

# IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE MULAR E ROBERTS PARA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ISOELÉTRICO DE MINERAIS NO LABORATÓRIO QUÍMICO DA SAMARCO MINERAÇÃO<sup>1</sup>

Flaviani Marculano Marches<sup>2</sup>  
Thiago Marchezi Doellinger<sup>3</sup>

## Resumo

Os óxidos e hidróxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro, tornam-se carregados quando dispersos em meio aquoso. As alterações na superfície de óxidos e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas e o meio aquoso são controladas pelo pH e força iônica da solução em que são dispersos. Com o objetivo de entender melhor o potencial isoelétrico em amostras de hematita e goethita (principais minerais presentes no concentrado processado na Samarco Mineração), foi implementado o método de Mular e Roberts para determinação do ponto isoelétrico (PIE) no laboratório químico da Samarco Mineração. Os testes apresentam alta precisão e resultaram em um PIE de 6.06 para a hematita e 7.31 para a goethita.

**Palavras-chave:** Potencial isoelétrico; pH; Hematita; Goethita.

## IMPLEMENTATION OF THE METHOD OF FORMULATE AND ROBERTS FOR DETERMINING THE POTENTIAL ISOELECTRIC MINERALS IN THE LABORATORY OF CHEMICAL MINING SAMARCO

### Abstract

Metallic oxides and hydroxides, such as iron oxides, become charged when dispersed in aqueous media. Changes in the oxide surface and the formation of electrically charged interface between particles and aqueous medium are controlled by pH and ionic strength in which they are dispersed. Based on that, the Mular and Roberts method was implemented in Samarco's chemical laboratory aiming at better understanding the zeta potential in samples of hematite and goethite (major minerals content in the Samarco's iron ore processed) so as to determine the isoelectric point (IEP). Tests exhibited high precision and resulted in 6.06 and 7.31 IEP's, respectively, for hematite and goethite.

**Key words:** Isoelectric potential; pH; Hematite; Goethite.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 13º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 01 a 04 de setembro de 2013, Belo Horizonte, MG.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, Laboratorista Química da Gerência de Engenharia de Processo, Samarco Mineração, Unidade de Ponta Ubu, ES.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, Chefe de Departamento da Gerência de Engenharia de Processo, Samarco Mineração, Unidade de Ponta Ubu, ES.

# 1 INTRODUÇÃO

O tamanho microscópico dos coloides define forças superficiais na interface da partícula e do líquido. Segundo Araújo, Peres e Brandão,<sup>(1)</sup> as cargas superficiais podem ser geradas de diversas maneiras, normalmente por interação química específica, dissolução preferencial de íons na superfície e por substituição isomórfica na rede cristalina. Nos minerais, a interação química é o mecanismo mais importante de geração de cargas em superfície. De acordo com Adam,<sup>(2)</sup> os óxidos e hidróxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro, tornam-se carregados quando dispersos em meio aquoso. As alterações na superfície de óxidos e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas e o meio aquoso são controladas pelo pH e força iônica da solução em que são dispersos.

A carga superficial dos minerais influencia a distribuição no meio polar de modo que as partículas sólidas ficam rodeadas por uma nuvem de íons. Íons de carga oposta, chamados contra íons, são atraídos pela superfície, e íons de carga de mesmo sinal (chamados co-íons) são repelidos para mais longe da superfície. Dessa forma, tem-se a formação de uma dupla camada elétrica constituída por duas partes, uma superfície carregada e um meio polar em que se distribuem de maneira difusa os contra íons (em excesso para manter a neutralidade elétrica) e os co-íons. Quando a superfície não possui cargas superficiais, tem-se o ponto isoelétrico (PIE).<sup>(3)</sup>

