo meio gasoso. A maioria dos minerais encontrados na natureza é hidrofílica.

A fase gasosa (bolha) é a responsável por transportar a fase sólida (partícula), através da fase líquida (água) para a superfície da célula onde é realizado o processo. A flotação pode acontecer em células agitadas mecanicamente. Nas células convencionais, um mecanismo de rotação é usado para manter os sólidos em suspensão e introduzir o fluxo do ar. O ar injetado na célula assume a forma de bolhas, que colidem com as partículas em movimento. As partículas hidrofóbicas

aderem às bolhas, que sobem à superfície formando uma espuma. Essa espuma mineralizada é arrastada mecanicamente para fora da cuba.

A maioria das espécies minerais possui superfície hidrofílica e, por isso, necessita de reagentes específicos para induzir a flotação. Para isso são usados diversos tipos de reagentes surfatantes, do termo em inglês “*surface acting*”, cujo papel é agir na superfície mineral modificando-a. Essa modificação visa preparar a partícula para interagir com a bolha de ar. Os reagentes utilizados para tal são chamados de coletores.

Os coletores podem ser aniônicos, catiônicos e anfotéricos, que são compostos por uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, e não-iônicos. A parte hidrofílica adsorve-se na partícula através de uma valência livre, enquanto a outra parte adere à bolha de ar. A parte hidrofóbica é um grupo hidrocarbônico, cujo tamanho da cadeia influencia no desempenho da flotação, visto que é a parte responsável pela hidrofobização da partícula. Um dos requisitos básicos para o coletor é a seletividade (Pradip e Fuerstenau, 1983).

#### a) Oleato de sódio

Dentre os coletores aniônicos, escolheu-se para esse trabalho, as ações do oleato de sódio, um sal do ácido oleico – um ácido graxo, com 17 átomos de carbono e um grau de instauração na cadeia hidrocarbônica. Os ácidos graxos são ácidos fracos, ou seja, dependendo do pH as moléculas não ionizam totalmente (Pacheco, 2007). O oleato apresenta o grupo carboxílico ( $\text{RCOO}^-$ ) que tem muita afinidade pelos elementos alcalinos terrosos ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ), mas também pode formar sais com metais como o ferro. Isto significa que, caso a polpa contenha estes elementos dissolvidos, o coletor pode formar sais insolúveis. A adsorção de coletores carboxílicos é irreversível.

#### b) Hidroxamatos

Os hidroxamatos são coletores anfotéricos, ou seja, apresentam valências livres positivas e negativas, e adsorvem-se quimicamente (Raghavan e Fuerstenau, 1975), agindo como ligantes bidentados muito fortes, formando complexos com diversos metais como os de transição (Natarajan et al., 2010).

O hidroxamato também é um agente quelante muito utilizado na flotação de óxidos. Os agentes quelantes são uma classe de reagentes complexantes de grande cadeia orgânica capazes de se ligar a um metal através de um ou mais grupos funcionais (Marabini et al., 2007), como a carbonila. Assim como o oleato, o hidroxamato tem um grupo carboxílico na estrutura molecular (Bulatovic, 2007). A maioria dos quelantes forma complexos estáveis com a maioria dos metais (Assis et al., 1996, Pradip e Fuerstenau, 1983).

Os agentes quelantes apresentam afinidade por metais pesados, dessa forma não se adsorvem em minerais metálicos leves. A seletividade na flotação é obtida ao empregar tipos específicos de reagentes. Os agentes quelantes são conhecidos pela alta estabilidade e seletividade (Raghavan e Fuerstenau, 1975; Marabini et al., 2007). São mais seletivos que os ácidos carboxílicos (Natarajan et al., 2010). Esses agentes podem ser usados na flotação de smithsonita, esfarelita, minerais de ferro e terras-raras, (Hu et al., 1997), na flotação de ferro e cobre (Raghavan e Fuerstenau, 1975; Mapa, 2006), no beneficiamento e purificação de argilas (Yoon, 1992), flotação de rutilo (Barbaro et al., 1997) e nióbio (Ni et al., 2012).

#### c) Aminas

Os coletores catiônicos são caracterizados pelo grupo amina que se dissocia em solução aquosa. As aminas são derivadas do amônio ( $\text{NH}_3$ ) e podem ser primárias, secundárias, terciárias e quaternárias, a depender do número de hidrogênios a serem substituídos. As primárias são as mais utilizadas nas indústrias de mineração e ionizam em função do pH. Em meio ácido, predomina a espécie iônica, em meio fortemente alcalino, a espécie molecular.

O grau de solubilidade está relacionado com o tamanho da cadeia hidrocarbônica. Geralmente se utiliza comercialmente uma mistura de aminas com diferentes tamanhos de radicais hidrocarbônicos.

A ação desse coletor é pouco seletiva, pois a adsorção da amina é de natureza física com mecanismo de adsorção em óxidos explicado por meio do modelo eletrostático (Bulatovic, 2007). Desse modo, a quantidade de sítios negativos na superfície mineral determina a densidade de adsorção da amina. Isto significa que a

presença dos íons  $H^+$  e  $OH^-$  na solução deve ser controlada. Esse controle acontece ajustando-se o pH da polpa.

A adsorção física é pouco energética, possibilitando uma posterior dessorção do coletor, para isso basta que seja quebrado o equilíbrio eletroquímico. Os cátions dissolvidos na polpa podem concorrer com a amina pelos sítios negativos da superfície mineral.

#### d) Coletores não-iônicos

Os coletores não iônicos são conhecidos como auxiliares, pois ajudam coletores de cadeia curta a hidrofobizar as partículas. A adsorção desses coletores é de natureza física (Baltar, 2010).

O coletor funciona como uma ponte entre a partícula e a bolha de ar. A bolha se forma imediatamente após a entrada de ar no meio aquoso. Quando as bolhas sobem transportando as partículas minerais, elas se encontram na superfície formando uma espuma, cuja estabilidade é um importante parâmetro no processo de flotação.

A estabilidade da espuma é controlada através da dosagem de reagentes espumantes. Esses compostos não-iônicos são responsáveis por diminuir a tensão superficial da interface líquido-gás, possibilitando maior longevidade às bolhas.

O espumante, além de aumentar a estabilidade da espuma, previne a coalescência, fenômeno que acontece quando duas bolhas de tamanhos diferentes se unem, formando uma maior. Esse fenômeno não é desejado porque a nova área superficial é menor, diminuindo a probabilidade de colisão bolha-partícula.

Os surfatantes neutros são os mais utilizados como espumantes. Os de cadeia com seis ou mais carbonos têm maior poder espumante. Cadeias orgânicas muito longas exercem o efeito contrário. Dentre os espumantes mais utilizados está o metil isobutilcarbinol (MIBC).

Além dos reagentes coletores e espumantes, existem os reagentes modificadores que, ao contrário dos primeiros, podem ter natureza orgânica ou inorgânica. Esses

reagentes são classificados pelo papel que exercem na flotação. Podem ser dispersantes, depressores, reguladores de pH, etc.

Os dispersantes atuam aumentando a repulsão entre as partículas. Os depressores impedem que o coletor adsorva-se em determinadas partículas, estimulando a interação da superfície com as moléculas de água. O depressor pode ser inorgânico, como o silicato de sódio, ou orgânico, como os polissacarídeos.

Os polissacarídeos são macromoléculas de massa molecular muito elevada provenientes de vegetais. Os vários grupos polares bastante hidratados fundamentam o poder depressor dessas moléculas. Essa hidrofilição também é útil para atuar em minerais naturalmente hidrofóbicos.

Dos polissacarídeos conhecidos, foram estudados o amido de milho, sem modificações moleculares, e a forma modificada da celulose, a carboximetilcelulose (CMC), que é aniônica e solúvel em água. Subramanian e Natanjara (1988) mostraram que a densidade de adsorção varia com o pH e com a temperatura.

Para modificar o pH da polpa, reguladores de pH são utilizados. Dentre os tipos de reguladores estão o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, solução de carbonato de cálcio e o hidróxido de sódio, considerado o mais forte dentre os reguladores de pH para a faixa alcalina (Baltar, 2010).

### *3.2 QUALIDADE DA ÁGUA*

A agitação da polpa contribui para o aumento da quantidade de espécies iônicas na água. Alguns íons, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , são dissolvidos ainda na fase de fragmentação (Taggart, 1964). A maioria dos processos de dissolução acontece na moagem (Biçak, 2012).

Rochas como anfíbolitos, piroxenitos e serpentinitos são muito friáveis e dão origem a outros minerais. De acordo com caracterização realizada, existem no minério estudado minerais como flogopita, talco, albita, hornblenda, calcita, vermiculita, ortocrisólito e microclina. Todos esses minerais apresentam algum elemento alcalino terroso em sua composição química.

Esses íons dissolvidos podem se adsorver em superfícies minerais ou precipitar o coletor, prejudicando a seletividade e aumentando o consumo desse reagente. A qualidade da água é importante para o desempenho da flotação, pois interfere na atuação do coletor (Pinheiro et al., 2010; Pinheiro et al., 2012).

Qualquer cátion compete com os coletores catiônicos pelos sítios disponíveis na superfície mineral resultando em uma menor densidade de adsorção do coletor (Pinheiro et al., 2012). Sun et al. (1957 apud Brasil, 1980) consideram o papel da qualidade da água na flotação de fosfato com ácido carboxílico algo crítico. A qualidade da água usada na flotação de quartzo é fundamental para a eficiência de recuperação desse mineral (Pinheiro et al., 2012).

As dificuldades na flotação aumentam com a presença de íons na polpa, mas podem ser resolvidas com a adição de carboximetilcelulose (CMC) (Rey, 1965 apud Brasil, 1980) ou com o aumento da concentração do coletor (Pinheiro et al., 2012).

Rao e Finch (1989) tiveram dificuldade em reutilizar água da flotação devido aos íons presentes, que carregam positivamente a superfície dos minerais e afetam a ação dos reagentes. Santos et al. (2010) concluíram que a água usada no processo de flotação, contendo cálcio e magnésio, afeta diretamente o desempenho da flotação da apatita. Somasundaran et al. (2000) discutiram o efeito das espécies dissolvidas na flotação do carvão, liberadas pelo minério ou adicionadas no processo. Liu et al. (1994) estudaram a relação entre a variação do pH com a dissolução de espécies iônicas como ferro, alumínio, cálcio e magnésio. Ejtemaei et al. (2012) pesquisaram a respeito das espécies minerais dissolvidas na flotação com oleato. Ikumapayi et al. (2012) investigaram os efeitos dos íons de cálcio presentes na água de flotação reutilizada na flotabilidade da galena.

### *3.3 FLOTAÇÃO DE ÓXIDOS*

#### *3.3.1 Mineralogia*

O grupo do espinélio é um dos mais importantes economicamente. Esse grupo, em geral, apresenta fórmula química do tipo  $(\text{Mg, Fe, Ti, Zn, Mn})(\text{Al, Fe, Cr})_2\text{O}_4$ . Esse grupo de óxidos se divide em três séries de acordo com os íons  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ . Entre essas séries, a da cromita (Fe-cromita, Mg-cromita), (Dana, 1978).

A cromita é formada em paragênese com minerais como clorita, hornblenda, talco e serpentina. Tais minerais dificultam a seletividade do coletor na flotação. A clorita é uma alteração de minerais máficos como os piroxênios, o metamorfismo pode também produzir clorita em associação com talco. Ocorre combinada com quartzo, albita e sericita. A hornblenda é o principal constituinte dos anfibolitos, sendo constituída por mistura isomorfa de silicatos de cálcio, magnésio, ferro, alumínio e, por vezes, também de sódio, manganês ou titânio. Origina-se da alteração do piroxênio. O talco é um mineral de origem secundária, formado pela alteração de silicatos de magnésio, como olivina, piroxênio, anfibólio (Dana, 1978). O processo de alteração que transforma a olivina para serpentina é chamado serpentinização, a qual pode ser acompanhada por outros processos de alteração, tais como a conversão parcial de piroxênio ao talco (Jasieniak e Smart, 2010).

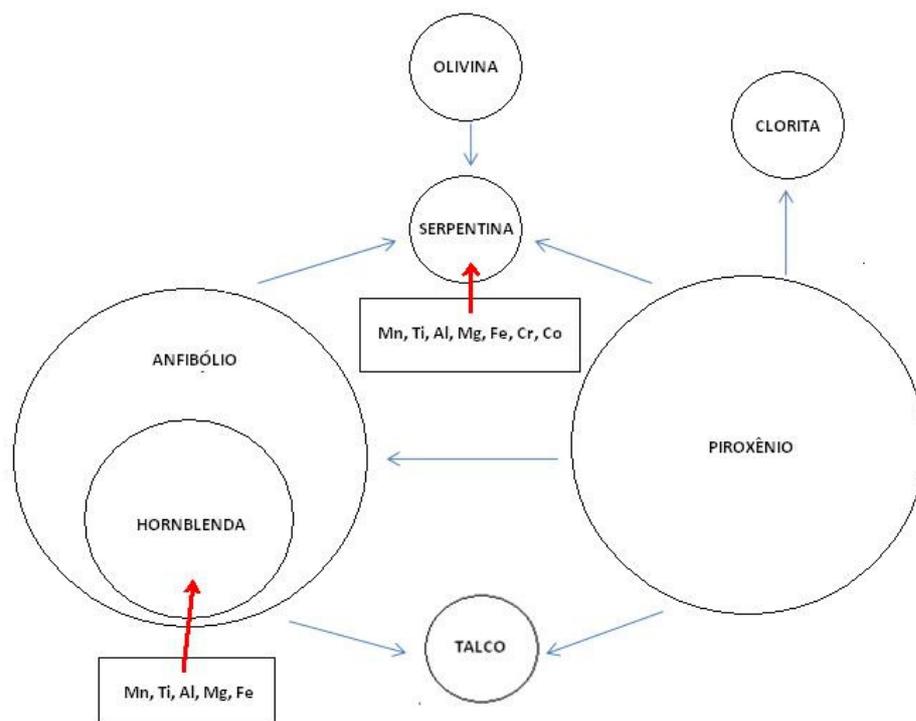


Figura 1: Diagrama de alteração de alguns minerais da ganga.

