EFEITO DA VARIAÇÃO DA RELAÇÃO AMIDO/SODA NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO CATIÔNICA DE QUARTZO¹

Marcus Alexandre de Carvalho Winitskowski da Silveira² Nilson Nedes de Paula³ Rodrigo Fina Ferreira⁴ Ronaldo Vieira Peixoto⁵ Valdir Oliveira⁶ Venâncio Otávio Araújo da Mata⁷

Resumo

O presente trabalho visa estudar a interação da relação amido/soda na gelatinização de soluções de amido com o desempenho do processo de flotação catiônica de quartzo. Sabese que nessa etapa, o amido pode sofrer gelatinização térmica e/ou química dependendo da quantidade de soda cáustica (NaOH) utilizada no processo de gelatinização. Estudos realizados por outros pesquisadores apresentaram ganhos na recuperação mássica e metálica no processo de flotação perante a utilização de soluções de amido com maior quantidade de soda. O objetivo principal deste trabalho é verificar oportunidades de ganho (conforme citado acima) através de um estudo envolvendo o processo de gelatinização do amido e flotação. Para isso três amostras distintas de minério de ferro foram submetidas a cinco condições de relação amido/soda, além de uma condição com gelatinização térmica. O estudo confirmou que a gelatinização química é o método mais eficiente na qualidade do depressor. Uma baixa relação amido/soda eleva o poder depressor do amido. A partir destas constatações, na flotação de minérios especularíticos recomenda-se uma maior proporção de soda na gelatinização do amido. Em contrapartida para minérios martíticos, é recomendada a adição de uma menor proporção de soda.

Palavras-chave: Flotação; Relação amido/soda; Gelatinização amido; Soda.

EFFECT OF RATIO STARCH/SODA VARIATION IN THE CATIONIC FLOTATION PROCESS OF QUARTZ

Abstract

The present work aims to study the interaction of the relationship starch/soda in gelatinization starch solutions with the performance of cationic flotation process of quartz. It is known that in this step, the starch gelatinization can undergo thermal and/or chemical depending on the amount of caustic soda (NaOH) used in the process of gelatinization. Studies performed by other researchers have shown gains on mass and metal recovery in the flotation process before the use of starch solutions with higher amounts of soda. The main objective of this work is to verify earning opportunities (as mentioned above) through a study of the process of starch gelatinization and flotation. Accordingly, three different iron ore samples were submitted to five ratio starch / soda conditions, besides thermal gelatinization condition. The study confirmed that the chemical gelatinization method is more efficient on the depressant quality. From these evidence, is recommended a greater soda proportion in starch gelatinization for the specularitic iron ore flotation. On the other hand, is recommended a lower soda proportion in starch gelatinization for the martitic iron ore flotation.

Key words: Flotation; Ratio starch/soda; Starch gelatinization; Soda.

- Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- ² Engenheiro de Processo, Gerência de Desenvolvimento de Processo, Mina de Alegria, Vale, Brasil.
- ³ Engenheiro de Processo, Gerência de Desenvolvimento de Processo, Mina de Alegria, Vale, Brasil.
- ⁴ Engenheiro de Processo, Gerência de Desenvolvimento de Processo, Mina de Alegria, Vale, Brasil.
- ⁵ Técnico de Processo, Gerência de Desenvolvimento de Processo, Mina de Alegria, Vale, Brasil.
- ⁶ Técnico de Processo, Gerência de Desenvolvimento de Processo, Mina de Alegria, Vale, Brasil.
- Graduação em Engenharia de Minas, Estagiário, Gerência de Desenvolvimento de Processo, Mina de Alegria, Vale, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

A tendência do aumento de demanda de novos projetos para o aproveitamento de itabiritos onde não é possível gerar granulado e nem sínter feed, fez com que a operação de flotação venha se tornando cada vez mais um dos principais processos de concentração de minério de ferro. Segundo Oliveira, (1) a utilização da flotação em larga escala nas últimas décadas permitiu ao atendimento de boa parte da produção mundial de minérios de ferro necessários à demanda de produção de aço nos níveis de consumo atuais.

