

DEPRESSÃO DE MINERAIS DE FERRO: INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA, MORFOLOGIA E pH DE CONDICIONAMENTO ¹

*Antônio Delfonso Ferreira²
Laurindo de Salles Leal Filho³
Marisa Martins⁴
Neymayer Pereira Lima⁵*

Resumo

Nove amostras de minerais de ferro foram o objeto deste trabalho que buscou correlacionar sua depressão com amido e carboximetil celulose versus parâmetros mineralógicos e morfológicos das mesmas. Amostras que apresentaram maior conteúdo de hematita compacta (HC) e menor tamanho de cristal apresentaram elevada afinidade pelo coletor, exigindo uma ação depressora mais eficiente com o intuito de minimizar sua tendência natural a flotação e, conseqüentemente, reduzir o teor de Fe no rejeito da flotação. Comportamento distinto foi apresentado por amostras com menor percentual de HC, maior tamanho de cristal e maior conteúdo de hematita martítica, magnetita e goethita. O amido de milho convencional se mostrou capaz de realizar ação depressora sobre todas as amostras, exceto sobre aquelas que se mostraram mais ricas em hematita compacta (HC). Tais hematitas podem ser chamadas de “problemáticas”, visto que interagem fortemente com o coletor e apresentam deficiência de serem deprimidas pelo amido, exigindo elevadas dosagens para minimização de sua tendência natural a flotação. Carboximetil celulose não apresentou ação depressora sobre nenhuma das amostras estudadas. A flotabilidade das amostras ricas em HC’s pode ser minimizada pela ação do amido de milho condicionado em pH 8,0-8,5, o que poderá ser traduzido em ganhos de recuperação metálica na flotação.

Palavras-chave: Hematita; Amido; Flotação; Depressão; Morfologia.

IRON ORE MINERALS DEPRESSION: INFLUENCE OF MINERALOGY, MORPHOLOGY AND pH CONDITIONING

Abstract

Nine samples of Fe-bearing minerals from several mines of CVRD were the object of this work, which aimed to make a correlation between mineralogy plus morphology versus flotation depression by starch and carboxy methyl cellulose. The samples that exhibited the highest content in compact hematite (HC) and smaller crystal size presented the highest flotation response with cationic collector, demanding stronger action from depressants in order to inhibit their high natural flotation response and, thus, reduce Fe content in the tailings. Different behavior was shown by samples composed of lower content of HC, larger crystal size and higher content of martitic hematite, magnetite and goethite. They did not demand strong action from depressants. Corn starch was able to depress all the samples, except those that exhibit high content of HC. The latter samples could be regarded as “problematic” because they are able to interact strongly with collector and demand high dosage of depressant to accomplish full depression. Carboxy methylcellulose did not show depressive action on any of the studied Fe-bearing minerals. Flotation response of the samples, which are rich in HC, could be minimized by the action of starch conditioned in pH 8.0-8.5, increasing Fe recovery in the process.

Key words: Hematite; Starch; Flotation; Depression; Morphology.

¹ *Contribuição técnica ao VIII Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 18 a 21 de setembro de 2007, Salvador - BA, Brasil.*

² *Analista de Processo, Gerência de Engenharia de Processo, CVRD, Brasil*

³ *DEng. Professor Titular, USP, Brasil.*

⁴ *Msc. Bacharel em química, USP, Brasil.*

⁵ *Msc. Engenheiro de Processo, Gerência de Engenharia de Processo, CVRD, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A flotação é um dos principais processos de concentração de minerais hoje utilizados no mundo, tendo sido empregada há aproximadamente cem anos para uma ampla classe de minerais: sulfetos, óxidos, fosfatos, silicatos, carvão e sais solúveis. O desenvolvimento da indústria mineral não teria sido possível sem a descoberta da flotação, visto que outros processos físicos tradicionais de concentração de minerais (gravíticos, magnéticos e eletrostáticos) não permitem que a propriedade diferenciadora (densidade, susceptibilidade magnética ou condutividade elétrica) seja induzida ou modulada. Parte da produção mundial de minérios de ferro necessários à produção de aço nos níveis de consumo atuais só tornou-se possível nas últimas décadas com a utilização do processo de flotação em larga escala.⁽¹⁾

A seletividade do processo de flotação se baseia na diferença de hidrofobicidade das diferentes espécies minerais que se deseja separar. O conceito de hidrofobicidade está associado à menor facilidade de umectação dos minerais pela água, sendo as substâncias hidrofílicas classificadas quimicamente como polares e aquelas hidrofóbicas como apolares, havendo afinidade entre substâncias ambas polares ou ambas apolares. Na natureza, poucos minerais são naturalmente hidrofóbicos (grafita, molibdenita, talco, pirofilita, alguns carvões e ouro nativo livre de prata). Minerais conhecidos como polares exibem elevados valores de energia livre de superfície, reagindo fortemente com moléculas de água e apresentando ângulo de contato nulo ou próximo de zero.⁽¹⁻³⁾

Uma das vantagens do processo de flotação é a possibilidade de tornar hidrofóbica a superfície originalmente hidrofílica da maioria das espécies minerais. Este processo ocorre através da utilização de reagentes surfatantes que se adsorvem na superfície de tais minerais (interface mineral/solução). Adsorção é o processo de concentração de espécies químicas (coletores, modificadores, espumantes) em interfaces. Surfatantes são moléculas anfipáticas do tipo R-Z, isto é, que apresentam uma porção apolar R (R=cadeia hidrocarbônica) que pode ser ramificada, linear ou cíclica; acoplada a Z que constitui sua porção polar, isto é, um ou mais grupos funcionais.⁽⁴⁾

Os principais componentes do minério de ferro itabirítico – hematita e quartzo – podem ser flotados com coletores catiônicos como o acetato de alquil éter amina. Portanto, a seletividade tem que ser atingida com o uso do amido como depressor de minerais de ferro, que é condicionado na polpa do minério, previamente à adição do coletor. Então, o cátion alquil éter amina deve adsorver-se preferencialmente na interface quartzo/solução, de modo a tornar sua superfície hidrofóbica; enquanto o amido vai garantir o caráter hidrofílico da interface hematita/solução, viabilizando, assim, a flotação reversa.⁽⁵⁾

O amido é um polímero de alto peso molecular (>300.000 dalton) que é encontrado em vários produtos de origem vegetal (milho, mandioca, batata, trigo, arroz, etc). Ele é formado pela condensação de moléculas de D-glicose que podem sofrer polimerização linear (amilose, contendo de 200 a 1000 unidades de D-glicose) ou ramificada (amilopectina, contendo mais que 1500 unidades de D-glicose). A matéria ativa do amido de milho, principal depressor utilizado na depressão de óxidos de ferro, é constituída de, aproximadamente, 25% de amilopectina e 75% de amilose. Tal matéria ativa encontra-se aprisionada dentro dos grãos de amido e, para que seja liberada, é necessário que o reagente seja submetido a um processo de preparação denominado gelatinização.^(2,6)

A gelatinização do amido consiste na destruição da carapaça dos grãos e conseqüente liberação da matéria ativa (amilose e amilopectina) para a solução. O processo mais utilizado é o da lixiviação com hidróxido de sódio. Nas usinas de concentração, a solução de amido gelatinizado é adicionada a tanques agitados onde ocorre o condicionamento do reagente com a polpa mineral em $\text{pH} \sim 10^{(6)}$. Estudos anteriores ^(7,8) mostraram que o pH de condicionamento de dextrinas interfere diretamente no grau de adsorção deste depressor sobre diferentes tipos de minerais (fluorita, apatita, galena, magnetita e grafita). Estes estudos mostraram que a máxima adsorção ocorre no pH onde a hidroxilação do metal na interface mineral/solução ocorre em maior extensão. No caso da magnetita avaliada nesses estudos, a máxima adsorção de dextrina ocorre na faixa $8,0 < \text{pH} < 8,5$, onde existe uma máxima concentração das espécies $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})$ na interface magnetita/solução.

Segundo Brandão,⁽⁵⁾ a seletividade da separação quartzo/hematita por flotação pode ser explicada não por critérios qualitativos de adsorção do coletor (acetato de éter amina) e depressor (amido), mas nos aspectos quantitativos. Assim, o amido adsorve extensivamente na hematita e em menor intensidade no quartzo. Na etapa seguinte, o coletor catiônico alquil éter amina só consegue se adsorver em pouca quantidade na hematita, mas logra uma adsorção muito acentuada no quartzo. Desta forma, após o condicionamento seqüencial com esses dois reagentes, a hematita continua francamente hidrofílica e o quartzo, ao contrário, muda seu caráter hidrofílico para predominantemente hidrofóbico. Segundo o autor acima, um fator que provavelmente contribui para favorecer a seletividade é o fato do amido também apresentar capacidade de atuar como floculante dos minerais de ferro.

Com base nestes estudos, foi avaliada a influência do pH de condicionamento de amido de milho e carboximetil celulose sobre a flotabilidade de diferentes tipos de minerais de ferro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Nove diferentes tipos de amostras de minerais de ferro foram utilizadas neste trabalho. Elas foram previamente classificadas em 0,150mm, deslamadas e concentradas via flotação catiônica reversa e/ou separação magnética para remoção de quartzo. Após concentração dos minerais de ferro, as amostras foram exaustivamente lavadas com água quente (80°C) até que sua flotabilidade fosse nula. Tal procedimento foi executado com o intuito de remover os reagentes de flotação que se adsorveram na interface mineral/solução durante o processo de concentração.

A caracterização das amostras foi feita através de análises químicas, granulométricas, mineralógicas e morfológicas (microscopia ótica de luz refletida). No que diz respeito à mineralogia e morfologia das amostras, utilizaram-se os critérios apresentados na Tabela 1. O somatório dos percentuais das hematitas especular, lamelar, granular e sinuosa (HE+HL+HG+HS) foi chamado de hematitas compactas ou lisas (HC) em contraste com os tipos mais friáveis (hematita martítica, goethitas e magnetita).

Testes de flotação em escala de bancada foram realizados com as nove amostras, visando avaliar a flotabilidade (F) dos minerais de ferro na presença e ausência de depressores, seguindo as diretrizes apresentadas na Tabela 2. A flotabilidade (F) dos minerais de ferro foi calculada através da expressão 1.

$$F = \frac{M_F}{M_F + M_A} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde M_F = Massa que flutuou no ensaio de flotação e M_A = Massa que afundou no ensaio de flotação.

Tabela 1 – Parâmetros mineralógicos e morfológicos das amostras.

Minerais	(%)
HE	Hematita especular (HE)
HL	Hematita lamelar (HL)
HG	Hematita granular (HG)
HS	Hematita sinuosa (HS)
HM	Hematita martítica (HM)
MA	Magnetita (MA)
GO	Goethita (GO)
GT	Goethita terrosa (GT)
OT	Outros (OT)
Tamanho dos cristais dos minerais de ferro (μm)	

Tabela 2 – Modus operandi e objetivos dos ensaios de flotação em bancada.

Objetivos dos Ensaio	Modus operandi
Avaliar a flotabilidade natural dos minerais de ferro	Dosagem de éter amina = 230 ou 460 g/t; pH de flotação=10,4; Tempo de flotação = Até a exaustão da espuma mineralizada.
Estudar a interação depressores/minerais de ferro	Dosagem de amido= 5-500 g/t Dosagem de cmc= 0,05-500 g/t Dosagem de amina=230 ou 460 g/t pH de condicionamento=10,5 ou 8,5 pH de flotação=10,5 ou 8,5

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra a distribuição granulométrica das 09 amostras de minerais de ferro estudadas neste trabalho. Ela foi dividida em três faixas granulométricas: grossa (+100 mesh Tyler); intermediária (-100# +400#) e fina (-400#), como decorrência da importância do tamanho das partículas no desempenho da flotação. Partículas grossas são muito suscetíveis ao nível de turbulência presente nas células de flotação, que é capaz de destruir o agregado partícula-bolha, enquanto que partículas finas são muito suscetíveis ao arraste hidrodinâmico.⁽⁹⁾ Partículas intermediárias são aquelas mais adequadas à avaliação do desempenho de depressores porque, nesta faixa granulométrica, a flotação verdadeira (resultado de colisão, adesão e preservação do agregado partícula-bolha) é predominante. Deste modo, o comportamento das amostras 1, 2, 5, 6, 7, 8 e 9 se presta à avaliação do desempenho dos depressores, todavia o comportamento das amostras 3 e 4 deve ser avaliado com cautela, visto que uma alta flotabilidade dos minerais de ferro pode não ser devida a uma deficiência de depressão, mas ao arraste das partículas finas para a camada de espuma pelo fluxo ascendente de polpa no interior das células.

Tabela 3 – Distribuição granulométrica das amostras

Frações Granulométricas	Retida simples (%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Grossa (+0,150mm)	2,1	3,5	6,6	1,5	3,1	8,9	9,8	7,0	7,1
Intermediária – (0,150- +0,037mm)	83,3	29,4	71,1	60,6	54,8	62,0	78,2	81,8	86,6
Fina (-0,037mm)	14,6	67,1	22,3	37,9	42,1	29,1	12,0	11,2	6,3
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

A Tabela 4 apresenta a composição química das amostras, atestando que todas elas apresentam nível de pureza semelhante: $65,05\% < \text{teor de Fe} < 69,06\%$; $0,59\% < \text{teor de SiO}_2 < 1,47\%$.

Tabela 4- Análise química global das amostras.

Química (%)	Amostra								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	68,87	68,07	68,68	68,15	67,35	66,87	65,05	66,62	69,06
SiO ₂	0,82	0,86	1,30	0,77	0,97	1,47	1,05	0,90	0,59
Al ₂ O ₃	0,38	0,36	0,15	0,42	0,60	0,58	1,52	1,02	0,27
MgO	0,02	0,02	0,00	0,04	0,03	0,04	0,15	0,13	0,11
P	0,03	0,04	0,02	0,04	0,06	0,06	0,06	0,04	0,03
Mn	0,02	0,15	0,07	0,06	0,04	0,16	0,06	0,05	0,04
TiO ₂	0,06	0,06	0,04	0,06	0,08	0,07	0,05	0,04	0,02
PPC	0,11	0,92	0,21	1,05	1,64	1,76	4,17	1,74	0,51

A Tabela 5 mostra as análises mineralógica e morfológica quantitativa, assim como o tamanho médio dos cristais dos minerais de ferro presentes nas nove amostras. Considerando-se que o percentual de hematitas compactas (HC) é o somatório dos tipos HE+HL+HG+HS, foi possível agrupar as amostras em três categorias: $HC > 80\%$ (amostras 1-3); $60\% < HC < 80\%$ (amostras 4-6) e $3\% < HC < 5\%$ (amostras 7-9). Os resultados das análises morfológicas ainda indicam que as amostras com menores percentuais de HC apresentaram os maiores tamanhos de cristais.

A flotabilidade ou resposta a flotação das nove amostras na presença de coletor (éter amina); pH=10,5 e ausência de depressor é apresentada nas figuras 1 e 2, onde se observa que as amostras com maior conteúdo de hematitas compactas (HC), cristais de menor tamanho e menor conteúdo de hematita martítica, goethitas e magnetita (amostras 1 a 6) foram aquelas que apresentaram a maior resposta à flotação na ausência de depressor. Tal comportamento sugere que as mesmas (amostras 1 a 6) demandam uma ação mais efetiva do depressor do que as amostras 7 a 9, que apresentam menores percentuais de hematitas compactas e cristais de maior tamanho.

Tabela 5 – Análise mineralógica quantitativa via microscópio ótico de luz refletida.

Mineral (%)	Amostra								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HE	9,70	1,93	7,25	3,39	2,63	1,54	0,00	0,00	0,05
HL	14,40	18,83	16,37	15,60	17,91	10,32	0,27	0,39	0,41
HG	66,99	66,58	73,95	59,87	39,92	58,75	2,38	2,92	0,68
HS	0,15	0,23	0,04	0,05	0,00	0,87	0,94	0,45	4,30
HC'S	91,24	87,56	97,62	78,92	60,46	71,48	3,59	3,75	5,44
HM	1,77	6,31	0,03	9,27	24,98	15,00	72,30	71,29	29,15
MA	0,45	0,38	0,05	1,30	2,28	4,28	1,43	4,81	58,08
GO	2,12	2,85	0,25	4,73	7,41	5,30	10,77	8,48	3,93
GT	1,26	1,52	0,14	5,10	4,03	2,28	8,03	10,67	2,73
OT	3,16	1,38	1,91	0,67	0,84	1,66	3,87	1,00	0,67
Cristais (µm)	23,24	21,06	36,06	33,66	30,12	43,85	39,72	40,96	38,85

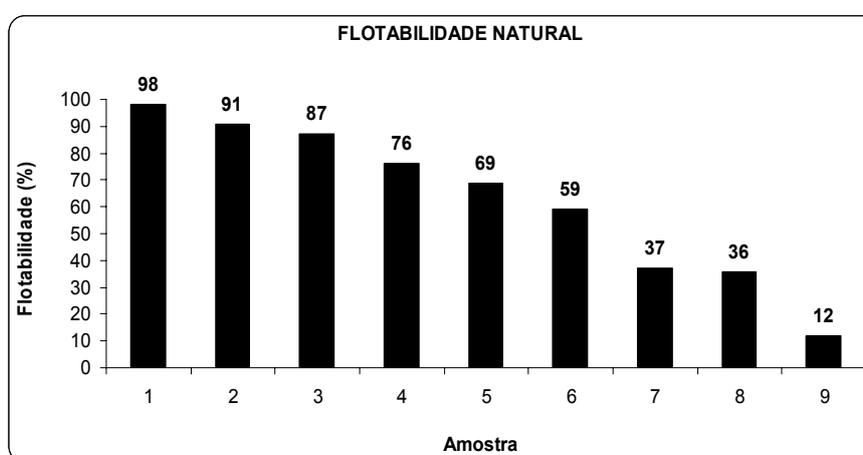


Figura 1 - Flotabilidade das amostras na ausência de depressor.

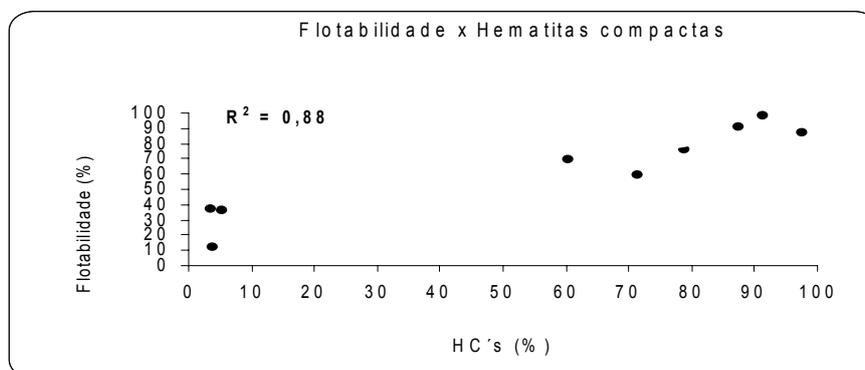


Figura 2- Flotabilidade x Hematitas compactas

A Figura 3 ilustra a flotabilidade das amostras 1-9 em função da dosagem de amido, utilizando-se a dosagem de coletor que havia produzido a máxima flotabilidade natural. Verificou-se que as amostras 1-3 (maiores % de HC e com menor tamanho de cristais) foram aquelas que apresentaram maior dificuldade de serem deprimidas pela ação do amido mesmo em dosagens tão altas quanto 500 g/t. Por outro lado, as amostras 7-9, com maiores percentuais de goethita, hematita martítica e magnetita foram mais efetivamente deprimidas em dosagens de amido muito inferiores (50g/t). A Figura 4 ilustra o desempenho da flotabilidade dos minerais de ferro em função do pH de condicionamento com amido, verificando-se que em pH ligeiramente básico (pH=8,5) o amido foi capaz de deprimir todas as amostras, independentemente do

teor de hematitas compactas ou o tamanho dos cristais. Tal comportamento pode ser explicado através de experimentos de adsorção realizados por Raju e colaboradores,^(7,8) onde em tal pH ocorre maior abundância de espécies Fe(OH) e Fe(OH)_2 na interface minerais de ferro/solução. A presença de sítios metálicos hidroxilados na interface mineral/solução favorece interação química entre amido e os minerais de ferro, propiciando uma depressão mais efetiva desses minerais. A Figura 5 exibe a influência da dosagem de carboximetil celulose (CMC) na depressão das nove amostras de minério de ferro que constituem o objeto deste trabalho. Variando-se a dosagem de CMC entre 0,05 g/t e 500 g/t, verificou-se que tal reagente não apresentou ação depressora sobre os minerais de ferro.

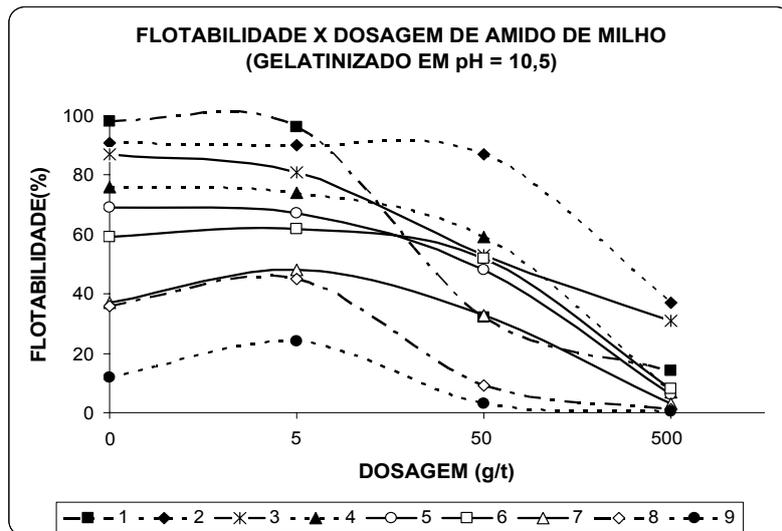


Figura 3 - Flotabilidade x dosagem de amido de milho condicionado em pH 10,5.

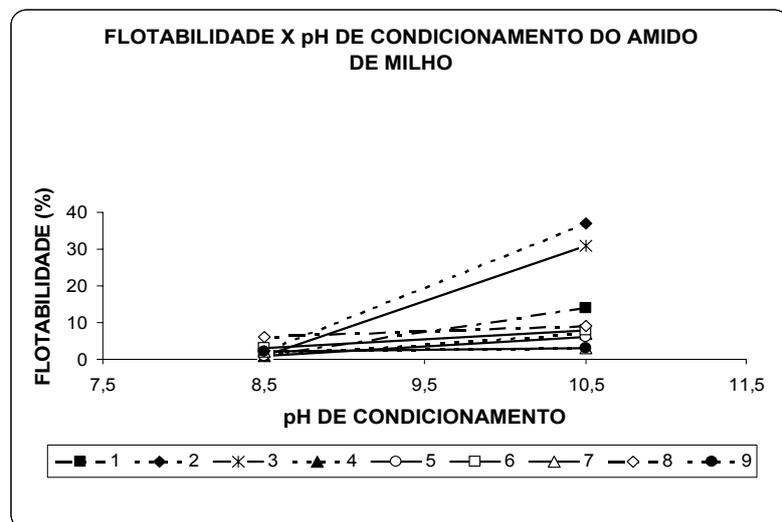


Figura 4 - Flotabilidade x pH de condicionamento de amido de milho.

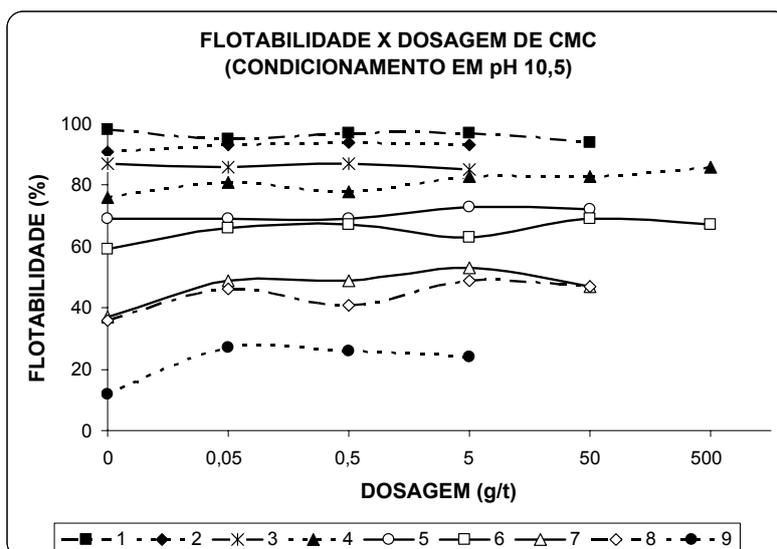


Figura 5 - Flotabilidade x dosagem de CMC condicionado em pH 10,5.

Utilizando ferramenta de análise multivariada (estimativa não linear de Levenberg-Marquardt), disponível no programa Statistica, para um nível de confiança de 95% e coeficiente de correlação $r^2=0,9512$, a flotabilidade das amostras (variável dependente) foi correlacionada, através da equação 2, com as seguintes variáveis independentes: % de hematitas compactas, diâmetro médio dos cristais, magnitude do potencial zeta em pH=10,5 e % de partículas finas.

$$F = 130,9 H^{0,37} D^{-0,44} Z^{-0,17} f^{0,04} \quad (2)$$

Onde:

H = % de hematitas compactas;

D = Diâmetro dos cristais de hematita;

Z = potencial zeta das partículas em pH = 10,5;

F = % de partículas (diâmetro < 0,045mm).

Através da expressão 2, é possível verificar que as variáveis D (diâmetro dos cristais) e H (% de HC) são aquelas que apresentam expoentes de maior módulo e, por isso, são aquelas que mais influenciam na flotabilidade das amostras. A magnitude do potencial zeta e a % de finos (<0,045mm) apresentaram pouca influência na flotabilidade natural dos minerais de ferro.

4 CONCLUSÃO

Amostras de minerais de ferro que apresentaram maior conteúdo de hematitas compactas (HC) e menor tamanho de cristal apresentaram elevada afinidade pelo coletor, exigindo uma ação depressora mais eficiente com o intuito de minimizar sua tendência natural a flotação, reduzindo o teor de Fe no rejeito do processo. Comportamento distinto foi apresentado por amostras com menor percentual de HC e maior conteúdo de hematita martítica, magnetita e goethita, que não demandaram forte ação do agente depressor.

O amido de milho convencional se mostrou capaz de realizar ação depressora sobre todas as amostras de minerais de ferro, exceto as hematitas compactas. Estas últimas podem ser chamadas de "problemáticas", visto que interagem fortemente com o coletor e apresentam deficiência de serem deprimidas pelo amido, exigindo

elevadas dosagens para minimização de sua tendência natural a flotação. Carboximetil celulose não apresentou ação depressora sobre nenhuma das amostras estudadas.

A flotabilidade das amostras com elevado teor de HC e menores tamanhos de cristal, pode ser minimizada pela ação do amido de milho condicionado em $\text{pH} \approx 8$, o que poderá ser traduzido em ganhos de recuperação metálica na flotação.

REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA, J.F. (2006). Setor Mineral: Tendências Tecnológicas, Texto elaborado para o projeto Setor Mineral – Tendências Tecnológicas, do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. 2006.
- 2 ARAÚJO, A.C.; VIANA, P.R.M.; PERES, A.E.C. (2005). Reagents in iron ore flotation. *Minerals Engineering*, v. 18, p. 219 – 224.
- 3 WILLS, B.A. (1997). *Mineral Processing Technology . An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*. 6 th edition, p. 258 – 341, 1997.
- 4 PERES, A.E.C.; COELHO, E.M.; ARAUJO, A.C. (1981). Flotação, espessamento, filtragem e floculação seletiva. In: Fundação Tecnológica do Estado de Pernambuco (ed). *Tratamento de minérios e hidrometalurgia*, in *Memoriam Prof. Paulo Abib Andery*. Recife, p.205-286.
- 5 BRANDÃO, P.R. A seletividade na flotação reversa de minério: adsorção dos reagentes. XXI Encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia extrativa, Natal-RN, Novembro de 2005, p.22-33.
- 6 WHISTLER, R. L.; PASCHALL, E. F. (1965). *Starch: Chemistry and Technology*, vol. 1, Academic Press, New York, 579p.
- 7 RAJU, B. G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. (1997). Adsorption of dextrin at mineral/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 193: 215-222.
- 8 RAJU, B. G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. (1998). Complexation mechanism of dextrin with metal hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 200: 1-6.
- 9 LEAL FILHO, L. S.; RODRIGUES, W.J.; RALSTON, J. (2003). Importance of hydrodynamics in coarse particle floatation. In: Ralston, J.; Miller, J.; Rubio, J. (ed) *Flotation+floculation from fundamentals to applications*. University of South Australia, Adelaide, pp. 203-212.