A físico-química interfacial controla importantes processos na produção de pelotas, como por exemplo, flotação, filtração e pelotamento. As variações na composição mineralógica do mineral-minério afetam o desempenho do processo produtivo da Samarco. Através da determinação do ponto isoelétrico do mineral-minério processado é possível identificar mudanças na mineralogia e correlacioná-las a mudanças no comportamento do minério. Por exemplo, no ponto isoelétrico existe um equilíbrio entre o número de cargas positivas e negativas, o que gera uma situação em que as forças de repulsão entre as moléculas e as forças de interação com o solvente são mínimas, favorecendo a maximização do processo de filtração.<sup>(3)</sup>

Este trabalho avaliou a implantação do método de Mular e Roberts para determinação do ponto isoelétrico no laboratório químico da Samarco Mineração. Esse é um método simplificado para determinar o ponto isoelétrico de óxidos. Quando um óxido é colocado em solução aquosa, uma redistribuição das espécies iônicas na interface sólido/líquido resulta na formação da dupla camada elétrica. O PIE sempre coincide com o potencial de carga zero. Frequentemente, o PIE e o potencial de carga zero coincidem com o pH de interseção de uma isoterma de adsorção obtida por meio de uma titulação potenciométrica.<sup>(4)</sup>

O presente trabalho também realizou uma análise de repetibilidade e reprodutibilidade do método. Por fim, foi determinado o ponto isoelétrico de amostras de hematita especular e goethita.

Henriques<sup>(3)</sup> utilizou o método de Mular e Roberts para determinar o PIE de diferentes minerais de ferro provenientes de jazidas do Quadrilátero Ferrífero e concluiu que os eletrólitos com os íons nitrato foram mais adequados do que os eletrólitos com os íons cloreto, pois os testes exibiram menor coeficiente de variação. A hematita compacta, especular e porosa apresentaram, respectivamente, apresentaram o ponto isoelétrico (PIE) em pH 6.7, 6.8 e 7.2

Goulart e Valadão<sup>(5)</sup> também utilizaram o método de Mular e Roberts para determinar o PIE. Foram avaliadas três amostras de concentrados com PPC

variando de 1,8 a 4,5. Foram obtidos valores muito próximos, de 6,6 a 6,7, respectivamente do material com menor PPC para o de maior.

Sampaio<sup>(6)</sup> utilizou o método ESA para determinar o potencial zeta de concentrados da Samarco em pH básico. Os concentrados apresentavam PPC de 0,08, 0,79 e 2,21%. Foram preparadas cubas com diferentes dosagens de reagentes: amido, floculante e cal. Somente as cubas com cal apresentaram valores próximos do potencial igual a 0 mV.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de hematita especular e goethita foram coletadas diretamente na frente de lavra. Em seguida as amostras foram fragmentadas em moinho tubular de bolas piloto, com diâmetro interno de 244 mm e profundidade interna de 390 mm. A rotação foi de 38 rpm, utilizando-se 38 bolas com diâmetro de 40 mm e 30 com 50 mm. Em seguida, as amostras foram classificadas em peneiras de laboratório. A fração passante em 400# foi utilizada para implementação do método de Mular e Robert. Foram realizadas análises químicas via espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e caracterização mineralógica em microscópio ótico (fabricante Zeiss, modelo ImageM2m).

Os testes para determinação do ponto isoelétrico consistiu em preparar 10 beakers de 250 ml e transferir para cada um deles 100 ml de solução de  $\text{KNO}_3$  0,01 N. Em seguida, foram pesados 2g da amostra previamente seca e transferida para cada um dos beakers. O ajuste de pH nas suspensões contidas nos beakers (sob agitação) foi realizada através de soluções diluídas de  $\text{HNO}_3$  e/ou  $\text{KOH}$ , de forma que os pHs obtidos estivessem bem distribuídos. Cada intervalo representou 1 teste. Cada valor de pH foi anotado como pH inicial. Em cada suspensão foram adicionados 0,9099 g de  $\text{KNO}_3$  puro. Em seguida e somente após estabilização, foram realizadas as medições de pH e anotado cada valor como pH final. Os dados obtidos foram lançados em forma de gráfico, com valores de pH final na abscissas e os valores de  $\Delta\text{pH}$  no eixo das ordenadas. O ponto da curva que corta o eixo das abscissas trata-se do pH (ponto isoelétrico) determinante da condição de carga zero. Foram realizadas nove medições em cada condição para determinação da repetibilidade do método.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