A flotação é um processo de concentração em que se baseia na diferenciação da característica superficial dos minerais. Diferentemente de outros processos físicos tradicionais de concentração, a flotação permite que esta característica possa ser manipulada, isto é, induzida ou modulada, através da adição de reagentes químicos. Os minérios de ferro que necessitam submeter-se ao processo de flotação são denominados de itabiritos, e são basicamente constituídos de óxidos de ferro e quartzo, podendo estar associados à limonitas (goethita terrosa) e argilo-minerais. Sabe-se que o processo de flotação do minério de ferro é realizado em meio básico (pH~10,5) através da flotação catiônica de quartzo, onde, o quartzo (ganga) é o mineral a ser flotado enquanto que o mineral de ferro (concentrado) é deprimido.

A seletividade da flotação está diretamente relacionada à diferença do grau de afinidade química com a água das espécies minerais que se deseja separar, ou seja, a capacidade da superfície ser molhada. Esta capacidade também é conhecida como hidrofilicidade. Quanto menor for esta capacidade, mais hidrofóbica é a superfície do mineral. Desta forma as substâncias hidrofóbicas são classificadas quimicamente como polares e aquelas hidrofóbicas como apolares, havendo afinidade entre substâncias ambas polares ou ambas apolares.

Dentre as vantagens do processo de flotação está a possibilidade de alterar uma superfície mineral naturalmente hidrofílica em hidrofóbica, e vice-versa. Pois poucos minerais são naturalmente hidrofóbicos (grafita, molibdenita, talco, pirofilita, alguns carvões e ouro nativo livre de prata) e a grande maioria dos minerais são naturalmente hidrofílicos, tais como hematita e quartzo. Este processo ocorre através da utilização de reagentes surfactantes que se adsorvem na superfície de tais minerais (interface mineral/solução). No caso do processo de flotação de minério de ferro, o amido é utilizado como agente depressor para os óxidos de ferro e o acetato de éter amina como agente coletor para partículas de quartzo.

O amido é preparado através do processo de gelatinização, que nada mais é do que a quebra/abertura de suas cadeias de amilopectina e amilose. Existem duas formas para promover a gelatinização do amido: aplicando energia térmica (gelatinização térmica), ou através da energia contida em compostos químicos (gelatinização química). Como na indústria mineral a gelatinização térmica torna-se economicamente inviável, utiliza-se a gelatinização química através da adição de NaOH (soda cáustica).

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da variação mássica de adição de soda cáustica (NaOH) do processo de gelatinização do amido no processo de

flotação catiônica de quartzo através de ensaios de flotação em bancada com minérios de ferro oriundos de diferentes usinas de concentração da Vale Ferrosos.

1.3 Revisão da Literatura

A gelatinização do amido é um processo amplamente aplicado no preparo do depressor nas usinas de beneficiamento do minério de ferro com concentração por flotação catiônica de quartzo.

Sabe-se que o amido possui limitada capacidade de absorver água à temperatura ambiente e aumento do tamanho de seu grânulo de maneira reversível, pelo fato de sua estrutura micelar possuir um grau de elasticidade limitado. Para isso se faz necessário romper as pontes de hidrogênio. Esta ruptura só é possibilitada através de energia térmica (cozimento) ou química (adição de NaOH) para que seja possível um aumento de sua capacidade de hidratação e um crescimento do seu grânulo de maneira irreversível.⁽²⁾

Acreditando que o monitoramento da viscosidade fosse o mais eficiente para inferir o poder depressor da solução de amido, pesquisadores investigaram o efeito da viscosidade da solução de amido gelatinizado na flotação reversa de hematita. (3) Como resultado deste estudo, Aquino e outros (3) concluíram que há correlação da viscosidade com o grau de gelatinização, mas não com a ação depressora do amido. Entretanto constataram que a solução de amido preparada por gelatinização química é mais eficiente do que a gelatinização térmica tanto na viscosidade da solução, isto é, grau de gelatinização, quanto na recuperação de hematita (Tabela 1).