A Figura 1 ilustra a formação de talco a partir de silicatos de magnésio. No diagrama, as setas azuis indicam uma alteração sofrida por um mineral. As vermelhas mostram os principais elementos constituintes.

Sob o aspecto cristalográfico, a cromita é um óxido com a estrutura dos espinélio, cuja forma geral apresenta-se como  $XY_2O_4$ , onde os quatros átomos de oxigênio

estão associados aos cátions X e Y. O elemento representado por X pode ser: Fe, Mg, Mn. Os elementos representados por Y podem ser Al, Cr e Fe. A série da cromita forma uma solução sólida incluindo  $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$  (cromita) e  $\text{MgO.Cr}_2\text{O}_3$  (cromita magnésiana), (Dana, 1978).

A ganga dos minérios de cromo é constituída por minerais como a magnetita, a serpentina e minerais do grupo do piroxênio (Sampaio et. al., 2002). Tanto a ganga quanto a cromita são da classe dos óxidos. Isto prejudica fortemente a seletividade por conta da semelhança de suas propriedades químicas superficiais, visto que a flotação explora as diferenças de características superficiais dos minerais (Baltar, 2010).

### 3.3.1.1 Cromita

A cromita é um óxido duplo de ferro e cromo ( $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ ) de brilho metálico. O oxigênio do ar e a reatividade do cromo metálico resultam na inexistência do cromo metálico natural (Sampaio, 2005). O cromo ocorre como cromo-espinélio, que obedece a fórmula geral  $(\text{Mg, Fe}^{+2})(\text{Cr, Al, Fe}^{+3})_2\text{O}_4$  e varia com o tipo de depósito natural no qual se formou (Murthy et al., 2011). No Brasil esse minério ocorre comumente em peridotitos, e em serpentinitos derivados deles (Dana, 1978).

Os peridotitos são uma família de rochas ultramáficas constituídas essencialmente por olivina e piroxênios. Os peridotitos alteram-se para serpentinitos, uma rocha de cor verde escura composta principalmente pelo mineral serpentina.

A ganga dos minérios de cromo é constituída por minerais como a magnetita, a serpentina e piroxênio (Sampaio et. al., 2002). A Tabela 1 mostra algumas propriedades físicas da cromita.

Tabela 1: Propriedades físicas da cromita (Fonte: Dana, 1978).

<b>MINERAL</b>	<b>COMPOSIÇÃO</b>	<b>SISTEMA CRISTALINO</b>	<b>DENSIDADE</b>	<b>DUREZA (Mohs)</b>
Cromita	$\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$	Isométrico	4,6 g/cm <sup>3</sup>	5,5

### 3.3.2 A dificuldade

Como cotado por Pradip e Fuerstenau (1983), há sistemas minerais onde coletores convencionais não são muito eficientes devido à presença de diversos minerais com propriedades muito parecidas.

Na ganga da cromita predominam a serpentina, os piroxênios e os anfibólios, que são minerais ricos em cálcio, magnésio e ferro. Os coletores do grupo da amina e os carboxílicos são afetados negativamente por essas características tão similares. A semelhança das características químicas das superfícies dos óxidos presentes em um minério prejudica fortemente a seletividade, visto que a flotação explora justamente essas diferenças superficiais (Baltar, 2010). Além disso, a flotação de partículas de minerais como o piroxênio pode acontecer devido à formação de películas, de composição correspondente ao talco, ao redor dessas partículas (Jasieniak e Smart, 2010).

Os coletores carboxílicos apresentam afinidade por elementos alcalinos terrosos, como o cálcio e o magnésio, além de ter afinidade pelo ferro, o que dificulta a seletividade do processo visto que a cromita possui esse elemento em sua mineralogia em comum com minerais como talco, hornblendas, micas e calcita, todos presentes na ganga. Coletores do grupo da amina também têm o desempenho prejudicado por causa dos minerais com alto teor de sílica existentes na ganga.

Além das semelhanças com a cromita, os minerais da ganga vêm de rochas muito friáveis e são muito solúveis em água, gerando uma polpa rica em espécies iônicas dissolvidas. A água rica em íons dissolvidos não promove uma boa flotação, uma vez que esses íons podem precipitar o coletor.

Os óxidos apresentam superfície hidrofílica, isto é, têm afinidade com a fase líquida, e para esses minerais os coletores devem ter cadeia carbônica longa e ser dosados em maior concentração (Oliveira, 2007). No entanto, quanto maior a cadeia hidrocarbônica, menor é a solubilidade da molécula não dissociada (Somasundaran e Luo, 1999).

Além disso, os coletores de cadeia longa podem formar micelas quando a concentração na solução atinge um valor crítico. Óxidos e silicatos são suscetíveis a

alguns coletores aniônicos com cadeia maior que 10 carbonos, incluindo os ácidos carboxílicos (Fuerstenau e Palmer, 1976).

Viana et al. (2005) verificaram um aumento na flotabilidade da cromita com um coletor carboxílico em pH ácido. Alesse et al. (1997) tentaram várias vezes desenvolver métodos alternativos para a flotação de cromita usando coletores catiônicos. Com o minério procedente do complexo de Stillwater (Montana, EUA), Smith et al. (1980) e McKay et al. (1986) estudaram a flotação com coletor catiônico a partir de uma polpa livre de lamas.

## **4. EXPERIMENTAL**

### *4.1 MATERIAL*

#### *4.1.1 Amostras*

A amostra cedida pela mineração FERBASA S/A foi de aproximadamente 387 kg de rejeito da usina de beneficiamento gravimétrica da mina. Essa remessa será chamada de “minério”. Além do minério, foram entregues o produto concentrado, que será chamado “cromita” e o rejeito, com o menor teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que será chamado de “ganga”, com cerca de 11kg cada.

#### *4.1.2 Reagentes*

Coletores:

- Oleato de sódio – produzido a partir do ácido oleico;
- Dodecilamina – Laboratório Sigma-Aldrich;
- AERO 6494 (Hidroxamato) – CYTEC;
- Querosene – Petrobrás;
- Diesel – Combustível obtido comercialmente.

Espumante:

- Metil isobutilcarbinol (MIBC)

Depressores:

- Amido de milho – obtido comercialmente;
- Carboximetilcelulose (SIGMA-ALDRICH) – viscosidade 400-800 cps em solução de 2%, massa molar = 982,44 g;
- Silicato de sódio – módulo 1 (VETEC).

Outros:

- Hidróxido de sódio (QUIMEX)

#### 4.1.3 Equipamentos

- Tubo de Hallimond modificado constituído de três partes (Figura 2);
- Agitador magnético QUIMIS modelo 241-2;
- Conjunto de peneiras da marca Tyler de 1680 a 37 µm;
- Moinho de barras via úmido com nove barras de aço-carbono;
- Peneirador vibratório da marca Rot-Up;
- Célula subaerada da marca Denver;
- Quarteador Jones;
- Analisador de Potencial Zeta, modelo ESA9800, da marca MATEC;
- Ultrassom, modelo Ultrasonic Cleaner, da marca Unique;
- Tensiômetro, modelo Sigma-70, da marca KSV;
- Condutivímetro, modelo WTW, da marca Inolab;
- Agitador mecânico, modelo Eurostar, da marca IKA;
- Medidor de pH, modelo DM-23, da marca Digimed;
- Difractômetro de Raios X - Bruker-D4 Endeavor;

- Microscópio Eletrônico de Varredura - modelo Quanta 400 da FEI-Bruker;
- Lupa binocular;
- Microscópio petrográfico.

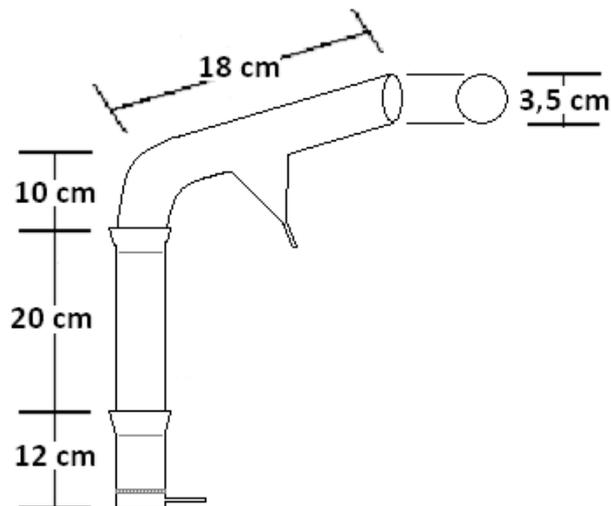


Figura 2: Tubo de Hallimond modificado

## 4.2 METODOLOGIA

### 4.2.1 Pilhas de Homogeneização

Com o minério foram realizadas duas pilhas cônicas, uma após a outra. A seguir foi construída uma pilha longitudinal a partir da segunda pilha cônica. Da retomada da pilha longitudinal foram coletadas amostras de 16 kg e a cada quatro dessas amostras, uma amostra de cabeça de 4 kg.

### 4.2.2 Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica é um processo tecnológico que visa determinar as características principais de um minério. A caracterização é realizada para se conhecer os minerais que compõem o minério estudado. Através de equipamentos como difratograma de raios-x e microscópios petrográficos é possível, entre outras coisas, conhecer a viabilidade econômica de uma mina.

As amostras foram caracterizadas por meio de lupa binocular, difratometria de raios X (DRX), microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS). Os difratogramas de raios X das amostras, obtidos pelo método do pó, foram obtidos

nas seguintes condições de operação: radiação CoK $\alpha$  (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 $\theta$  por passo com tempo de contagem de 0,5 segundo por passo e coletados de 4 a 80° 2 $\theta$ , com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker DiffracPlus.

As amostras foram descritas por meio do microscópio petrográfico de luz refletida visando identificar a distribuição mineralógica por faixas granulométricas e o grau de liberação do contaminante.

As análises no microscópio eletrônico de varredura foram metalizadas com carbono e analisadas nos módulos elétrons secundários, elétrons retroespalhados e EDS (espectroscopia de energia dispersiva).

#### *4.2.2.1 Análise granulométrica*

Para definir a distribuição granulométrica do minério, tiraram-se três alíquotas de 500g das amostras de cabeças ímpares da pilha de homogeneização e foi realizada uma análise granulométrica nas seguintes peneiras: 400 # (38  $\mu$ m), 325 # (44  $\mu$ m), 250 # (63  $\mu$ m), 200 # (74  $\mu$ m), 150 # (105  $\mu$ m), 100 # (149  $\mu$ m), 65 # (210  $\mu$ m), 48 # (295  $\mu$ m), 32 # (500  $\mu$ m), 28 # (595  $\mu$ m), 20 # (841  $\mu$ m), 14 # (1190  $\mu$ m) e 10 # (1680  $\mu$ m).

#### *4.2.3 Ensaios de Moagem*

Foi realizado ensaio de moagem para definir o melhor tempo de moagem do minério. O minério foi moído durante 15 e 30 minutos. Depois disso foi passado na mesma série de peneiras usada para as análises granulométricas.

#### *4.2.4 Potencial Zeta*

Foram realizados experimentos a fim de determinar a faixa de pH onde ocorre a adsorção do coletor. Para isso variou-se o pH na faixa entre 3 e 11.

Da cromita e da ganga foram retiradas alíquotas de 2,1 g que foram adicionadas a 210 mL de água destilada. O equipamento foi programado para realizar 10 análises

apresentando dados médios e pontuais (Modo *single point*) de pH, condutividade e potencial zeta.

#### 4.2.5 Condutividade

Condutividade é a capacidade de um material ou solução conduzir corrente elétrica. O princípio pelo qual o condutímetro mede a condutividade se baseia em eletrodos colocados na solução. Um potencial é aplicado e a corrente é medida. Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica da água.

A polpa para cada teste foi agitada por 1 minuto, após isso a polpa ficou em repouso por mais 1 minuto e então uma amostra do sobrenadante foi retirada. Ajustou-se o pH para 10 medindo-se a condutividade.

O procedimento repetiu-se para cada teste. Posteriormente foram adicionados 250 g/t de coletor, ajustado novamente o pH e medida a condutividade. Por último o minério foi adicionado e agitado por 5 minutos. Após 10 minutos de decantação foi medida a condutividade do sobrenadante.

Em outro momento a polpa foi filtrada e à torta foi adicionada água nova. Após agitação, mediu-se a condutividade. Isso se repetiu a cada 10 minutos por uma hora.

#### 4.2.6 Tubo de Hallimond

Foi utilizado um tubo de Hallimond modificado com capacidade volumétrica de 400 mL. O coletor foi a octilamina, em concentrações de  $10^{-2}$  M e  $10^{-3}$  M. O tempo de condicionamento foi de 1 minuto. A vazão de gás, nitrogênio, foi de 80 mL/min. O tempo de flotação foi de 5 minutos. A faixa de pH estudada foi de 4 a 10.

#### 4.2.7 Tensão Superficial

As interações intermoleculares na superfície da água são diferentes das que ocorrem no interior. As moléculas no interior da água permanecem em equilíbrio interagindo com as moléculas vizinhas. Como não há moléculas de água acima da superfície, surge uma força sobre essas moléculas que provoca uma contração na superfície da água, causando a tensão superficial.

A preparação das amostras é semelhante à realizada para os testes de condutividade. A polpa com 15% de sólidos foi agitada por dez minutos. Depois da agitação a polpa repousou por mais dez minutos, antes de serem realizadas as medições. Nos ensaios onde o coletor entra em contato com as partículas, a concentração foi variável.

Foram realizadas determinações em uma solução de oleato de sódio e ainda em solução na presença ou da cromita ou do rejeito.

Todos os instrumentos ou recipientes usados foram limpos com cetona em ultrassom no decorrer de todo procedimento. Primeiro mediu-se a tensão superficial da água bidestilada, depois da solução do coletor e, finalmente, da solução do coletor após o contato com a cromita ou com a ganga. Esse último grupo de ensaios consiste em adicionar o minério à solução de coletor e agitá-lo por 10 minutos. Após a decantação do minério retirou-se o sobrenadante a fim de medir a tensão resultante.

Um segundo estágio de ensaios foi realizado a fim de determinar se o coletor forma precipitados com as espécies em solução. Para isso, as amostras foram preparadas da mesma forma que para os ensaios anteriores. Foi retirado o sobrenadante e adicionado o coletor. A solução foi agitada novamente por mais dez minutos. Variou-se a concentração do coletor.