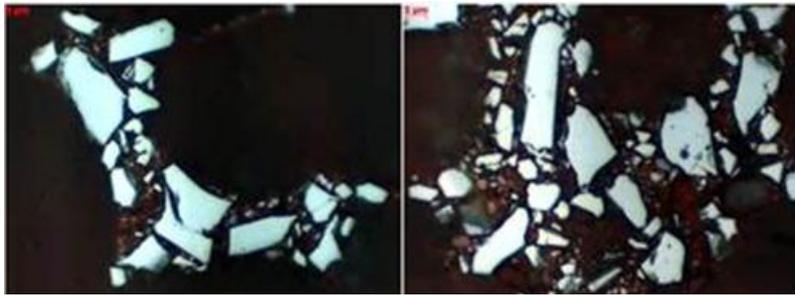
A composição química das amostras testadas é mostrada na Tabela 1. A goethita apresentou altos teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ao contrário da hematita. Isto demonstra que, apesar de serem coletadas em locais próximos na mina, às amostras exibiram teores bem diferentes, constatando a alta variabilidade morfológica da mina de Alegria.

**Tabela 1.** Composição química da goethita e hematita

Lote	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	P	Mn	$\text{TiO}_2$
Goethita	9,120	2,090	0,010	0,100	0,029	0,375	0,069
Hematita	0,510	0,570	0,030	0,020	0,035	0,041	0,014

A análise mineralógica mostrou que a amostra de hematita em estudo é predominantemente especularítico (Figura 1). Porém, foram encontradas goethita, magnetitas e partículas mistas em menores proporções. Por sua vez, a amostra de

goethita apresentou predominantemente diferentes tipos de goethita (Figura 2) e quartzo e, em menores proporções, grãos de hematita especular e hematita porosa.



**Figura 1.** Minério Especularítico. Aumento 1000x.



**Figura 2.** Minério Goethítico. Aumento: 200x.

A amostra de goethita apresentou maior facilidade para medição do PIE seguindo o procedimento de Mular e Roberts quando comparado à hematita (principalmente, na estabilização das leituras de pH). Os resultados encontrados até o momento para o ponto isoelétrico da goethita foram: 7.33, 7.25, 7.35, 7.32 e 7.30. Sendo assim, é possível afirmar com 95% de confiança que o pH do ponto isoelétrico da goethita está entre 7.26 e 7.35 (Figura 3a).

Esses resultados obtidos para goethita e hematita estão condizentes com os reportados por Henriques,<sup>(3)</sup> pois a amostra com maior quantidade de goethita resultou num PIE mais elevado, por Goulart e Valadão<sup>(5)</sup> e por Sampaio,<sup>(6)</sup> que observou que a amostra com maior PPC apresentou potencial zeta cerca de 4 vezes mais negativo do que as demais amostras na condição padrão de dosagem de reagentes.

O tamanho da amostra e a maneira de selecionar uma amostra precisa de uma população são duas das principais dificuldades encontradas nos trabalhos de levantamento amostral. Uma amostra é representativa quando para certa característica, as distribuições da amostra e de sua respectiva população forem iguais. Torna-se necessária então a existência de confiança nos resultados gerados. Considerando-se um poder estatístico, ou seja, a probabilidade do teste detectar um efeito que realmente existe, de 85%, o desvio padrão obtido de 0.0381 e necessidade de identificar diferenças de pH acima de 0,11 (equivalente à diferença obtida no intervalo de confiança), serão necessários apenas 4 resultados de ponto isoelétrico para proporcionar um poder acima de 85%.