Tabela 1. Recuperação de hematita versus método de preparação de amido e viscosidade das soluções⁽³⁾

Tipo de Preparação	Proporção Amido:Soda	Viscosidade (cP)	Recuperação (%)
Colotinização	10,3:1	32,7	53,2
Gelatinização Química	6,3:1	40,2	61,6
Quimica	2,3:1	36,7	66,6
Gelatinização Térmica	-	13,8	47,7

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram selecionadas 3 amostras de minério de ferro itabirítico da alimentação da flotação oriundas de diferentes usinas de concentração da Vale. Todas as amostras foram caracterizadas mineralogicamente de acordo com a Figura 1. A Tabela 2 apresenta a característica morfológica dos cristais de hematita e química das amostras de minério de ferro itabirítico testadas. Observa-se que para minérios especularíticos são compostos predominantemente de hematitas compactas e minérios martíticos são compostos em sua maior parte com hematitas martíticas.

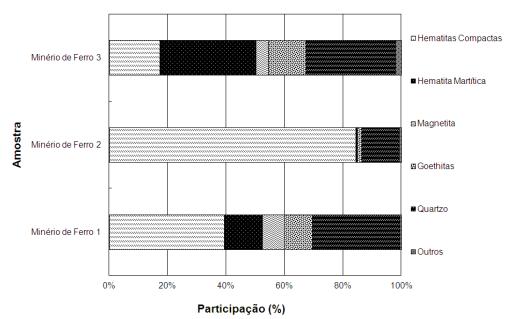


Figura 1. Composição mineralógica das amostras de minério de ferro estudadas.

Tabela 2. Característica morfológica dos cristais de hematita e química, das amostras de minério de ferro itabirítico estudadas

Amostra	Morfologia do cristal	Fe (%)	SiO ₂ (%)	PPC (%)
Minério de Ferro 1	Especularítico/Martítico	47,51	29,54	1,36
Minério de Ferro 2	Especularítico	61,52	11,52	0,18
Minério de Ferro 3	Martítico	47,00	31,36	1,27

2.2 Métodos

Para cada uma das 3 amostras de minério de ferro foram realizados 5 ensaios de flotação em bancada em duplicata variando a relação amido/soda durante a preparação da solução de amido. Os ensaios foram realizados segundo as mesmas condições operacionais de cada usina referente à respectiva amostra, podendo representar uma etapa *rougher/cleaner* no processo de flotação de minérios de ferro. Adicionalmente foi realizado um sexto ensaio, também em duplicata, para cada amostra com uma solução de amido preparada pelo processo de gelatinização térmica, ou seja, sem adição de soda (NaOH). A Tabela 3 sintetiza as condições de todos os ensaios.

Os ensaios de flotação em bancada foram conduzidos na célula de flotação em bancada (Figura 2) localizada no Centro de Pesquisas Tecnológicas da Vale na Mina de Alegria, seguindo seu respectivo procedimento interno. Todos os ensaios foram conduzidos na célula de flotação modelo Denver, com velocidade de rotação de 900 rpm e numa cuba com volume útil de 1250 mL.

Para cada ensaio as soluções de amina (coletor) e de amido (depressor) foram preparadas com concentração de 1,0% p/p em béquer separadamente. A gelatinização foi realizada com adição de NaOH de acordo com a proporção definida para cada ensaio (Tabela 3) com de agitação mecânica em temperatura ambiente (Figura 3). Para os ensaios onde foi utilizada a solução de amido sem adição de NaOH, a solução foi preparada a uma temperatura de cozimento aproximadamente de 90 a 95°C sob agitação mecânica.

Para o amido foi utilizado um tempo de gelatinização de 20 minutos. Para os tempos de diluição do amido (Figura 3) e da amina, foram utilizados 10 e 5 minutos,

respectivamente. Após a preparação dos reagentes, a polpa de minério foi adequada para 50% de sólidos em peso.

Os ensaios de flotação foram executados de acordo com os seguintes procedimentos:

- inicialmente adicionava-se a cuba uma quantidade de água definida e em seguida a massa de amostra de minério para que tivesse 50% de sólidos na polpa;
- media-se o valor do pH da polpa antes da adição dos reagentes. Em seguida adicionava-se à polpa de minério a solução de depressor conforme dosagem pré-estabelecida (Tabela 3) e marcavam-se 3 minutos para o condicionamento da polpa. No decorrer deste intervalo de tempo ajustava-se o pH da polpa com o uso de CO₂. Finalmente adicionava-se à polpa a solução de coletor conforme dosagem pré-estabelecida (Tabela 3), cronometrando 1 minuto para seu condicionamento;
- a coleta do material flotado (rejeito) foi realizada manualmente com o auxílio de pás coletoras, e durante a flotação adicionava-se água para repor o nível de polpa na cuba sempre que necessário;
- após exaustão da flotação, que é caracterizada pela espuma desmineralizada, era registrado o tempo de coleta e o pH final da polpa; e
- ao final de cada ensaio eram realizados a pesagem e análise química tanto do concentrado quanto do rejeito da flotação.



Figura 2. Célula de flotação em bancada.



Figura 3. Gelatinização do amido.

Tabela 3. Condições adotadas para a realização dos ensaios de flotação em bancada

Amostra		Relação amido/ soda	Amido		Amina		
	Ensaio		Tipo	Dosagem (g/t)	Tipo	Dosagem (g/t)	рН
Minério de Ferro 1	1	2/1	Gritz de Milho	800	EDA-C	100	10,5
	2	4/1					
	3	6/1					
	4	8/1					
	5	10/1					
	6	Sem soda					
Minério de Ferro 2	1	2/1	Farelo de Mandioca	450	EDA-C	450	10,3
	2	4/1					
	3	6/1					
	4	8/1					
	5	10/1					
	6	Sem soda					
Minério de Ferro 3	1	2/1	50% Gritz de Milho + 50% Farelo de Mandioca	1200	EDA-C	120	9,8
	2	4/1					
	3	6/1					
	4	8/1					
	5	10/1					
	6	Sem soda					

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Repetibilidade dos Ensaios e Análise do Efeito da Variação Mássica Entre Amido e Soda na Qualidade dos Produtos da Flotação

Todos os ensaios foram realizados em duplicata para verificar a repetibilidade dos resultados. As Figuras 4, 5 e 6 apresentam os resultados de teor de ferro no rejeito e sílica no concentrado de todos os ensaios de flotação catiônica de quartzo para todos os 3 tipos de minério de ferro estudados.

A partir dos resultados obtidos, pode-se assumir que os ensaios em duplicata de flotação em bancada foram bem similares aos seus respectivos ensaios originais traduzindo uma boa repetibilidade e controle na execução dos mesmos.

Adicionalmente observa-se que, comparado aos minérios de ferro 1 e 3, o minério de ferro 2 apresentou maior teor de ferro no rejeito.

Este fato pode ser explicado através da pesquisa de Martins e outros⁽³⁾ onde foi observado que amostras de minério de ferro com maior presença de hematitas compactas (minério especularítico) e menor participação de hematita martitíca, goethitas e magnetita, exibem forte interação com a amina e por isso apresentaram maior flotabilidade na ausência de depressor. Este comportamento sugere que este tipo de minério de ferro demanda um depressor mais efetivo comparado aos minérios com menores percentuais de hematitas compactas. Isto é, um amido gelatinizado com uma menor relação amido/soda.

Diferentemente do minério de ferro 2, os minérios 1 e 3 mostram que a diminuição da relação amido/soda tende a aumentar o teor de sílica (SiO₂) no concentrado, sendo este aumento mais significante para relação de 2/1.

Isto provavelmente ocorreu porque, como minérios martíticos não exigem elevado poder de depressão por não interagirem tão fortemente com a amina, houve disponibilidade de moléculas de amido em solução para interagirem com o quartzo. Segundo Brandão⁽⁴⁾ o amido também adsorve no quartzo, porém com menor intensidade do que nos minerais de ferro.

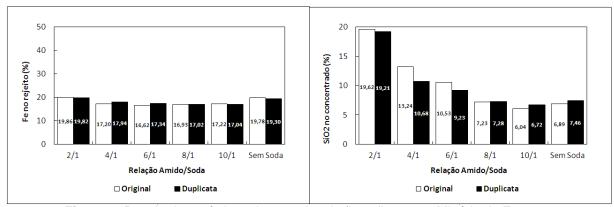


Figura 4. Resultados químicos dos ensaios de flotação para o Minério de Ferro 1.

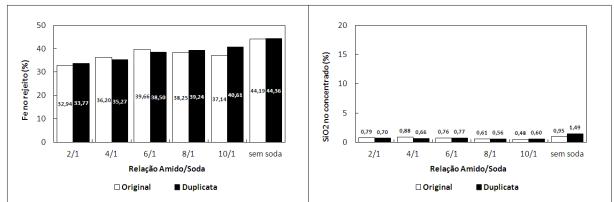


Figura 5. Resultados químicos dos ensaios de flotação para o Minério de Ferro 2.

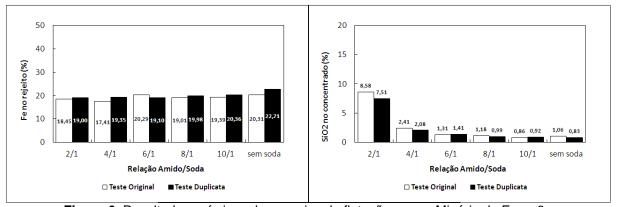


Figura 6. Resultados químicos dos ensaios de flotação para o Minério de Ferro 3.

3.2 Efeito da Variação Mássica entre Amido e Soda na Recuperação de Ferro e Gelatinização Química Versus Térmica

As Figuras 7, 8 e 9 apresentam os resultados de recuperação mássica e metálica de ferro bem como o teor de sílica (SiO₂) no concentrado dos ensaios de flotação com minério de ferro 1, 2 e 3, respectivamente.

De maneira geral, para os ensaios de flotação com amido gelatinizado quimicamente, nota-se que o aumento da participação de soda (NaOH) na solução de amido tende a aumentar a recuperação mássica, bem como a recuperação metálica com todos os minérios de ferro estudados. Ou seja, o aumento da participação de soda na gelatinização química eleva o poder de depressão do amido.

Entretanto é observado que para os minérios de ferro mais contaminados e com a morfologia do cristal de hematita predominantemente martítica, o aumento da participação de soda na preparação da solução de amido prejudica a qualidade do concentrado aumentando significativamente o teor de sílica presente neste produto. A exceção é o minério de ferro 2, que por apresentar hematita morfologicamente especularítica (hematita compacta), sendo um minério com maior área de superfície mineral disponível à adsorção de depressor e com menor participação de minerais deletérios, obteve um ganho de 5% de recuperação metálica sofrendo um ligeiro aumento de sílica em seu concentrado na relação de amido/soda 2/1 comparada a 10/1. Mesmo com esta pequena perda de qualidade, isto pode ser contornado industrialmente através de ajustes em variáveis operacionais, como por exemplo, a espessura da camada de espuma.

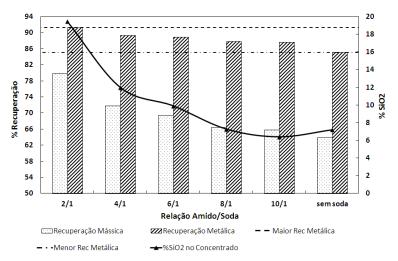


Figura 7. Resultados de recuperação de ferro e teor de SiO₂ no concentrado dos ensaios de flotação para o Minério de Ferro 1.

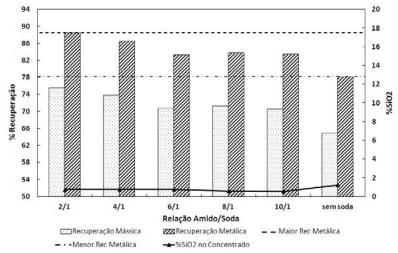


Figura 8. Resultados de recuperação de ferro e teor de SiO₂ no concentrado dos ensaios de flotação para o Minério de Ferro 2.

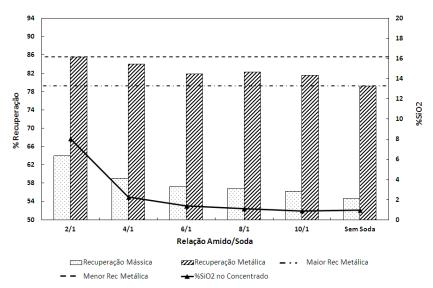


Figura 9. Resultados de recuperação de ferro e teor de SiO₂ no concentrado dos ensaios de flotação para o Minério de Ferro 3.

Como constatado por Aquino e outros pesquisadores⁽⁵⁾ a solução de amido preparada por gelatinização química é mais eficiente do que a gelatinização térmica para a recuperação de minerais de ferro, isto é, apresenta maior poder de depressão. Esta constatação pode ser ainda evidenciada através da Figura 10, onde apresenta a nítida diferença entre a estrutura micelar do amido preparado por ação química (Figura 10a) e a do preparado termicamente (Figura 10b). Uma hipótese é que como a estrutura micelar do amido gelatinizado por adição de soda é mais "aberta", esta característica promove uma maior adsorção na superfície dos minerais de ferro.

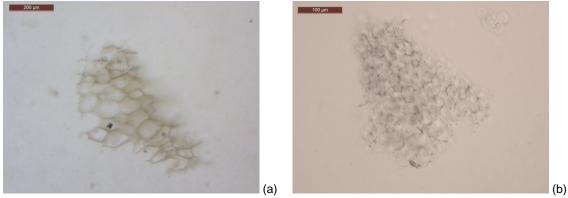


Figura 10. Fotomicrografia de amido gelatinizado com adição de soda (a) e de amido gelatinizado termicamente (b).

4 CONCLUSÃO

Os resultados dos ensaios de flotação confirmaram que a gelatinização química do amido contribui mais significativamente à recuperação de minerais de ferro em comparação à gelatinização térmica na flotação catiônica de quartzo.

A diminuição da relação amido/soda, isto é, o aumento da participação de soda no processo de gelatinização química, eleva significativamente o poder depressor do amido.

Ao variar a relação amido/soda na gelatinização química deve-se atentar à qualidade do concentrado da flotação, pois o aumento da participação de soda tende a prejudicar a seletividade do processo para determinados minérios de ferro. Para minérios de ferro predominantemente especularíticos recomenda-se uma baixa relação amido/soda, 2/1, permitindo um ganho na recuperação metálica sem perda de qualidade através de ajustes operacionais. Já para minérios de ferro predominantemente martíticos, soluções de amido com menor proporção de soda mostraram-se ser mais indicadas, visando a obtenção de concentrados com menores teores de sílica.

5 TRABALHOS FUTUROS

Como complemento deste estudo, os autores irão investigar minérios de ferro goethíticos e magnetíticos, medir a quantidade de amido residual (fração de amido não gelatinizado), além de realizar testes com maiores e menores dosagens de amido para cada solução estudada.

Agradecimentos

Os autores agradecem à gerência de Desenvolvimento de Tratamento de Minérios pela iniciativa da proposta e motivação ao desafio do estudo, à equipe técnica do Centro de Pesquisas Tecnológicas da Vale na Mina de Alegria pelo apoio no desenvolvimento do trabalho e aos colegas de gerência pelo apoio na obtenção das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA, J.F. Setor Mineral/ Tendências Tecnológicas. Texto elaborado para o projeto Setor Mineral, Tendências Tecnológicas, do Centro de Tecnologia Mineral CETEM, 2006.
- 2 LIMA, M.A.; MAGALHÃES, D.; PEREIRA, S.R. Gelatinização do amido na flotação reversa de minério de ferro. In. XXXI SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO, 2000, Santos, SP. Santos: nov. 2000. p.159-173.
- 3 MARTINS, M., LIMA, N. P., LEAL FILHO, L.S. 2012. Depressão de minerais de ferro/ influência da mineralogia, morfologia e pH de condicionamento. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, vol. 65, n.3. p.393-400, 2002.
- 4 BRANDÃO, P.R.G. A seletividade na flotação reversa de minério de ferro/ adsorção de reagentes. In. XXI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2005, Natal, RN. Natal: nov. 2005. p.22-33.
- 5 AQUINO, T.V.P.; LEAL FILHO, L.S.; LIMA, J.R.B. Propriedades reológicas de soluções de amido/ influência do método de preparação e desempenho da flotação. In. XXII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2007, Ouro Preto, MG. Ouro Preto: nov. 2007. p.415-422.