#### *4.2.8 Flotação em bancada*

Cerca de 1000 g do minério foram cominuídos durante 30 minutos. Após a moagem, a polpa foi classificada em granulometria entre 105  $\mu\text{m}$  e 38  $\mu\text{m}$ , utilizando-se um peneirador vibratório durante cinco minutos.

Depois disso, a polpa foi destinada a testes de flotação em bancada. Para isso, o material foi colocado em uma cuba com capacidade para 5000 mL.

Ao final da flotação, os produtos, concentrado e rejeito, foram secados e homogeneizados separadamente. Depois de quarteados, foi retirada uma amostra de aproximadamente 35 g, que foi enviada para análise química no laboratório da FERBASA S/A. O restante foi armazenado em local apropriado.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

Vários estudos foram realizados em parceria com o Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM/MCTI e empregadas diversas técnicas de caracterização: lupa binocular, difratometria de raios X (DRX), microscopia petrográfica e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) em amostra representativa do minério em diferentes frações granulométricas.

#### 5.1.1 Lupa Binocular

Após a análise granulométrica, cada fração foi observada por meio da lupa binocular para avaliação do grau de liberação. A cromita já está liberada na fração entre 210  $\mu\text{m}$  e 177  $\mu\text{m}$ , mas existem partículas mistas de cromita em frações mais finas como mostram a Figura 3 e a Figura 4, onde são apresentadas as imagens das partículas maiores que 74  $\mu\text{m}$  e 105  $\mu\text{m}$ . Nelas é possível ver partículas de minerais como quartzo e hornblenda, além de partículas mistas de cromita circulasdas em vermelho.

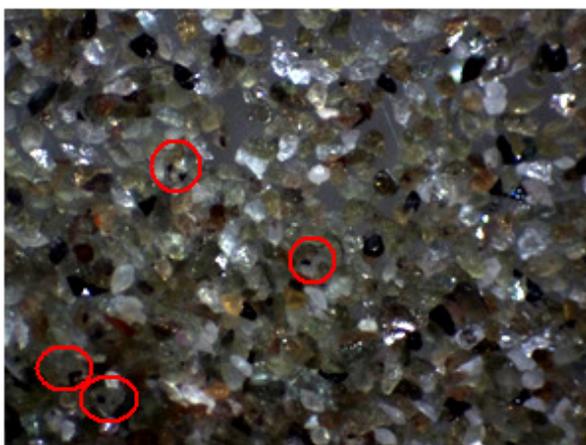


Figura 3: Partículas mistas de cromita na fração-105+74  $\mu\text{m}$ .

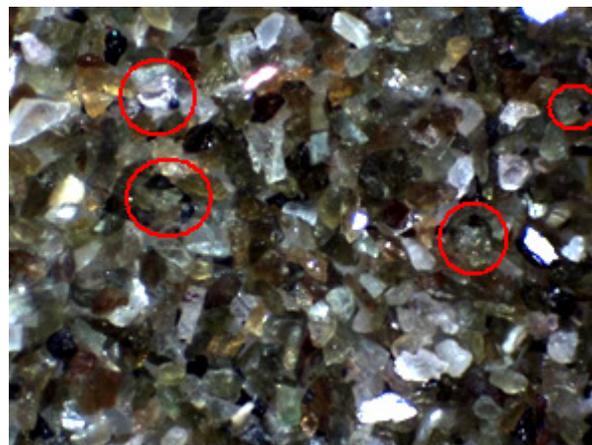


Figura 4: Partículas mistas de cromita na fração -149+105  $\mu\text{m}$ .

#### 5.1.2 Difratômetro de Raios X

A difratometria de Raios X é uma técnica usada na caracterização mineralógica, que avalia qualitativamente e microestruturalmente a composição de uma rocha. As análises da amostra do minério em diversas faixas granulométricas mostram que a cromita está disseminada por todas as faixas estudadas, além de minerais ricos em

magnésio, cálcio e ferro como: talco, micas e hornblendas, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2: Composição mineralógica do minério de cromita em diversas granulometrias.

Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Minerais presentes
+295	Quartzo, flogopita, talco, albita, <b>cromita</b> , hornblenda, calcita, vermiculita
-295+210	Quartzo, flogopita, talco, albita, hornblenda, <b>cromita</b> , calcita, vermiculita
-210+149	Quartzo, ortocrisótilo, flogopita, <b>cromita</b> , talco, microclina, calcita, vermiculita
-149+105	Quartzo, ortocrisótilo, flogopita, <b>cromita</b> , hornblenda, calcita, vermiculita
-105+74	Quartzo, flogopita, talco, <b>cromita</b> , albita, hornblenda, vermiculita
-74+53	Quartzo, ortocrisótilo, espinélio, <b>cromita</b> , flogopita, talco, microclina, vermiculita
-53+44	Quartzo, vermiculita, espinélio, flogopita, talco, albita, hornblenda, <b>cromita</b> , calcita, microclina
-44	Quartzo, flogopita, talco, albita, <b>cromita</b> , microclina, vermiculita

A Figura 5, a Figura 6 e a Figura 7 mostram, respectivamente, o difratograma da amostra nas granulometrias +295  $\mu\text{m}$ , -149+105  $\mu\text{m}$  e -53+44  $\mu\text{m}$ . Os difratogramas identificam a presença de quartzo, serpentina, microclina, flogopita, cromita, hornblenda, calcita, vermiculita, talco e albita nessas faixas granulométrica.

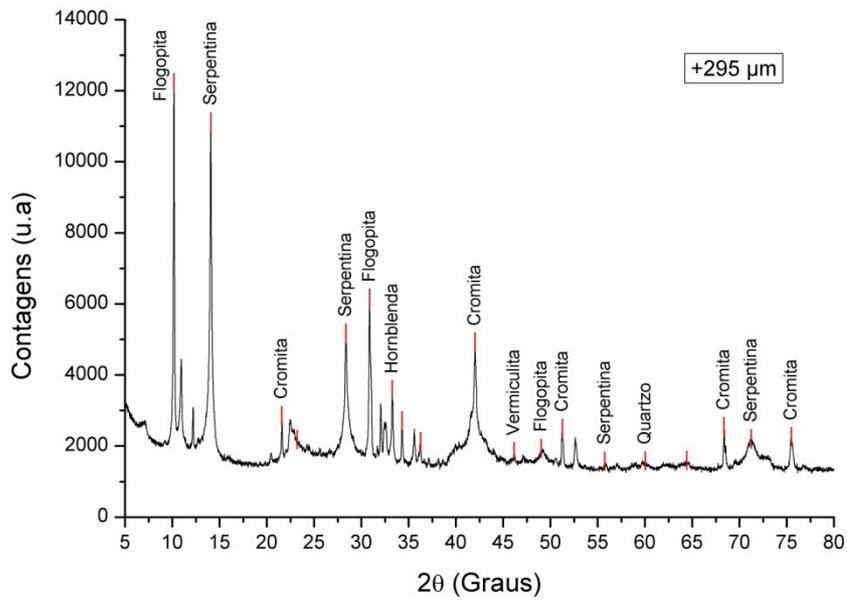


Figura 5: Difratoograma de raios X da amostra +295  $\mu\text{m}$ . Radiação  $\text{Co K}\alpha$  (40 kV/40 mA).

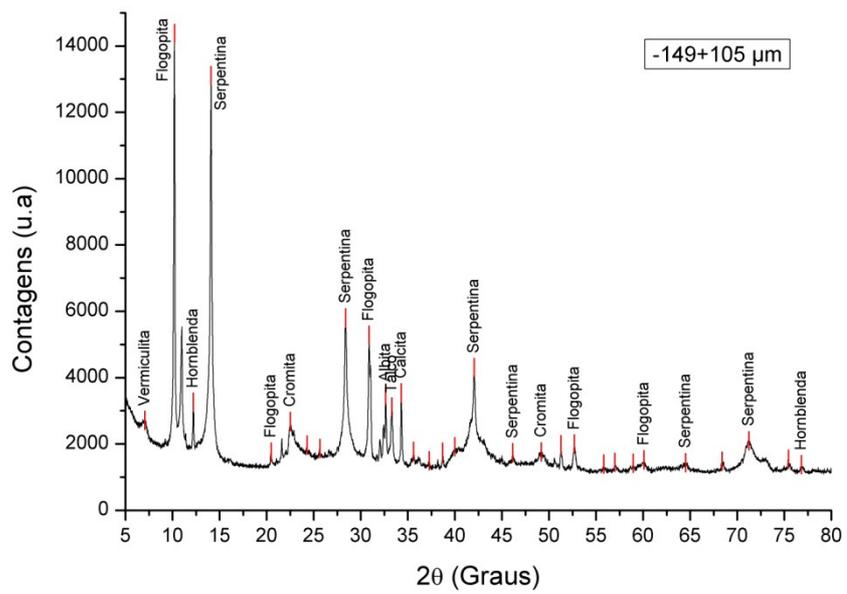


Figura 6: Difratoograma de raios X da amostra na faixa -149+105  $\mu\text{m}$ . Radiação  $\text{Co K}\alpha$  (40 kV/40 mA).

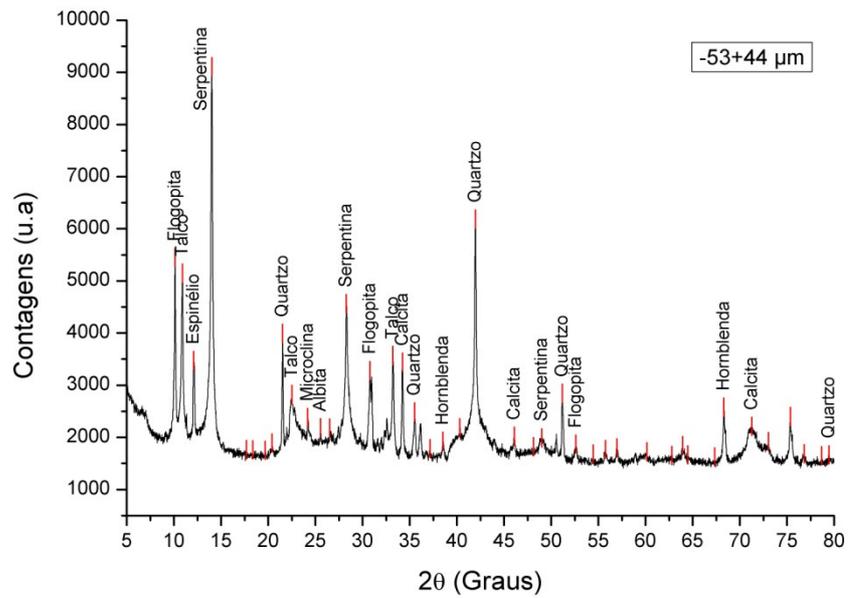


Figura 7: Difratoograma de raios X da amostra na faixa -53+44  $\mu\text{m}$ . Radiação  $\text{Co K}\alpha$  (40 kV/40 mA).

A Figura 8 confirma, finalmente, através do difratoograma de Raios X para todas as faixas granulométricas, que a mineralogia é praticamente a mesma. Observaram-se também as diferenças de intensidade de alguns picos, indicando que os respectivos minerais podem estar mais presentes em algumas faixas do que em outras.

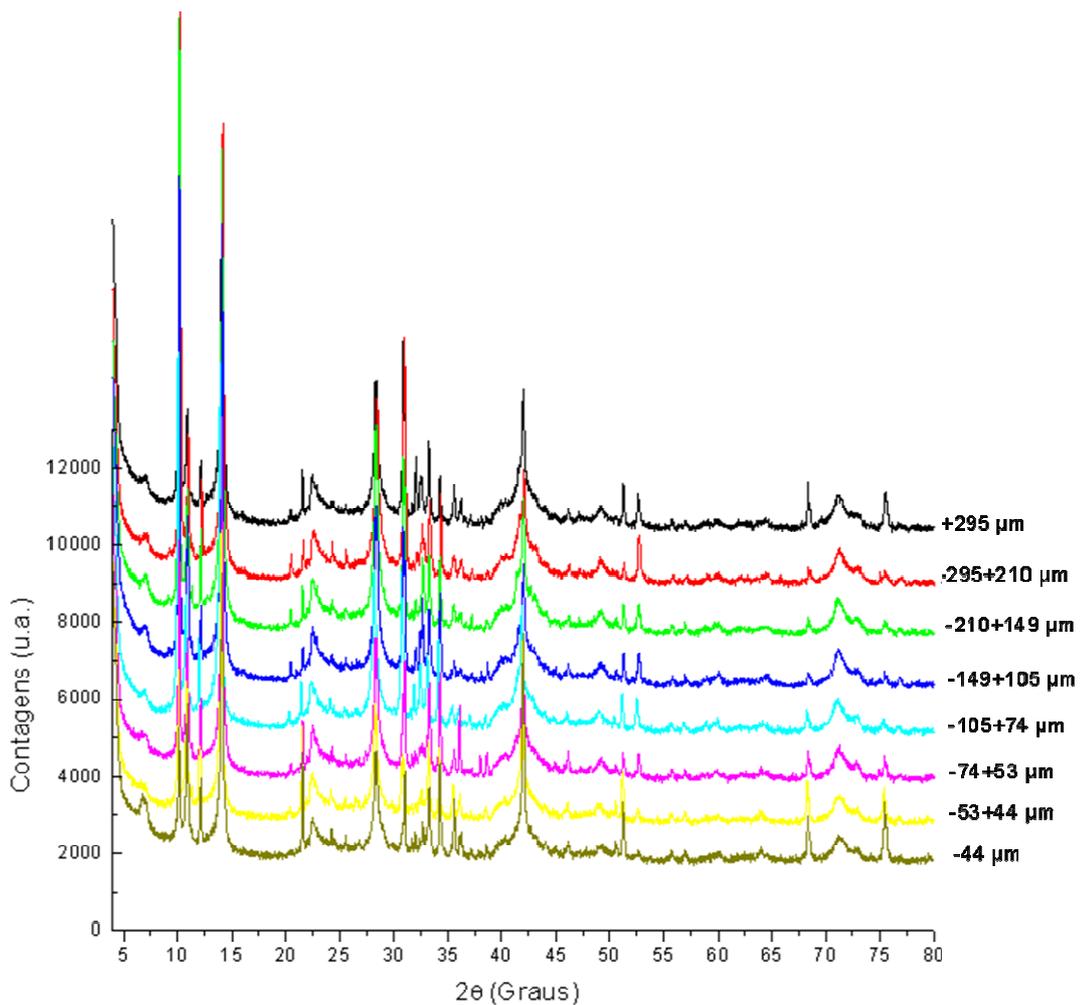


Figura 8: Difratogramas de raios X das amostras nas diversas faixas granulométricas. Radiação Co K $\alpha$  (40 kV/40 mA).