Quanto à amostra de hematita especular, os resultados encontrados foram: 6.15, 6.05, 5.98, 6.12 e 6.16. Com base nestes dados, é possível afirmar com 95% de confiança que o ponto isoelétrico para a hematita especular está entre 6.00 e 6.19 (Figura 3b). Novamente, seriam necessários pelo menos 4 resultados para garantir um poder da amostra de 85%.

Os dados mostram uma menor precisão dos resultados da hematita, com coeficiente de variação das medidas pelo menos duas vezes maior (1,25%) do que o coeficiente de variação obtida nas amostras de goethita (0,52%).

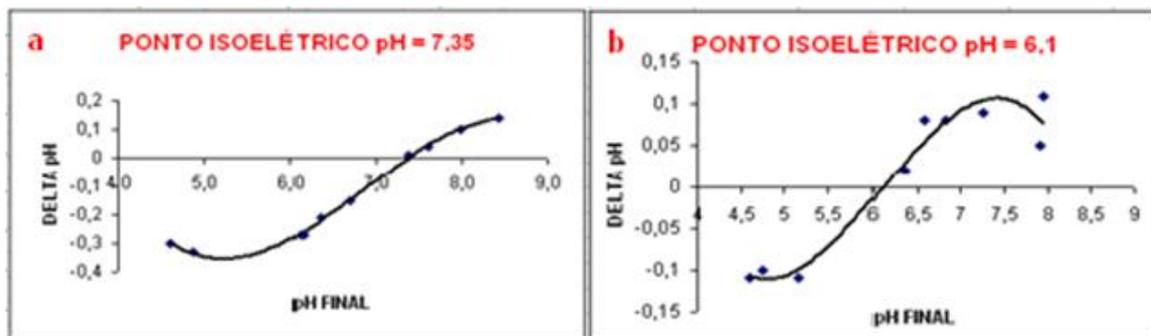


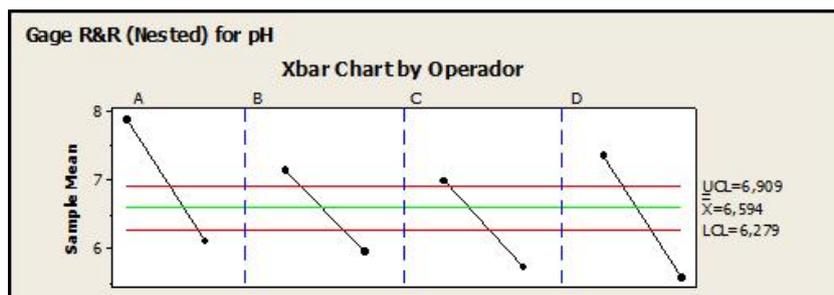
Figura 3. Ponto isoelétrico encontrado: (a) goethita; (b) hematita.

Foram realizados testes com hematitas que ficaram retidas em diferentes faixas granulométricas. Percebeu-se que as hematitas com menor granulometria exibiam um menor tempo para estabilização. Diferentemente da hematita, o teor de alumina da goethita não afetou a estabilização. Enquanto a amostra de hematita com 0,570% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  demorava cerca de 4 minutos para estabilizar, a amostra de goethita da figura 02, com 2,090% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , gastava somente 2 minutos até atingir estabilização. Supõe-se que os minerais portadores dos íons alumínicos, que certamente são argilo-minerais depositados na superfície dos minerais minérios,<sup>(7)</sup> estejam estabilizados na goethita, já que esse mineral passou por diversos processos de transformação, ao contrário da hematita.

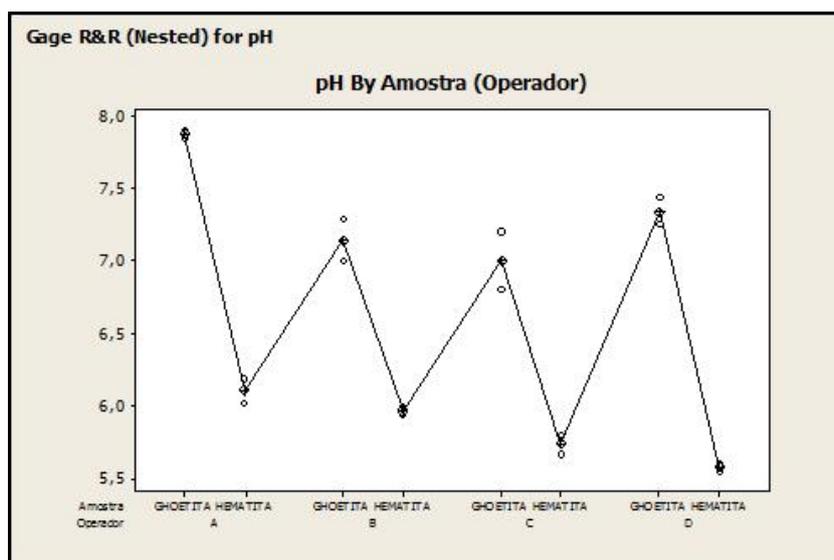
A avaliação da capacidade do processo de medição, através de análises de repetibilidade e reprodutibilidade, mostraram que não há diferença de medição entre as quatro pessoas que realizaram os testes (operadores). Em contrapartida, foi identificada uma variação em função do tipo de amostra, indicando que as amostras realmente eram diferentes uma da outra. A percentagem da contribuição da medição foi de 1,79%. Portanto, o sistema de medição é marginal, ou seja, confiável. Toda a variação está relacionada apenas a repetibilidade, não havendo problemas de reprodutibilidade no método. Lembrando que repetibilidade representa a variabilidade proveniente de repetidas medições tomada por um mesmo operador. Por sua vez, reprodutibilidade representa a variabilidade da medição de um mesmo item por diferentes operadores. Além disso, 98,21% da variação é referente à variação natural do processo. Isso mostra a eficácia da implementação do método no laboratório químico da Samarco Mineração.

Essas afirmações também podem ser visualizadas nas Figuras 4, 5 e 6.

Na Figura 4 observam-se pontos fora dos limites de controle, o que indica que a variação item a item é muito maior que a variação causada pelo sistema de medição. A Figura 5 possibilita efetuar esta mesma análise, porém por meio dos dados puros e não dos valores médios.



**Figura 4.** Média dos resultados do PIE da goethita e da hematita por operador.



**Figura 5.** Resultados do PIE da goethita e da hematita por operador.

A Figura 6 ajuda a determinar se as medições e a variabilidade são consistentes entre os operadores. Esse gráfico mostra todas as medições tomadas no estudo, mas estratificadas por operador. No gráfico, é possível verificar que a análise de goethita do operador A está ligeiramente acima dos demais operadores. Como cada operador mensurou amostras diferentes (mesmo que homogêneas), as diferenças observadas entre os operadores poderiam ser devido ao fato das amostras serem diferentes, mesmo com a suposição de igualdade entre elas. Entretanto, por meio da aleatorização das amostras designadas para cada operador, buscou-se reduzir significativamente a probabilidade de somente o operador A ter recebido amostras com ponto isoelétrico mais elevado.