### 5.1.3 Microscópio petrográfico

Foi utilizado um microscópio petrográfico de luz refletida, que é usado para identificar minerais ou rochas em secção polida. Na Figura 9 e na Figura 10, podem-se ver os grãos de cromita nos tons claros de cinza nas frações -74+53  $\mu\text{m}$  e +295  $\mu\text{m}$ . A Figura 11 e a Figura 12 mostram mais imagens da cromita em tons de cinza claro na fração +295  $\mu\text{m}$  na escala de 200  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Mais uma vez é possível perceber a presença de grãos mistos de cromita.

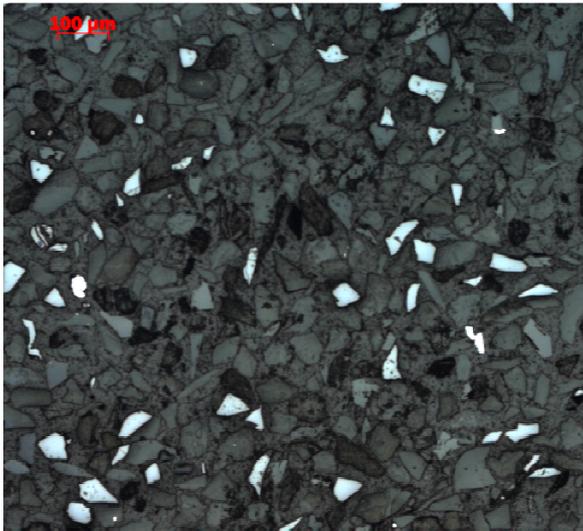


Figura 9: Fotomicrografia da faixa -74+53 μm.

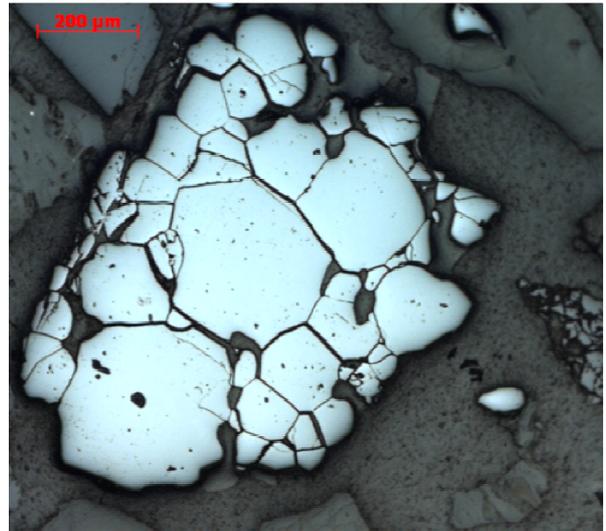


Figura 10: Fotomicrografia da fração +295 μm.

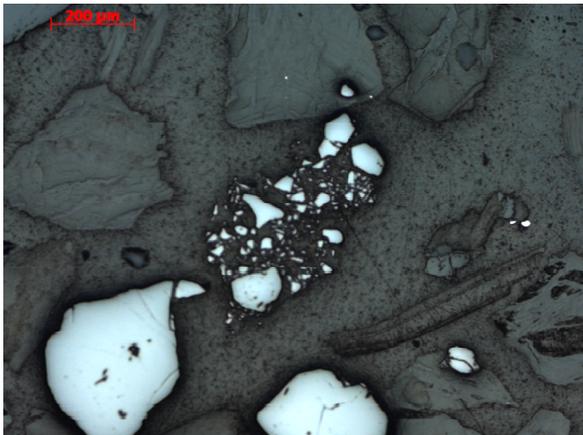


Figura 11: Fotomicrografia da fração +295 μm.  
Microscópio petrográfico de luz refletida.

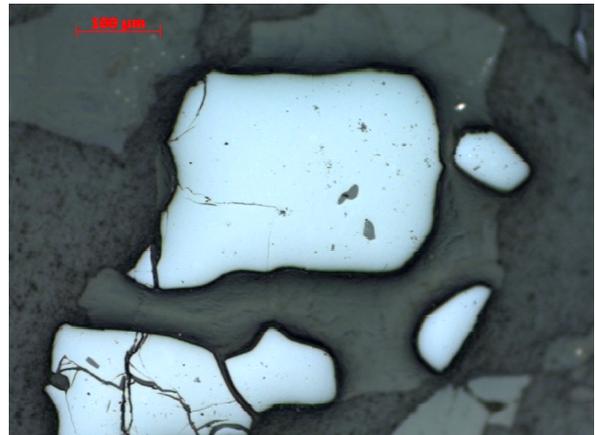


Figura 12: Fotomicrografia da fração +295 μm.  
Microscópio petrográfico de luz refletida.

#### 5.1.4 Microscópio Eletrônico de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) produz, em alta resolução, imagens da superfície de uma dada amostra. Essas imagens são úteis para avaliar a estrutura superficial de um mineral ou rocha.

A Figura 13 mostra a imagem da secção polida da fração -149+105 μm com a cromita no centro, enquanto a Figura 14 mostra o detalhe em vermelho ampliado. A secção polida foi analisada no módulo “elétrons retroespalhados” e foi possível identificar minerais como micas (acima e à esquerda) e talco abaixo do grão de cromita. A Figura 15 mostra, no centro, um grão de cromita não liberado com seu

hábito octaédrico conservado. A Figura 16 apresenta um grão misto com inclusão de cristais de cromita e suas escalas.

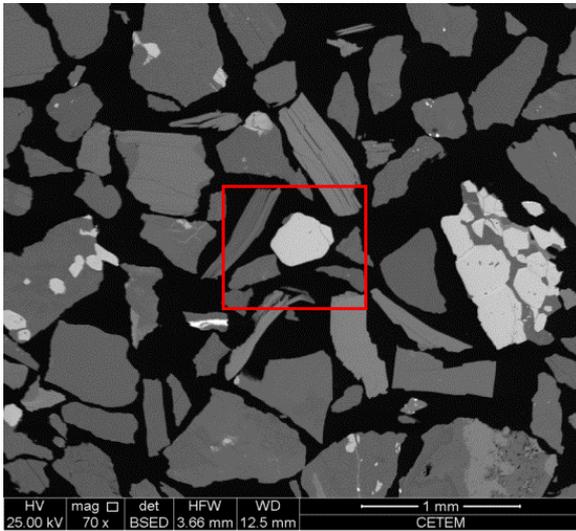


Figura 13: Imagem da faixa -149+105  $\mu\text{m}$ . Sessão polida. Elétrons retroespalhados.

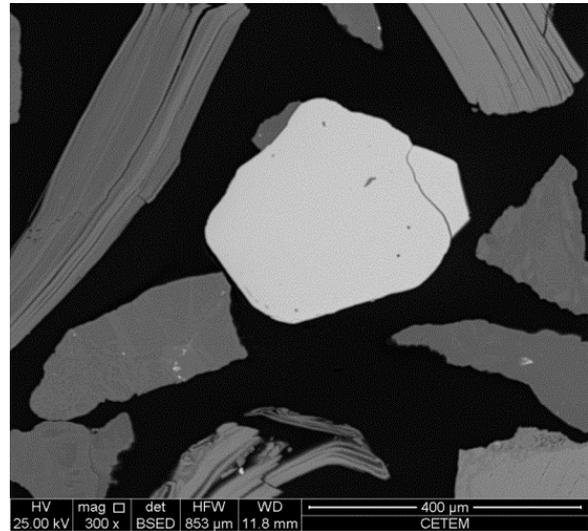


Figura 14: Detalhe da Figura 13 ampliado. Elétrons retroespalhados.

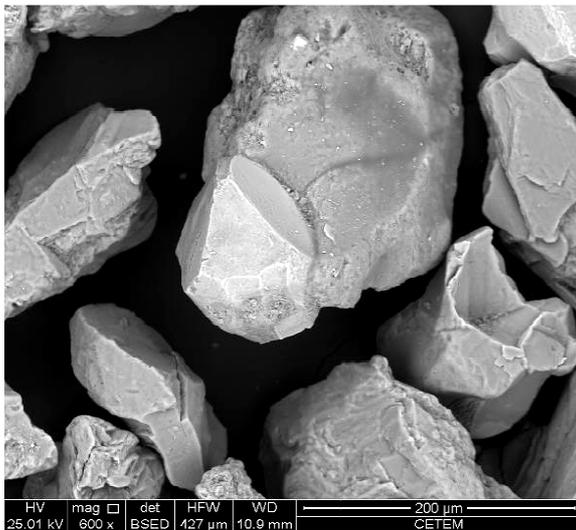


Figura 15: Imagem da faixa -149+105  $\mu\text{m}$ . Elétrons retroespalhados.

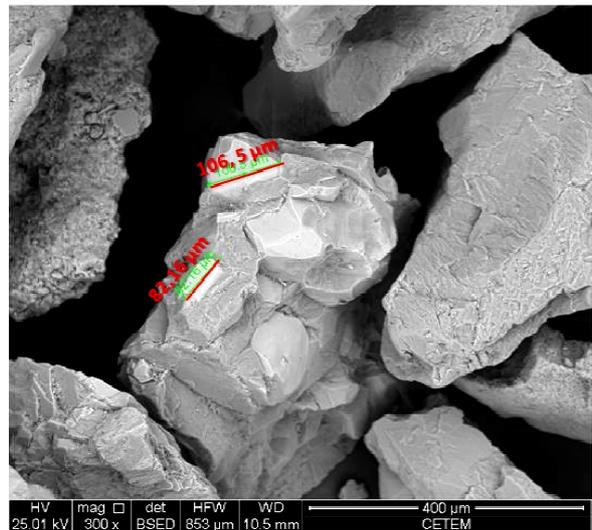


Figura 16: Imagem da fração +295 $\mu\text{m}$ . Elétrons retroespalhados.

A Figura 17 mostra o EDS da Figura 15 confirmando a presença de elementos como magnésio e alumínio.

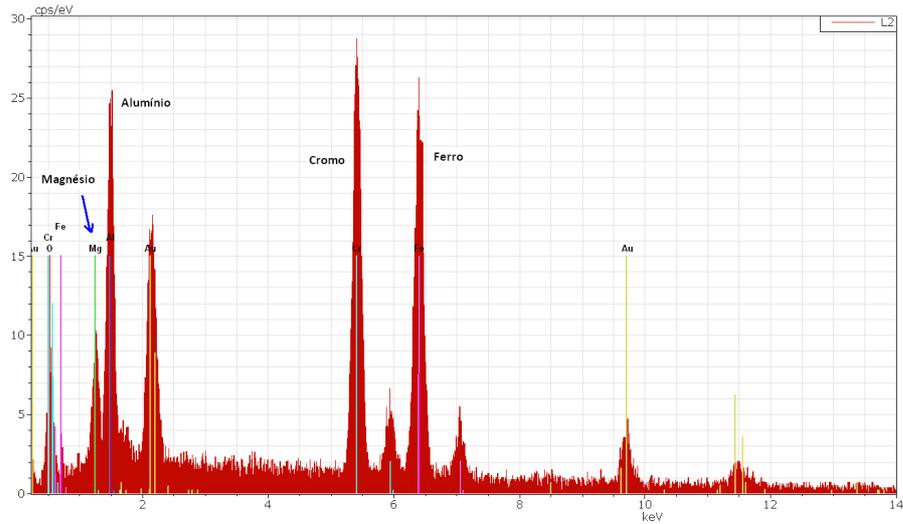


Figura 17: EDS do grão da Figura 16, fração -149+105  $\mu\text{m}$ .

A seguir, a Figura 18 mostra um grão no centro com uma inclusão circular de cromita não liberada na fração -149+105  $\mu\text{m}$ . Na sequência, a Figura 19 mostra o EDS da mesma amostra, detectando a presença de cálcio, magnésio e silício.

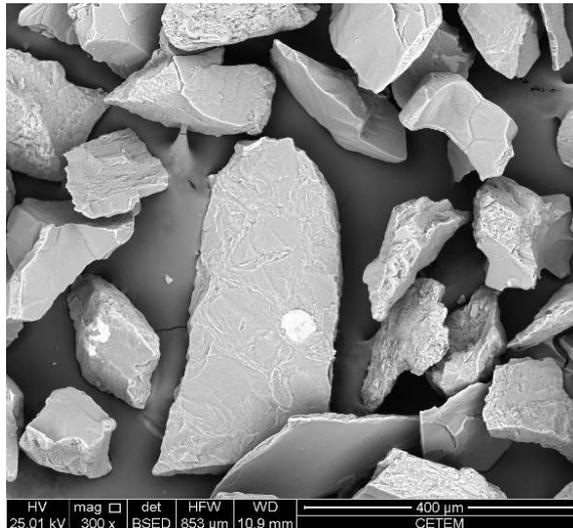


Figura 18: Imagem da fração -149+105  $\mu\text{m}$ , com destaque para a inclusão de cromita no centro. Elétrons retroespalhados.

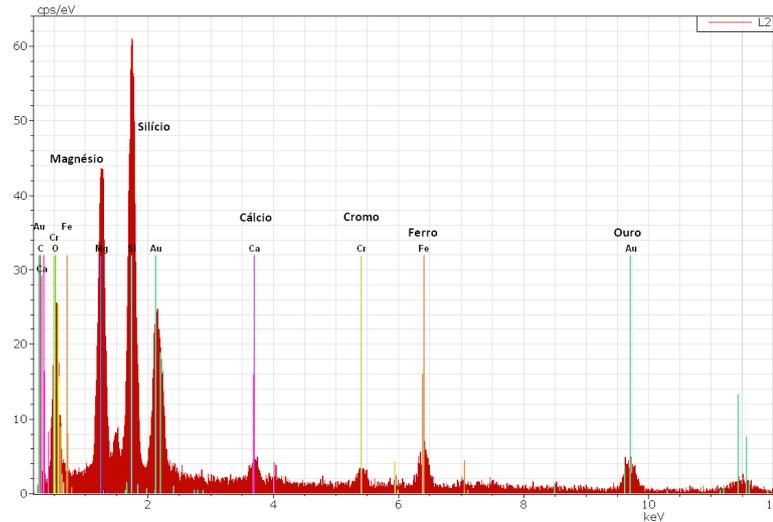


Figura 19: EDS do grão da Figura 18, fração -149+105  $\mu\text{m}$ .

### 5.1.5 Análise granulométrica

Após a confecção das pilhas de homogeneização, foram coletadas amostras de 16 kg e a cada quatro dessas amostras, uma amostra de cabeça de 4 kg. As amostras de cabeça ímpares foram submetidas a uma classificação granulométrica, como mostra a Figura 20. A coincidência das curvas indica a eficiência da homogeneização da amostra na etapa de preparação.

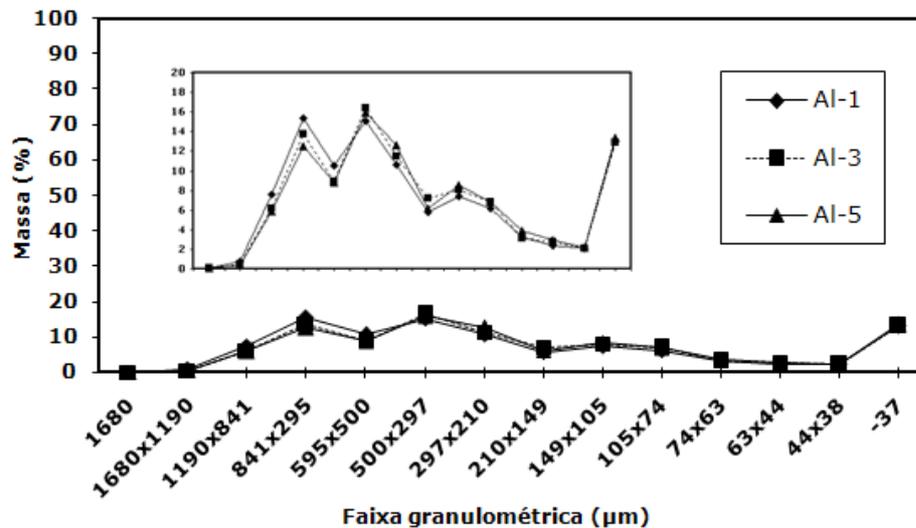


Figura 20: Resultado da análise granulométrica das amostras de cabeça da pilha longitudinal

Como dois terços das partículas eram maiores que 150  $\mu\text{m}$ , foi realizado um ensaio de moagem para definir o melhor tempo de moagem do minério.

## 5.2 ENSAIOS DE MOAGEM

O minério foi moído em moinho de barras via úmida durante 15 e 30 minutos. Depois disso foi reclassificado em uma série de peneiras. Abaixo a Figura 21 relaciona a distribuição granulométrica das partículas com o tempo de moagem.

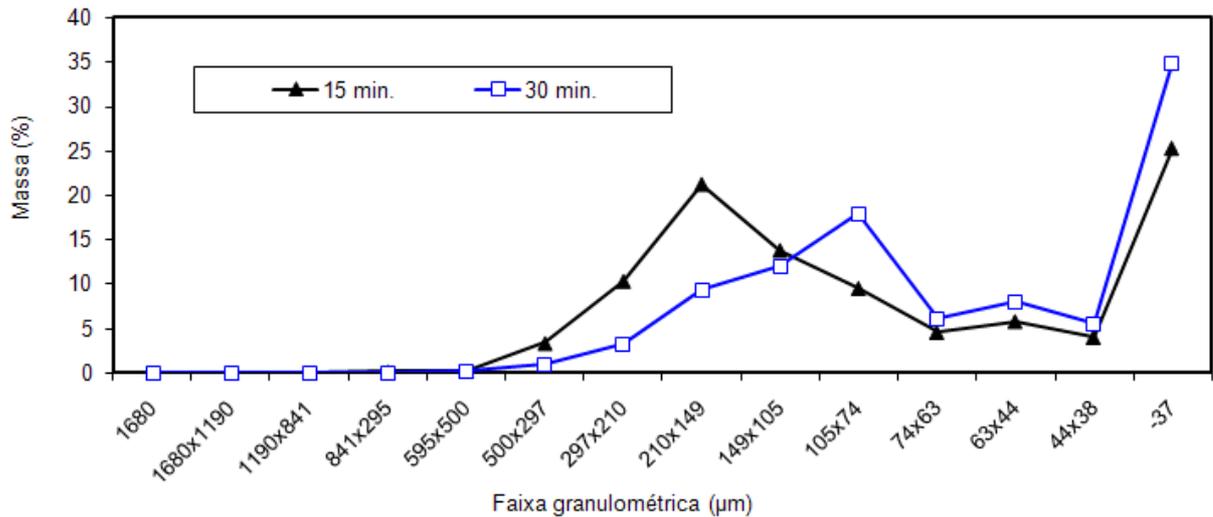


Figura 21: Distribuição granulométrica do minério de cromita.

Depois de peneirar, na faixa de 1,68 a 0,037 mm, o minério moído, foi possível identificar que 30 minutos eram suficientes para classificar cerca de 37% do minério no intervalo de 105 a 37 µm, como mostra a Figura 22.

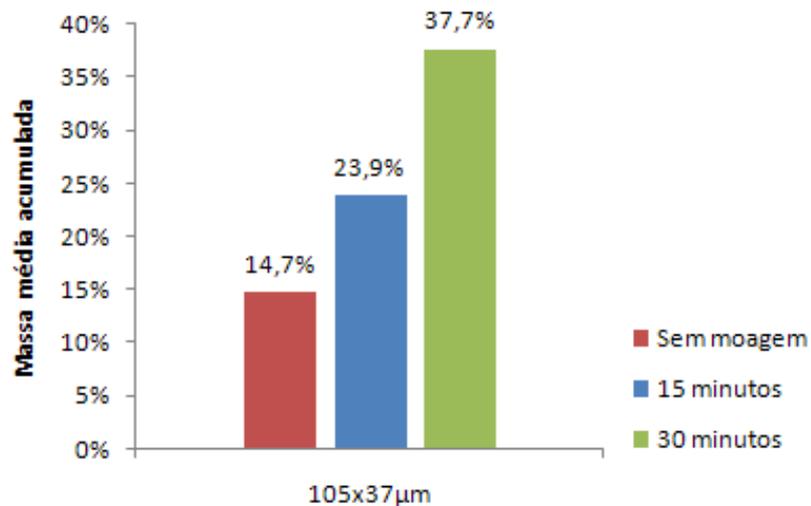


Figura 22: Massa acumulada na faixa 105x37 µm por tempo de moagem.

### 5.3 CONDUTIVIDADE

Os íons continuam a ser lançados na água à medida que a polpa é agitada. Íons metálicos prejudicam a flotação de óxidos (Ejtemaei, 2012), diminuem a seletividade e aumentam o consumo do coletor. A fim de quantificar o lançamento de íons, foram realizados ensaios de condutividade.

Esses ensaios compararam a condutividade de quatro tipos de água: de torneira, destilada e destilada após contato com a ganga e com a cromita. A água de torneira serviu como um parâmetro máximo de condutividade e a água destilada como parâmetro mínimo.

Durante 5 minutos foi realizada uma determinação da condutividade a cada minuto. Para os casos da água de torneira e destilada, não houve alteração. Para os outros dois casos, nota-se uma alteração dos valores, que mostra um lançamento contínuo de íons na polpa, como se vê na Figura 23.

Não só a condutividade da ganga é maior que a da cromita desde o início, mas a taxa com que as espécies iônicas são lançadas também é maior. Isso acontece devido ao fato que a ganga é rica em serpentinito, que já é uma rocha originada de uma alteração, assim como os anfibólios, também presentes no minério de cromo, são alterações dos minerais do grupo dos piroxênios.

Minerais e rochas de alteração são friáveis e têm maior facilidade de solubilizar-se liberando espécies iônicas das mais variadas. No caso dos minerais e rochas da ganga, as espécies são  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc.

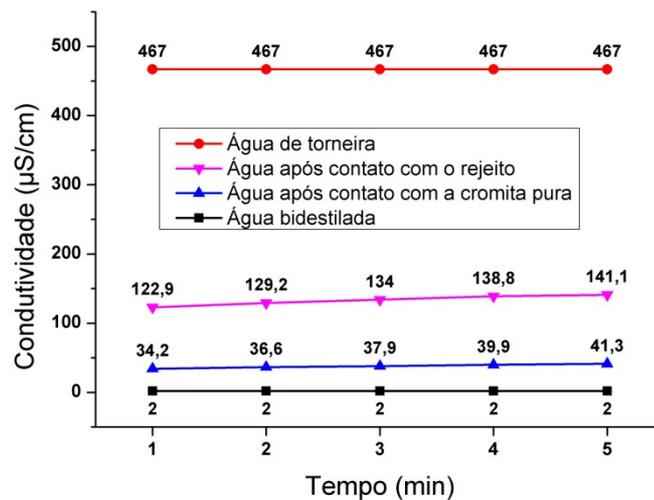


Figura 23: Condutividade ao longo do tempo para quatro tipos de água (Baltar, 2012b).

Para determinar um modo de impedir o lançamento de íons, experimentou-se renovar a água da polpa. Após cada filtragem foi adicionada uma quantidade de água destilada que mantivesse a porcentagem de sólidos da polpa original.

A Figura 24 mostra uma notável redução da condutividade da água da polpa logo na primeira troca de água. A segunda troca apresentou também redução, no entanto a redução foi muito suave.

Com a troca da água original da polpa pela água limpa, as espécies dissolvidas foram eliminadas do processo. Apesar de o minério continuar liberando íons nas duas renovações da água da polpa, essa taxa foi muito inferior à primeira devido às eficientes lavagens de sua superfície mineral durante a agitação.

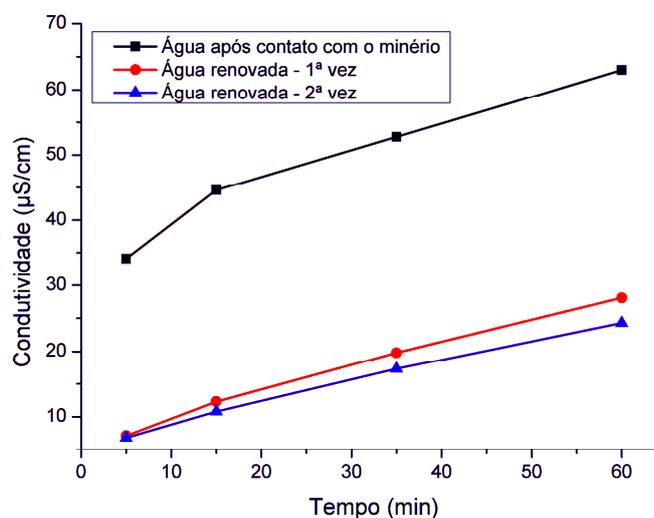


Figura 24: Condutividade da água da polpa ao longo do tempo.

#### 5.4 TENSÃO SUPERFICIAL

Foram realizados ensaios com coletores onde foram estudadas as influências da concentração e do pH na tensão superficial da polpa. A tensão superficial tem um papel muito importante no conhecimento de interações moleculares na superfície e interior dos líquidos (Shah et al., 2013).

A tensão superficial da água destilada é em torno de 72mN/m. Foram determinadas as tensões de diversas soluções variando apenas a concentração do coletor. Após isso as mesmas concentrações foram adicionadas aos sobrenadantes de cromita e ganga, respeitando a porcentagem de sólidos. O aumento de tensão significa que as moléculas do coletor, antes na superfície, agora formam sais na superfície do mineral.

A Figura 25 mostra as curvas de tensão superficial obtidas com a solução de oleato antes e depois do contato com a cromita e com o rejeito. A presença do oleato de sódio reduziu a tensão superficial para a metade. Após o contato com as partículas das amostras, os íons do coletor adsorveram-se na superfície mineral ou foram precipitados pelos íons dissolvidos na solução. De qualquer forma, com a redução da concentração do coletor na solução, a tensão da água voltou a subir.

De acordo com os ensaios de tensão superficial, o oleato mostrou-se pouco seletivo ao adsorver-se tanto na cromita quanto na ganga. O minério de cromita é rico em minerais de elementos alcalinos terrosos e ferro, o que pode ter prejudicado o desempenho do coletor.

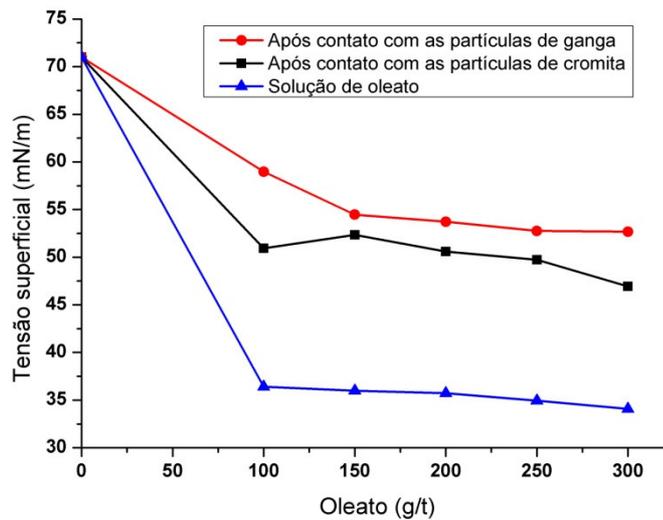


Figura 25: Tensão superficial – Adsorção do oleato.

## 5.5 FLOTAÇÃO

### 5.5.1 Oleato de sódio

O oleato de sódio é conhecido por seu desempenho em flotações de minérios de ferro (Nascimento, 2010; Lopes e Lima, 2009). Quase um terço da composição da cromita é FeO. Sabendo-se que tanto a cromita quanto a ganga apresentam ferro na sua composição, foram realizados ensaios para entender o comportamento do oleato em relação ao minério na faixa de pH 6 a 12 e com partículas menores que 105  $\mu\text{m}$ .

A Figura 26 mostra que houve um aumento contínuo do teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 3,7% (pH 6) até 10,1% no pH 10, para então praticamente estabilizar até o pH 12, apresentando uma pequena variação na concentração do minério em pH maior que 9. A partir do pH 10, onde a curva do teor atingiu seu maior valor, o teor permanece praticamente constante até o pH 12. Quando o pH diminui, tanto a recuperação quanto o teor também diminuem, isso acontece porque os coletores carboxílicos voltam à forma molecular em faixas ácidas de pH (Silva et al., 2010; Fuerstenau, 1982). A seletividade de coletores carboxílicos depende do pH (Bulatovic, 2007) e o oleato de sódio apresenta potencial para flotações em pH alcalino, visto que foi na faixa alcalina onde foram alcançados os valores mais altos de teor e recuperação.

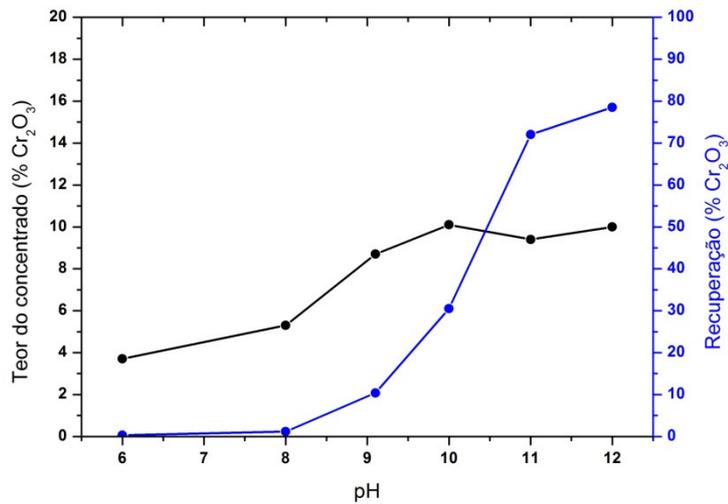


Figura 26: Efeito da variação do pH no teor do concentrado e na recuperação.

Na Figura 26, a recuperação permaneceu praticamente constante até o pH 8. Para valores maiores de pH houve um aumento ininterrupto da recuperação até o pH 12, chegando a 78,5%. O poder espumante do oleato e a faixa alcalina de pH 8 a 12 aumentaram a longevidade das bolhas, promovendo o transporte de partículas de minerais de ganga.

Foram realizados ensaios na faixa de pH 8 a 10, condições nas quais teve início o aumento nos teores do concentrado e da recuperação (Figura 26) e onde a cromita e a ganga estão com superfícies negativas (Figura 27).

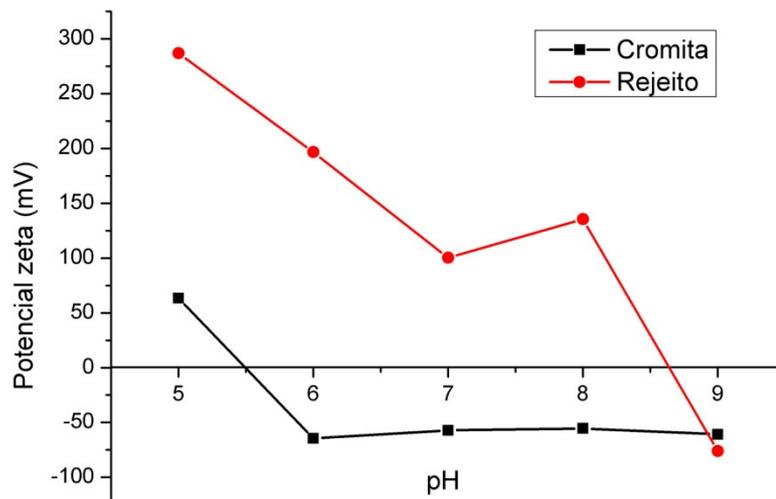


Figura 27 - Potencial zeta da cromita pura e da ganga.

Na tentativa de conter o transporte de partículas da ganga, reduziu-se a concentração do oleato de sódio para 100 g/t e não se adicionou espumante, como mostra a Tabela 3 abaixo:

Tabela 3: Flotação com 100 g/t de oleato de sódio e sem espumante.

pH	Teor de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no concentrado	Teor de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no rejeito	Recuperação (%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
8	4,80%	7,60%	0,43
9	5,80%	7,80%	2,05
10	9,70%	7,30%	18,60

A escolha dos parâmetros não funcionou, pois a tendência da recuperação é aumentar muito mais que o teor do concentrado. Apesar da baixa seletividade do oleato, esse coletor, a partir de certa concentração, não sofre influência dos íons dissolvidos. É o que mostram os resultados dos ensaios de flotação em tubo de Hallimond na Figura 28.

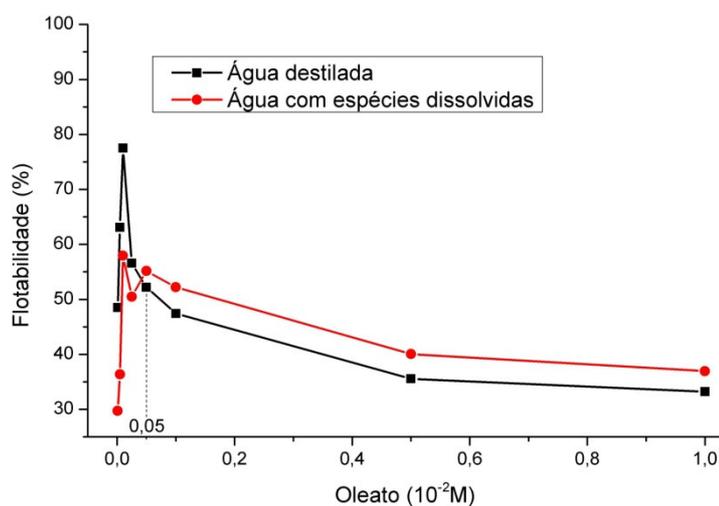


Figura 28: Influência da concentração de oleato de sódio na recuperação da cromita.

Observa-se que para concentrações menores do que  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ , a recuperação da cromita diminui ao utilizar água com as espécies iônicas dissolvidas. Até essa concentração a queda na recuperação chegou a quase 27%. Essa redução

acontece provavelmente pela formação de sais de magnésio, cálcio e ferro que precipitam parte dos íons de oleato, resultando em uma menor densidade de adsorção do coletor e, conseqüentemente, em menor recuperação.

No entanto, as espécies dissolvidas não influenciam o desempenho da flotação para concentrações a partir de  $5 \times 10^{-4}$  M, pois, as moléculas de coletor, neutralizadas pelos íons dissolvidos, são compensadas pelo excedente de íons oleato. Segundo Pinheiro et al. (2012), a composição química da água influencia os resultados de flotações com baixas concentrações de coletor.

Foram realizados ensaios para remoção dessas espécies por meio da renovação da água da polpa. Fizeram-se cinco trocas de água da polpa para determinação da condutividade. De acordo com a Figura 29, há uma forte redução após a primeira renovação da água. A condutividade diminuiu cerca de 75% depois da quinta renovação.

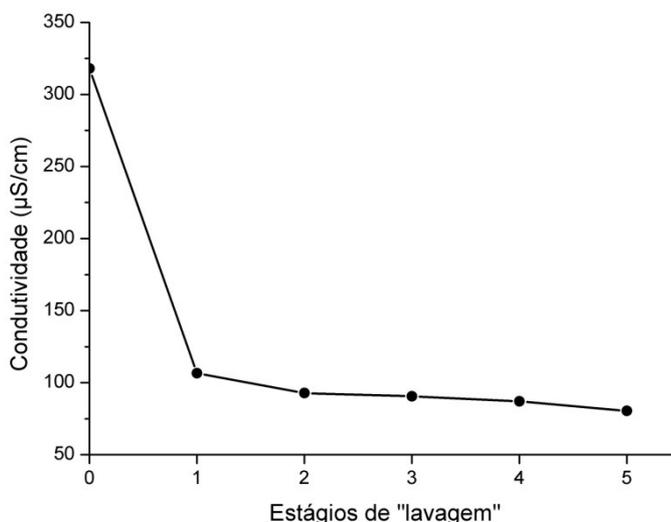


Figura 29: Diminuição da condutividade após cada renovação de água da polpa (Baltar, 2012a).

A Figura 30 mostra os resultados da flotação em tubo de Hallimond com águas de condutividades diferentes. Observa-se que a flotabilidade da cromita aumenta com a redução da concentração das espécies químicas dissolvidas na polpa. A água destilada, de condutividade  $2 \mu\text{S/cm}$ , livre de íons dissolvidos, proporcionou a maior flotabilidade, cerca de 78%. Com a água, de condutividade  $310 \mu\text{S/cm}$ , que esteve em contato com o minério no início, a flotabilidade foi cerca de 34%. O oleato apresenta afinidade pelas espécies dissolvidas, o que acarretou a sua precipitação.

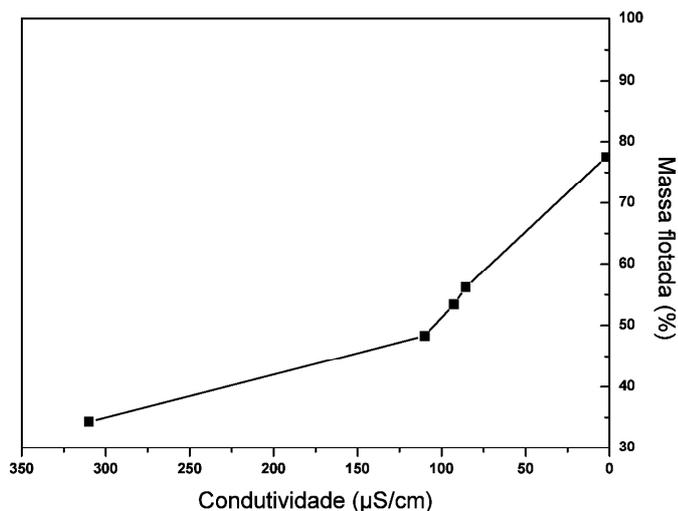


Figura 30: Influência da quantidade de eletrólitos na polpa na flotação da cromita.

### 5.5.2 Dodecilamina

Devido à sensibilidade da amina com relação aos cátions dissolvidos (Pinheiro et al., 2010) uma vez que a sua adsorção é física e pouco seletiva (Bulatovic, 2007), estudou-se, em tubo de Hallimond, a influência de diferentes depressores: um silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), um amido de milho e uma carboximetilcelulose (CMC).

A Figura 31 mostra o efeito depressor do amido igualmente nas amostras de cromita e de ganga. Com 0,4% de amido, tanto a recuperação da ganga, quanto a da cromita, caem mais de 50%. Isso mostra que o amido deprime a cromita, mas também os minerais de ganga.

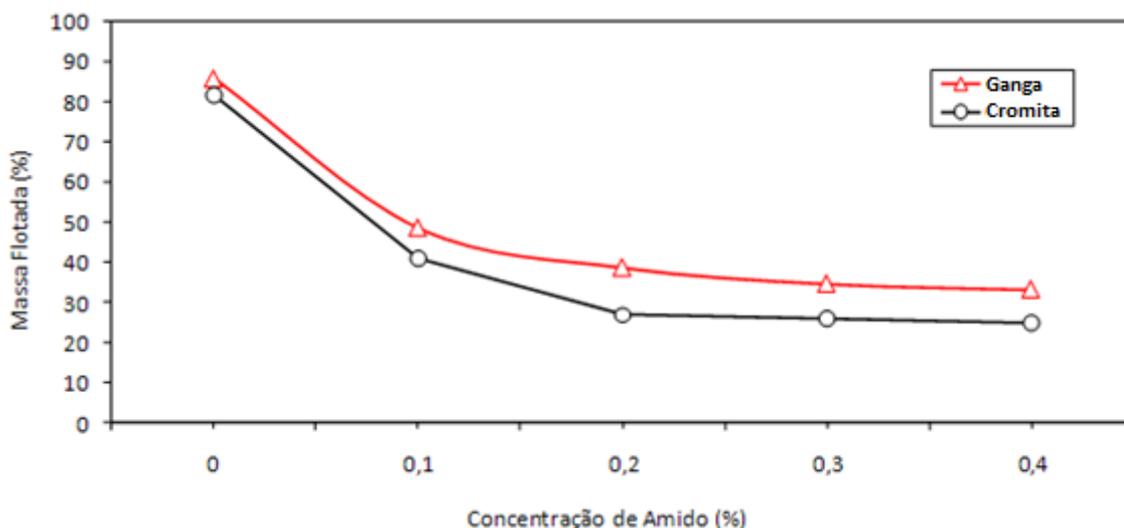


Figura 31: Efeito depressor do amido sobre a cromita e a ganga (Baltar, 2012b).

O amido é usado como depressor de carbonatos e minerais de ferro e magnésio (Mapa, 2006; Monte e Peres, 2010). Provavelmente o amido agiu sobre os íons de ferro presentes na superfície da maioria dos minerais, inclusive da cromita.

A Figura 32 mostra que o silicato de sódio não foi seletivo. Provavelmente as espécies dissolvidas na polpa tenham inibido a ação do reagente ou causado sua precipitação. O mecanismo de ação de silicatos de sódio não é bem compreendido (Bulatovic, 2007).

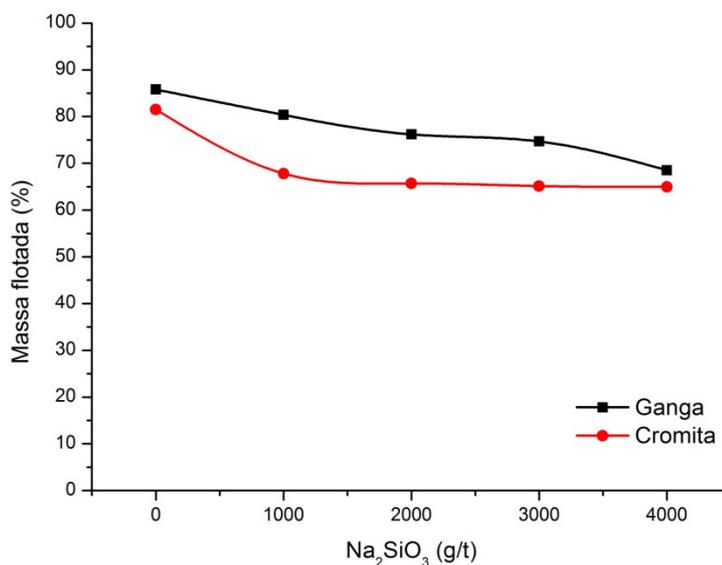


Figura 32: Efeito do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> na recuperação da cromita e da ganga (Baltar, 2012b).

Na Figura 33 observa-se, no momento em que a curva da cromita começa a cair, que, com menos de 250 g/t, a CMC não age sobre a cromita. Segundo Rey, (1965, apud Brasil, 1980) a CMC pode diminuir as dificuldades criadas pela presença de íons dissolvidos. O grupo carboxílico presente na molécula da CMC tem afinidade por elementos alcalinos terrosos e esses elementos estão presentes apenas na ganga em minerais como hornblenda, serpentina e olivina. Isso explica porque a CMC foi tão seletiva ao deprimir a ganga e não a cromita.

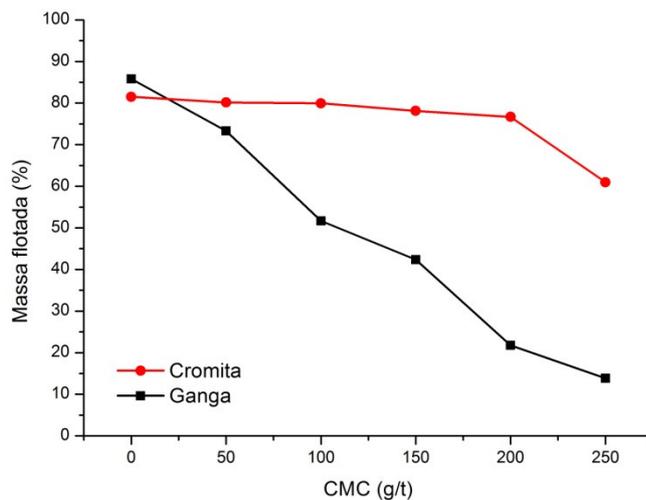


Figura 33: Efeito da CMC na recuperação da cromita e da ganga (Baltar, 2012b).

### 5.5.3 Hidroxamato de sódio

O hidroxamato é um quelante utilizado nas minerações de metais pesados e terras-raras. A seletividade é a principal característica desse reagente (Raghavan e Fuerstenau, 1975; Marabini et al., 2007). Ensaio variando a concentração do hidroxamato em pH 9 foram realizados com o objetivo de entender a ação desse quelante no minério estudado.

A Figura 34 mostra a diminuição do teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 17,1% para 10,5% e o aumento da recuperação. O aumento da concentração do hidroxamato prejudica o teor do concentrado. O aumento do número de moléculas de hidroxamato na polpa permitiu que muitas partículas mistas de ganga flotassem, reduzindo o teor do concentrado e aumentando a recuperação de 72,9% (300 g/t) para 95% (900 g/t). Os teores mostraram-se superiores aos alcançados com outros coletores.

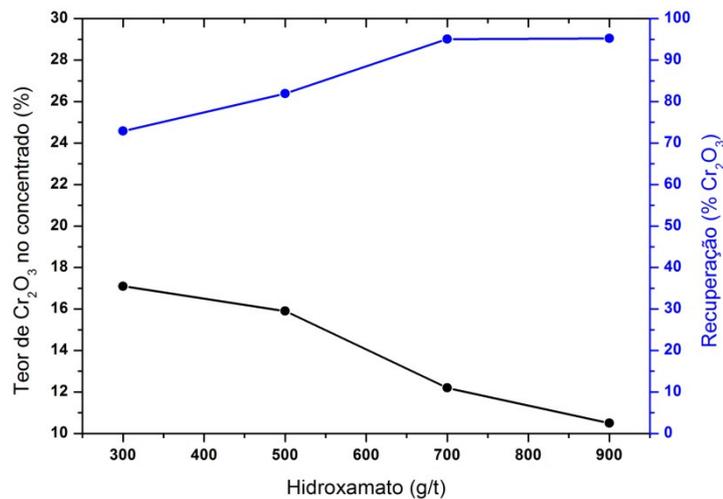


Figura 34: Influência do aumento da concentração de hidroxamato no teor de cromita.

Foi realizado um ensaio para estudar o comportamento da recuperação da cromita com hidroxamato na faixa de pH de 7 a 10, como mostra a Figura 35.

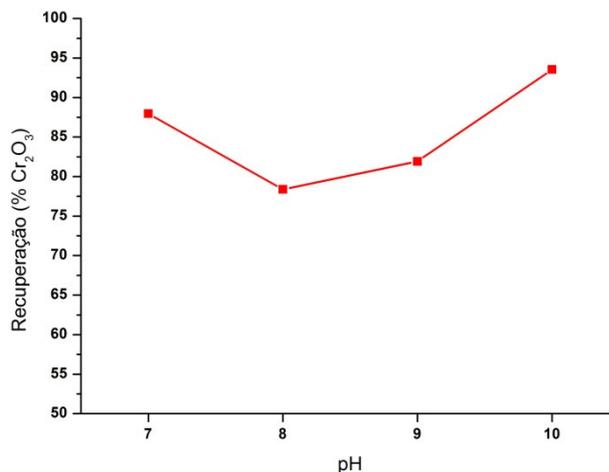


Figura 35: Influência do pH na recuperação da cromita.

Na faixa de pH estudada, a recuperação caiu de 88% para 78,4% ao se aumentar levemente a alcalinidade, no entanto, houve um aumento de 15% na recuperação entre o pH 8 e o pH 10. Na flotação com hidroxamato em um ambiente alcalino a recuperação do minério tende a aumentar.

#### 5.5.4 Depressores

Com o objetivo de aumentar o teor do concentrado, foram realizados ensaios com diferentes tipos de depressores: amido de milho, silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e carboximetilcelulose (CMC).

A Figura 36 mostra o efeito do amido no teor do concentrado e na recuperação em pH 9. Segundo Subramanian e Natarajan (1988), a adsorção do amido acontece entre pH 4 e 10. Durante todo o aumento na concentração do amido houve crescimento no teor no concentrado. As curvas do teor do concentrado e do rejeito até 400 g/t de amido continuaram se afastando, chegando a 14,3% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de diferença, até que com 500 g/t de amido essa distância reduziu para 12,3%, momento em que a recuperação atingiu seu valor mais baixo. Isso possivelmente ocorre devido à inibição da espumação por conta do amido, como foi observado durante os ensaios.

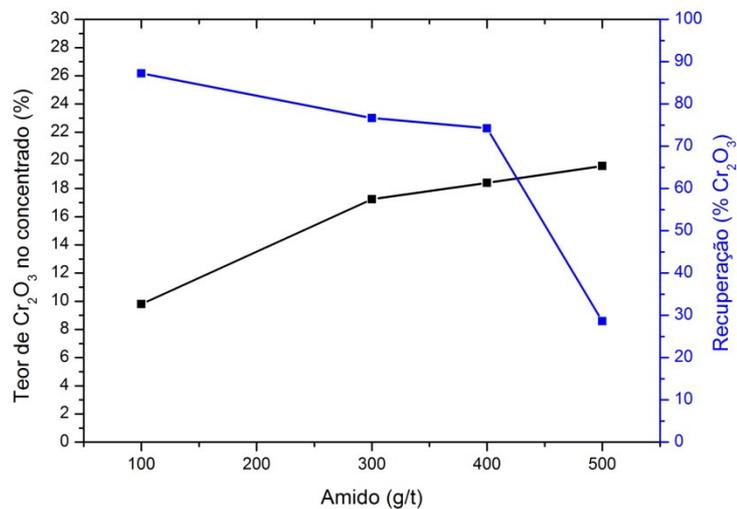


Figura 36: Efeito depressor do amido no teor do concentrado e na recuperação.

A Figura 37 apresenta o silicato de sódio como um depressor ineficiente, visto que na faixa de 500 g/t a 2000 g/t, a variação foi de 2,4% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no concentrado. Da mesma forma, o rejeito não sofreu variações significativas no teor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O silicato de sódio não agiu, portanto, de forma satisfatória. Potapova et al. (2011) concluíram que, na presença do cálcio, o silicato de sódio não reduziu a adsorção do coletor carboxílico na superfície da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Algo similar provavelmente ocorreu aos minerais da ganga da cromita.

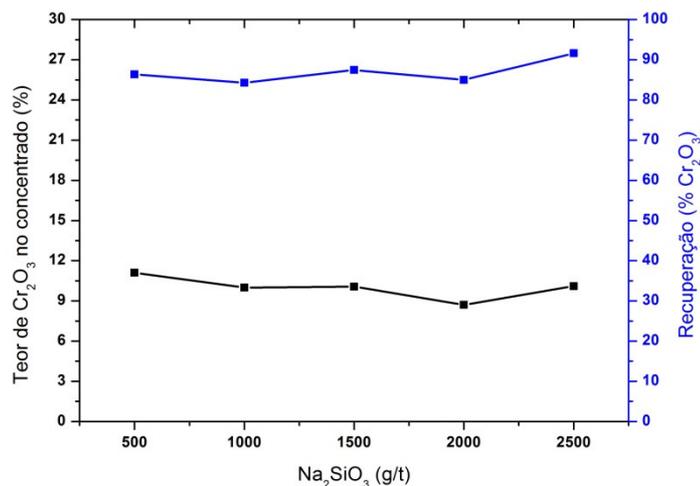


Figura 37: Efeito depressor do Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> nos teores do concentrado e do rejeito da flotação da cromita.

A Tabela 4 mostra a influência da CMC na flotação da cromita. A utilização desse depressor permitiu obter um concentrado com maior teor de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com 10 g/t de CMC foi possível atingir um teor próximo a 25% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, a recuperação foi também a mais baixa de todos os ensaios realizados, além da tendência ascendente do teor no rejeito.

Tabela 4: influência da carboximetilcelulose na flotação da cromita com hidroxamato (500 g/t) em pH natural.

CMC (g/t)	Teor de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no concentrado	Teor de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no rejeito	Recuperação (%Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
5	11,8 %	3,4 %	86,29
7,5	14,75 %	2,9 %	84,64
10	24,8 %	7 %	35,46

#### 5.5.4.1 Coletores auxiliares

Para conter a queda na recuperação do minério e manter seu teor elevado, utilizaram-se coletores auxiliares, que são hidrocarbonetos não iônicos, que interagem com os radicais hidrocarbônicos do coletor principal. Os coletores não iônicos utilizados foram o querosene e o óleo diesel.

A Figura 38 mostra os resultados dos ensaios com querosene e óleo diesel. Ambos os coletores auxiliares apresentaram resultados muito similares. No entanto, o óleo diesel, a partir de 2000 g/t aumentou o teor do concentrado de 11,8% para 18,5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mas a respectiva recuperação baixou de 93,0% para 43,5%.

O querosene não aumentou o teor do concentrado em nenhuma concentração estudada e chegou a diminuir a recuperação em quase 29%. Com 2000 g/t o querosene diminuiu o teor inicial do concentrado em até 9,45% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , sendo sua recuperação também a menor de todas. Nenhum dos dois coletores auxiliares funcionou.

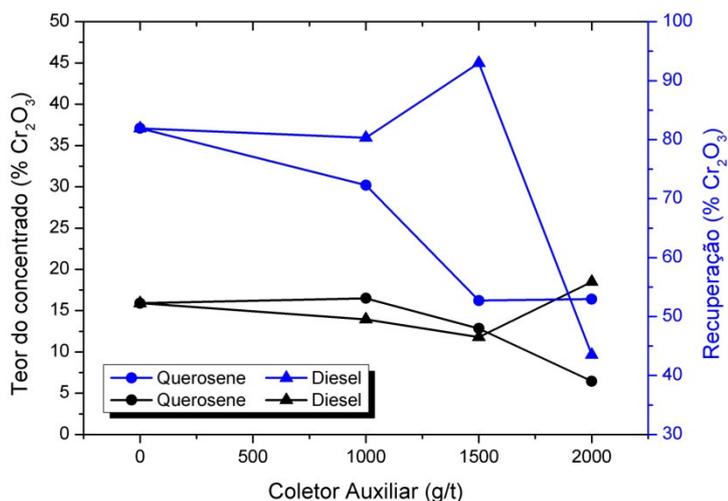


Figura 38: Efeitos do querosene e do óleo diesel na flotação da cromita com hidroxamato.

A Figura 39 compara os resultados da flotação com, e sem, a utilização de depressor e um coletor auxiliar na flotação da cromita. O efeito dos dois reagentes juntos prejudica a concentração do minério. Em nenhum pH estudado houve o aumento do teor do concentrado. A CMC provavelmente interagiu com as cadeias hidrocarbônicas no coletor auxiliar, conseguindo ainda deprimir partículas de cromita, visto que os grupos carboxílicos presentes em sua molécula têm afinidade pelo ferro. O conjunto CMC + Diesel manteve o teor médio de 14% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , porém a recuperação baixou quase 34% até o pH 10.

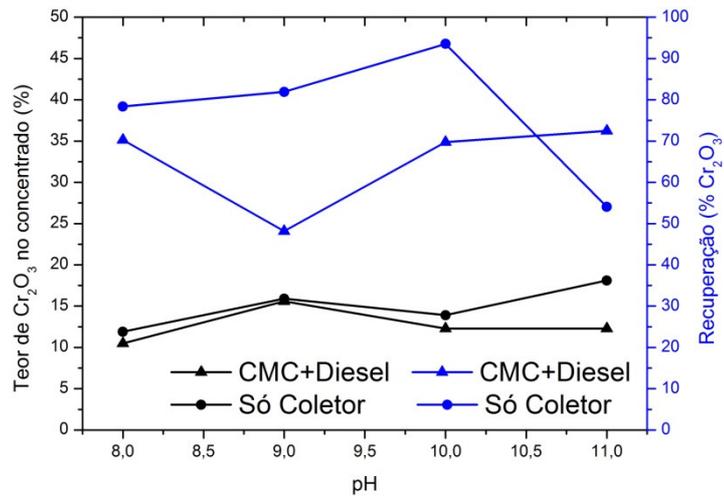


Figura 39: Efeitos da CMC com o óleo diesel na flotação da cromita com hidroxamato.

## 6. CONCLUSÕES

- O minério é constituído por: cromita, quartzo, ortocrisótilo, flogopita, hornblenda, calcita, vermiculita, talco e albita.
- Apesar de a cromita estar praticamente liberada a partir de 177  $\mu\text{m}$ , o minério apresenta partículas mistas em todas as faixas granulométricas, inclusive menores que 44  $\mu\text{m}$ .
- Observou-se uma importante influência das espécies iônicas dissolvidas a partir das superfícies minerais.
- A ganga libera mais íons do que a cromita. A cinética de dissolução diminui com o tempo e a renovação da água contribui para a redução da condutividade e aumento da flotabilidade da cromita.
- Na flotação com oleato observou-se uma boa recuperação de cromita em meio bastante alcalino.
- Na flotação com hidroxamato observou-se um aumento contínuo no teor do concentrado com o aumento da concentração do amido até o limite de 500 g/t.
- Na flotação com amina, o amido agiu sem seletividade e deprimiu ambas as amostras de cromita e de ganga.
- O silicato de sódio não foi seletivo na flotação, tanto com amina quanto com hidroxamato, nas condições testadas.
- A CMC foi seletiva deprimindo apenas os minerais de ganga. A seletividade é atribuída à afinidade do grupo carboxílico pelos alcalinos terrosos presentes em alguns dos minerais de ganga.
- Os coletores auxiliares apresentaram resultados muito similares e não funcionaram, visto que não aumentaram a recuperação do concentrado.
- O efeito da combinação da CMC com o óleo diesel foi prejudicial para o teor do concentrado.
- Todos os ensaios foram realizados com apenas um estágio de flotação. Nessas condições, não se conseguiu teor suficientemente elevado. No entanto, a realização de estágios de limpeza pode elevar os teores para níveis próximos aos desejados, utilizando-se hidroxamato como coletor e a carboximetilcelulose como depressor.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALESSE, V.; BELARDI, G.; FREUND, J.; PIGA, L.; SHEHU, N. Acidic medium flotation separation of chromite from olivine and serpentine. *SME Transactions*, Volume 302.p.1-10, 1997. SME.

ASSIS, S. M., MONTENEGRO, L. C. M., PERES, A. E. C., *Utilisation of hydroxamates in minerals froth flotation*, *Minerals Engineering*, Volume 9, Issue 1, January 1996, P. 103-114.

ATALAY, U., OZBAYOGLU, G. *Beneficiation and agglomeration of chromite – its application in Turkey*. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 9, 1992,185-194.

BALTAR, C. A. M. *Flotação no Tratamento de Minérios*. 2ª Ed. Recife: Editora Universitária, 2010. 238 páginas.

BALTAR, C. A. M.; MAGALHÃES FILHO, T. A.; MEDEIROS, A. R. S. *Influência das espécies iônicas dissolvidas na flotação de cromita com oleato*. *HOLOS* - ISSN 1807-1600, Vol. 5, 101-107, out. 2012a.

<<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1123>>.

BALTAR, C. A. M.; MEDEIROS, A. R. S.; RODRIGUES, M. M. *Flotação seletiva de cromita com carboximetilcelulose*. *HOLOS* - ISSN 1807-1600, Vol. 5, nov. 2012b. 108-114. <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1157>>.

BARBARO, M., URBINA, R. H., COZZA, C., FUERSTENAU, D., MARABINI, A. *Flotation of oxidized minerals of copper using a new synthetic chelating reagent as collector*, *International Journal of Mineral Processing*, Volume 50, Issue 4, Setembro 1997, P. 275-287.

BIÇAK, Ö., EKMEKÇI, Z., CAN, M., ÖZTÜRK, Y.. *The effect of water chemistry on froth stability and surface chemistry of the flotation of a Cu–Zn sulfide ore*.

*International Journal of Mineral Processing*, Volumes 102–103, 25 Janeiro 2012, P. 32-37.

BRASIL. *Flotação de minérios oxidados de zinco uma revisão da literatura*. Convênio DNPM/CPRM. Série Tecnologia Mineral, 13. Seção Beneficiamento, 9. 27 p. Brasília, 1980.

BRASIL. *Sumário Mineral 2011: Cromo*. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2012.

BULATOVIC, S. M. *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores*. Oxford: Cap. 2 - Collectors, P. 5-41. Vol. 1. Elsevier Science & Technology Books. University of Oxford. Reino Unido, 2007.

ÇIÇEK, T., CÖCEN, I., 2002. *Applicability of Mozley multigravity separator (MGS) to fine chromite tailings of Turkish chromite concentrating plants*. Minerals Engineering, Volume 15, Issues 1–2, P. 91-93.

DANA, J. D. *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1978. Vol. único. 642 páginas.

EJTEMAEI, M., IRANNAJAD, M., GHARABAGHI, M., *Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonite from quartz using oleate as collector*. International Journal of Mineral Processing, Volumes 114–117, 21 Novembro 2012, P. 40-47.

EKMEKÇI, Z., BRADSHAW, D.J., ALLISON, S.A., HARRIS, P.J., 2003. *Effects of frother type and froth height on the flotation behaviour of chromite in UG2 ore*. Minerals Engineering, Volume 16, Issue 10, P. 941-949.

FUERSTENAU, M.C. *Chemistry of Collectors in Solution*. In.: King, R.P. (editor), *Principles of Flotation*. Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, 1982. 1-16.

FUERSTENAU e PALMER. *Fundamentals of Nonmetallic Flotation*. In: Flotation. A. M. Gaudin Memorial – V. 1, 1976. 49 p.

GÜNEY, A., ONAL, G., ÇELİK, M. S. 1999. *A new flowsheet for processing chromite fines by column flotation and the collector adsorption mechanism*. Minerals Engineering, Volume 12, Issue 9, P. 1041-1049.

GÜNEY, A., ÖNAL, G., ATMACA, T., 2001. *New aspect of chromite gravity tailings re-processing*. *Minerals Engineering*, Volume 14, Issue 11, P. 1527-1530.

HU, Y., WANG, D., XU, Z.. *A study of interactions and flotation of wolframite with octylhydroxamate*. *Minerals Engineering*, Volume 10, Issue 6, June 1997, Pages 623-633.

IKUMAPAYI, F., MAKITALO, M., JOHANSSON, B., RAO, K. H.. *Recycling of process water in sulphide flotation: Effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena*. *Minerals Engineering*, Volume 39, Dezembro 2012, P. 77-88.

JASIENIAK, M., SMART, R. ST. C. *Surface chemical mechanisms of inadvertent recovery of chromite in UG2 ore flotation: Residual layer identification using statistical ToF-SIMS analysis*. *International Journal of Mineral Processing*, Volume 94, Issues 1–2, 19 Fevereiro 2010, Pages 72-82.

LIU, D., P. SOMASUNDARAN, T.V. VASUDEVAN, C.C. HARRIS. *Role of pH and dissolved mineral species in Pittsburgh no. 8 coal flotation system — I. Floatability of coal*. *International Journal of Mineral Processing*, Volume 41, Issues 3–4, Julho 1994, P. 201-214.

LOPES, G. M. e LIMA, R. M. F. *Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio*. *Rem: Rev. Esc. Minas [online]*. vol.62, n.3, 2009.

MCKAY, J.; FOOT, D.; HUIATT, J. *Column flotation of Montana chromite ore*. Bureau of Mines. Salt Lake City, Utah, 1986.

MAPA, P. S. *Rota de processo para o underflow da deslamagem de minério de ferro do concentrador da Samarco Mineração S.A.* 2006. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Dez. de 2006.

MARABINI, A. M., CIRIACHI, M., PLESCIA, P., BARBARO, M. *Chelating reagents for flotation*. *Minerals Engineering*, Volume 20, Issue 10, Agosto 2007, Pages 1014-1025.

MONTE M. B. M., PERES A. E. C. Química de superfície na flotação, In.: Luz, A. B. (Editor) *Tratamento de Minérios*. 5ª Edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 399-461.

MURTHY, Y. R., TRIPATHY, S. K., KUMAR, C. R., 2011. *Chrome ore beneficiation challenges & opportunities – A review*. Minerals Engineering, Volume 24, Issue5, P. 375-380.

NASCIMENTO, D. R. *Flotação aniônica de minério de ferro*. 2010. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Escola de Minas Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 2010.

NATARAJAN, R., SHARMA, J., NIRDOSH, I., Adsorption, 2010. *Adsorption of N-hydrocinnamoyl-N-phenylhydroxylamine on pure minerals*.16 (6), 541 – 548.

NI X., LIU Q. *The adsorption and configuration of octyl hydroxamic acid on pyrochlore and calcite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 411, 5 October 2012, Pages 80-86

OLIVEIRA J. F. Flotação. In: FERNANDES F. R. C. (Coordenador) *Tendências Tecnológicas Brasil 2015*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. P. 133-156.

PACHECO, L. G., *Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para Controle de Processos de Tratamento de Superfície no Setor Aeroespacial*. 2007. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena - SP, 2007.

PAPP, J. F. e LIPIN B. R. Chromium Chapter. In: Geological Survey (U.S.) (colaborador). Draft, Handbook of Chemical Industry, Economics, Inorganic. Edição 381.U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2001.Volume 1, de U.S. Geological Survey open-file report.

PINHEIRO, V. S.; BALTAR, C. A. M.; LEITE, J. Y. P. Influência da qualidade da água na flotação de quartzo com amina. HOLOS - ISSN 1807-1600, 3, set. 2010. <<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/448>>.

PINHEIRO, V. S., BALTAR, C. A. M., LEITE, J. Y. P. *Flotação com amina: a importância da qualidade da água*. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 65, n. 4, Dec. 2012.

POTAPOVA, E., YANG, X., GRAHN, M., HOLMGREN, A., FORSMO, S.P.E., FREDRIKSSON, A., HEDLUND, J.. *The effect of calcium ions, sodium silicate and surfactant on charge and wettability of magnetite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 386, Issues 1–3, 5 Agosto 2011, P. 79-86.

PRADIP e FUERSTENAU, D. W. *The Adsorption of Hydroxamate on Semi-soluble Minerals. Part I: Adsorption on Barite, Calcite and Bastnaesite*. Colloids and Surfaces, 8 (1983) 103-119.

RAGHAVAN, S. e FUERSTENAU, D.W. *The adsorption of aqueous octylhydroxamate on ferric oxide*. Journal of Colloid and Interface Science. Volume 50, Issue 2, Fevereiro 1975, Pages 319–330.

RAO, S. R., FINCH, J. A. *A review of water re-use in flotation*. Minerals Engineering, Volume 2, Issue 1, 1989, P. 65-85.

REY, M. *Quinze Année de Flottation dès Calamines*. Revue de L'Industrie Minérale, Paris, v. 47, p. 105-120, Fevereiro, 1965.

SAGHEER, M. *Flotation Characteristics of Chromite and Serpentine Minerals Beneficiation* - AIME Transactions. 1967.

SAMPAIO, J. A., CARVALHO, E. A., ACIOLI, J. J. *Cromita: Mina Coitezeiro - FERBASA*. In: SAMPAIO, J. A. (Org.). *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM / MCT, 2002. 139-147.

SAMPAIO J. A., ANDRADE, M. C., PAIVA, P. R. P. *Cromita*. In: LUZ A. B. (Editor). *Rochas & Minerais Industriais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 351-373.

SANTOS, M. A., SANTANA, R. C., CAPPONI, F., ATAÍDE C. H., BARROZO M. A. S. *Effect of ionic species on the performance of apatite flotation*. Separation and Purification Technology, Volume 76, Issue 1, 1 Dezembro 2010, P. 15-20.

SHAH A, A., ALI, K., BILAL, S. *Surface tension, surface excess concentration, enthalpy and entropy of surface formation of aqueous salt solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 417, 20 Janeiro 2013, P. 183-190.

SILVA, J. P. P., BALTAR, C. A. M., LEITE, J. Y. P. *Análise do comportamento do  $Na_2SiO_3$  na flotação do quartzo e calcita utilizando amina e oleato de sódio*. In: V CONNEPI, 2010, Maceió, Alagoas.

SMITH, G.; HUIATT, J.; SHIRTS, M. *Amine Flotation of Chromite Ores from the Stillwater Complex, Mont.* Report of Investigations 8502. 1980.

SOMASUNDARAN, P.; LUO, A. Oxide mineral flotation fundamentals. In: Parekh, B. K., Miller, J. D. (Editores). *Advances in Flotation Technology*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. 1999. P. 23-41.

SOMASUNDARAN, P., ZHANG, L., FUERSTENAU, D. W. *The effect of environment, oxidation and dissolved metal species on the chemistry of coal flotation*. International Journal of Mineral Processing, Volume 58, Issues 1–4, Fevereiro 2000, P. 85-97.

SUBRAMANIAN, S., NATARAJAN, K. A. *Some studies on the adsorption behaviour of an oxidised starch onto haematite*. Minerals Engineering, Volume 1, Issue 3, 1988, P. 241-254.

SUN, S. C., SNOW R. E., PURCELL, W. I. – *Flotation Characteristics of Florida Leached Zone Phosphate Ore With Fatty Acids*. AIME Transactions, v. 208, p. 70-75, 1957.

SYSILÄ, S., LAAPAS, H., HEISKANEN, K., RUOKONEN, E., 1996. *The effect of surface potential on the flotation of chromite*. Minerals Engineering, Volume 9, Issue 5, Maio 1996, P. 519-525.

TAGGART, A.F. *Elements of ore dressing*. New York, Willey, 1964. 595p.

VIANA, P. R. M., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. *Adsorção de coletores aniônicos em silicatos*. Rem: Ver. Esc. Minas, Ouro Preto, Vol. 58. Nº 3. julho/setembro de 2005.

YOON R.-H., NAGARAJ D.R., WANG S.S., HILDEBRAND T.M., *Beneficiation of kaolin clay by froth flotation using hydroxamate collectors*. Minerals Engineering, Volume 5, Issues 3–5, Março-Maio 1992, P. 457-467.