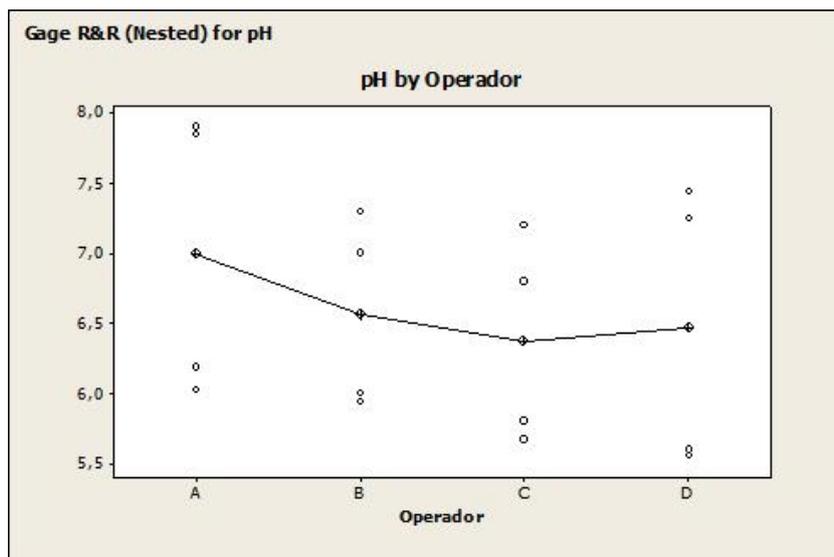


Figura 6. Resultados do PIE dos minerais por operador.

Portanto, os resultados mostram o sucesso da implementação do método de Mular e Roberts na determinação do potencial isoelétrico de minerais-minérios no laboratório químico da Samarco Mineração. Os resultados desse estudo confirmam as suspeitas de que mudanças na mineralogia do minério irão causar modificações na carga superficial do mineral-minério, já que a variável de controle no processo produtivo é o pH. A alteração na carga superficial irá afetar as interações entre as partículas minerais e os reagentes, por exemplo, coagulantes e aglomerantes orgânicos, podendo causar alterações nas etapas de filtração e pelotamento, caso medidas preventivas, como a alteração de parâmetros operacionais desses processos, não sejam tomadas.

#### 4 CONCLUSÃO

Através de uma análise estatística foi possível afirmar com 95% de confiança que o pH do ponto isoelétrico da goethita está entre 7.26 e 7.36, baseado no método de Mular e Roberts. Para a hematita especular, o range determinado foi entre 6.00 e 6.19. O erro experimental foi baixo nas duas amostras, embora este fosse um pouco mais elevado na determinação do ponto isoelétrico da hematita especular. Por fim, a avaliação do sistema de medição mostrou que o método foi implementado com sucesso.

#### Agradecimentos

Registra-se aqui o agradecimento à Samarco, que possibilitou a condução deste estudo. Aos laboratoristas e técnicos do laboratório da Samarco em Ponta Ubu (em especial à equipe do laboratório químico), que contribuiu para a geração dos resultados, assim como na análise crítica dos mesmos.

#### REFERÊNCIAS

- 1 ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. e BRANDÃO, P. R. G. Determinação do potencial zeta. In: Simpósio EPUSP de caracterização tecnológica na engenharia e indústria mineral, 1990, São Paulo. Anais. São Paulo: EPUSP, 1990. p. 231-247.

- 2 ADAM, N. K., Physics and chemistry of surfaces, Oxford University Press, London, Third edition, 1941.
- 3 HENRIQUES, A. B., Caracterização mineralógica e propriedades eletrocinéticas de hematitas do Quadrilátero Ferrífero. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 144p. (Dissertação, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 4 LEJA, J. Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum, Nova York, 1ª edição, 1982.
- 5 GOULART, C. L.; VALADÃO, G. E. S. Otimização das operações unitárias de espessamento e filtração da Samarco Mineração S. A. através da metodologia de superfície de resposta. In: XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. p.271-290, 1998
- 6 SAMPAIO, D. A. Estudo das propriedades de concentrados de minério de ferro da Samarco Mineração S. A. e sua influência no potencial de entupimento do mineroduto. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002. 158p. (Dissertação, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- 7 RABELO, P. J. B. Estudos de caracterização e redução do teor em fósforo do minério de ferro da mina de alegria, mariana, MG. Volume 1. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1994. 265p. (Dissertação, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas).