

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de Doutorado

Estudo do uso do magstream na  
Flotabilidade de alguns sistemas  
minerais

Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres  
Autora: Maria Jose Gazzi Salum

Dezembro/99

*Dedico este trabalho à: minha mãe, Vivi, meu marido, Roberto, e meus filhos:  
Roberta, Ricardo, Rodrigo e Renata. Ele é fruto da compreensão, do apoio e,  
principalmente, do amor de vocês.*

## ***AGRADECIMENTOS***

Agradecer a todos que colaboraram para que este trabalho pudesse ser concluído não é tarefa simples. Sua conclusão se deveu a muitas ajudas, diretas e indiretas, que me deram não só o necessário apoio técnico, mas, também, o imprescindível equilíbrio emocional para chegar até aqui. Em especial agradeço a:

Rosângela, minha irmã, e Mário, pelo apoio e amizade incondicionais;

Áurea, “meu braço direito”, por ter, através da sua dedicação, amizade, carinho e competência, me proporcionado a tranquilidade necessária para que eu pudesse me ausentar do departamento e concluir este trabalho;

Berenice, por ter me acolhido como orientanda temporária em um momento difícil e, principalmente, pela amizade e carinho;

Funcionários do Departamento de Engenharia de Minas: Gisele, Nilce, Breno e Márcia, pelo apoio de sempre;

À Izabel e Sandra, pela paciência, carinho e apoio na realização das análises;

À Intermagnetic general Corporation, na pessoa do Dr. Morrow, pela gentil acolhida e pelo incentivo para a realização deste trabalho;

A todos os colegas de Departamento, pelo apoio e compreensão;

Ao Valadão, Galery, Cláudio, Raul, Paulo e Evandro, pelas valiosas sugestões, apoio, amizade e horas tão agradáveis passadas dentro e fora da Escola;

Aos meus atuais e ex-alunos, pelo estímulo dado no dia a dia para a busca do aprimoramento pessoal e profissional, em especial aqueles que me auxiliaram nos meus encargos didáticos: Marcos e Rilei, e na execução deste trabalho: Aniero, Silviano e, principalmente, Jailson;

À minha amiga Virgínia, reúno todos os agradecimentos em um só: tê-la como parte daqueles que integram todos os momentos da minha vida;

Aos membros da banca examinadora: Armando, Farias, Lúcia, Maurício, Raul e Virgínia, pela honra de tê-los como meus examinadores e por seus exemplos de vida pessoal e profissional;

Ao meu orientador, Antônio Eduardo Clark Peres, meu amigo Toninho, agradeço por seus ensinamentos, sua amizade e por nunca ter desistido de mim.

## ABSTRACT

The present work consists of a series of studies involving the effect of the use of Magstream on mineral surface properties, specifically quartz and pyrite. The Magnetic fluid used by the equipment, a mixture of lignin sulphonate and iron salts, the Magfluid, is responsible for changes on mineral surfaces. The first change observed on quartz characteristics, after it was processed in Magstream, was a change of color from transparent to brownish. The studies in the electron microprobe showed that the contact between quartz and Magfluid produces two kinds of precipitates on the quartz surface. One of these precipitates presents a regular morphology and was considered in the present work as colloidal magnetite. It can be observed in particles from size as large as 7  $\mu\text{m}$  to less than 1  $\mu\text{m}$ , on quartz surface as a slime coating. The second one, with a very irregular morphology, was considered as a precipitate of iron lignin sulphonate. Both precipitates cause changes on mineral's behavior in flotation. They increase quartz floatability with amine in the range of pH from 6 to 9 and from 11 to 12. This activating effect was attributed to an increase in the number of negative sites on the surface and immobilization of the collector on the surface. The precipitates also showed a stronger activating effect on quartz floatability with potassium amyl-xanthate. In this case the increase in floatability was attributed to a formation of a metallic xanthate complex with the precipitates formed on quartz surface. For pyrite the same mechanism was proposed to explain the increase of its floatability with the same collector. The activating effect on pyrite is more pronounced than on quartz. No activating effect was observed on quartz using anionic collectors. Changes in the operating variables of Magstream: fluid dilution and speed did not reduce the activating effect on quartz floatability with amine. However, Magstream's magnetic field showed to enhance precipitates formation on the mineral surface. Floatability tests carried out with quartz contacted with the magnetic fluid outside the magnetic field of Magstream showed a decrease in the activating effect, although it was still present. The use of reagent to complex iron, such as oxalic acid, was not able to eliminate the activating effect. According to these results it was possible to conclude that the use of Magstream is not recommended when the intention of mineral separation is to study surface properties, at least for quartz and pyrite.

## RESUMO

O presente trabalho consiste de uma série de estudos sobre o efeito do uso do Magstream nas propriedades de superfícies minerais, especificamente do quartzo e da pirita. O fluido magnético utilizado pelo equipamento, o Magfluid, uma mistura de lignossulfonato com sais de ferro, é o responsável pelas mudanças nas características de superfície desses minerais. A primeira mudança observada no quartzo foi a modificação na sua coloração: de transparente para amarronzada, após o seu processamento no Magstream. Os estudos de microsonda eletrônica mostraram que o contato entre o quartzo e o Magfluid leva à formação na superfície mineral de dois precipitados. Um deles, com morfologia mais regular, foi considerado como sendo formado por colóides de magnetita, que se depositavam na superfície do quartzo como “slimes coating”, em tamanhos que variavam de 7 $\mu$ m até menos de 1  $\mu$ m. O segundo tipo de precipitado, com morfologia bastante irregular, foi considerado como um lignossulfonato de ferro. Ambos os precipitados causam mudanças no comportamento do quartzo na flotação. Na flotação com amina eles mostraram ter efeito ativador nas faixas de pH de 6 a 9 e de 11 a 12. Esse efeito ativador foi atribuído a um aumento do número de sítios negativos e imobilização do coletor na superfície do mineral. Os precipitados mostraram, também, um efeito ativador na flotação do quartzo com amil-xantato de potássio, neste caso, atribuído à formação de um complexo metálico com o coletor, de caráter hidrofóbico. Também a pirita mostrou ser ativada, em maior proporção que o quartzo, para a flotação com Amil-xantato de potássio. O mesmo mecanismo utilizado para explicar o aumento na flotabilidade do quartzo com esse coletor foi utilizado para a pirita. No caso do uso de coletores aniônicos, os precipitados não ativam o quartzo, ao contrário, observou-se uma tendência à depressão do mineral. Mudanças nas variáveis operacionais do Magstream: diluição do Magfluid e velocidade de rotação, não reduziram o efeito ativador dos precipitados na flotação do quartzo com amina. O campo magnético do Magstream, por outro lado, mostrou contribuir para a formação dos precipitados na superfície do quartzo. Ensaios onde o quartzo era contatado com o Magfluid fora do campo magnético do Magstream mostraram uma diminuição do efeito ativador na flotação com amina, quando comparado ao contato realizado sob a ação do campo magnético do equipamento. O ácido oxálico, um reagente complexante de ferro, não foi

capaz de extinguir o efeito ativado dos precipitados de ferro. De acordo com esses resultados, foi possível concluir que o uso do Magstream para a separação de minerais por diferença de densidade não é recomendável quando o objetivo da separação é o estudo posterior das propriedades de superfície dos minerais, pelo menos no que se refere ao quartzo e a pirita.

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.
I-1- Mudança de coloração do quartzo após ter sido processado no Magstream	4
II-1- Representação esquemática de uma separação de minerais utilizando diferentes técnicas	12
II-2- Formação e efeito de camadas de solvatação na interação de partículas	20
III-1- Representação esquemática do processo Magstream	37
III-2- Vista frontal do Magstream	39
III-3- Funil de alimentação e cones de alimentação	40
III-4- Funil guia	40
III-5- Guia de fluxo	41
III-6- Copo de Separação	41
III-7- Copo do produto interno	42
III-8- Haste em T	42
III-9- Vista do painel de controle do Magstream	43
III-10- Magnetização do Magfluid	46
IV-1 - Difratograma de raios-X do resíduo sólido do Magfluid	60
IV-2-a- Espectro de fluorescência de raios-X do resíduo sólido do Magfluid	61
IV-2-b- Espectro de fluorescência de raios-X do resíduo sólido do Magfluid	62
IV-3- Diagrama de concentração de equilíbrio de hidróxido $Fe^{2+}$ em solução em contato com seu sólido $Fe(OH)_2$	65
IV-4- Diagrama de concentração de equilíbrio de hidróxido $Fe^{3+}$ em solução em contato com seu sólido $Fe(OH)_3$	65
IV-5- Difratograma de raios-X da amostra de quartzo	68
IV-6-a- Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de quartzo	69
IV-6-b- Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de quartzo (cont. 6-a)	70
IV-7-a- Espectro de fluorescência de raios-X do quartzo processado no Magstream	73
IV-7-b- Espectro de fluorescência de raios-X do quartzo processado no Magstream	74
IV- 8- Espectro no infravermelho do quartzo natural e processado no Magstream	75
IV-9-a- Precipitado de ferro do tipo “a”	79
IV-9-b- Precipitado de ferro do tipo “a”	79
IV-10-a- Precipitado de ferro do tipo “b”	80
IV-10-b- Precipitado de ferro do tipo “b”	80
IV-11- Precipitados com características semelhantes às do precipitado “a” cuja análise não acusa a presença de ferro	81
V-1- Flotabilidade do quartzo, processado e não processado no Magstream	90
V-2- Ângulo de Contato ( $\theta$ ); % Cobertura da Superfície ( $\bullet$ ); Potencial Zeta ( $\blacktriangle$ ); Recuperação na Flotação ( $\boxplus$ ); do quartzo com dodecilamina, em função do pH	90
V-3- Curvas de potencial zeta (em $KCl\ 10^{-3}\ M$ ) para o quartzo processado e não processado no Magstream	92
V-4- Representação esquemática de imobilização de uma monocamada	94
V-5- Representação esquemática relacionando a faixa de energia apropriada para a flotação com os níveis de energia entre o coletor e a superfície mineral	95

V-6- Flotação de quartzo em função de íons metálicos, condições: $1 \times 10^{-4}$ de sulfonato, $1 \times 10^{-4}$ de íons metálicos	105
V-7- Curvas de flotabilidade do quartzo processado e não processado no Magfluid com oleato de sódio	106
V-8- Curvas de Flotabilidade do quartzo processado e não processado no Magstream com sulfonato de petróleo (20 mg/l)	107
V-9- Curvas de Flotabilidade do quartzo processado e não processado no Magstream com Amil-xantato de potássio	110
V-10- Representação esquemática da reação de xantato com superfície recém-fraturada de quartzo	114
V-11- Curvas de flotabilidade da pirita processada e não processada no Magstream com amil-xantato de potássio	116
V-12- Flotabilidade da pirita com diferentes concentrações de etil-xantato de potássio	117
VI-1- Curvas de flotabilidade do quartzo com amina (2 mg/l) processado no Magstream com diferentes diluições do Magfluid	124
VI-2- Curvas de flotabilidade do quartzo contatado com o Magfluid (d=1,02) no Magstream e ambientado com o Magfluid (d=1,02) fora do Magstream	126
VI-3- Curvas de flotabilidade do quartzo não processado e processado no Magstream com Magfluid (d= 1,02); contatado com o Magfluid (d= 1,02) fora do Magstream sem agitação e sob agitação de 182,05 rpm	130
VI-4- Curvas de Flotabilidade do quartzo natural, processado no Magstream (com Magfluid d=1,02), com e sem lavagem com ácido oxálico	131
VI-5- Curvas de flotabilidade com amina (2mg/l) do quartzo “in natura” e pré-condicionado com ácido oxálico nos tempos de 2, 4 e 6 minutos	133
VI-6- Curvas de potencial zeta do quartzo “in natura” e pré-condicionado com solução 0,05 M de ácido oxálico por 2 minutos	134



## LISTA DE TABELAS

	<b>Pag.</b>
II- I- Líquidos densos mais comuns	14
IV-1- Resultados de análises de ferro e enxofre do Magfluid	63
IV-2- Resultados de ativação neutrônica para o ferro nas amostras de quartzo processado e não processado no Magstream	71
IV-3- Análise química da pirita	82
VI-I- Relação entre as densidades do Magfluid com suas magnetizações	125

## **SUMÁRIO**

### ***CAPÍTULO I***

<b>CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....</b>	<b>1</b>
<b>I-1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>I-2- RELEVÂNCIA DO TEMA .....</b>	<b>3</b>
<b>I-3- OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>I-4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>5</b>

### ***CAPÍTULO II***

<b>CARACTERIZAÇÃO DE MINÉRIOS.....</b>	<b>7</b>
<b>II-1- DEFINIÇÕES.....</b>	<b>7</b>



## ***CAPÍTULO I:***

### **CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

#### **I-1- INTRODUÇÃO**

A caracterização de minérios tem se tornado um procedimento cada vez mais necessário e de grande valia na definição de processos de beneficiamento de minérios e na melhoria dos processos existentes. Este fato aponta para a realidade da complexidade dos minérios disponíveis, em nível de suas mineralogias, teores, porcentagem de finos e dos problemas de liberação. Todos esses fatores somados à exigência de elevado desempenho dos processos de beneficiamento, tanto sob o ponto de vista econômico quanto ambiental, têm feito com que a etapa de caracterização tome esse lugar de destaque no beneficiamento de minérios.

Os procedimentos de caracterização física, química e mineralógica dos minérios passam muitas vezes por uma etapa de separação dos minerais presentes no minério. Esse tem sido, por exemplo, um procedimento bastante usual para detectar as causas de baixo desempenho de alguns minérios frente a processos usuais de flotação. Os seguintes resultados de estudos de comportamento de minerais de um minério frente ao processo de flotação, podem ser citados como contribuição para o desenvolvimento ou melhoria desse processo de beneficiamento:

- Estudos de vários autores com os minerais calcita e apatita do minério Fósforo-uranífero de Itataia, mostraram que a apatita apresentava flotabilidade menor frente a sabões de ácidos graxos, como o oleato de sódio, do que a calcita e que este comportamento se relacionava diretamente à características físicas de superfície, como rugosidade e porosidade. Quanto maior a heterogeneidade da superfície menor era a flotabilidade do mineral. Esses estudos levaram à concepção de um processo de beneficiamento para o minério diferente do usual, qual seja a flotação direta da apatita. No processo proposto seguia-se inicialmente a uma etapa de flotação para obtenção de

um concentrado de calcita-apatita após o que procedia-se a uma flotação reversa da apatita, ou seja, flotação da calcita (Aquino et al., 1985; Furtado et al., 1985; Assis et al., 1985; Silva et al., 1985).

- Estudos de caracterização do minério de cobre da Caraíba Metais fizeram-se necessários para determinar a causa da pouca seletividade em relação aos silicatos obtida na flotação dos sulfetos de cobre com tio-compostos. Esses estudos identificaram o hiperstênio ( $\text{FeMg}(\text{SiO}_3)_2$ ) como o mineral responsável pela contaminação do concentrado de cobre. A continuidade desses estudos mostrou que a flotação inadvertida do hiperstênio era causada pela presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na rede cristalina do mineral e na polpa do minério (Pereira. et al., 1985).

Nos dois exemplos relatados acima os minerais estudados foram obtidos dos próprios minérios, a partir de técnicas de separação que incluíam a separação por diferença de densidade e por diferença de susceptibilidade magnética entre as várias espécies presentes na amostra.

Dentre as técnicas de separação de minerais por diferença de densidade, em laboratório, a de maior utilização é a de líquidos densos. A técnica, que se baseia no fato de que minerais com densidade inferior à do líquido de separação flutuam neste enquanto os de maior densidade afundam, tem algumas limitações importantes em relação à densidade máxima de separação. A densidade máxima de separação é obtida com a Solução de Clerice (a base de Formiato de Tálho) cuja densidade é de 4,2. Assim, minérios com minerais de densidade maior que 4,2 não podem ser separados por líquidos densos. Por exemplo, através da técnica é impossível separar de pegmatitos os minerais terras-raras, como columbita e tantalita (densidade = 5,2), da ilmenita (densidade = 4,7). Além da limitação quanto a densidade máxima de separação, os líquidos densos são altamente tóxicos e têm custo elevado. Outros líquidos ou suspensões coloidais podem substituir os líquidos densos em operações cuja densidade de corte é elevada. Entretanto, todos eles apresentam os problemas relatados para os líquidos densos. No próximo capítulo, as técnicas de separação de minerais por densidade serão mais bem detalhadas.

Na década de 80 foi lançado no mercado, pela Intermagnetic General Corporation, uma série de equipamentos de laboratório, denominados de Magstream, que substituem os líquidos densos na separação de minerais por diferença de densidade, com diversas vantagens. O líquido utilizado na separação não é tóxico e tem uma ampla faixa de densidade de operação, porque a sua densidade original pode ser derivada magneticamente. Além disso, o custo do equipamento, resguardado o investimento inicial para sua aquisição, é menor e a operação muito mais rápida.

Apesar dessas vantagens, alguns ensaios prospectivos com o equipamento adquirido pelo Departamento de Engenharia de Minas da Escola da UFMG, o Magstream - Model 100, mostraram que o mineral quartzo, após ser processado no equipamento, sofria modificações na sua coloração, não removível com lavagens com água ou ácido (oxálico e clorídrico). A Figura I-1 ilustra a diferença de cor entre o quartzo antes e após o processamento no Magstream.

Diante desses fatos, decidiu-se por verificar se essa mudança na coloração do quartzo afetava algumas de suas propriedades de superfície. Ensaio de microflotação em Tubo de Hallimond Modificado, de caráter meramente prospectivo, mostraram que o quartzo processado no Magstream apresentava-se ativada para a flotação com amina. A partir desses resultados o estudo do efeito do uso do Magstream na flotabilidade do quartzo passou a ser objeto de estudo deste trabalho.

## **I-2- RELEVÂNCIA DO TEMA**

A importância crescente da caracterização de minérios justifica um investimento em pesquisa envolvendo um equipamento que possa substituir com vantagens os métodos tradicionais de separação de minerais de um minério, os quais são de difícil operação, elevado custo e alta toxicidade. O Magstream, além de reunir vantagens sobre esses aspectos, traz como inovação a possibilidade de trabalhar com densidades de corte de separação muito mais elevadas que a dos métodos tradicionais, devido à possibilidade

de se derivar magneticamente a densidade do fluido de operação do equipamento, o Magfluid.



Figura I-1- Mudança de coloração do quartzo após ter sido processado no Magstream

São essas características especiais do processo utilizado pelo Magstream que fazem com que seja relevante um estudo que esclareça os seus efeitos sobre as superfícies minerais, identificando condições de contorno da sua utilização, até hoje praticada em todo o mundo sem qualquer restrição. É fato que os resultados obtidos nos ensaios prospectivos, de que o equipamento alteraria propriedades de superfície do quartzo, não inviabilizam o seu uso na caracterização mineralógica de minérios. Entretanto, utilizá-lo apenas nesse contexto, seria perder todas as suas vantagens e, ainda mais, perder a possibilidade de ampliar os limites dos estudos de caracterização de minérios. Nas palavras do vice-presidente da Intermagnetic general Corporation (Morrow, 1998), ouvidas quando em visita à empresa para apresentação dos resultados dos ensaios prospectivos com o Magstream: “o uso do Magstream na separação de minerais

*visando estudos de suas propriedades de superfície abre uma perspectiva para a sua utilização não imaginada quando da sua concepção”.*

Além da contribuição, de caráter inédito, para o melhor entendimento do processo Magstream em si e dos seus efeitos nas propriedades de superfície dos minerais, outras contribuições, em termos de mecanismos de interação envolvendo o complexo sistema minerais/Magfluid, poderão, também, advir desses estudos.

### **I-3- OBJETIVOS**

O presente trabalho visa estudar o efeito do uso do Magstream no comportamento do quartzo frente a flotação, no sentido de verificar quais e como se dão os mecanismos de ativação do quartzo pelo processo Magstream, numa tentativa de viabilizar a utilização do equipamento sem as restrições que ora se apresentam.

Também faz parte do escopo deste trabalho contribuir para agregar novos conceitos à teoria do tratamento de minérios.

Os estudos propostos abrangerão os seguintes tópicos:

- caracterização do Magfluid e do mineral quartzo processado e não processado no Magstream; e
- estudos de microflotação do quartzo envolvendo coletores catiônicos, aniônicos e sulfidrílicos.

### **I-4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AQUINO, J.A. ET AL. (1985) Flotação Reversa Aplicada a Minério Fósforo-Uranífero de Itataia-CE. XI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, Natal, out, Vol I, p.30-48



ASSIS, S.M. et al. (1985) Contribuição à Interpretação das Características de Flutuabilidade do Sistema Calcita/Apatita, XI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, Natal, Vol I, p. 87-101.

FURTADO, J.R.V. et al. (1985) Flotação em Coluna Aplicada aos Finos do Minério Fósforo-Uranífero de Itataia-CE. XI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, Natal, Vol I, p.14-27.

LIMA, R.M.F. (1997) Adsorção de Amido e Amina na Superfície da Hematita e Quartzo e sua Influência na Flotação. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais, Tese de Doutorado, 236 p.

PEREIRA, C.E. et al. (1985) Efeito dos Cátions Ferroso e magnésio no Comportamento do Hiperstênio na Flotação de Sulfetos de Cobre, XI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, Natal, Vol I, p. 118-127

SILVA, J.M. et al. (1985) Constituição de Apatitas Brasileiras e Hidrofobicidade na Presença de Oleato de Sódio, XI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, Natal, Vol I, p. 77-86.

## ***CAPÍTULO II***

### **CARACTERIZAÇÃO DE MINÉRIOS**

#### **II-1- DEFINIÇÕES**

A literatura brasileira, no que concerne ao tratamento de minérios, apresenta a palavra *caracterização* isoladamente e associada a outras duas que ora se apresentam em contextos diferentes e ora se confundem. São elas: *caracterização mineralógica e caracterização tecnológica de minérios*.

De alguma forma, todas elas explicitam estudos que determinam as características físicas e químicas e outras propriedades de um minério. Entretanto, há autores que diferenciam os termos *caracterização mineralógica* e *caracterização tecnológica*, através do objeto final de interesse de cada um deles, e as técnicas envolvidas em um ou outro estudo.

A palavra *caracterização*, isoladamente, tem sido utilizada, propositalmente, de forma abrangente, ou seja, englobando as duas outras definições. Assim, é comum ter-se o termo *caracterização* na definição de sessões temáticas de eventos técnico-científicos da área, como, por exemplo, no Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, ou mesmo utilizando a palavra em títulos deste tipo de evento, como é o caso do Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro: *Caracterização, Beneficiamento e Pelotização*, em sua 1ª versão. Entretanto, nos conteúdos técnicos dessas sessões é comum ver-se os termos *caracterização mineralógica* e *caracterização tecnológica* sendo aplicados indistintamente em trabalhos de cunhos diferenciados quanto às suas metodologias e, principalmente, seus objetivos.

Os termos *caracterização tecnológica* e *caracterização mineralógica* são distinguidos por Brandão (Brandão,1997) da maneira que se segue:

- Por caracterização mineralógica entende-se o conjunto de estudos e pesquisas visando, prioritariamente conhecer as propriedades químicas, mineralógicas, microestruturais, físicas, e granulométricas de um minério. A partir deste conhecimento, pode-se avaliar as aptidões e as dificuldades potenciais deste minério, visando o seu aproveitamento industrial. .
- Por caracterização tecnológica entende-se o conjunto de estudos que têm como objetivo testar um minério frente a processos de separação e concentração, por meio de ensaios, nas escalas de laboratório, bancada e planta-piloto, utilizando-se o conhecimento das propriedades deste minério, acessadas na etapa de *caracterização mineralógica*. O estágio final da caracterização tecnológica é o desenvolvimento de um fluxograma viável de processamento, para concentração do minério estudado.

É possível, a partir da definição de Brandão, imaginar que a dificuldade na utilização das duas terminologias se deva ao fato de que muitas das informações obtidas com as técnicas da caracterização mineralógica, utilizadas para conhecer as propriedades de um minério, também são utilizadas para prever o comportamento de minérios frente a processos de concentração. Por exemplo, a determinação de características físico-químicas de superfície de um mineral pode ser um valioso subsídio para o comportamento do minério frente a processos de flotação ou, estudos de liberação podem, de antemão, indicar, além do tamanho de fragmentação a que o minério será submetido, os processos de concentração mais adequados para aquela dada granulometria. Portanto, existe uma grande interface onde o uso de uma mesma técnica, além de fornecer o conhecimento detalhado dos minerais que compõem o minério, propicia a previsão do comportamento do minério frente a processos de concentração.

Ainda, mais recentemente, outra terminologia tem sido incorporada a esta área de estudos: a chamada *mineralogia aplicada* (Luz et AL.,1995). Na realidade, o termo deriva do inglês “*applied mineralogy*”, utilizado por diversos autores de outros países, entre eles Jones (Jones, M,P, 1989) que possui um importante trabalho de revisão das técnicas de caracterização. Entretanto, também a literatura internacional não tem uma terminologia única para esse tipo de estudo, desde que “*applied mineralogy*” encontra-se frequentemente substituída pelo termo: “*ore-dressing mineralogy*”, ambas utilizadas

no mesmo contexto de técnicas e objeto final desses estudos. No caso da literatura internacional o conceito de caracterização mineralógica aplicado por Brandão é, normalmente, referenciado simplesmente como “mineralogical Analysis” (Stephens, 1985).

Embora sem utilizar quaisquer uns dos termos acima discutidos, Stephens (Stephens, 1985), faz uma interessante diferenciação entre o uso das informações que podem ser obtidas com os estudos das propriedades de um minério. Essa diferenciação é feita de acordo com a fase do desenvolvimento de uma atividade de mineração e com o próprio profissional responsável por cada uma dessas fases, os quais teriam objetivos e visões diferentes para o uso dessas propriedades. Segundo o autor, a exploração geológica usa intensivamente a mineralogia, no seu sentido mais simples da determinação dos minerais que constituem uma rocha, tanto na pesquisa por novos depósitos quanto na avaliação de depósitos já existentes. Os geólogos buscam, através da caracterização mineralógica das rochas, ter uma idéia dos elementos presentes e do teor em potencial dos depósitos. Essas características, associadas à características geológicas, é que levariam à uma cubagem inicial de uma dada mineralização.

Após a fase da exploração e tendo sido estabelecida a potencialidade da mineralização em termos do teor contido dos elementos de interesse e do volume destes, o material precisa ser testado para verificar se os constituintes valiosos podem ser recuperados por algum processo. Esse é, usualmente, o objeto de estudo dos engenheiros. Assim, mais do que a avaliação dos elementos constituintes da rocha e da sua cubagem, para o engenheiro seria necessário conhecer as relações desses elementos com a rocha hospedeira. Assim, a análise da distribuição de tamanhos das partículas minerais na rocha, os graus de liberação entre os minerais presentes, entre outras, seriam informações essenciais para o delineamento das possibilidades de concentração para os minerais de interesse. Apenas após o relacionamento de todos esses dados é que seriam iniciados os primeiros ensaios de concentração em escala de laboratório. A definição de Stephens se assemelha bastante àquela de Brandão, em termos do objeto final de utilização do conhecimento das propriedades de um minério.

Após a discussão feita acima faz-se importante identificar qual a terminologia que será utilizada neste trabalho. Já no capítulo de introdução, utilizou-se a palavra *caracterização* de forma isolada e esta será a terminologia mantida em todo o trabalho.

A escolha do uso da palavra *caracterização* tem como razão o fato do Magstream, objeto de estudo desta proposta de trabalho, poder ser utilizado tanto como uma técnica de separação de minerais para auxiliar no conhecimento de suas propriedades, quanto para prever o comportamento destes minerais frente a processos de concentração, como será visto em detalhe no próximo item. Portanto, o Magstream atua na interface dos dois conceitos estabelecidos por Brandão (Brandão,1997) para os termos *caracterização mineralógica* e *tecnológica*. Diante disso, achou-se mais conveniente o uso da palavra *caracterização* isoladamente.

## **II-2- TÉCNICAS DE ESTUDOS DE CARACTERIZAÇÃO**

As técnicas para estudos de *caracterização* são inúmeras e de grau de complexidade que variam desde o uso de avançados microscópios eletrônicos até a separação de minerais de um minério através da diferença entre as suas propriedades físicas, como por exemplo a densidade.

Muitas vezes, a extrema complexidade dos minérios em termos mineralógicos leva à necessidade de separá-los no maior número possível de fases para posteriores estudos de suas propriedades.

Por sua vez, a separação de minerais de um minério pode envolver diversas etapas e técnicas diferentes, tais como: separação magnética, separação eletrostática e separação por densidade.

Entre todas essas técnicas, a separação por diferença de densidade é aquela que está quase sempre presente. A técnica pode utilizar uma seqüência de líquidos de diferentes

densidades nos quais os minerais com densidade inferior à do líquido de separação flutuam neste e os de maior densidade afundam.

A Figura II-1 mostra, esquematicamente, a separação dos minerais de um minério hipotético envolvendo diversas técnicas. Faz-se importante salientar em relação ao fluxograma que, além das operações realizadas facilitarem a identificação dos minerais que constituem a amostra, elas permitem a obtenção de quantidades razoáveis de massa das diferentes fases minerais as quais podem ser, posteriormente, utilizadas para vários ensaios de caracterização sejam realizados.

Ressalte-se, mais uma vez, que no bojo das discussões deste trabalho a questão da separação de minerais por diferença de densidade tem um lugar de destaque, tendo em vista o fato do Magstream operar exatamente neste contexto.

Para um maior entendimento do processo utilizado pelo Magstream será apresentada a seguir uma revisão sobre as principais características de fluidos magnéticos.

### **III-3-TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO DE MINERAIS POR DIFERENÇA DE DENSIDADE**

Partículas minerais de densidades diferentes podem ser separadas quando alimentadas em um fluido de densidade intermediária à destas partículas, de tal forma que as de densidade menor que a do fluido flutuem neste e as de densidade maior afundem, conforme comentado anteriormente.

Infelizmente, a quase absoluta totalidade dos minerais tem densidade maior que a da água e, portanto, outros fluidos têm que ser utilizados na separação. Esses fluidos pertencem a quatro principais classes, quais sejam (Jones, 1987):

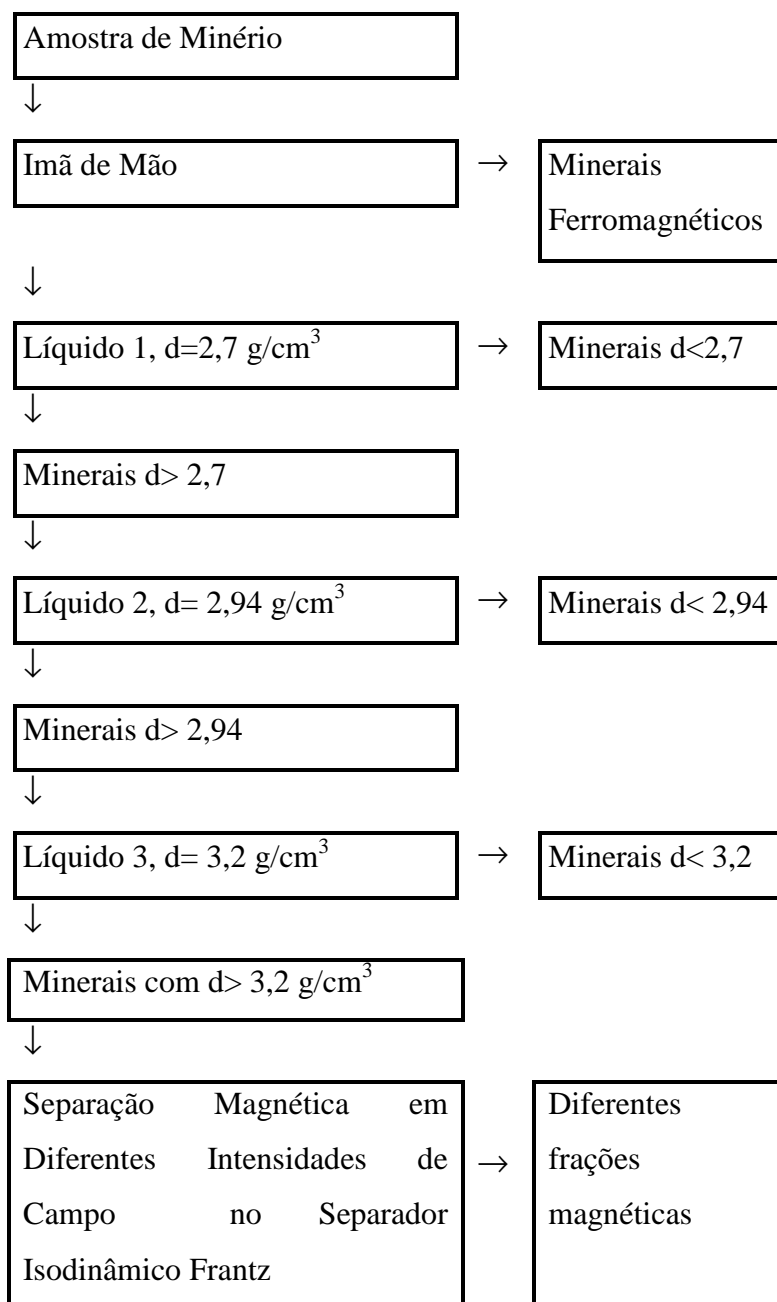


Figura II-1- Representação esquemática de uma separação de minerais utilizando diferentes técnicas

- compostos orgânicos de halogênios, tais como: tribrometano ou bromoformio e iodeto de metila;
- soluções aquosas de sais de elevada densidade, como a solução de Clerice, uma solução saturada de formiato de tálio e malonato de tálio;
- suspensões aquosas de sólidos finamente divididos, como quartzo e magnetita em água
- ligas de metais fundidos

Além desses fluidos, listados por Jones (Jones, 1987), é comum encontrar-se a opção de utilização de fluidos magnéticos na separação de minerais por densidade. Desde que esse tipo de fluido é a base da separação realizada no Magstream, serão dedicados neste trabalho itens para discussão específica de fluidos magnéticos e do próprio equipamento.

A maioria dos fluidos orgânicos são caros e bastante tóxicos. Devido a esses aspectos eles devem ser utilizados em condições de segurança adequadas e em pequenas quantidades as quais devem ainda ser recuperadas para a reutilização.

As soluções de sais pesados são, também, muito tóxicas e as suspensões sólidas, embora mais baratas e menos tóxicas, apresentam dificuldades no controle das suas densidades. Quanto às ligas de metais fundidos a grande dificuldade de utilização está na operação em si. O processo é realizado em temperaturas mais elevadas, com fluxo em contracorrente, o que leva muitas vezes a uma mistura do produto “pesado” (de maior densidade) a se misturar com o produto leve, devido a arraste mecânico.

A Tabela II-I apresenta alguns dos principais líquidos orgânicos utilizados na separação de minerais. A seguinte fórmula pode ser utilizada para o cálculo exato das proporções do líquido denso e seu respectivo solvente que proporcionam uma densidade previamente estabelecida (Luz et AL., 1995):

$$W_b = d_b w_a (d_a - d_m) / d_a (d_m - d_b) \quad (\text{II-1})$$



Onde:

W= peso

V= volume

d= densidade

índice a = líquido a; índice b = líquido b; índice m = mistura

Tabela II-I- Líquidos densos mais comuns (Jones, 1987)

Nome	Fórmula	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	Solvente	Principais usos
Tricloroetano	CHCl.CCl <sub>2</sub>	1460	Etanol	Separação de carvões
Tribromometano (bromoformio)	CHBr <sub>3</sub>	2890	Etanol ou Propanone	Silicatos de minerais pesados
Tetrabromoetano	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	2960	Etanol	Silicatos de minérios
Di-iodometano (iodeto de metileno)	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	3200	Propanone	Silicatos pesados de outros silicatos ou de minérios
Solução de Clerice	Solução saturada de metanato de Tálcio e propanato de Tálcio	4200	Água	Minerais de minérios, exemplo: rutil/ilmenita

Apesar do nível de toxicidade dos fluidos discutidos anteriormente e/ou seus elevados custos, a maior dificuldade prática que surge na separação de minerais por densidade é a necessidade, demandada pelas características dos minérios, de se trabalhar com densidade muito elevada do meio separador. São exemplos de técnicas de separação em elevadas densidades:

- a) Mercúrio Líquido: tem uma densidade de  $13,6 \text{ g/cm}^3$  e apenas o metal nativo e outros poucos minerais são mais densos do que ele. Desta forma o mercúrio líquido pode ser utilizado na separação da maioria dos minerais.
- b) Suspensão de finos glóbulos de mercúrio em tetrabrometano: estas suspensões podem promover uma densidade aparente que varia entre  $3,0$  e  $7,0 \text{ g/cm}^3$ . Entretanto, elas são de uso difícil e normalmente não recomendadas.
- c) Cloreto de zinco e chumbo fundidos à temperaturas moderadas: oferecem densidades que variam entre  $3,0$  e  $7,0 \text{ g/cm}^3$ . Após o processo de separação dos minerais o sal fundido é resfriado e solidificado. A coluna de sal formada é então partida ao meio e as partes, superior e inferior, imersas em béqueres separados, contendo água quente, para a sua dissolução. O sal dissolve rapidamente e os minerais separados podem então ser recuperados por filtração.

São todos os aspectos discutidos neste item que fazem com que o Magstream apresente grandes vantagens de utilização, quais sejam:

- é relativamente barato em termos de manutenção;
- o líquido que o equipamento utiliza na separação é relativamente barato e não é tóxico;
- opera em uma ampla faixa de densidade, incluindo-se aí densidades tão elevadas quanto  $6,0 \text{ g/cm}^3$  ou mais.

Tendo em vista o fato de o Magstream usar como meio de separação um fluido magnético, será apresentada, a seguir, uma revisão sobre as principais características desses fluidos.

## **II-4- O USO DE FLUIDOS MAGNÉTICOS NA SEPARAÇÃO DE MINERAIS POR DIFERENÇA DE DENSIDADE**

### **II-4-1- Aspectos Gerais**

A definição mais comumente usada para fluidos magnéticos é a de suspensões coloidais de partículas ferromagnéticas (Fe, Co, Ni) ou ferrimagnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dispersas em um fluido carreador, tal como água, hidrocarbonetos ou fluorcarbonetos (Rosenweig, 1966; Fofana et al., 1997; Kaiser et AL., 1969). Entretanto, também é chamado de fluido magnético um composto formado pela reação de lignossulfonato ou tanino sulfonato com sais de ferro, com ausência, portanto, de partículas magnéticas coloidais. Esse tipo de fluido é de grande interesse para o presente trabalho visto que o Separador Magstream utiliza esse tipo de fluido como meio separador dos minerais (Briggs et Kjargaard, 1977; Mills ET AL., 1985; Lins et al., 1995).

Os fluidos magnéticos têm aplicação na separação de materiais e/ou minerais, tomando como fator as diferenças de densidade entre esses. Mais comumente, o método final utilizado na separação é chamado de afunda-flutua, do inglês “Sink and Float”, devido ao fato de se utilizar como meio de separação um fluido de densidade conhecida, no qual os minerais que têm densidade maior afundam e os que têm densidade menor flutuam (Rosensweg et al., 1969; Mills, 1985; Lins et al., 1994; Luz et al., 1995). Além dos fluidos magnéticos, o meio de separação pode ser constituído por soluções de sais orgânicos, líquidos orgânicos, suspensões de ferro-silício e magnetita. Dentre esses os mais utilizados industrialmente são as suspensões de ferro-silício e magnetita e em laboratório os líquidos orgânicos, como citado anteriormente (Luz et al., 1995).

O uso do “sink and float”, no Brasil denominado de meio-denso, foi desenvolvido no setor mineral a cerca de 50 anos para o beneficiamento de carvões, sendo posteriormente aplicado para minerais metálicos, principalmente como etapa de pré-concentração (Luz et al., 1995). Nas últimas décadas o método foi retomado com intensidade para utilização no tratamento de resíduos sólidos industriais. Por exemplo,

na separação de resíduos de ferros velhos de automóveis, materiais elétricos domésticos e resíduos municipais, entre outros (Shimoiizaka et AL., 1986).

A utilização de suspensões coloidais de materiais pesados como o ferro-silício e a magnetita como meio separador podem atingir um nível máximo de densidade de separação de 3,5, o que representa uma limitação para o método (Luz et al., 1995). A grande vantagem de utilização dos fluidos magnéticos como meio separador é a possibilidade de se atuar com densidades de separação mais elevadas (Lins et al., 1994).

Um aspecto particular dos fluidos magnéticos constituídos a partir de partículas magnéticas coloidais é a de que eles se comportam como um sistema de única fase (partículas mais meio líquido carreador), quando submetidos a um campo magnético (Rosensweig, 1966; Kaiser, 1969), como será visto mais à frente.

Os fluidos magnéticos reais, tal como concebidos, se diferem das suspensões magnéticas mencionadas anteriormente, não apenas em relação ao tamanho das partículas magnéticas presentes, mas, também, pelo fato de manterem suas características reológicas sob a aplicação de qualquer campo magnético e qualquer intensidade deste (Rosensweig, 1966; Fofana et al. 1997).

Vários fatores contribuíram para o desenvolvimento dos fluidos magnéticos, entre eles cita-se o aumento das explorações do espaço pelo homem e a já comentada necessidade de aproveitamento dos resíduos industriais (8,9).

No que se refere às explorações espaciais, os fluidos magnéticos associados a um campo magnético, foram utilizados para estabilizar os líquidos propulsores de foguete. Devido à falta de gravidade esses líquidos propulsores se dispersavam pelos tanques de armazenamento, levando a problemas de orientação dos foguetes, necessária para mantê-los na posição vertical (Solomon et al., 1965).

Historicamente, as primeiras aplicações de fluidos magnéticos como uma técnica de separação foi patenteada na década de 60 por Rosensweig e Kaiser (Rosensweig, 1966; Kaiser, 1969). Mais recentemente, vários projetos de separadores têm sido desenvolvidos, incluindo-se aí um protótipo industrial da Intermagnetics General Corporation (IGC – Magstream, 1989). É interessante observar que uma grande maioria das patentes de utilização e preparação dos fluidos magnéticos são dos Estados Unidos, antiga União Soviética e Inglaterra (Andrea et al., 1986).

## **II-4-2- Teoria Geral dos Fluidos Magnéticos**

### ***II-4-2-1- Magnetismo dos materiais***

O termo ferromagnético é normalmente utilizado para designar partículas de elementos altamente magnéticos tais como ferro, níquel e cobalto. Teoricamente, o magnetismo da matéria resulta da orientação e alinhamento dos momentos magnéticos dos elétrons. Recentemente, entretanto, varias classificações têm sido feitas no sentido de caracterizar diferenças de comportamentos das partículas em relação ao magnetismo ou orientação eletrônica da matéria.

Duas outras classificações para materiais fortemente magnéticos, além de ferromagnético têm sido adotadas. São elas o ferrimagnetismo e superparamagnetismo. Ferrimagnetismo se refere a compostos químicos nos quais os momentos magnéticos dos átomos que contribuem para com as propriedades magnéticas são parcialmente cancelados pelos momentos magnéticos de átomos adjacentes. O termo superparamagnético, por sua vez é aplicado para compostos químicos os quais são normalmente ferromagnéticos quando em solução, mas que não exibe comportamento ligeiramente diferente após ser subdividido ao ponto onde uma partícula individual tem um domínio magnético simples (Mills, 1985).

### ***II-4-2-2- Comportamento dos fluidos magnéticos como um sistema de fase única***

A natureza da resposta magnética dos fluidos magnéticos sendo atraídos como uma fase única resulta da ligação de cada partícula coloidal com a fase líquida, também chamada de líquido carreador (Rosenweig, 1969). Alguns autores (Kaiser, 1969; Shimiizaka et al., 1980) fazem uma discussão bastante apropriada sobre o assunto, como será discutido a seguir.

Desde que a maioria dos sólidos magnéticos são insolúveis nos líquidos mais comuns e não são facilmente solvatados, a associação dessas partículas com o seio da fase líquida dos fluidos magnéticos tem que ser obtida através de um reagente químico auxiliar. Esse reagente, também denominado de dispersor ou estabilizante, tem que ter uma estrutura tal que permita tanto a sua adsorção na partícula quanto ser solvatado. A utilização de tal reagente resulta na formação de uma camada de líquido em torno de cada partícula magnética de tal forma que, ao ser atraída por um campo magnético, ela carrega junto esse líquido.

Os autores dão como exemplo típico desse tipo de reagente, o ácido oléico. Conhecido como um agente estabilizador para dispersões em hidrocarbonetos alifáticos, o ácido oléico contém uma parte polar, que se adsorve na superfície das partículas magnéticas coloidais, permitindo suas solvatações, e uma cadeia carboxílica que é similar ao meio dispersante em composição química..

Assim, através da escolha adequada do agente estabilizador, propriedades magnéticas podem ser conferidas a um grande número de líquidos tais como: água, hidrocarbonetos e fluorcarbonetos. Dependendo da estrutura e peso molecular dos agentes estabilizador e o solvente, a espessura efetiva da camada de solvatação pode variar de 30 Å a 100 Å.

Ainda, segundo os mesmos autores, para partículas muito pequenas a camada de solvatação é, também, responsável pela estabilidade da suspensão. Para uma partícula de diâmetro  $D$  muito pequeno e uma espessura de camada de solvatação grande, a uma distância mínima de separação das superfícies de  $2\delta$ , a energia associada com o movimento térmico (movimento Browniano), é maior que a energia associada com as

forças magnéticas e de London de interação, não permitindo, assim, a interação entre essas. A Figura II-2 ilustra esquematicamente dessa discussão.

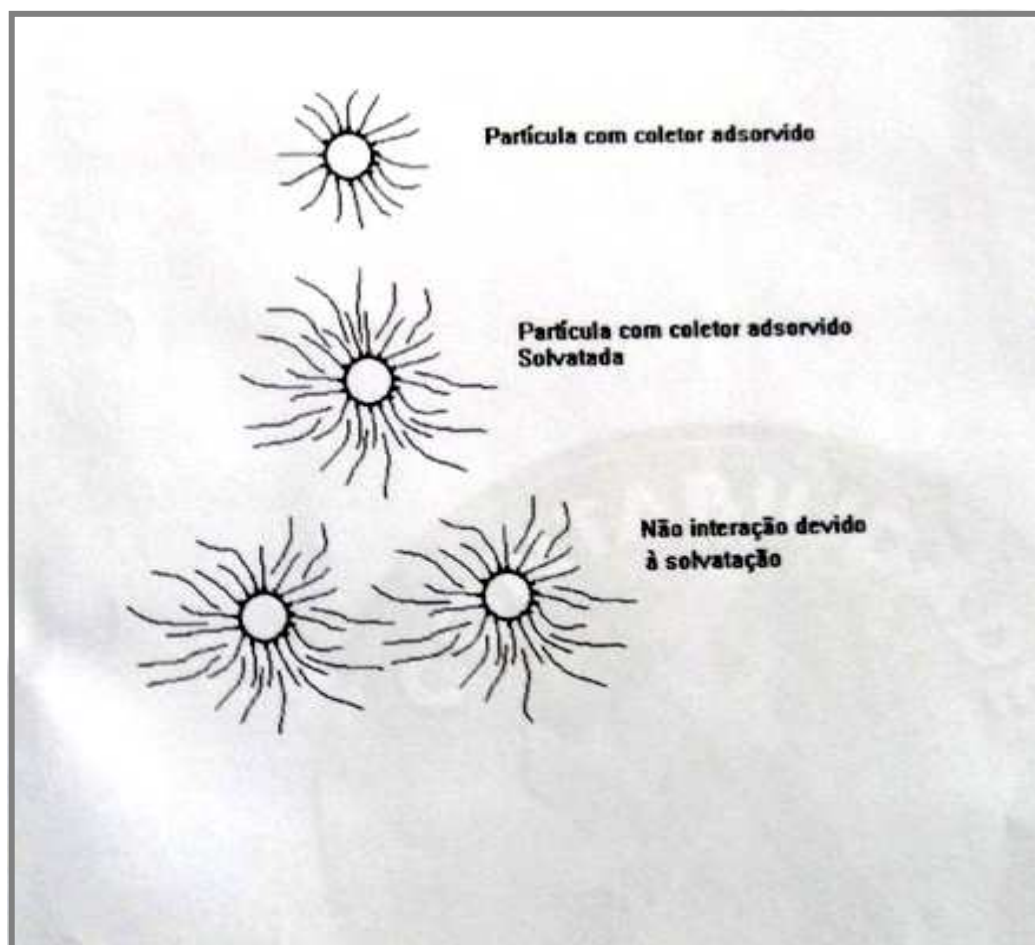


Figura II-2- Formação e efeito de camadas de solvatação na interação de partículas (Kaiser et al., 1970)

### ***II-4-2-3- Força magnética agindo sobre um fluido magnético***

A força magnética líquida em um fluido magnético ( $F_f$ ), sob a ação de um campo magnético, é a soma da força gravitacional ( $F_g$ ) e a força magnética ( $F_m$ ), ou seja (Lins et al., 1994):

$$F_f = F_g + F_m \quad (\text{II-1})$$

A força gravitacional ( $F_g$ ) em um volume de fluido magnético,  $V$ , é dada por:

$$F_g = V\rho_f g \quad (\text{II-2})$$

onde,

$\rho_f$ = densidade do fluido e  $g$ = aceleração da gravidade

E, a força magnética ( $F_m$ ), é dada por:

$$F_m = VM (H/\mu_0) dH/dZ \quad (\text{II-3})$$

onde,

$M$ =susceptibilidade magnética do fluido (adimensional)

$\mu_0$ = Permeabilidade magnética ( $4\pi \times 10^{-7}$  Tesla metro/Ampere)

$H$ = Densidade de fluxo magnético (Tesla)

$Z$ = Distância perpendicular das linhas de fluxo do campo magnético (metro)

Logo, a força magnética sobre o fluxo é dada por:

$$F_f = V\rho_f g + VM (H/\mu_0) dH/dZ \quad (\text{II-4})$$

onde,

$M$ = susceptibilidade magnética do fluido (adimensional)

$\mu_0$ = permeabilidade magnética ( $4\pi \times 10^{-7}$  Tesla metro/Ampere)

$H$ = densidade de fluxo magnético (Tesla)

$Z$ = distância perpendicular das linhas de fluxo do campo magnético (metro)

É importante observar, através da Equação (II-4), que a densidade dos fluidos magnéticos, submetidos a um determinado campo magnético, pode mudar de acordo



com  $M$  ou  $dH/dZ$ . É esta capacidade dos fluidos magnéticos de alterar sua densidade aparente que lhes confere grande aplicação na separação de minerais.

Ressalte-se, ainda, que a densidade dos fluidos magnéticos é uniforme sobre qualquer plano vertical, desde que  $MdH/dZ$  seja constante neste plano. Essa constância depende, portanto, de uma combinação adequada da geometria dos pólos magnéticos utilizados e da característica de magnetização dos fluidos (Rosensweig, 1969).

#### ***II-4-2-4- Magnetização dos fluidos magnéticos***

A magnetização  $m_i$  de volume  $m_i$  em um campo  $H$  pode ser expressa por (Kaiser and Miskolczy, 1970):

$$m_i/M_s = \cot(v_i M_s H / 4\pi K T) - 4\pi K T / v_i M_s H \quad [\text{II-5}]$$

onde:

$K$  = constante de Boltzman

$T$  = Temperatura absoluta

$M_s$  = Magnetização de saturação.

Esta equação pode ser estendida, considerando-se as propriedades magnéticas aparentes de um volume  $v_o$ , no qual partículas de diferentes tamanhos estão suspensas. Se as partículas não interagem entre si, então a magnetização aparente  $M_i$  deste volume devido a  $n_i$  partículas de tamanho  $v_i$  é igual à soma dos momentos médios de magnetização de cada partícula, sobre o volume total  $m_i v_i / V_o$ . Para se obter a magnetização total, a contribuição de cada fração de tamanho deve ser:

$$M/M_s = [S(\cot v_i M_s H / 4\pi K T - 4\pi K T / v_i M_s H) n_i v_i] \quad [\text{II-6}]$$

Por sua vez, a concentração volumétrica total de sólidos e neste volume é dada por:

$$e = (S n_i v_i) \quad [\text{II-7}]$$

Substituindo a Equação [II-6] na Equação [II-7], tem-se a equação final de magnetização:

$$M/(eM_s) = [S (\cot. v_i M_s H / 4\pi K T - 4\pi K T / v_i M_s H) n_i v_i] / S n_i v_i \quad [\text{II-8}]$$

Experimentalmente, a magnetização  $M$  de um fluido magnético em um campo  $H$  pode ser obtida medindo-se diretamente a deflexão obtida em um galvanômetro balístico, quando uma cápsula contendo uma amostra cilíndrica do fluido é rapidamente removida de um “search-coil”, colocado em um campo  $H$ . O campo magnético pode variar de 116 a  $10^4$  Oe, pela variação de corrente.

Curvas de magnetização de um fluido composto por magnetita, obtidas por Kaiser e colaboradores (Kaiser et al., 1970) pela deflexão de um galvanômetro balístico, como apresentado nas Figuras 3 e 4, mostraram que:

- a) a magnetização aumenta com o aumento do campo até um valor de saturação
- b) para uma dada suspensão, em um dado campo, a magnetização é diretamente proporcional à concentração volumétrica de sólidos em suspensão.
- c) não existe efeito na curva de magnetização da concentração de partículas, indicando que elas não interagem.
- d) o meio no qual as partículas estão suspensas (meio carreador + dispersante) não tem, aparentemente, influência nas propriedades magnéticas da suspensão.

Esses autores fazem, também, uma discussão em relação à diferença entre os resultados medidos experimentalmente e os resultados teóricos obtidos com a equação [II-8], com os primeiros apresentando menores magnetizações. Verificada a impossibilidade de contaminações na amostra, esses autores atribuem a perda de magnetização observada ao fato de que a Equação [II-8] supõe que as propriedades magnéticas de cada partícula são invariáveis em todo o seu volume, não considerando qualquer efeito de superfície nas suas propriedades magnéticas. Para os autores, a presença de um agente estabilizador ou solvatante que interaja com a superfície das partículas de magnetita pode levar a uma perda das suas propriedades magnéticas pelos fatos discutidos a seguir.

As moléculas de reagentes que, usualmente, compõem a fase líquida (estabilizador + carreador), contêm grupos terminais que são altamente polares, os quais ao reagirem

com a magnetita podem formar um composto químico não magnético. O exemplo citado é o do ácido oléico cujo grupo terminal -COOH reage com os óxidos de ferro para formar o oleato de ferro, o qual não tem propriedades magnéticas.

Embora aparentemente coerente, essa não é uma discussão considerada pelos autores consultados nesta revisão, no que se refere especificamente aos fluidos magnéticos.

Entretanto, Adamson, em seu livro “Physical Chemistry of Surface” (Adamson, 1967), faz uma referência à mudanças na saturação de magnetização de pó de níquel devido à quimissorção de hidrogênio. Segundo a descrição feita 0.7 elétrons  $d$  desemparelhados foram utilizados para a adsorção do hidrogênio. Os mesmos resultados foram, também, encontrados com a adsorção de outros compostos, tais como benzeno, cyclohexano, etileno e etano. Segundo o autor, muitos desses compostos são capazes de formar compostos de coordenação bastante estáveis com metais de transição, podendo-se considerar que a correlação com esses tipo de química pode ser mais forte do que com o caráter da ligação no metal.

No caso específico do mecanismo de adsorção de oleato de sódio em minerais, ainda existem algumas controvérsias. Para a hematita, por exemplo, vários autores constataam a existência de adsorção química (com formação de uma nova espécie) e adsorção física (Vieira A M., 1993).

#### ***II-4-2-5- Influência da força magnética em uma partícula não magnética presente num fluido magnético***

O equilíbrio entre as forças magnética e gravitacional agindo sobre uma partícula não magnética colocada em um fluido magnético, sob a ação de um campo magnético  $H$ , pode ser dada por:

$$(\rho_s - \rho_f) g = M/4\pi dH/dZ \quad (\text{II-9})$$

onde:

$\rho_s$ = densidade do sólido ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_f$ = densidade do fluido ( $\text{g/cm}^3$ )

O termo da Equação [II-9] que inclui a aceleração da gravidade ( lado esquerdo desta) é determinado somente pela diferença de densidade entre o sólido a ser levitado e o fluido. Para qualquer sistema, esses dois parâmetros são conhecidos. Quanto ao termo magnético da equação (lado direito desta), este é determinado, basicamente, pela altura  $Z$ , sobre uma linha arbitrária de referência. Desde que  $H$  é também uma função de  $Z$ ,  $dH/dZ$  é uma função de  $Z$ . Além disso, para um determinado fluido magnético a magnetização  $M$  é determinada pelo campo  $H$  e, portanto, é também uma função de  $Z$  (Lins et al., 1994; Shimoizaka et al., 1980).

Na Prática, é importante reconhecer que existem dois requisitos específicos para o campo magnético:

- a) ele precisa ser forte o suficiente para promover a magnetização do fluido;
- b) a magnitude do campo deve decrescer no sentido vertical de modo a criar um gradiente  $dH/dZ$  (10).

É importante ressaltar que, quando um dos sólidos a serem separados apresenta alto magnetismo, seu comportamento será o de um sólido não magnético de alta densidade. Desde que esse sólido irá ser atraído pelo campo magnético ele se tornará inativo no processo de levitação das partículas, ou seja, de afundar ou flutuar no fluido magnético, de acordo com a sua densidade (Rosensweig, 1969).

### **II-4-3- Preparação dos Fluidos Magnéticos**

#### ***II-4-3-1- Preparação dos fluidos magnéticos constituídos por suspensões coloidais de sólidos magnéticos***

As partículas coloidais que compõem os fluidos magnéticos têm, geralmente, tamanhos que se situam na faixa entre  $100 \text{ \AA}$  a  $150 \text{ \AA}$ . Esses tamanhos podem ser obtidos por

processos como a deposição em vácuo, condensação, precipitação química e moagem (Mills, 1985; Kaiser et al., 1970). A moagem tem sido considerada como um método satisfatório e simples de se obter partículas coloidais para a constituição dos fluidos magnéticos. Por exemplo, partículas de magnetita na faixa de 30 micrômetros podem ser moídas por vários dias na presença de um agente dispersante, como o ácido oléico, para dar tamanhos adequados para constituir os fluidos (Solomon et al., 1965).

#### ***II-4-3-2- Fluidos magnéticos constituídos a partir de soluções de lignossulfonato e tanino sulfonato***

Este tipo de fluido magnético é de grande interesse neste trabalho devido ao fato do fluido magnético utilizado como meio separador no Magstream-Model 100, denominado de Magfluid, ser um lignossulfonato (IGC, 1989).

Como discutido anteriormente, os fluidos magnéticos constituídos a partir de suspensões de partículas coloidais magnéticas necessitam da presença de um reagente dispersante (estabilizador), que tenha afinidade tanto com a partícula sólida quanto com o meio carreador, para que o fluido se comporte como uma fase única, e que este agente dispersor pode levar a uma perda na magnetização do fluido (Kaiser et al., 1970). Esses dados levam à hipótese de que nem sempre o meio carreador adequado seria a água, desde que as características deste meio dependeriam em parte do próprio agente dispersante.

Assim, a constituição de um fluido magnético que não dependesse da fase de preparação dos sólidos, a qual poderá imprimir características negativas a este, e do uso de um reagente dispersante, traria grandes vantagens econômicas e de rendimento ao processo. Esta é a proposta básica de formulação de fluidos magnéticos a partir de lignossulfonatos e tanino sulfonatos.

As descrições, conceitos e metodologias de obtenção de um fluido magnético a partir de lignossulfonato ou tanino sulfonato que serão apresentadas a seguir fazem parte da patente americana N<sup>o</sup> 4.019.995 (Briggs et Kjargaard, 1977 ).

Lignina é uma substância polimérica, encontrada em plantas e vegetais, associada com celulose e outros constituintes das plantas. Na indústria do papel, materiais contendo lignina são processados para o recobrimento da polpa ou celulose sendo, usualmente sulfonados ou modificados de alguma outra forma químicas, e produzidos em larga escala como um sub-produto dessa indústria. O tanino, por sua vez, é encontrado no revestimento de raízes, tronco e galhos das árvores, podendo ser sulfonado, de maneira semelhante à lignina, para obter um produto solúvel em água.

Nos processos de polpas sulfetadas, materiais de lignocelulose são digeridos com sulfeto ou bisulfeto e o licor sulfonatado é conhecido como “spent sulfite liquor”, o qual contém o ligninasulfonato. Em outros processos da indústria do papel, o licor residual não é sulfonatado de forma que o lignina pode não estar sulfonatado. Nesses casos os materiais de lignocelulose podem ser sulfonados por vários métodos. A condição ideal para o lignossulfonato é de ter mais do que três enxofres sob a forma de sulfonato.

A reação de um composto de ferro com lignossulfonato ou tanino sulfonato puros em meio aquoso, à uma temperatura entre 400° C e 2.300° C, mantido um valor de pH ácido, em pelo menos 5,5, permite a formação de magnetita ou outro óxido de ferro magnético, através da mudança do nível de oxidação do ferro para obter  $Fe^{+2}$  ou  $Fe^{+3}$ . Sob essas condições de reação o lignossulfonato ou tanino sulfonato de ferro formado é normalmente solúvel em água e pode ter susceptibilidade magnética acima daquela da magnetita e propriedades geralmente associadas a materiais ferromagnéticos finamente divididos.

As seguintes propriedades e características importantes podem ser observadas no lignossulfonato ou tanino sulfonato de ferro:

- A susceptibilidade magnética do composto, com base no ferro contido, independente da concentração da solução.
- O composto na forma seca aumenta em cerca de 10% a sua susceptibilidade magnética quando a temperatura é diminuída de 0<sup>0</sup>C para -66<sup>0</sup>C.
- O composto quando dissolvido em água mantém as suas características de um lignossulfonato, ou seja: de um polieletrólito.

- Nenhuma separação do ferro reagido do lignossulfonato é obtida, por processos tais como a filtração, centrifugação, passagem por coluna de permeação de gel, indicando que o composto não é uma dispersão ou suspensão de magnetita
- O ferro presente no composto não está em uma forma ionizada. O ferro presente não é separado do lignossulfonato por processos tais como: resina de troca iônica ou agentes fortemente quelantes
- O peso molecular do composto aumenta com a quantidade de ferro reagido. Por exemplo, um lignossulfonato com peso molecular de 60.000 reagindo com um composto de ferro de maneira a se obter 15% a 18% de ferro na composição final, pode levar o composto final a ter um peso molecular médio de 100.000. A reação com ferro adicional continua a aumentar o peso molecular do composto, indicando a existência de uma ligação cruzada entre as moléculas de lignossulfonato.
- A quantidade de ferro que pode ser incorporado à molécula de lignossulfonato depende da concentração de sulfato de enxofre existente, aumentando com o aumento desta.
- A difração de Raios-X do composto de lignossulfonato de ferro tem um espectro similar ao da magnetita ou óxido férrico gama, indicando que o ferro presente no mesmo tem uma forma estrutural de um óxido de ferro.

Embora ainda não completamente estabelecido, Briggs e Kjargaard (Briggs et Kajargaad, 1977), levantaram uma hipótese para o mecanismo da reação entre o lignossulfonato e o ferro de algum composto químico. Segundo os autores, o composto é obtido quando unidades poliméricas de óxido de ferro se ligam de alguma maneira ao lignossulfonato ou tanino sulfonato, através de duas reações. Aumentando-se o pH de uma solução contendo lignossulfonato e um ou mais compostos de ferro para valores iguais ou acima de 5,5 um precipitado inicial é obtido, pelo menos para soluções concentradas. Este precipitado inicial é suposto ser um hidróxido ou oxi-hidróxido de ferro associado em alguma extensão ao lignossulfonato. Aquecendo-se a mistura na presença de uma base, a base é consumida e o composto adquire propriedades ferromagnéticas.

O procedimento usual para o preparo desse tipo de fluido, por exemplo, de um lignossulfonato de ferro, é a adição de lignossulfonato ou tanino sulfonato e de um sal solúvel de ferro à água, com posterior adição de uma base em uma quantidade de 1 equivalente de base por equivalente de ferro. A presença da base irá mudar o estado de oxidação de ferro obtendo-se tanto o  $\text{Fe}^{2+}$  quanto o  $\text{Fe}^{3+}$  em proporções semelhantes às aquelas existentes na magnetita.

Quando o composto de ferro adicionado é de  $\text{Fe}^{2+}$ , a reação deste com o lignossulfonato ou tanino sulfonato se dá sob aquecimento, com agitação aerada, para se obter a oxidação de ferro. Inicialmente, durante o aquecimento um material preto esverdeado é obtido. Outros agentes oxidantes do ferro em meio básico, além do ar, tais como: peróxido de hidrogênio, hipoclorito ou um halogênio, podem ser utilizados para a oxidação do ferro, sob condições controladas para que não venham a promover uma indesejável oxidação ou degradação da lignina.

Se um composto de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em proporções semelhantes às aquelas existentes na magnetita é adicionado à solução aquecida, a oxidação não é necessária e o lignossulfonato ferrimagnético é obtido apenas com o aquecimento da mistura e uma determinada quantidade de base presente. Já não caso de se utilizar um composto ferroso, a reação deve ser levada sob condições controladas de atmosfera ou adicionando compostos férricos sob limitada agitação de maneira que se tenha apenas parte da redução do composto férrico. Os lignossulfonatos, usualmente, contêm alguns grupos redutores que estão presentes em quantidade suficiente para reduzir uma proporção suficiente dos compostos de ferro férrico adicionado aos de ferro ferroso, para obter a composição desejável. Ainda, é possível utilizar-se compostos de ferro férrico, submetê-los a uma parcial ou total redução a ferro ferroso e, posteriormente, adotar os procedimentos descritos no parágrafo anterior.

Na realidade, para se obter compostos com propriedades magnéticas a quantidade de ferro a ser adicionada a um meio aquoso com o lignossulfonato ou tanino sulfonato deve ser, pelo menos, duas vezes a quantidade de ferro (expressa como ferro férrico) necessária para a reação com os grupos sulfatos desses compostos para a formação de



um sal simples. Essa quantidade excessiva é necessária, caso contrário apenas um complexo metálico, tipo sal, comum é formado.

Além dos sais inorgânicos de ferro, compostos orgânicos de ferro, como os acetatos, podem ser adicionados aos lignossulfonatos ou tanino sulfonatos para formar o composto magnético. Esses sais orgânicos podem ser dissolvidos em água antes de serem adicionados ao lignossulfonato ou tanino sulfonato ou adicionados diretamente.

Ainda, além de usar apenas compostos de ferro para a reação com o lignossulfonato, é possível adicionar também outros metais polivalentes como o níquel e manganês de tal forma que em conjunto, e em proporções adequadas, eles propiciem a formação de ferritas ou outro composto magnético.

Em relação à temperatura ideal para preparo do fluido magnético, esta pode ser bastante variável. A temperatura para preparo do composto patenteado por Briggs et Kjargaard (Briggs et Kjargaard, 1977), deve ser de, pelo menos, 40° C. Temperaturas acima de 80° C favorecem a cinética da reação, sendo que valores entre 90° C e 140° C são preferíveis. Para esses valores preferenciais de temperatura o tempo de reação para transformar todo o ferro presente em sua forma magnética, varia entre 15 minutos e 4 horas. Esse tempo de reação pode ser maior para soluções muito concentradas com alta viscosidade, podendo chegar a ser de até 24 horas. Temperaturas ambientes ou abaixo desta e temperaturas acima de 23° C, podem levar a uma degradação do lignossulfonato ou insolubilizar a mistura, principalmente quando utilizado um tempo maior de reação. Normalmente, quando a reação é completada, a mistura é resfriada e levada a algum processo, para remoção das impurezas, como será discutido abaixo. O composto final, seco ou em solução, é estável, tanto em meio ácido quanto básico, no intervalo de pH entre 1 e 13.

Para algumas aplicações práticas, o lignossulfonato pode ser utilizado em sua forma seca. Neste caso, o produto é prensado para compor corpos magnéticos de diferentes formas para que possam substituir, adequadamente, materiais magnéticos como a magnetita. O composto seco tem a característica de poder ser re-dissolvido em água

diversas vezes sem que isso acarrete uma perda significativa das suas propriedades magnéticas.

O lignossulfonato contém, normalmente, devido ao processo de sua obtenção, vários contaminantes, tais como carboidratos, açúcar, materiais resinosos e outros compostos orgânicos e inorgânicos. Os contaminantes de baixo peso molecular com sítios múltiplos de coordenação tais como açúcar, grupos carboxilas e hidroxilas, entre outros, interferem ou inibem a reação de formação de lignossulfonato magnético, devido à reação complexante do ferro com esses compostos, devendo, portanto, serem os mesmos retirados. O tratamento do “spent sulfide liquor” ou da polpa residual sulfonatada de onde se origina o lignossulfonato com um ácido, base ou um agente oxidante, não são capazes de retirar as impurezas a um nível desejável. Normalmente, utiliza-se de uma combinação de métodos físicos e químicos para sua purificação. Dentre os métodos físicos citam-se a diálise e a permeação em gel.

Na realidade o lignossulfonato ou lignin sulfonatado não precisa estar completamente livre das impurezas. É aceitável manter-se a concentração de açúcar em , no máximo, 5% e as demais impurezas em 2% ou menos.

De acordo com os autores da patente do lignossulfonato de ferro com propriedades magnéticas, o composto, devido à sua solubilidade em água, pode ter diversas aplicações na separação de minerais. Além do seu uso na separação por “sink and float”, ele pode ser utilizado, como a fase líquida do processo, onde as separações são intensificadas pela variação da densidade aparente do fluido, obtida através de indução magnética. Outro campo de aplicação é nos processos de extração onde uma das fases pode ser magneticamente modificada.

## **II-5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ADAMSOM, A.W. (1967) *Physical Chemistry of Surfaces*. Interscience Publishers, 2<sup>a</sup> ed., Los Angeles, USA, p. 671 – 676

ANDRÉS, U.T.; DEVERNOE, A.L.; WALKER, M.S. (1986) Apparatus and Method Employing Magnetic Fluids for Separating Particles, United States Patent, N° 4,594,149

BRANDÃO, P.R.G. (1977) Notas de Aula dos Cursos: “Caracterização de Minérios e Materiais” e “Métodos de Instrumentação e Análise”. Curso de Pós-Graduação em Engenharia metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais

BRIGGS ET KJARGAARD, 1977, W.S., KJARGAARD, N.J. (1977) Lignossulfonato Composition and Process for its Preparation, United States Patent, N° 4,019,995; Apr. 26

FOFANA, M. AND KLIMA, M.S. (1997) Use of Magnetc Fluid-based Process for Coal Separations. MINERALS AND METALLURGICAL PROCESSING, pp. 35- 40, Feb.

JONES, M.P. (1987) *Applied Mineralogy*, Mineral Resources Engineering Department Imperial College, London, Graham & Trotman, USA, 259 p.

KAISER, R. (1969) Method of Separating Materials of Different Density, United States Patent, N° 3,483,968, Dec.

KAISER, R. AND MISCOLCZY, G. (1970) Magnetic properties of Stable Dispersions of Sub Domain Magnetic Particles. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 41, N° 3, pp. 1064 – 1072, Mar.

LINS, D.; LEROUX, M.; FINCH, J.A. Bath Magneto hydrostatic Separations With a Modified Frantz Separator. MINERALS ENGINEERING, Vol. 8, N° 3, pp. 283-292

LUZ, A.B.; POSSA, M.V.; SALVADOR, L.A. (1995) *Tratamento de Minérios*. CETEM/CNPq, PP. 62-99, Rio de Janeiro

MILLS, C. (1985) Specific Gravity Fractionation and Testing with Heavy Liquids in: Weiss, N.L. *SME Mineral Processing Handbook*, Vol. 2, Part 4, pp 44-52, SME

ROSENSWEIG, R.E. (1969) Material Separation Using ferromagnetic Liquid Techniques. United States Paten, N° 3,483,969; Dec.

SHIMOIZAKA, J.; NAKATSUKA, K.; FUJITA, T.; KNOUSU, A. (1980) Sink and Float Separators Using permanent Magnets and Water Based Magnetic Fluid. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Vol. Mag. 16, N° 2, March

SOLOMON, S.; BEREA, O. (1965) Low Viscosity Magnetic Fluid Obtained by Colloidal Suspension of Magnetic Particles. United States Patent, N° 3,215,572, Nov.

VIEIRA, A.M. (1993) Estudo da Viabilidade Técnica de Concentração de um Estéril de Mina Contendo Ferro por Flotação. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG, Dissertação de Mestrado

WALKER, M.S.; DEVERNOE, A.L.; URBANSKY, W.S. (1990) Separation of Non-Magnetic minerals Using Magnetic Fluids in a Flow-Trough MHS Rotor. MINERALS AND METALLURGICAL PROCESSING, pp.209-214, Nov.

ZUSSMAN, J. (1977) *Physical Methods in Determinative Mineralogy*. Academic press, London

## ***CAPÍTULO III***

### **O MAGSTREAM MODEL 100**

#### **III-1- INTRODUÇÃO**

O Magstream - Model 100, de interesse específico neste trabalho, é um equipamento de laboratório, utilizado para a separação de minerais por diferença de densidade. O Magstream - Model 100 é fabricado pela Intermagnetics General Corporation (USA) que possui outros equipamentos similares, como o Magstream 1000E. O modelo 100 é o de menor tamanho, dentre as linhas dos separadores Magstream de laboratório.

O uso de fluidos magnéticos promoveu um grande avanço na separação de minerais pelo método “sink and float”. Posteriormente à substituição das suspensões coloidais, como a de ferro-silício, pelos fluidos magnéticos associados a um campo magnético, o grande avanço obtido nesse processo foi a substituição da força gravitacional pela centrífuga. A força centrífuga, segundo alguns autores (Andrés et al., 1986), permite que a separação ocorra, preferencialmente, segundo as diferenças de densidade entre os minerais, mesmo para aqueles que possuem diferenças sensíveis de susceptibilidade magnética.

O Magstream-Model 100 reúne tanto o uso de fluido magnético quanto o de rotação, o que lhe confere uma modernidade em termos de separação densitária.

A literatura dispõe de poucos trabalhos enfocando o uso do Magstream na separação de minerais por diferença de densidade. Entretanto, os que puderam ser encontrados proveram boas informações sobre seu eficiente desempenho. Esse é, por exemplo, o relato de uso do Magstream Model 1000E, semelhante ao Model 100, na separação de minerais de densidade elevada, como rutilo e zirconita, que operando a uma densidade de corte de 4,25, apresentou 90% de eficiência ( Walker et al., 1990). Um segundo

exemplo de uso do Magstream, de modelo não especificado, é na caracterização de solos poluídos (Delft University, 1997). O relato da pesquisa descreve a possibilidade de obtenção de 100% de eficiência na separação dos diversos componentes do solo estudado para diferença de densidade entre os diversos componentes de  $\pm 0,45$ .

A seguir será apresentada uma revisão sobre os detalhes construtivos do equipamento, o fluido magnético que o acompanha, sua operação, seus mecanismos de ação e outras propriedades gerais.

### **III-2- DESCRIÇÃO DO PROCESSO**

O Magstream oferece um novo método de separar minerais: por diferença de densidade, no caso de partículas não magnéticas e por uma combinação de diferença de densidade e diferença de susceptibilidade magnética no caso de minerais fracamente magnéticos.

No caso específico de minerais fracamente magnéticos, a combinação de efeitos magnéticos e densitários na separação se dá pelo fato, já discutido no capítulo referente aos fluidos magnéticos, de que esse tipo de partícula irá se comportar sempre como um mineral de densidade elevada, independentemente da sua densidade em relação às demais partículas. O processo de separação utilizado está representado esquematicamente na Figura III-1.

Como mostrado na Figura III-1, o material a ser alimentado é misturado ao fluido magnético e alimentado em um ducto longo, anular e rotativo. Quando as partículas passam através do separador elas sofrem o efeito de forças de separação bilaterais, no sentido radial.

Uma força magnética de atração, para fora, é exercida sobre o fluido magnético resultando em um deslocamento radial para dentro das partículas não magnéticas que estão suspensas nesse fluido. Em contraposição ao efeito das forças magnéticas a rotação gera uma força centrífuga que tende a deslocar as partículas para fora. Do balanceamento dessas forças, a um determinado nível de densidade do meio de

separação, partículas menos densas, com menor força centrífuga, serão dirigidas para o centro do tubo separador, enquanto as de maior densidade, com grande força centrífuga, se encaminham para as paredes externas do tubo.

A força líquida por unidade de volume de uma partícula magnética, em um separador semelhante ao Magstream Model 100, o 1000E, também produzido pela “Intermagnetic General Corporation - IGC”, pode ser matematicamente expressa por (Walker et al., 1990):

$$F/V = (SG_p - SG_f)\rho_w w^2_R - M_f(\text{grad } B) \quad \text{[III-1]}$$

Onde:

$w = 2\pi N/60$  é a velocidade de rotação em radianos/segundo

$N$  = número de revoluções por minuto

$SG_p$  = gravidade específica ( densidade) da partícula

$SG_f$  = gravidade específica (densidade) do fluido

$\rho_w$  = densidade da água, definida como  $1000\text{kg/m}^3$

$R$  = localização radial da partícula no ducto de separação

$M_f$  = magnetização do fluido

$B$  = indução magnética

Definindo-se agora um ponto de corte ( $SG_{sp}$ ), para uma  $SG_p$  no qual a força por unidade de volume seja nula ( $F/V=0$ ), tem-se:

$$SG_p = SG_f + M_f (\text{grad}B) / \rho_w w^2_R \quad \text{[III-2]}$$

A Equação [III-2] mostra que a gravidade específica de separação pode ser mudada por ajustes na susceptibilidade magnética do fluido ( $M_f$ ), na indução magnética ( $B$ ) e na velocidade de rotação do equipamento. Ressalte-se que a possibilidade de ajustar a densidade de separação através de um simples controle da velocidade de rotação faz com que os equipamentos da Intermagnetic General Cooperation, da série Magstream para laboratórios, tenham grande facilidade operacional.

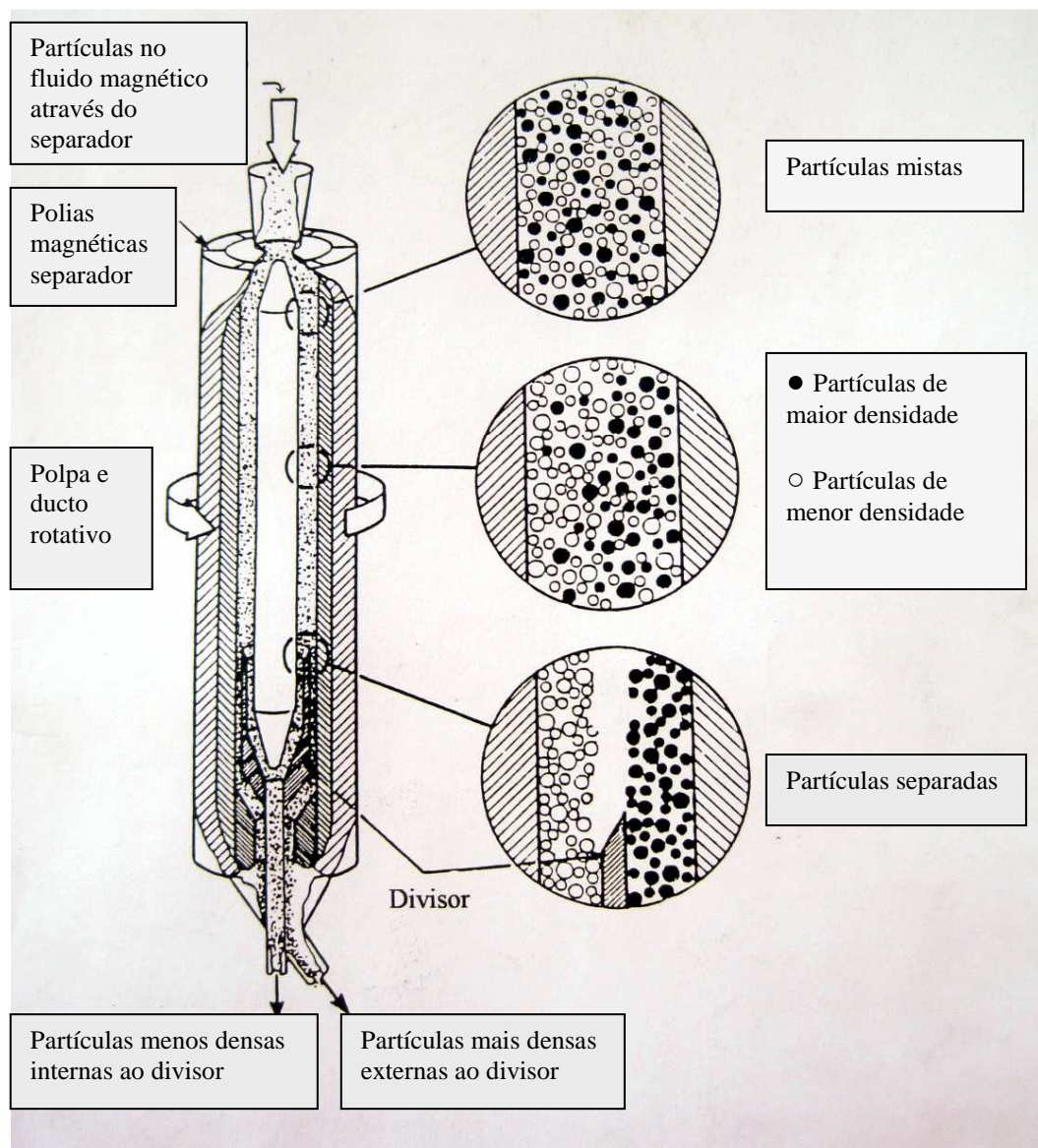


Figura III-1- Representação esquemática do processo Magstream (IGC, 1989)



Na prática, pode-se dizer que a operação do Magstream Model 100 é semelhante à das centrífugas de meio denso, exceto pelo fato de que a densidade do fluido utilizado como meio de separação pode ser derivada magneticamente.

### **III-3- DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO**

O Magstream Model 100 é o menor dos equipamentos da serie Magstream de laboratório. O equipamento foi projetado para separar com precisão partículas de materiais na faixa de areias (30 meshX230mesh), à taxas de alimentação de 30 a 40 gramas/minuto. Menores taxas de alimentação são aplicáveis para materiais mais finos.

O separador é constituído, basicamente, por uma armação estrutural, um magneto estacionário permanente e um conjunto de copos projetados para o movimento de rotação, os quais, dentro do corpo do magneto, giram a uma velocidade precisamente controlada por meio de um motor, um conjunto de correias em V e polias.

O s seguintes acessórios fazem parte do equipamento:

- Funil de alimentação - equipado com pequenos cones, removíveis, de aberturas diferentes para receber diferentes granulometrias de alimentação e permitir diferentes taxas de alimentação.
- Funil guia - com a função de dirigir a alimentação feita através do funil de alimentação para a região de separação do equipamento.
- Copo do “overflow” - copo que irá reter todo o fluido de processo que, inadvertidamente, escape do copo de separação
- Guia de fluxo - guia as partículas através da região de separação
- Copo de separação - abriga o guia de fluxo, o copo de produto interno e o fluido de processo, durante a separação. Abriga também as partículas de maior densidade da separação.
- Copo de produto interno - local onde são coletadas as partículas de menor densidade (leves). Este copo encontra-se acoplado ao fluxo de guia por meio de um parafuso.

- Haste em T - utilizada para a remoção ou colocação do guia de fluxo no copo separador.
- Um painel de controle, localizado na parte superior do equipamento, é composto por uma chave para ligá-lo e desligá-lo, um dial para controle da velocidade de rotação e um visor digital que indica a velocidade de rotação, em r.p.m.

As Figuras III-2 a III-8 apresentam fotografias do equipamento e de seus acessórios



Figura III-2- Vista frontal do Magstream



Figura III-3- Funil de alimentação e cones de alimentação



Figura III-4- Funil guia



Figura III-5- Guia de fluxo



Figura III-6- Copo de Separação

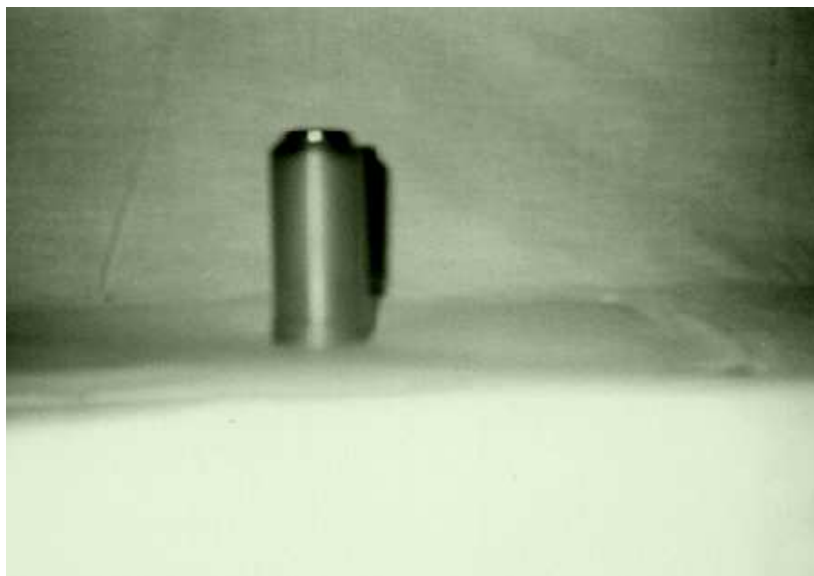


Figura III-7- Copo do produto interno



Figura III-8- Haste em T



Figura III-9- Vista do painel de controle do Magstream

### **III-4- O FLUIDO DO PROCESSO - “MAGFLUID”**

Embora definido, inicialmente, pelo Manual de Instrução como uma suspensão coloidal, o próprio manual, em seu Apêndice A, define o Magfluid como um lignossulfonato de ferro. Pelo discutido no capítulo referente aos fluidos magnéticos, aqueles constituídos a partir de lignossulfonato de ferro não se caracterizam como uma suspensão coloidal, desde que sua composição não é a base de partículas ferromagnéticas coloidais, como a magnetita (Briggs ET Kajaard, 1977; Shimoizaka et al, 1980).

#### **III-4-1- Características físicas e químicas do Magfluid**

As principais características físicas e químicas do Magfluid, apresentadas no Apêndice A do manual, são:

- Família química: lignina
- Aparência e odor: solução viscosa preta, com leve odor

- Pressão de vapor (mmHg) = água
- Ponto de ebulição ( $^{\circ}\text{F}$ ) =  $\sim 212$
- Ponto de fusão ( $^{\circ}\text{F}$ ) = não disponível
- Peso específico (água = 1,0) =  $\sim 1,25$
- Densidade de vapor = ( ar = 1,0) = não disponível
- Porcentagem volátil (em peso) =  $\sim 70\%$  de água
- Solubilidade em água = solúvel
- Taxa de evaporação ( butilacetato = 1) = não disponível
- Não inflamável
- Não explosivo
- Porcentagem de poluentes = nenhuma

Outras características importantes do fluido são a sua magnetização, pH e viscosidade.

O fluido, quando concentrado, apresenta um valor entre 3,0 e 3,5  $\text{emu}/\text{cm}^3$ , um pH entre 10 e 12 e viscosidade relativa maior que 10 cp. Nas operações práticas de separação o Magfluid deve ser diluído em água destilada, como será discutido mais a frente.

### **III-4-2- Controle do pH - degradação biológica**

Magfluid com pH menor que 10,0 é uma indicação de sua degradação biológica. Normalmente, a degradação se deve a um aumento do nível de oxigenação do fluido, que pode ser causada pela sua agitação ou manuseio excessivo.

O uso do Magfluid biologicamente degradado leva a uma perda da nitidez da separação dos minerais, podendo chegar, em casos extremos, a não promover a separação desejada.

Assim, todas as vezes que o Magfluid se apresentar com  $\text{pH} < 10,0$  deverá se proceder a um tamponamento em pH 12 com uma solução de hidróxido de potássio. Esta solução de hidróxido de potássio poderá ser preparada da seguinte forma:

- i- Dissolver 5,61 g de KOH ( sólido) em 1 (um) litro de água
- ii- Adicionar cerca de 50 ml desta solução de KOH para cada litro de Magfluid

Além do pH, existem outras indicações da condição de degradação biológica do Magfluid, quais sejam:

- Filtragem excessivamente lenta;
- Odor similar ao de leite azedo;
- Grande variação na densidade e viscosidade;
- Formação de um gel no menisco do frasco de estocagem do Magfluid.

### **III-4-3- Propriedade Magnéticas**

Em relação às propriedades magnéticas do Magfluid, existe uma correlação aproximadamente linear entre a magnetização do fluido e o seu peso específico. Esta correlação é verdadeira para cada remessa de fluido feita pelo fabricante. As características de magnetização e peso específico de cada remessa de Magfluid são medidas pela Intermagnetic General Corporation antes do seu embarque e o produto é acompanhado de um gráfico, como o apresentado na Figura III-10, de magnetização em função do peso específico do fluido. Faz-se importante ressaltar que a existência desta correlação permite ao operador uma checagem simples da magnetização do fluido, através da medida do seu peso específico.

A Figura III-10 mostra que a temperatura do fluido tem pouca influência sobre a sua magnetização. Apesar disso, a temperatura do fluido deve ser medida toda vez que se deseja uma grande precisão na separação dos minerais ou quando se trabalha com fluidos muito diluídos. A maior dependência entre temperatura e peso específico dos fluidos diluídos pode ser observada na porção esquerda- inferior da Figura III-10.

Além da medida da magnetização através do gráfico acima mencionado, o manual do equipamento fornece outra metodologia de medida, a qual será discutida a seguir.



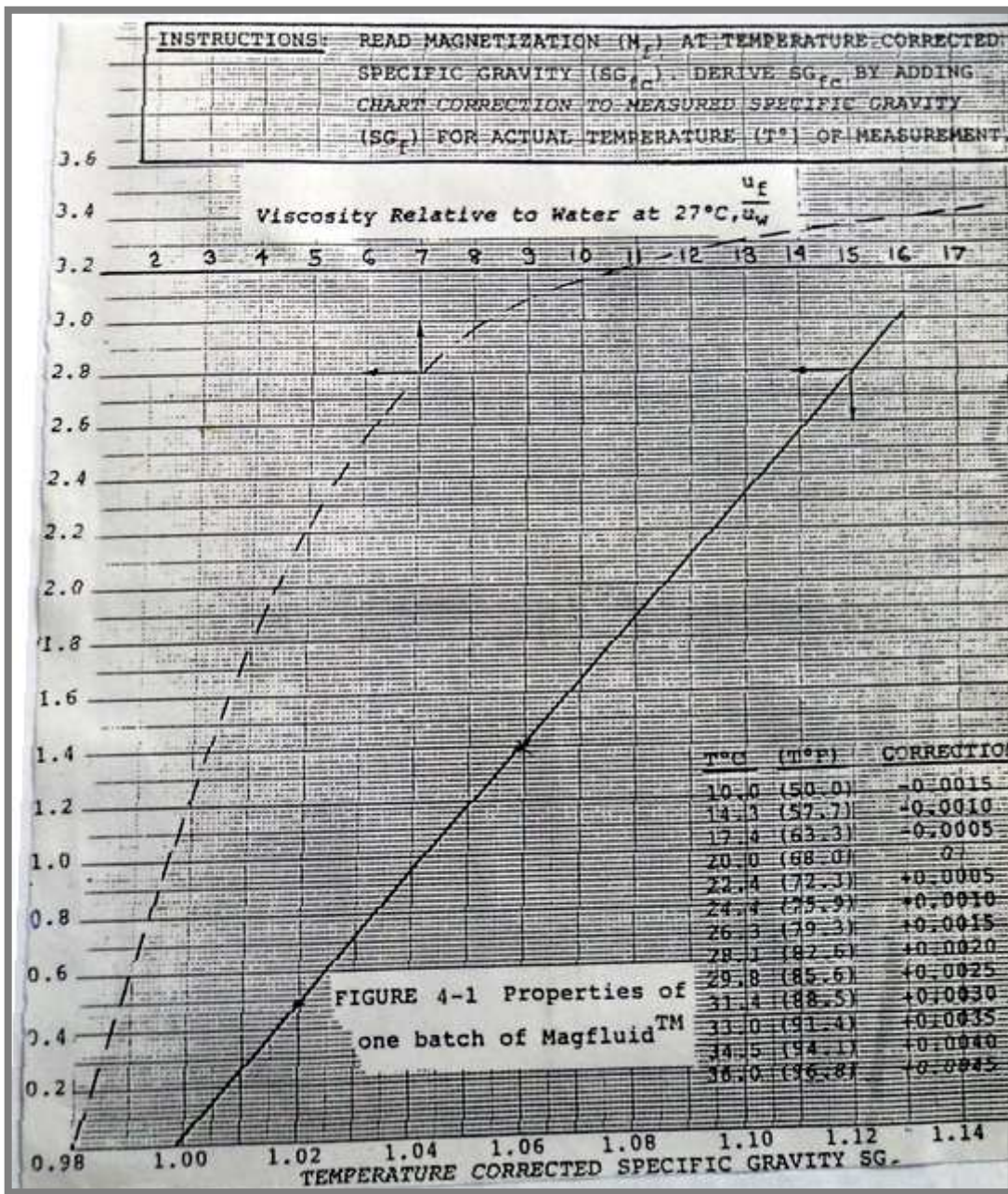


Figura III-10- Magnetização do Magfluid

A magnetização ( $M_f$ ) pode ser medida diretamente através de magnetômetro, conforme citado no item II-4-2-4, ou calculada, indiretamente, a partir de separações padrões realizadas no próprio equipamento.

Para calcular  $M_f$  a partir do próprio separador, faz-se necessário determinar, inicialmente, a velocidade de rotação ( $N$ ) do equipamento, na qual uma amostra monomineral (é recomendado o quartzo puro), de peso específico conhecido, irá se reportar igualmente para o lugar dos produtos “leve” e “pesado” ( $N_{50/50}$ ). Conhecidos o peso específico do fluido ( $SG_f$ ), o peso específico da espécie monomineral ( $SG_p$ ) e a velocidade de rotação  $N_{50/50}$ , a magnetização do fluido pode ser obtida pela seguinte equação:

$$M_f = [ (N_{50/50})^2 (SG_p - SG_f) ] / C_m^2 \quad \text{[III-3]}$$

Onde,

$C_m$  = constante do equipamento.

Desde que é sempre muito difícil encontrar a velocidade exata do equipamento que irá favorecer a partição igual da amostra entre os produtos: “leve e pesado”,  $N_{50/50}$  pode ser calculado por interpolação entre um par de velocidades de rotação ( $N_1$  e  $N_2$ ) que oferecem uma distribuição do mineral entre os produtos leve e o pesado em torno de 50%, ou seja:

$N_1$  = velocidade de rotação que leva X% (entre 50% e 85%) da alimentação para o produto leve

$N_2$  = velocidade de rotação que leva X% (entre 15% e 50%) da alimentação para o produto leve

Assim, conhecido  $SG_f$  e  $N_{50/50}$  (medido ou determinado por interpolação), a Equação [III-3] pode ser utilizada para o cálculo de  $M_f$ . Ressalte-se que  $M_f$  e  $SG_f$  podem não estar de acordo com o gráfico fornecido pelo fabricante. Nesse caso, o operador poderá construir um gráfico de  $M_f$  X  $SG_f$ , traçando uma linha reta com os valores medidos de  $M_f$  e  $SG_f$ , passando pelo ponto ( $SG_f = 1, M_f = 0$ ).

As propriedades magnéticas do Magfluid podem ser alteradas pela sua exposição por tempos prolongados ao campo magnético do equipamento. Quando retirado do campo magnético suas características iniciais são recuperadas. Por esse motivo é recomendável que a operação no Magstream ocorra logo após a alimentação do líquido de processo. O Manual de Instruções recomenda que se esse tempo for maior que 30 minutos antes de se alimentar a amostra de minerais, que o Magfluid seja trocado.

#### **III-4-4- Magfluid de operação - diluição**

Em relação às condições de uso do Magfluid, chamadas de condição de operação, é recomendado seu uso em soluções diluídas com água destilada. O nível de diluição dessas soluções deve ser controlado, de tal forma que a magnetização do fluido ( $M_f$ ) não exceda a  $2,5 \text{ emu/cm}^3$  ou seja menor que  $1,0 \text{ emu/cm}^3$ . Segundo descrito, no Manual de Instruções do equipamento, fluidos mais concentrados levam a um achatamento da banda de separação, enquanto fluidos muito diluídos levam ao estreitamento excessivo desta.

A operação de diluição do Magfluid concentrado segue o seguinte procedimento:

a) cálculo da quantidade de água destilada a ser adicionada ao Magfluid concentrado (original): deve ser feito a partir das duas equações abaixo.

$$V_c = (M_f / M_{fc}) V_m \quad \text{[III-4]}$$

$$V_w = V_m - V_c \quad \text{[III-5]}$$

onde:

$V_c$ = volume de Magfluid concentrado

$V_m$ = volume de Magfluid diluído

$M_f$ = Magnetização do Magfluid diluído

$M_{fc}$ = Magnetização do Magfluid concentrado

$V_w$ = Volume de água destilada para a diluição

Após a diluição, o pH da solução deve ser aferido, devendo o mesmo estar entre 10 e 12, pelos motivos discutidos anteriormente de não deteriorização do Magfluid. O peso

específico do fluido ( $SG_f$ ) e a temperatura ( $T_f$ ) também devem ser medidos para determinação da Magnetização do fluido diluído, através do gráfico de  $M_f \times SG_f$ .

### **III-5- PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS**

Os procedimentos operacionais serão aqui divididos nas etapas de preparação da amostra, escolha e cálculos dos parâmetros de operação e a operação em si. Para uma maior compreensão da etapa dos cálculos dos parâmetros será utilizado um exemplo concreto de separação de dois minerais, quartzo (densidade= 2,7) e apatita (densidade= 3,2).

#### **III-5-1- Preparação da Amostra**

O primeiro passo consiste em fragmentar a amostra e colocá-la dentro da faixa granulométrica de aplicabilidade do equipamento, qual seja: 30 mesh x 230 mesh, utilizando as peneiras que acompanham o equipamento.

O segundo passo consiste em passar a amostra por uma separação magnética com imã de mão, para certificar-se da ausência de materiais ferromagnéticos na alimentação do Magstream.

#### **III-5-2- Escolha dos parâmetros e cálculos**

Inicialmente, o operador deverá especificar a densidade de corte para o ensaio, tomando como base a diferença de densidade entre os minerais que serão separados. No caso exemplificado acima, uma densidade de corte razoável para a separação de quartzo e apatita poderia ser 2,9. Em seguida, deve ser escolhida uma determinada concentração de Magfluid ( diluída a partir do fluido original) que é especificada pela sua densidade, supunhamos 1,0715. Através desta densidade, obtém-se no gráfico de  $M_f \times Sg_f$ , (Figura 12) a magnetização do fluido de trabalho ( $M_f$ ), que neste caso correspondente ao valor 1,680.

A partir desses parâmetros pode-se então calcular a velocidade de rotação do Magstream, através da equação:

$$N = C_m [ M_f / (SG_{sp} - SG_f) ] \quad \text{[III-6]}$$

onde,

$C_m$  = constante do equipamento (adimensional).

Sobre a constante do equipamento  $C_m$  o Manual de Instruções é muito vago, apenas comenta que o seu valor é identificado para cada equipamento na sua primeira página. No caso específico do Magstream Model-100 adquirido pela Escola de Engenharia da UFMG este valor é 353.

Utilizando, os valores estabelecidos acima, na equação [III- 6], tem-se:

$$N = 353 [1,680 / (2,90 - 1,0715)^{1/2}] \quad \text{ou seja:}$$

$N = 371,7 \text{ rpm}$
-------------------------

### III-5-3- Operação

A operação em si do Magstream segue os seguintes passos:

1. Enroscar a haste em T (Figura III-8) no guia de flux (Figura III-5), que contem o copo do produto interno (Figura III-7).
2. Inserir o fluxo de guia no copo de separação (Figura III-6), adaptando-o bem ao pino existente no fundo do primeiro .
3. Inserir o copo de separação, contendo o guia de fluxo e o copo do produto interno no equipamento ( lugar onde estão instalados os magnetos), encaixando-o bem no pino existente no fundo deste.
4. Preencher o copo de separação com o fluido de operação até a marca (friso) existente na haste de alumínio do guia de fluxo.
5. Puxar o copo de separação gentilmente, para cima, para retirada do ar do conjunto de copos. Um ruído como um “gorgolejo” do fluido deverá ser ouvido para garantir que

a retirada do ar esteja ocorrendo. Esta operação deverá ser repetida até que não se ouça mais nenhum ruído e, então, o copo de separação deverá ser novamente bem encaixado na base do equipamento.

6. Remover a haste em T do guia de fluxo
7. Inserir o funil guia (Figura III-4) no topo do copo de separação
8. Inserir o funil de alimentação (Figura III-3) com o cone escolhido de acordo com a granulometria da alimentação e/ou taxa de alimentação desejada, no funil guia.
9. Ligar o equipamento e ajustar a velocidade de rotação calculada previamente para a separação, no dial localizado na parte superior do equipamento.
10. Iniciar a alimentação da amostra
11. Após o esgotamento da alimentação, deixar a amostra processando no equipamento por mais um tempo, usualmente 1 minuto.
12. Desligar o equipamento
13. Retirar o copo de separação
14. Enroscar a haste em T no guia de fluxo, retirando-o, junto com o copo do produto interno, do copo de separação
15. Lavar em um béquer, com água destilada, o líquido e partículas aderidas à parte externa do guia de fluxo.
16. Filtrar os produtos do béquer do item 15, obtendo um **primeiro produto pesado** e um Magfluid diluído com água de lavagem, o qual deverá ser estocado em um frasco rotulado como: **Magfluid diluído com água de lavagem**
17. Desenroscar com uma chave de fenda o parafuso que prende o copo do produto interno ao guia de fluxo.
18. Verter o fluido e as partículas contidas no copo de separação em um béquer, **sem usar água de lavagem**
19. Filtrar o produto do béquer do item 18, sem adicionar água destilada, obtendo-se o **produto leve** e um **Magfluid não diluído com água de lavagem**. Este Magfluid deverá ter a mesma densidade do início da operação.
20. Lavar com água destilada o copo do produto interno para a retirada de todo o fluido e partículas remanescentes da separação

21. Filtrar o produto do béquer do item 20 obtendo-se **um produto leve**, que deve se juntar ao produto leve obtido no item 19, e um **Magfluid diluído com água de lavagem** que deve se juntar àquele obtido no item 16
22. Deixar verter em um béquer o produto do copo de separação, **sem usar água de lavagem**
23. Filtrar o conteúdo do béquer do item 22, obtendo-se **um produto pesado** e o **Magfluid não diluído com água de lavagem**. Este Magfluid deverá se juntar àquele obtido no item 19.
24. Lavar o copo de separação **com água destilada** para a retirada do líquido e das partículas remanescente, e filtrar, obtendo-se um **produto pesado** que deverá se juntar ao obtido no item 23 e um filtrado, constituído por **Magfluid diluído com água de lavagem**. Este Magfluid diluído deverá se juntar aos demais obtidos nos itens 16 e 21.

Após a operação pode-se proceder a uma medida de densidade do Magfluid não diluído com água de lavagem e do diluído com água de lavagem.

É muito importante tomar os cuidados necessários para não diluir o Magfluid com água de lavagem além do necessário para a limpeza final dos copos de separação e do copo do produto interno para a recuperação de todas as partículas alimentadas.

### **III-6- ALGUNS CUIDADOS RECOMENDADOS PELO MANUAL DE INSTRUÇÕES**

O Manual de Instrução do Magstream- Model 100 faz uma série de recomendações sobre o uso adequado do equipamento e de segurança para o operador, como se segue.

- É fortemente recomendado para o operador o uso luvas de borracha e óculos de segurança. O Magfluid mancha a pele, embora não a queime. O aparecimento de manchas nas roupas do operador e em certas classes de minerais são, também, mencionados.

- Recomenda-se lavar as manchas em tecidos, provocadas pelo Magfluid, com “shout” (um removedor de manchas comum de lavanderias) ou com pequenas quantidades de ácido oxálico 0,5 molar, colocadas diretamente sobre a mancha e imediatamente lavadas com água.
- Faz-se necessário um perfeito cuidado na remoção do ar do equipamento antes da operação, sem o que poderá ocorrer uma separação ineficiente dos minerais
- Para a separação de partículas que tenham peso específico duas vezes maior que o peso específico de corte, a rotação do equipamento deve ser vagarosamente reduzida (manualmente), à aproximadamente 20% da original, antes de se desligar o equipamento.
- O conjunto de copos de separação não deve ser retirado do equipamento (do magneto) como peça única. Este procedimento pode levar os minerais que estão atraídos pelo magneto (aqueles que se orientam como alfinetes para os magnetos) a caírem aleatoriamente nos produtos leve e pesado, contaminando os produtos.
- O operador deve ter cuidado para não diluir o líquido de processo com a água de lavagem, utilizada para limpar as superfícies minerais, dos produtos leve e pesado do Magfluid remanescente. O processo de diluição reduz a magnetização do fluido.
- O tempo para preenchimento dos copos de separação com o fluido e a sua deaeração não deverá anteceder a mais do que 30 minutos antes do início da operação. Um tempo maior do que este de exposição do fluido ao campo magnético do equipamento poderá levar a uma modificação das suas propriedades. Se ocorrer um tempo maior do que 30 minutos entre o preenchimento do copo com o líquido e a operação, recomenda-se retirar o copo e recolocá-lo instantes antes da operação.
- Não devem ser utilizados materiais abrasivos e levemente alcalinos para a limpeza das partes plásticas do equipamento (copo interno). As partes de plásticos não devem ser também expostas a altas temperaturas e a ação de hidrocarbonetos como benzeno, gasolina, acetona e tetracloreto de carbono. No caso da necessidade de se utilizar algum desses hidrocarbonetos deve se seguir a uma imediata e abundante lavagem com água.

Após a descrição e discussão do processo Magstream é possível identificar a sua fácil operação e as possibilidades de sua utilização na separação de minerais. Entretanto, o



processo deverá ser mais detalhadamente estudado, o que é o objetivo básico deste trabalho.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos com o uso do Magstream e seus efeitos na flotabilidade do quartzo e da pirita.

### **III-7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BRIGGS W.S., KJARGAARD, N.J. (1977) Lignossulfonato Composition and Process for its Preparation, United States Patent, N° 4,019,995; Apr. 26

DELFT UNIV. (1997) [www.linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0015188206708187](http://www.linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0015188206708187)

INTERMAGNETIC GENERAL CORPORATION (1989) Operating Instruction of Magstream Model 100

SHIMOIZAKA, J.; NAKATSUKA, K.; FUJITA, T.; KNOUSU, A. (1980) Sink and Float Separators Using Permanent Magnets and Water Based Magnetic Fluid. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Vol. Mag. 16, N° 2, March

WALKER, M.S.; DEVERNOE, A.L.; URBANSKY, W.S. (1990) Separation of Non-Magnetic Minerals Using Magnetic Fluids in a Flow-Trough MHS Rotor. MINERALS AND METALLURGICAL PROCESSING, pp.209-214, Nov.

## ***CAPÍTULO IV:***

# **CARACTERIZAÇÃO DO MAGFLUID E DO QUARTZO PROCESSADO E NÃO PROCESSADO NO MAGSTREAM**

## **IV-1- INTRODUÇÃO**

Esses estudos englobaram a caracterização do fluido magnético, o Magfluid, e do mineral quartzo utilizado no trabalho, processado e não processado no Magstream.

O desconhecimento da composição do fluido utilizado pelo equipamento, o Magfluid, e, principalmente, das condições de sua manufatura, tais como pH, temperaturas utilizadas, reagentes auxiliares, entre outros parâmetros, que poderiam identificar importantes propriedades de suas espécies constituintes, dificultaram como um todo as análises, não só do fluido, como também do quartzo processado no Magstream com o fluido.

## **IV-2- METODOLOGIA**

### ***IV-2-1- Materiais***

#### ***IV-2-1-1- Minerais***

A amostra de quartzo utilizado no trabalho, um quartzo hialino, de pureza maior que 98%, parte da coleção pessoal de minerais do professor Raul Zanoni Lopes Cançado, do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, foi gentilmente cedida para a realização dos estudos.

A amostra de pirita, procedente de Huanzala (Peru), utilizada apenas de maneira prospectiva neste trabalho, foi gentilmente cedida por Cláudia Ladeira, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

#### *IV-2-21-2- Magfluid*

O Magfluid utilizado nos ensaios faz parte dos componentes que acompanham o Magstream. Adquirido em 1985, o fluido vem sendo monitorado constantemente em relação ao seu pH, para evitar sua degradação biológica. A descrição do fluido dada pelo fabricante encontra-se no Capítulo III, item III-4-1.

#### ***IV-2-2- Procedimento***

##### *IV-2-2-1- Minerais*

Inicialmente o quartzo, um geodo de aproximadamente 5 kg, foi fragmentado com marreta envolvida em um pano limpo, para evitar qualquer tipo de contaminação com ferro. Após esse procedimento o quartzo foi colocado em um moinho de bolas de porcelana e deixado moer, a seco, por vários intervalos de 5 minutos. Após cada intervalo, o material foi peneirado em peneiras de 0,209 e 0,105 mm. O material correspondente à fração  $- 0,209 \text{ mm} + 0,105 \text{ mm}$  foi separado para ensaios de microflotação e o  $- 0,105 \text{ mm}$  foi separado parte como reserva e parte para ensaios de caracterização. As amostras destinadas à caracterização foram pulverizadas manualmente em gral de porcelana até que suas granulometrias estivessem abaixo de  $- 0,037 \text{ mm}$  (- 400 mesh Tyler). A razão da escolha da pulverização manual se deveu à evitar um geração excessiva de finos, preservando a amostra de quartzo para que todos os ensaios deste trabalho pudessem ser realizados com o mesmo quartzo.

Parte da amostra  $- 0,037 \text{ mm}$  era alimentada no Magstream, com Magfluid concentrado ( $d= 1,12$ ) e velocidade de rotação de 380 r.p.m., utilizando-se o tempo de operação fixo em 1 minuto para todos os ensaios.

Após o processamento no Magstream a amostra era filtrada, inicialmente sem adição de água para evitar a diluição do Magfluid, e, posteriormente, lavada com água destilada até que a água de filtragem estivesse completamente clarificada. Essa foi sempre uma operação lenta, envolvendo cerca de 2 (duas) horas.

Com as amostras de quartzo preparadas como indicado nos parágrafos anteriores, com granulometria – 0,037 mm, procedeu-se às seguintes análises:

- Espectrometria no infravermelho, método da transmissão no espectrômetro a transformada de Fourier, marca perkin Elmer, utilizando-se pastilhas de KBr;
- Difração de raios-X, num difratômetro da marca Philips;
- Ativação neutrônica, em reator nuclear;
- Microsonda eletrônica (MSE), acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e um espectrômetro dispersivo de energia (EDS), utilizando para a metalização das amostras uma liga de Au/PT e tinta de carbono para a sua fixação. Dois porta-amostras diferentes foram utilizados: um de acrílico e outro de cobre. As análises foram realizadas com emissão de feixe de eletros secundários.

Algumas considerações devem ser feitas sobre a forma de preparação das amostras para alguns ensaios de microsonda eletrônica e infravermelho.

No caso específico da microsonda eletrônica, foram utilizadas, também, amostras de quartzo de granulometria mais grosseira , - 0,209 mm + 0,105 mm, a mesma dos ensaios de microflotação. Nesse caso, utilizou-se uma técnica sugerida por Cançado (Cançado, 1999) para a preparação das amostras, que consistia em dispersar 30 ml de água destilada e deionizada, 0,05 mg da amostra, sob agitação. Ainda sob agitação, retirava-se com um conta-gotas pequenas porções da suspensão, as quais eram depositadas em pontos distantes um dos outros sobre o porta-amostra de acrílico. A metalização e fixação foram realizadas como indicado anteriormente para as partículas finas.

Quanto à preparação das amostras de quartzo para a análise de espectrometria no infravermelho, em algumas situações esse material foi pulverizado durante aproximadamente 36 horas, em gral de porcelana, para gerar uma superfície específica a

mais fina possível e, posteriormente, deixada em contato com o Magfluid por tempos de até 36 horas, sem agitação. A dificuldade em se lavar e retirar todo o excesso de Magfluid da amostra nesse tipo de procedimento foi extremamente grande. Lançou-se mão neste caso do uso de agitação do mineral com água destilada em aparelho de ultrassom. Várias lavagens foram necessárias até que se tivesse uma água de lavagem clarificada.

Todas as análises foram realizadas nos laboratórios dos departamentos de Engenharia de Minas (DEMIN) e Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET), da UFMG, exceto a análise por ativação neutrônica, realizada no CNEM/CDTN.

Com a pirita, recebida na granulometria de  $- 0,209 \text{ mm} + 0,105 \text{ mm}$ , procedeu-se às mesmas operações descritas para o quartzo, com parte da amostra sendo fragmentada até a granulometria de  $- 0,037 \text{ mm}$ . Suas análises químicas e de difração de raios-X já tinham sido realizadas. Portanto, as análises realizadas com a pirita neste trabalho compreenderam apenas a espectrometria no infravermelho, tanto para a pirita processada quanto não processada no Magstream. O processamento da pirita no Magstream seguiu as mesmas condições descritas para o quartzo.

#### *IV-2-2-2- Magfluid*

O Magfluid em sua forma original, qual seja: concentrado, foi analisado pelas técnicas de:

- Absorção atômica, para análise de ferro total;
- Espectrometria da fenantrolina para análise de ferro ferroso;
- Método nefolométrico do cloreto de bário para análise de sulfato;
- Colorimetria (azul de metileno) para adsorção de sulfeto; e
- Iodometria para sulfeto.

Com o seu resíduo sólido, obtido após evaporação do fluido a uma temperatura constante de 100° C, foram realizadas as análises de difração de raios-X e fluorescência de raios-X, com varredura completa de todos os elementos.

Das análises do Magfluid, as de fluorescência e difração de raios-X foram realizadas pelos laboratórios do DEMIN e DEMET, enquanto as demais foram realizadas pela Sanear Engenharia Ltda.

### **IV-3- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **IV-3-1- Magfluid**

As análises de raios-X do resíduo sólido do Magfluid mostraram a presença de magnetita e de uma espécie amorfa de ferro, esta última em quantidade relevante devido ao elevado “background” observado no difratograma. Picos característicos da magnetita, apresentadas no arquivo, também chamado cartão GCPDS, que acompanha o difratograma, como aqueles na intensidade 20, 30 e 40, com pequenos deslocamentos, podem ser vistos na Figura IV-1.

Os resultados de fluorescência de raios-X, do mesmo resíduo do Magfluid, mostraram, além do ferro, a presença relevante de enxofre e traços de elementos como K, Cl e MN. Esses resultados estão apresentados na Figura IV-2 (a e b).

As análises químicas do fluido mostraram um valor elevado de ferro, principalmente de Fe(III). Os resultados contabilizaram: 35.399,94 mg/l de Fe total e 91,6 mg/l de Fe<sup>2+</sup>. A alta condutividade do fluido (50.965,00) embora possa se dever à presença de espécies iônicas de ferro, deve-se explicar, principalmente, pelo pH do fluido, qual seja: pH em torno de 11.

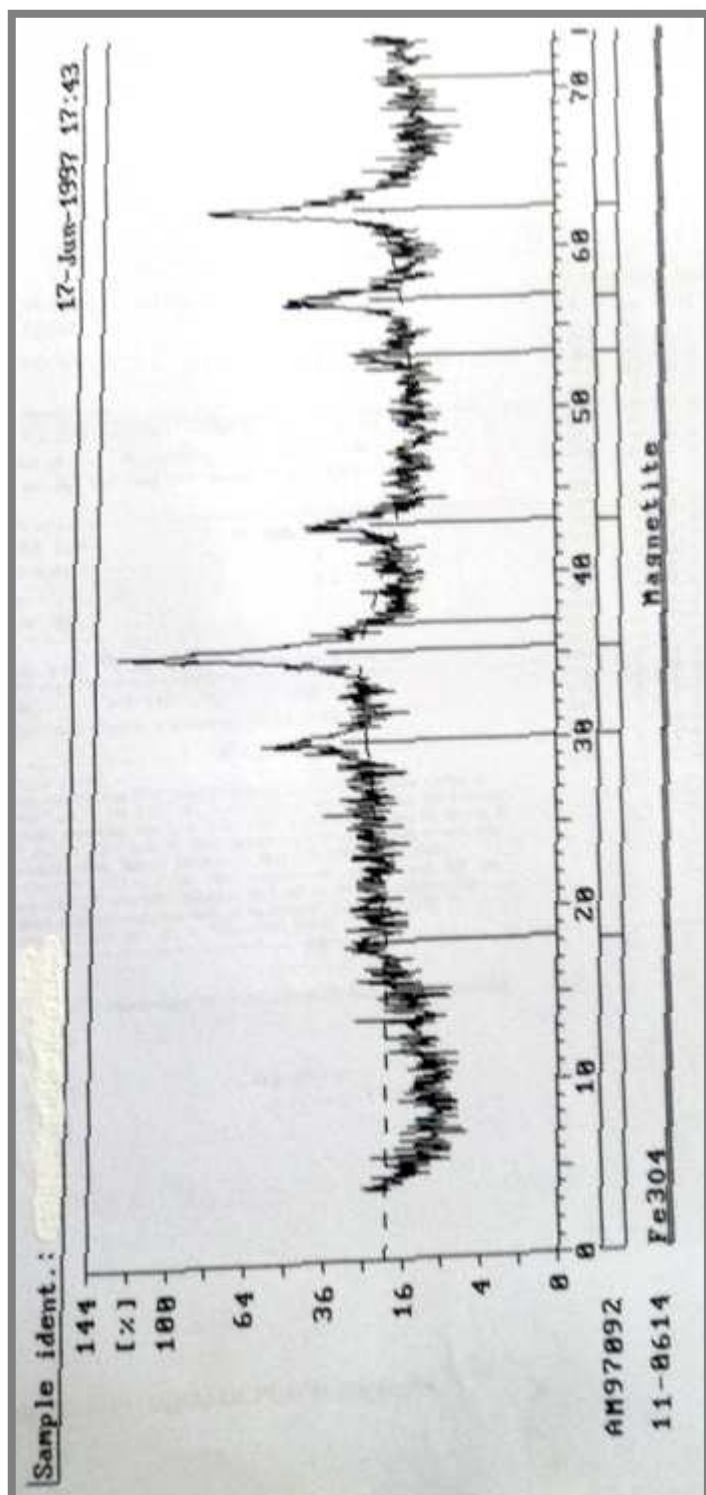


Figura IV-1 - Difratoograma de raios-X do resíduo sólido do Magfluid







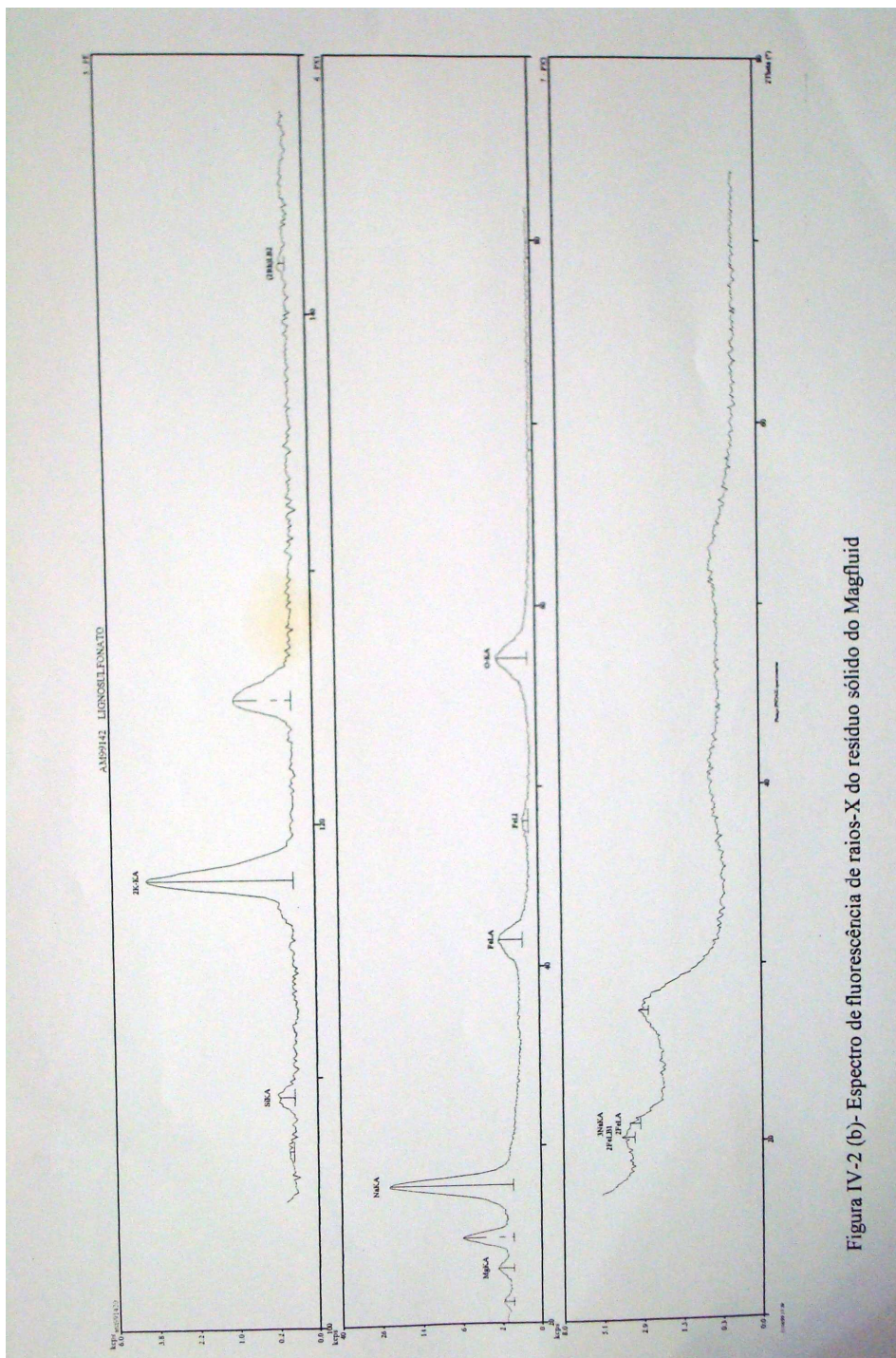


Figura IV-2 (b)- Espectro de fluorescência de raios-X do resíduo sólido do Magfluid

Em relação às espécies de enxofre solúveis, os resultados mostraram que elas existem em baixa concentração, sendo o sulfato a espécie predominante. A Tabela IV-I apresenta os resultados das análises de ferro e enxofre.

Tabela IV-1- Resultados de análises de ferro e enxofre do Magfluid (Sanear Eng. Ltda)

Espécies em solução	Fe <sup>2+</sup>	Fe Total	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Concentração (mg/l)	91,6	35,4 x 10 <sup>3</sup>	16,36	<0,02	<0,05

Os resultados obtidos nas análises químicas em relação ao ferro não parecem coerentes com aqueles obtidos com a difração de raios-X e com a própria condição química do fluido. Para a alta concentração de ferro em solução, estimada pela absorção atômica (Tabela IV-I) e o pH do fluido (Ph 11), não existe possibilidade termodinâmica de se encontrar espécies solúveis. Os diagramas de concentração de espécies Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, em relação aos seus respectivos sólidos: FE(OH)<sub>3</sub> e FE(OH)<sub>2</sub>, apresentados nas Figuras IV-3 e IV-4, evidenciam que nessas condições as espécies termodinamicamente estáveis são os dois hidróxidos. No caso do Magfluid, preferencialmente o FE(OH)<sub>3</sub>, devido à alta concentração de Fe<sup>3+</sup> no Magfluid. Esses resultados de elevado teor em espécies solúveis de ferro não são, também, compatíveis com os resultados de difração de raios-X que identificaram a presença de magnetita e outro sólido amorfo de ferro.

A partir da discussão feita até o momento parece possível admitir que o Magfluid é composto por partículas coloidais de magnetita e de um outro sólido amorfo, também coloidal, e que, provavelmente, devido aos seus tamanhos diminutos, elas foram computadas como espécies solúveis na análise por absorção atômica. Essa suposição encontra respaldo na observação feita por autores de uma patente de fabricação do lignossulfonato de ferro, que dizem que o ferro da suspensão coloidal não pode ser separado do fluido por processos como filtração e centrifugação, entre outros (Briggs et Kjagaard, 1977).

Em relação à espécie amorfa encontrada no difratograma de raios-X, se ela for relacionada aos resultados de fluorescência do fluido, que apresenta uma quantidade significativa de enxofre, pode-se formular a hipótese de que essa é uma espécie ligada ao enxofre presente no Magfluid, neste caso sob a forma de lignossulfonato.

Conforme discutido no item II-4-3-, a preparação dos lignossulfonatos de ferro se dá a partir da reação entre sais de ferro ferroso e férrico com lignossulfonato em meio básico de pH. Há inúmeras possibilidades de se preparar o fluido quanto às relações estequiométricas entre Fe(II) e Fe(III), pH e temperatura. Entretanto, os sais de ferro estão sempre em excesso estequiométrico em relação ao lignossulfonato para que o composto tenha características magnéticas (Briggs et Kjagaard, 1977).

Parece possível dizer, com base na literatura e nos resultados obtidos neste trabalho, que esse excesso de sais de ferro, que dá o caráter magnético ao fluido, reagiu para formar uma magnetita coloidal. Considerando-se os elementos K e CL, detectados na fluorescência do resíduo sólido do Magfluid, o primeiro como o contaminante predominante na amostra, propõe-se a seguinte reação de formação da magnetita no composto:



A formação do lignossulfonato de ferro, a outra espécie que deverá compor o Magfluid, poderia dar-se das seguintes formas:

- a) através da reação química entre cátions ou hidróxi-complexos de ferro e o lignossulfonato, formando um polieletrólito de ferro;
- b) através da adsorção de lignossulfonato na magnetita coloidal, formada a partir dos sais de ferro; e
- c) através da adsorção de lignossulfonato em hidróxido de ferro coloidal.

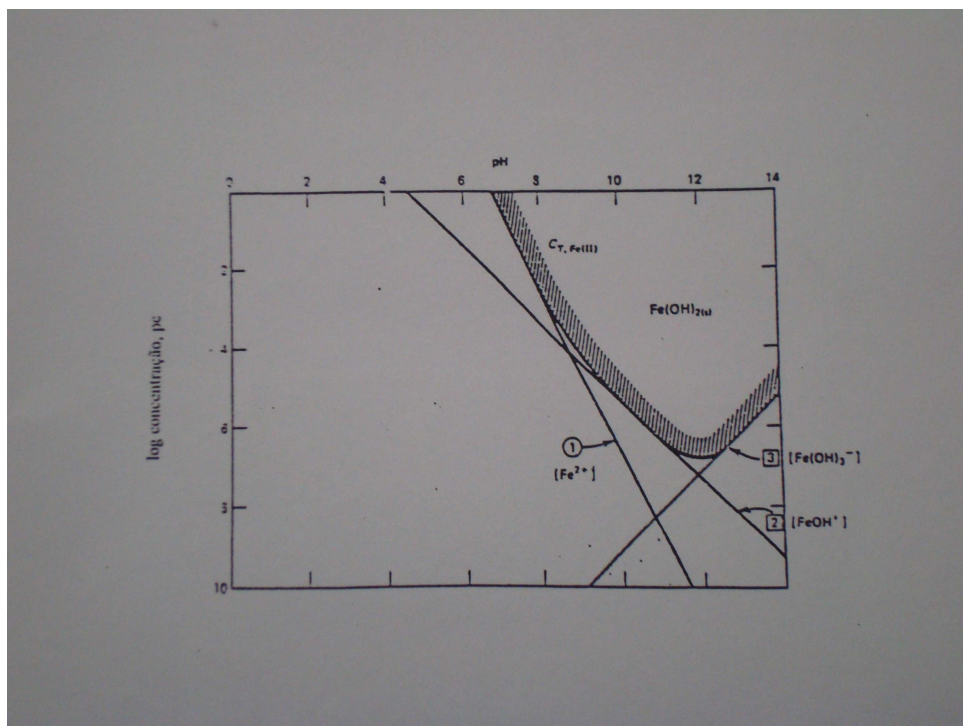


Figura IV-3- Diagrama de concentração de equilíbrio de hidróxido de  $\text{Fe}^{2+}$  em solução com seu sólido  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (Snoeyink et al., 1980)

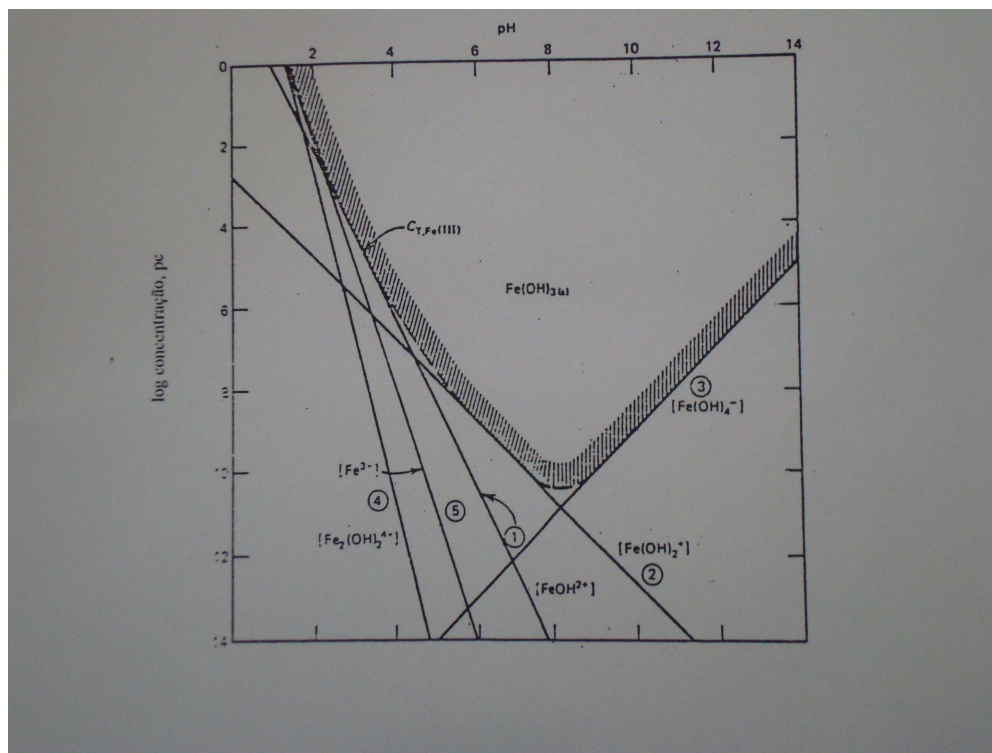


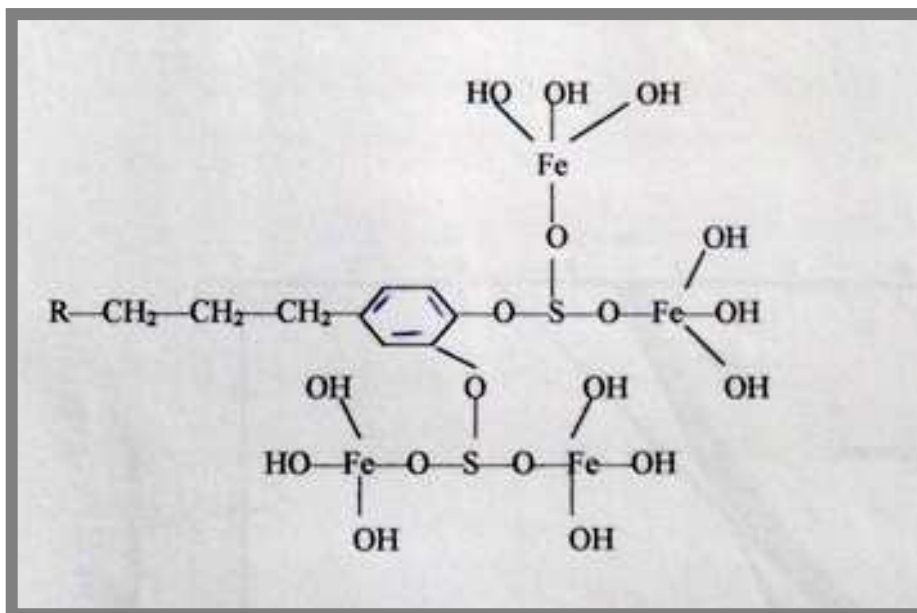
Figura IV-3- Diagrama de concentração de equilíbrio de hidróxido de  $\text{Fe}^{3+}$  em solução com seu sólido  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Snoeyink et al., 1980)

Acredita-se que a primeira opção não seja viável, por motivos já mencionados de solubilidade das espécies de ferro nas condições químicas do sistema em análise. A segunda opção seria possível se houvesse quantidade suficiente de Fe(II) no sistema para garantir a presença de magnetita e do complexo de lignossulfonato, o que não encontra respaldo nos dados de análise química do fluido, os quais mostram uma relação  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  muito pequena. Assim, parece que a última opção é a mais plausível, ou seja: que o lignossulfonato de ferro do Magfluid seria formado a partir da adsorção de lignossulfonato em hidróxido de ferro férrico, o  $Fe(OH)_3$ .

Essa hipótese encontra respaldo, novamente, na patente de Briggs (Briggs et Kjagaard, 1977), que faz a seguinte observação: na reação de sais de ferro com lignossulfonato, aparentemente (grifo nosso), é formado um precipitado de ferro, provavelmente (grifo nosso) um hidróxido de ferro em alguma extensão ligado ao lignossulfonato. Ainda, quando os autores da patente descrevem a necessidade de um excesso estequiométrico de ferro para que o composto tenha características magnéticas, eles dizem que essa quantidade excessiva é necessária, caso contrário um complexo metálico, tipo sal comum, é formado (grifo nosso).

Com base nessa discussão, será assumido neste trabalho que o Magfluid é composto por uma suspensão coloidal de magnetita e de lignossulfonato de ferro, também coloidal. Prever a estrutura do lignossulfonato de ferro formado não é simples, tendo em vista a existência, já detectada, de 60 possíveis estruturas da lignina. Entretanto, alguns autores consideram que o monômero de repetição da lignina é o dioxifenil propil (Leja, 1982; Yariv et al., 1979). A partir desse monômero e supondo-se uma adsorção de lignossulfonato em hidróxido de  $Fe^{3+}$ , fez-se a tentativa de representação esquemática de um lignossulfonato de ferro mostrada a seguir.





[IV-2]

### IV-3-2- Quartzo e Pirita

#### IV-3-2-1- Quartzo processado e não processado no Magstream

##### A) Quartzo não processado no Magstream (quartzo “in natura”)

A análise do quartzo não processado no Magstream, nominado como quartzo “in natura”, por difração de raios-X não acusou a presença de nenhuma outra fase mineral. A fluorescência de raios-X, com uma varredura de 13 elementos: Si, Al, O, Mn, K, Ca, Fe, Cu, Zn, S, Na e Mg, mostrou que a amostra é bastante pura (~98% SiO<sub>2</sub>) e que sua principal impureza é o ferro (< 1,5%) e traços de Ca, S e K. Também a ativação neutrônica mostrou que o ferro, o elemento analisado, está presente em concentração menor que 1% na amostra. As Figuras IV-5 e IV-6 (a e b) ilustram, respectivamente, o difratograma de raios-X e o espectro de fluorescência de raios-X do quartzo “in natura”.

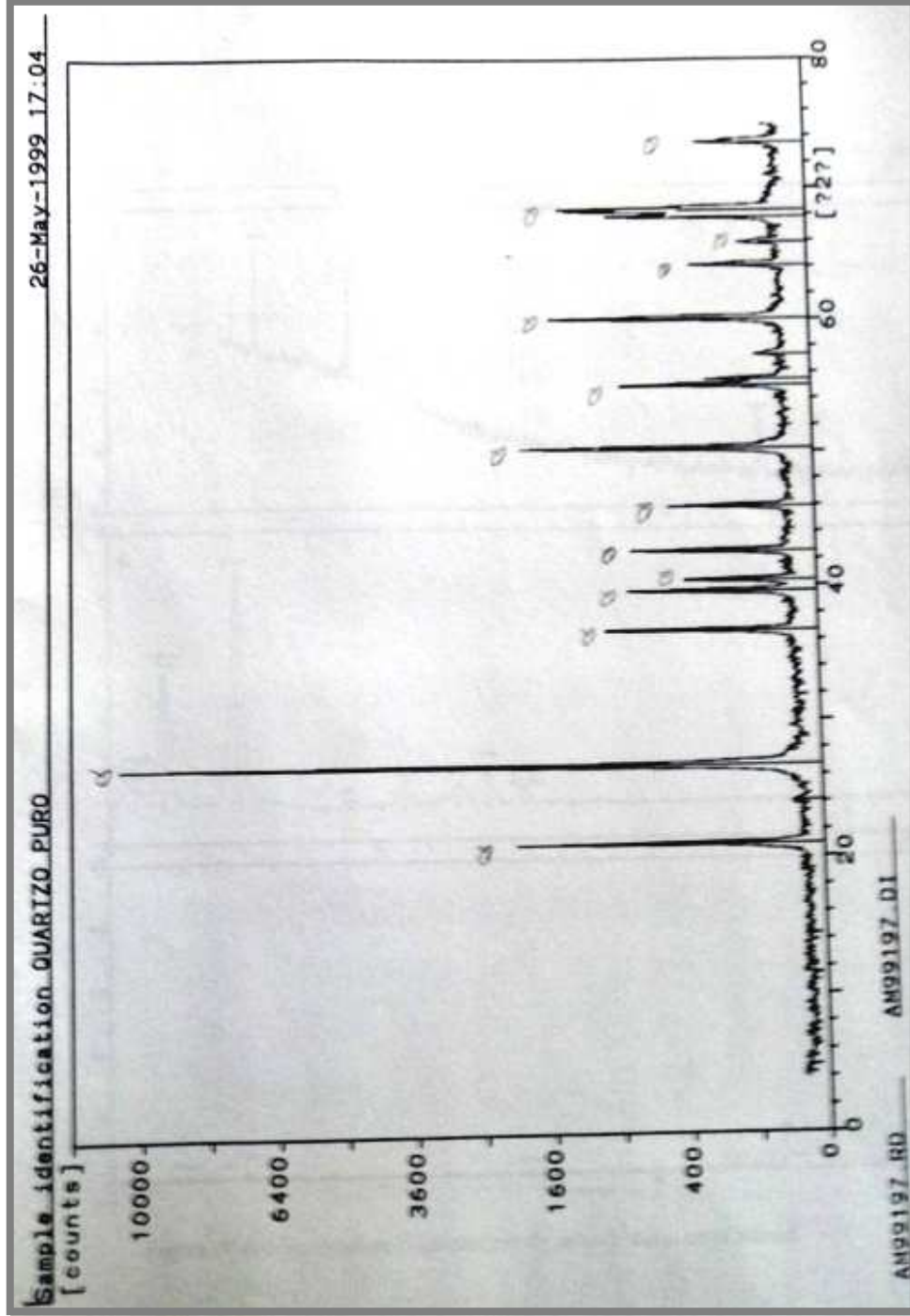


Figura IV-5- Difratoograma de raios-X da amostra de quartzo

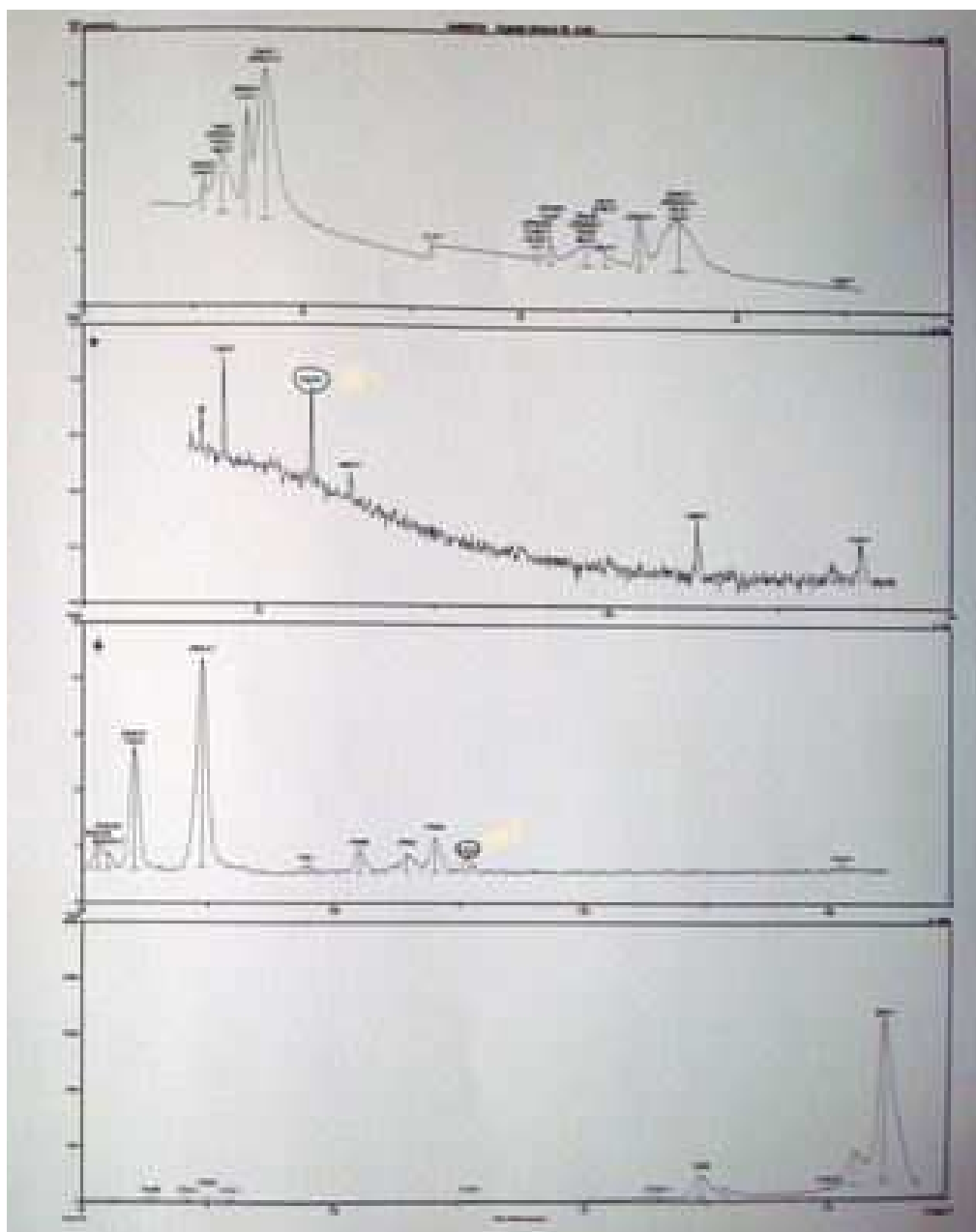


Figura IV-6-a- Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de quartzo



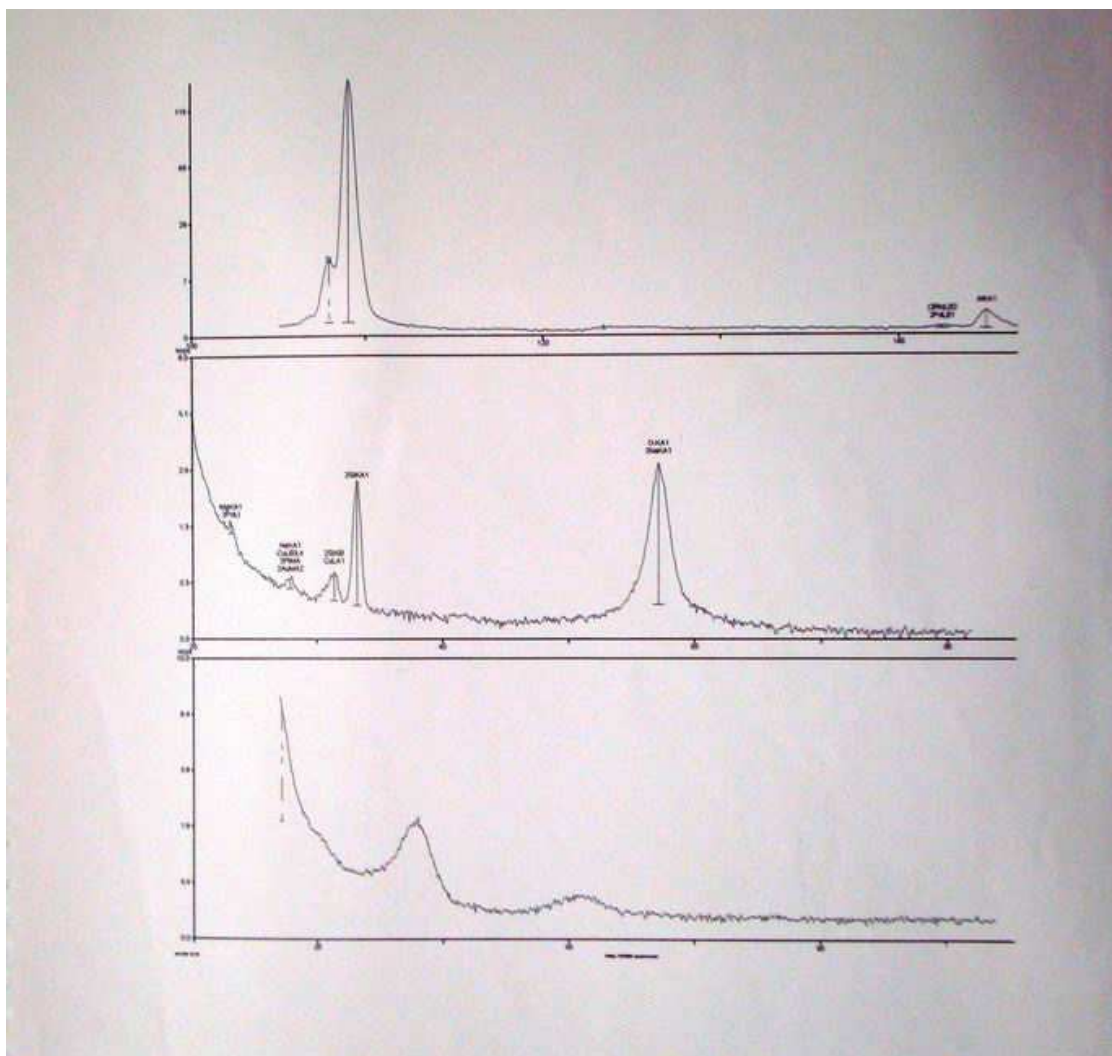


Figura IV-6-b- Espectro de fluorescência de raios-X da amostra de quartzo (cont. da Figura IV-6-a)

### B) Quartzo processado no Magstream

As análises do quartzo processado no Magstream se restringiram aos elementos ferro e enxofre, tendo em vista ser esta a composição básica do Magfluid e a elevada pureza do mineral.

As análises de ativação neutrônica, apresentadas na Tabela IV-II, mostraram um aumento de 10 vezes na superfície do mineral após seu processamento no Magstream.

Tabela IV-II- Resultados de ativação neutrônica para o ferro nas amostras de quartzo processado e não processado (in natura) no Magstream

Amostra de quartzo “in natura” (ppm)	Amostra de quartzo processada no Magstream (ppm)
65*	221*
64*	242

\*Valor médio de 3 contagens por amostra. Número de amostras analisadas=2

Outras informações:  $\frac{1}{2}$  vida do isótopo= 3844454,4 segundos

Ressalte-se que as análises de enxofre não foram realizadas por ativação neutrônica porque o elemento possui uma meia vida relativamente elevada. Quando uma amostra é irradiada por nêutrons ela gera um isótopo radioativo com o mesmo número atômico, mas com massa maior que 1. Esse isótopo se desintegra ou decai com a emissão de raios gama. O tempo de decrescimento pode ser de minutos ou horas, dependendo do tempo de meia vida do isótopo. Além disso, o tempo necessário para a irradiação, também depende do tempo de meia vida. Usualmente, utiliza-se um tempo de irradiação 3 a 5 vezes maior que o tempo de meia vida do elemento (Skoog et al., 1998; Padilha et al., 1988). segundo informação recebida no CNEM/CDTN, o enxofre recairia nos dois casos citados anteriormente e devido a problemas de sobrecarga de análises no

laboratório da Instituição, não seria possível realizar as análises. Ressalte-se que essa técnica foi utilizada devido a sua grande precisão e capacidade de analisar pequenas concentrações de elementos químicos.

O espectro de fluorescência de raios-X para a amostra de quartzo processado no Magstream está apresentado na Figura IV-7 (a e b). Esse espectro mostra um aumento de, cerca de, 18 vezes em ferro e 2 vezes em enxofre na superfície do quartzo após ser processado no Magstream, conforme apresentado na Figura IV-6 (a e b).

Esses resultados, em conjunto, de ativação neutrônica e fluorescência de raios-X garantem a existência na superfície do quartzo processado no Magstream das espécies do Magfluid sugeridas no item anterior, quais sejam: magnetita e lignossulfonato de ferro.

Os resultados de análise por espectrometria no infravermelho, apresentados na Figura IV-8, não confirmam os resultados da fluorescência de raios-X e ativação neutrônica. Nenhuma diferença é observada entre os espectros do quartzo “in natura” e o quartzo processado no Magstream ou contatado com o Magfluid fora do equipamento, ou seja, na ausência do seu campo magnético. No caso dos ensaios com o quartzo contatado com Magfluid fora do Magstream as amostras foram finamente divididas e os tempos de contato de aproximadamente 36 horas, conforme elucidado no item IV-2-2-1.

O fato de não ter sido obtida uma alteração no espectro do quartzo, após seu contato com o Magfluid, não significa, necessariamente, que não tenha ocorrido algum tipo de reação na sua superfície, comparável a uma adsorção de fase líquida. geralmente, quando o volume de um material adsorvido é muito pequeno em relação ao volume do adsorvente, as bandas devido à adsorção da espécie adsorvida têm intensidades muito menores que as bandas do adsorvente, de acordo com a lei de Lambert-Beer (Brandão et al., 1990).

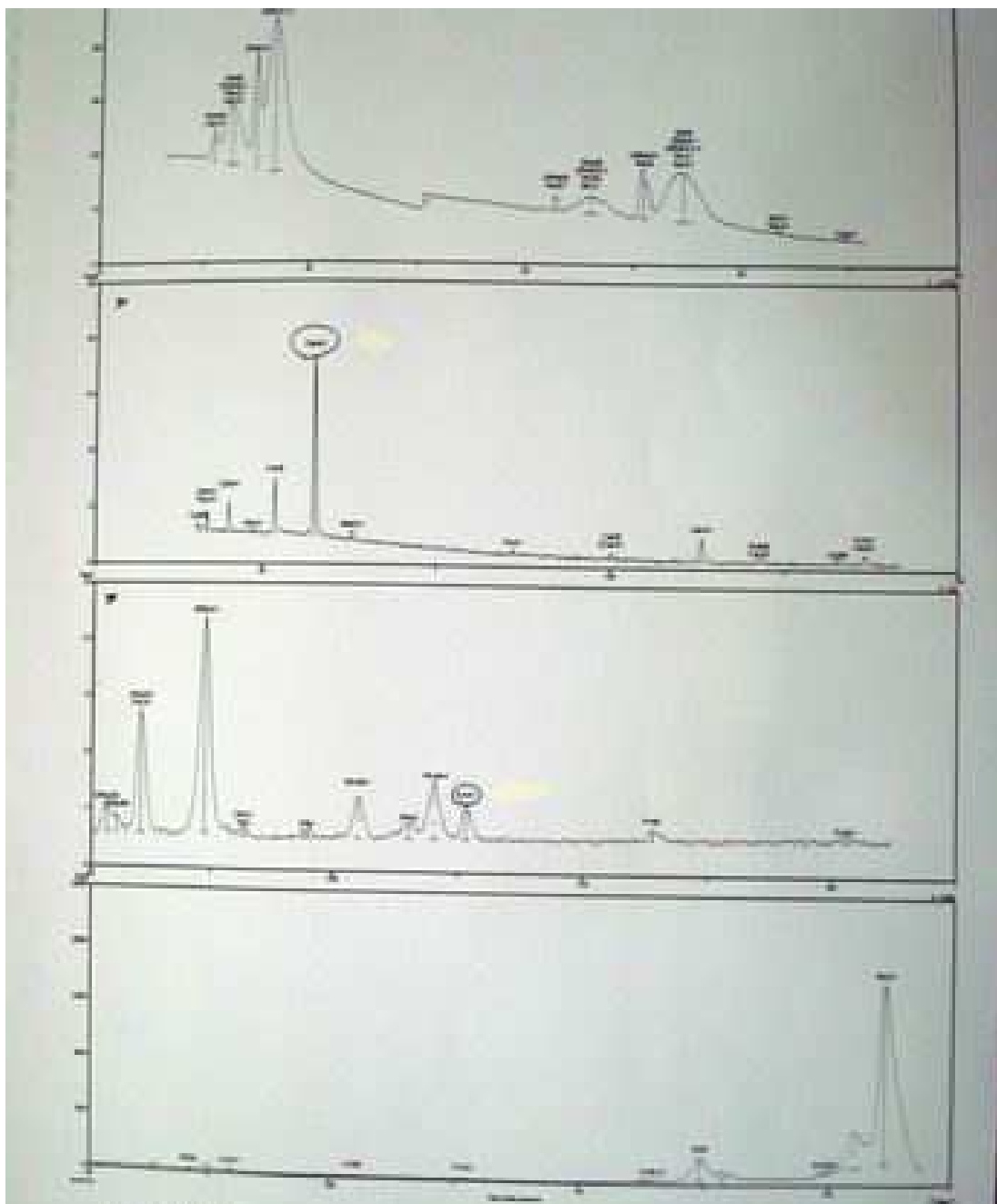


Figura IV-7-a- Espectro de fluorescência de raios-X do quartzo processado no Magstream

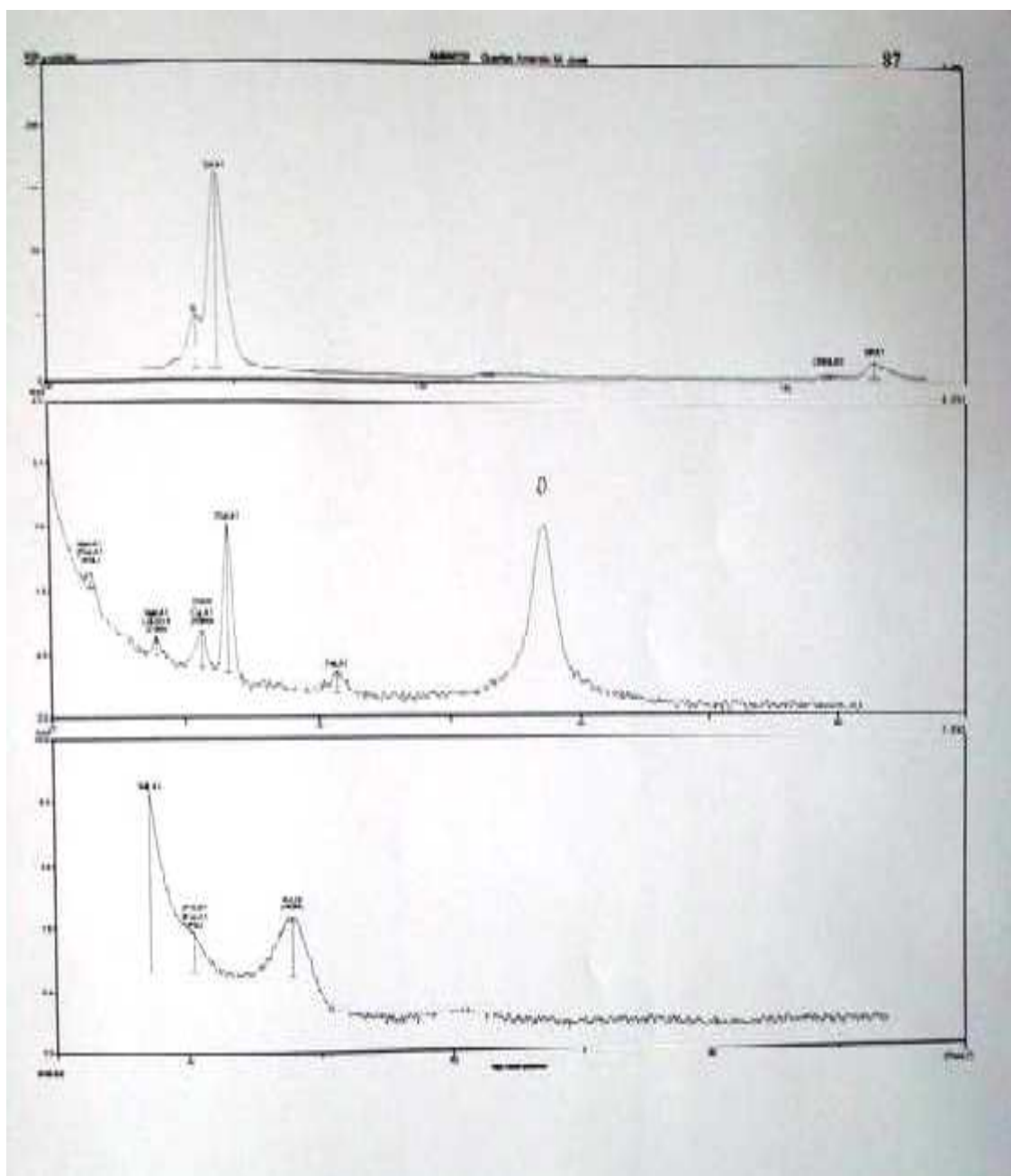
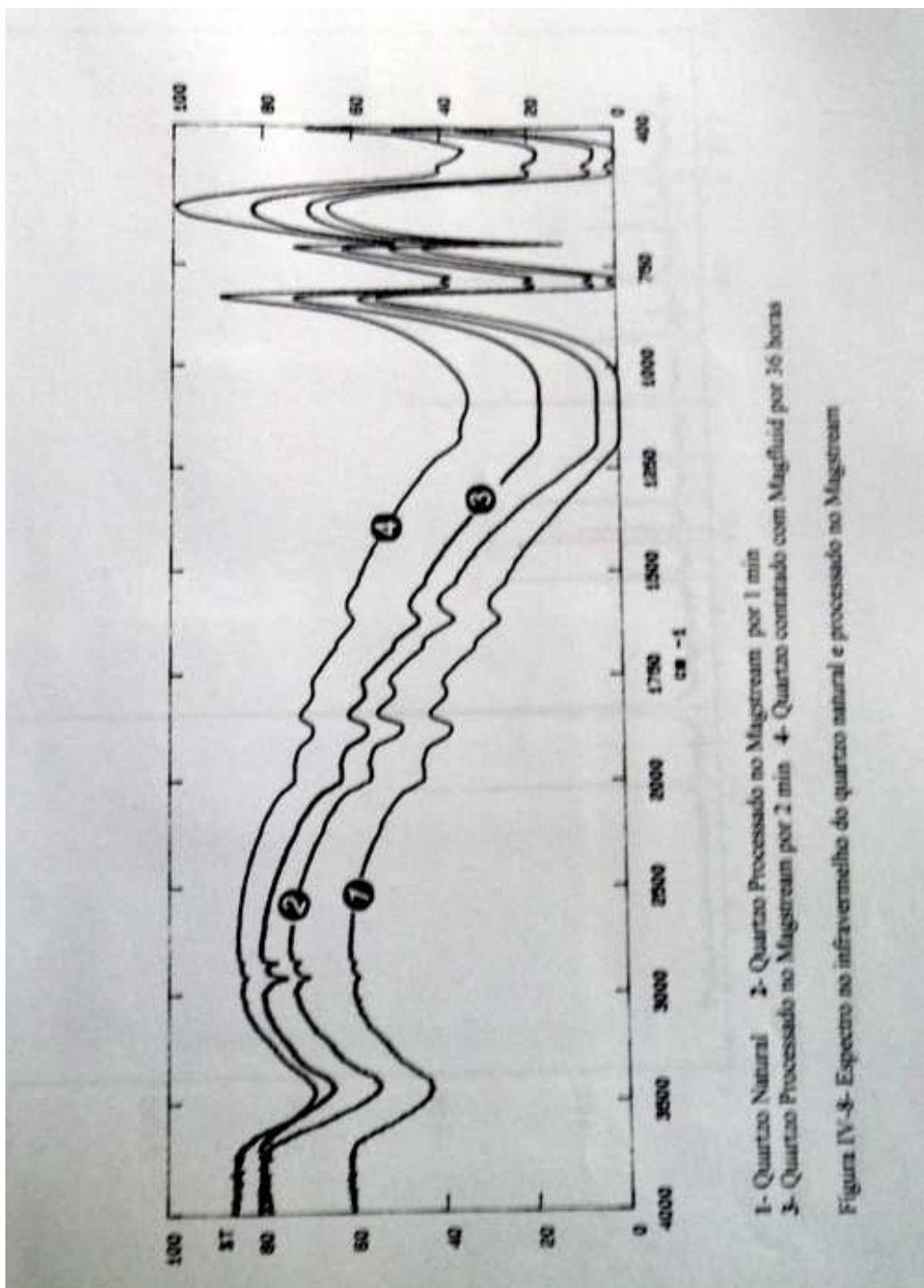


Figura IV-7-b- Espectro de fluorescência de raios-X do quartzo processado no Magstream



Além disso, as bandas de adsorção características do quartzo são muito intensas, devido à sua alta reflectância, o que pode ser mais um fator negativo para a obtenção de novas bandas de adsorção ou uma composição de bandas do adsorvente adsorvida.

As análises de microscopia eletrônica de varredura, associada à microscopia, foram de fundamental importância no delineamento dos estudos deste trabalho. Ressalte-se aqui que a técnica utilizada na preparação das amostras foi decisiva para a constatação dos resultados que foram obtidos.

Inicialmente, utilizou-se para as análises na MSE amostras extrínsecas, não tratadas por longos períodos com o Magfluid. Nessa condição não houve nenhuma alteração no aspecto do quartzo e as análises por área não detectaram um aumento na concentração de enxofre ou ferro. Com os estudos de microflotação, os quais mostraram um efeito diferenciado do quartzo quando o contato entre ambos se dava no Magstream, ou seja, sob o campo magnético e rotação do equipamento, decidiu-se por retornar a microsonda eletrônica utilizando-se amostras de quartzo entre – 0,209 mm (mesma granulometria dos ensaios de microflotação), processadas no Magfluid. As amostras preparadas segundo sugestão de Cançado (1999), como descrito no item IV-2, permitiu a visualização, em grãos bastante pequenos, de precipitados coloidais com alta concentração de ferro.

Esses precipitados apresentavam características diferentes, o que os agrupamos em duas classificações distintas, apresentadas a seguir:

- a) precipitados com forma mais bem definida, que podem ser visualizados diretamente sobre o porta-amostra ou sobre partículas de quartzo que, aparentemente, não parecem ter uma ligação mais íntima com o quartzo, chamados de precipitado “a”;
- b) precipitados com morfologia pouco definida, assemelhando-se mais a um agregado amorfo de partículas coloidais muito pequenas, encontrados somente sobre a

superfície do quartzo e que, aparentemente, mostravam uma interação maior com a superfície mineral, chamados de precipitados “b”.

A Figura IV-9 (a e b) e a Figura IV-10 (a e b) apresentam os precipitados do tipo a e b, descritos anteriormente, respectivamente.

Faz-se importante observar na Figura IV-9, mostrando os precipitados do tipo “a”, que no precipitado maior (micrografia 9a) o teor de ferro analisado é maior. De fato, algumas tentativas de se analisar a composição química de diminutos precipitados observados nas amostras foram infrutíferas, mostraram que apenas Si e O eram detectados, ou seja: a composição do substrato. A Figura IV-11, por exemplo, mostra um precipitado semelhante em aspecto ao precipitado “a”, mas cuja análise não detecta a presença de ferro.

Outra observação importante a ser feita refere-se à presença de diminutas partículas coloidais ( $< 1 \mu\text{m}$ ), depositadas de maneira aleatória sobre as partículas de quartzo, formando “slimes-coating”. Essas partículas podem ser observadas nas Figuras IV-9 e IV-11. A hipótese de que essas partículas sejam precipitados de uma espécie de ferro, depositadas como “slimes-coating” na superfície do quartzo, é bastante aceitável, embora com tamanhos tão pequenos não seja possível avaliar seus teores.

Saliente-se que os precipitados de ferro, dos dois tipos analisados, não são abundantes na amostra. Apenas as partículas diminutas sobre a superfície do quartzo, como um “slimes-coating” é que são mais frequentes, embora o recobrimento seja espaçado e heterogêneo.

A formação de precipitados de hidróxidos metálicos na superfície de minerais é referenciada por diversos autores (Leja, 1982; Fuerstenau et al., 1987; Ananthapadmanabhan et al., 1985; Heerema et al., 1980; Somasundaram, 1984). segundo esses autores, a interação de espécies coloidais na região interfacial, formando precipitados, pode ser explicada pela diferença dos seus produtos de solubilidade em solução. O pH e a concentração de espécies na região interfacial podem ser diferentes



dos da solução, o que pode vir a beneficiar ou não um processo de flotação (Somasundaram, 1984; Heerema et al., 1980).

Nenhum dos autores referenciados anteriormente faz uma discussão mais profunda sobre os possíveis mecanismos de interação entre esses precipitados e a superfície mineral, embora admitam que ela possa ser forte o suficiente para mudar, drasticamente, o comportamento dos minerais.

Prever a carga de superfície de precipitados de lignossulfonato de ferro não é tarefa fácil, desde que a adsorção de outras espécies pode modificá-la. Esse é o caso da adsorção de ânions na superfície de hidróxidos de ferro, mudando suas cargas de superfície. Por exemplo, os hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ , tais como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), têm seus PZC mudados de pH 8,5 para pH 7,0, na adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Parks, 1973). Esse assunto será discutido com maior detalhe no Capítulo V.

Faz-se importante reforçar que qualquer das espécies do Magfluid observadas na MSE, independentemente de suas morfologias e composições, estão presentes nas amostras de quartzo processado no Magstream, em baixas concentrações.

Ainda, é importante, também, lembrar que os precipitados só puderam ser visualizados em amostras que tinham sido processadas no Magstream, sob a ação do campo magnético do equipamento, o que indica sua influência sobre a formação dos precipitados. Logo, parece possível dizer que as condições de análise do Magfluid, discutidas anteriormente, não eram favoráveis à formação dos precipitados coloidais, justificando assim que os colóides tenham sido computados como espécies solúveis.

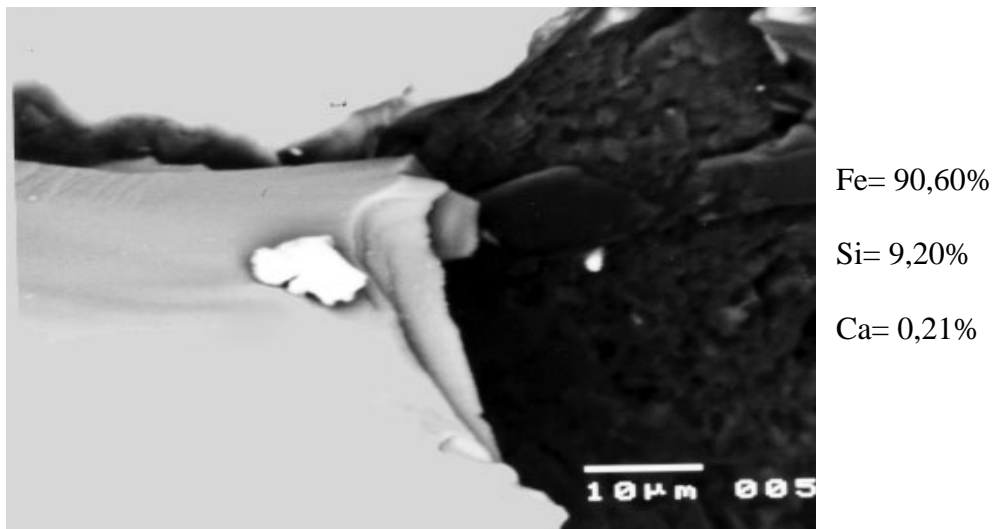


Figura IV-9-a- Precipitado de ferro do tipo “a”

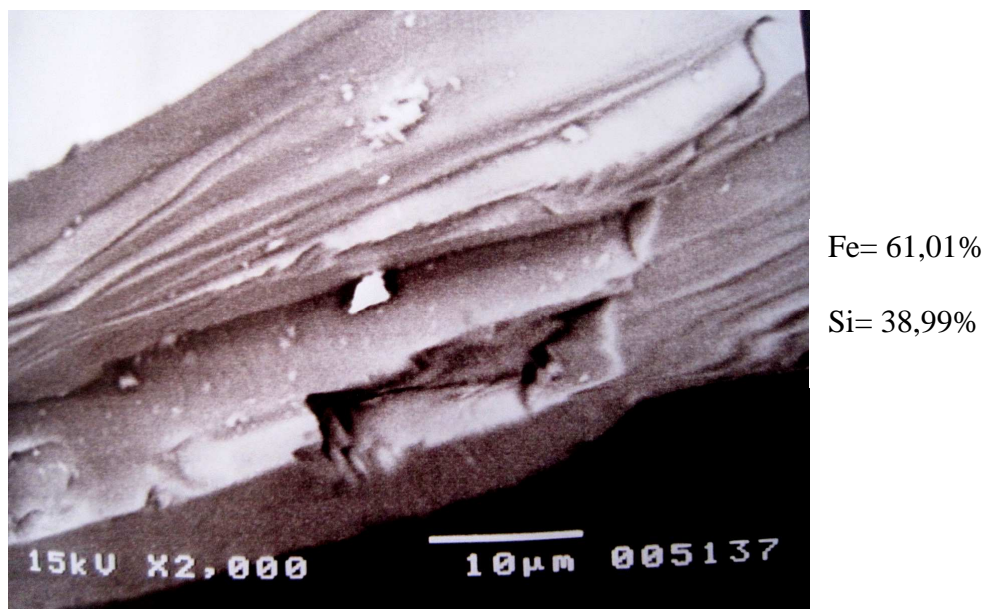
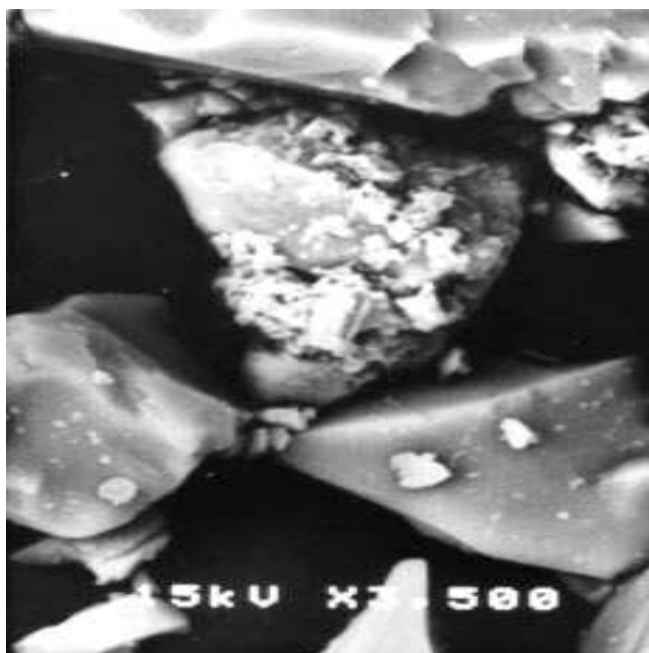


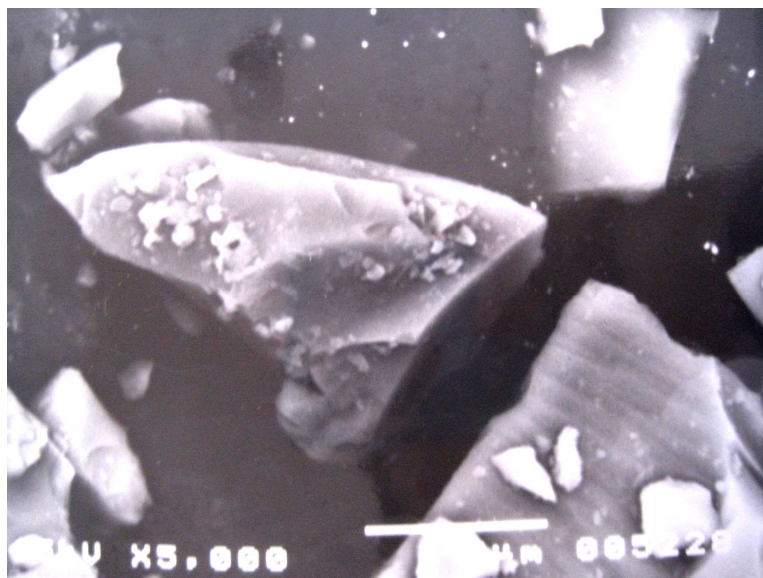
Figura IV-9-b- Precipitado de ferro do tipo “a”



Fe= 69,12%

Si= 30,88%

Figura IV-10-a- Precipitado de ferro do tipo “b”



Fe= 61,01%

Si= 38,99%

Figura IV-10-b- Precipitado de ferro do tipo “b”



Figura IV-11- Precipitados com características semelhantes às do precipitado “a” cuja análise não acusa a presença de ferro

#### *IV-3-2-2- Pirita*

Os resultados de análise química da pirita, utilizada de maneira prospectiva no presente trabalho, estão apresentados na Tabela IV-III. Esses resultados mostram que a pirita tem elevado teor de pureza. Os principais contaminantes são arsenopirita e algum material com alumínio.

Os espectros no infravermelho da amostra de pirita, do Magfluid e da pirita processada no Magstream estão apresentados, em conjunto na Figura IV-12. A comparação desses espectros mostra que o espectro diferença da pirita processada e não processada no Magstream apresenta novas bandas de absorção, não coincidentes com as da pirita não processada e do Magfluid. São exemplos de novas bandas, aquelas assinaladas com setas no espectro diferença: pirita processada e pirita não processada no Magstream,

principalmente aquelas situadas na região de frequência de números de onda entre 1.200 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela IV-III- Análise química da pirita (teor em %)

FeAsS	FeS	FeS <sub>2</sub>	ZnS	PbS	CuFeS <sub>2</sub>	Mg	Al	Ca	SiO <sub>2</sub>	S total
1,57	0	98,35	0,02	0,03	0,13	0	3,43	0,2	0,02	52,9

Segundo Leja (Leja, 1982), a espectrometria no infravermelho é uma técnica que pode ser utilizada para comprovar não só a adsorção de uma determinada espécie em um mineral, mas, também, se o mecanismo da adsorção é físico ou químico. Segundo o autor, o aparecimento de novas bandas de adsorção, não encontrada no mineral ou na espécie adsorvida, indica a ocorrência de uma adsorção química dessa espécie na superfície mineral e quando o espectro é a soma dos espectros tanto do mineral quanto da espécie adsorvida a adsorção é física. Dentro desse conceito, parece possível dizer que houve a formação de um novo composto na superfície da pirita e que este composto tem interação do tipo química e não apenas eletrostática com a superfície da pirita.

#### IV- 4- CONCLUSÕES

O conjunto de análises realizadas traz as seguintes evidências de presença de espécies do Magfluid na superfície o quartzo, após o seu processamento no Magstream:

- 1) a composição química da amostra de quartzo processada no Magstream mostra um aumento de 18 vezes na concentração de ferro e duas vezes na de enxofre;
- 2) a concentração de ferro no Magfluid é bastante elevada (35,4 g/l), sendo 0,96 g/l de  $\text{Fe}^{2+}$  e 34,44 g/l de  $\text{Fe}^{3+}$ ;

- 3) o difratograma de raios-X do resíduo sólido do Magfluid acusa a presença de magnetita e uma espécie amorfa de ferro;
- 4) a fluorescência de raios-X do resíduo sólido do Magfluid mostra a presença, além do ferro, de enxofre e traços de outros contaminantes;
- 5) as análises de microsonda eletrônica detectaram a presença de dois tipos de precipitados de ferro na superfície do quartzo processado no Magstream;
- 6) dos dois tipos de precipitados de ferro observados, um tem morfologia mais bem definida e pode ser encontrado tanto na superfície do quartzo quanto no porta-amostra e o outro amorfo, semelhante a agregados coloidais de forma mais solta, observados apenas na superfície do quartzo;
- 7) foi possível observar partículas coloidais diminutas ( $< 1 \mu\text{m}$ ) dispersas na superfície do quartzo, cuja composição química não pode ser analisada;
- 8) todos os precipitados observados, incluindo-se aí os colóides que recobrem a superfície do quartzo, estão presentes na amostra em baixas concentrações.

A partir dessas evidências e de dados existentes na literatura, as seguintes hipóteses foram levantadas e assumidas como verdadeiras no contexto deste trabalho:

- 1) os precipitados de forma mais definida, encontrados na superfície do quartzo e no porta-amostra, têm a mesma composição química da magnetita;
- 2) os precipitados com morfologia indefinida, se assemelhando a agregados coloidais, têm como composição química básica o lignossulfonato de ferro;
- 3) os diminutos precipitados coloidais de forma mais definida, têm a composição química básica da magnetita.

Em relação à pirita foi possível observar que, assim como o quartzo, o mineral tem sua superfície alterada pelo contato com o Magfluid. Os resultados de espectrometria no infravermelho comparando os espectros do mineral processado e não processado no Magstream e do resíduo sólido do Magfluid, mostraram o aparecimento de uma nova banda, não existentes na pirita e no Magfluid, sugerindo a existência de uma adsorção química do Magfluid na superfície do mineral.

#### IV-5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANATHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P. (1985) Surface Precipitation of Surfactantes and Inorganics on Minerals Solids and Its Role in adsorption and Flotation. XVTH. INT. MINER. PROCESS. CONGRESS., Cannes, Tome II, p. 40-52

BRANDÃO, P.R.G.; ARAÚJO, A.C.; PERES, A.E.C. (1990) Espectrometria Infravermelha na Investigação de Espécies Adsorvidas. I SIMPÓSIO DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA E INDÚSTRIA MINERAL, Khan,H.Ed., Universidade de São Paulo, p.211-230

BRIGGS ET KJARGAARD, 1977, W.S., KJARGAARD, N.J. (1977) Lignossulfonato Composition and Process for its Preparation. United States Patent, Nº 4,019,995; Apr. 26

CANÇADO, R.Z.L. (1999) COMUNICAÇÃO PESSOAL

FUERSTENAU, M.C.; KENNETH, N.H. (1987) Activators in: REAGENTS *In Mineral Processing*, Somasundaran, P. Ed., Marcel Dekker Inc., New York, P. 411-428

HEEREMA, R.H.; IWASAKI, I. (1980) Chemical Precipitation of Alkaline Earth Cations and Its Effect on Flocculation and Flotation of Quartz. MINING ENGINEERING, SME OF AIME, Oct. p. 1510-1516

LEJA, J. (1982) *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, New York

PADILHA, A.F.; AMBRÓSIO, F.F. (1988) *Técnicas de Análise Microestrutural*. Hermes Editora Ltda, São Paulo

PARKS, G.A. (1973) Adsorption in the Marine Environment. *Chemical Oceanography*, 2<sup>nd</sup> Ed., Riley and Skirrow, Academic Press

SKOOG, D.; HOLLER, F.J.; NEMAN, T.A. (1998) *Principles of Instrumental Analisis*, Harcourt Brace & Company, USA

SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. (1980) *Water Chemistry*, John Willey & Sons Inc., USA

YARIV, S.; CROSS, H. (1979) *Geolchemistry of Colloid Systems for Earth System*. Spring Verlag, Berlim, Heidelberg, New York

## **CAPÍTULO V**

### **EFEITOS DO USO DO MAGSTREAM NA MICROFLOTAÇÃO DO QUARTZO**

Os estudos de microflotação do quartzo processado no Magstream foram realizados com coletores catiônicos, aniônicos e sulfidílico. Para facilitar a sua leitura, este Capítulo será dividido em três partes: A, B e C. A primeira delas compreendendo o uso do coletor catiônico (amina), a segunda os coletores aniônicos (oleato de sódio e sulfonato) e a terceira os do tipo sulfidrílico (xantato).

#### **PARTE A: USO DO COLETOR CATIÔNICO: AMINA**

##### **V<sub>A</sub>-1- INTRODUÇÃO**

Os estudos da influência do processamento do quartzo no Magstream nas sua flotação com amina abrangeram a grande totalidade deste trabalho. As aminas são consideradas como os reagentes típicos desse mineral, tanto em flotações diretas, quanto em reversas, e, por este motivo, dispõe-se de ampla literatura sobre o assunto.

Devido aos dois motivos retrocitados é que esses estudos se desenvolveram, prioritariamente, para o sistema amina/quartzo.

##### **V<sub>A</sub>-2- METODOLOGIA**



Os estudos do comportamento do quartzo processado no Magstream na flotação com amina envolveram, também, medidas de potencial zeta, para subsidiar as discussões dos resultados.

### **V<sub>A</sub>-2-1- Materiais**

#### *V<sub>A</sub>-2-1-1- Amostra*

As amostras de quartzo utilizadas nos ensaios, tanto de microflotação quanto de potencial zeta, já foram devidamente caracterizadas no item IV-3-2-1, mostrando uma elevada pureza. As amostras para os ensaios de microflotação tiveram granulometria padrão entre - 0,209 mm e 0,105 mm (- 65# + 150# Tyler) e as utilizadas nas medidas de potencial zeta - 0,037 mm (- 400# Tyler).

#### *V<sub>A</sub>-2-1-2- Aparelhagem e Reagentes*

Todos os reagentes utilizados nos ensaios de microflotação e potencial zeta foram preparados com água destilada.

##### a) Magstream

Para os ensaios no Magstream utilizou-se o fluido em seu estado concentrado, ou seja: densidade igual a 1,12.

##### c) Microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em Tubo de Hallimond Modificado. A amina utilizada foi um acetato de eteramina com dez carbonos na cadeia e grau de neutralização de 52%, produzida pela Clarian. Como reagentes moduladores de pH foram utilizados NaOH e HCl, ambos de pureza analítica. Nitrogênio foi o gás utilizado nos ensaios.

#### d) Medidas de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas numa célula microeletroforética Rank-Brothers, com célula plana. Como eletrólito indiferente utilizou-se o KCl, na concentração de  $10^{-3}$  M e KOH e HCl como moduladores de pH, todos de pureza analítica.

### **V<sub>A</sub>-2-2- Procedimento**

As amostras de quartzo utilizadas tanto nas medidas de potencial zeta quanto na microflotação, foram processadas no Magstream com Magfluid concentrado num tempo de operação de 1 minuto. Após o processamento elas eram intensamente lavadas com água destilada, até que a água de lavagem estivesse completamente clarificada.

#### *V<sub>A</sub>-2-2-1- Medidas de Potencial Zeta*

Em todos os ensaios foi utilizado um tempo de 3 minutos para a estabilização das suspensões mineral no pH desejado. O pH do ensaio foi considerado como a média entre os valores iniciais e finais medidos. A faixa de pH onde se fez as medidas foi entre 6 e 12, por ter sido a adotada para os ensaios de microflotação.

Para cada valor de pH estudado foram medidas a velocidade de 20 partículas, 10 para os eletrodos na posição normal (direta) e 10 na posição reversa. Foram realizados dois ensaios apenas nos casos onde a variação do potencial foi maior que 5 mV.

Os valores de potencial zeta obtidos neste trabalho foram calculados por meio da equação de Helmholtz-Smoluchowsky (Shaw, 1975), qual seja:

$$Z = 4\pi\eta M / \epsilon \quad [V-1]$$

onde:

Z= potencial zeta

M= mobilidade eletroforética

$\epsilon$  = permissividade da suspensão

$\eta$  = viscosidade do fluido

A mobilidade eletroforética foi calculada por:

$$M = V_m/E \quad [V-2]$$

sendo:

$V_m$  = velocidade média das partículas

$E$  = gradiente de campo elétrico, dado por:

$$E = V/L \quad [V-3]$$

Sendo:

$V$  = voltagem aplicada (volts) e  $L$  = distância efetiva interpartículas

No caso do equipamento utilizado,  $L = 7,943 \times 10^{-2}$  m (Kank Brothers Catalog, 1973)

Considerou-se para os cálculos do potencial zeta, por meio da equação de Helmholtz-Smoluchivsky, a viscosidade do fluido ( $\eta$ ) como a da água a 298° K,  $8,903 \times 10^{-4}$  kg/MS e a permissividade elétrica ( $\epsilon$ ) para a água a essa temperatura como  $6,93 \times 10^{-10}$ .

Assim, o cálculo do potencial zeta se reduziu à seguinte expressão:

$$Z = 12,83 \times M \times 10^{-5} \quad [V-4]$$

#### *V<sub>A</sub>-2-2-2- Ensaios de microflotação*

Na microflotação no Tubo de Hallimond Modificado, adotou-se o procedimento padrão para esse tipo de ensaio, qual seja: 1 grama de amostra mineral, tempo de flotação de 1 minuto e vazão do gás de 60 ml/min. As flotabilidades ou recuperações do mineral foram obtidas através das porcentagens de flotado em relação à massa de alimentação recalculada. Resolveu-se adotar a terminologia flotabilidade para todos os ensaios realizados.

Para cada pH estudado, foram realizados, no mínimo, dois ensaios. Admitiu-se uma diferença máxima entre os dois resultados de 5%. Diferenças maiores levaram à

realização de mais dois a três outros ensaios. O limite de 5% de diferença entre os resultados, estipulado neste trabalho, tomou como base a experiência da autora com esse tipo de ensaio. A faixa de pH estudada, no caso da flotação com amina, correspondeu aos valores de 6 a 12, considerada como ampla em relação à resposta convencional do quartzo com esse reagente.

### **V<sub>A</sub>-3- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura V-1 apresenta os resultados de flotabilidade com amina do quartzo processado e não processado no Magstream. Observa-se que o quartzo, após ser processado no Magstream aumenta a sua flotabilidade em, basicamente, toda a faixa de pH estudada, exceto em torno de pH 10, o máximo de flotabilidade para ambos, onde ela é mantida.

Faz-se importante salientar que, a despeito das diferenças observadas no comportamento do quartzo, após este ter sido processado no Magstream, as curvas têm exatamente a mesma forma, mantendo as regiões de máximos e mínimos de flotabilidade nos mesmos valores de pH.

De uma maneira geral os pesquisadores admitem que o mecanismo de adsorção de amina em quartzo se dá inicialmente por forças de atração eletrostática, caracterizando uma adsorção física ou não específica. Em um segundo momento, com o aumento da concentração do coletor passaria a existir uma interação molecular entre as espécies surfatantes na superfície, a qual levaria a um aumento da flotabilidade do mineral. A Figura V-2 apresenta uma curva clássica de flotabilidade, potencial zeta e de densidade de adsorção de amina em quartzo, na qual esses mecanismos estão explicitados (Leja, 1982).

A interação molecular das espécies adsorvidas pode envolver os dois grupos do coletor, polar e não polar, através das seguintes ligações:

- van der Waals, entre as partes apolares do coletor (cadeias hidrocarbônicas); e
- íon-dipolo, dipolo-dipolo e íon-íon, entre as porções polares do coletor.

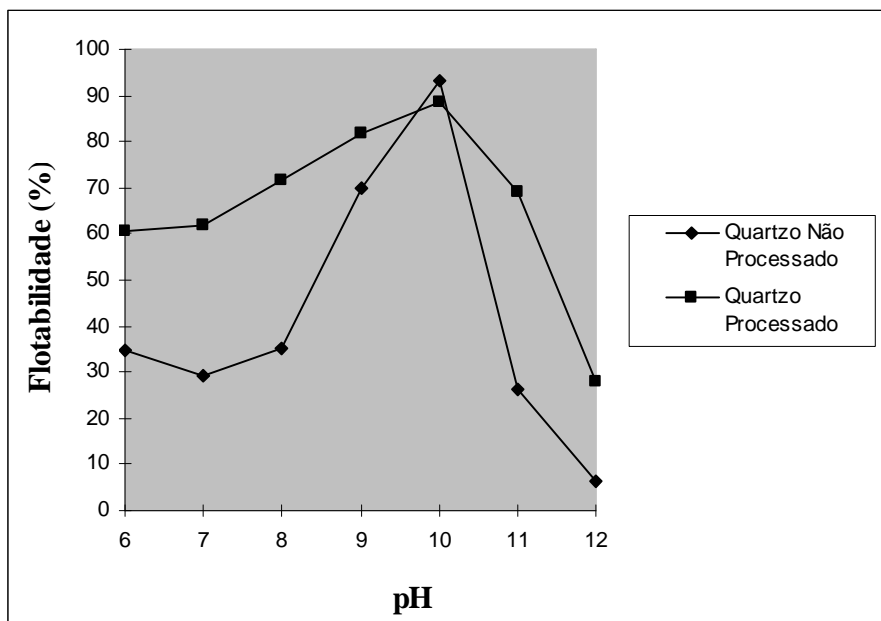


Figura V-1- Flotabilidade do quartzo, processado e não processado no Magstream

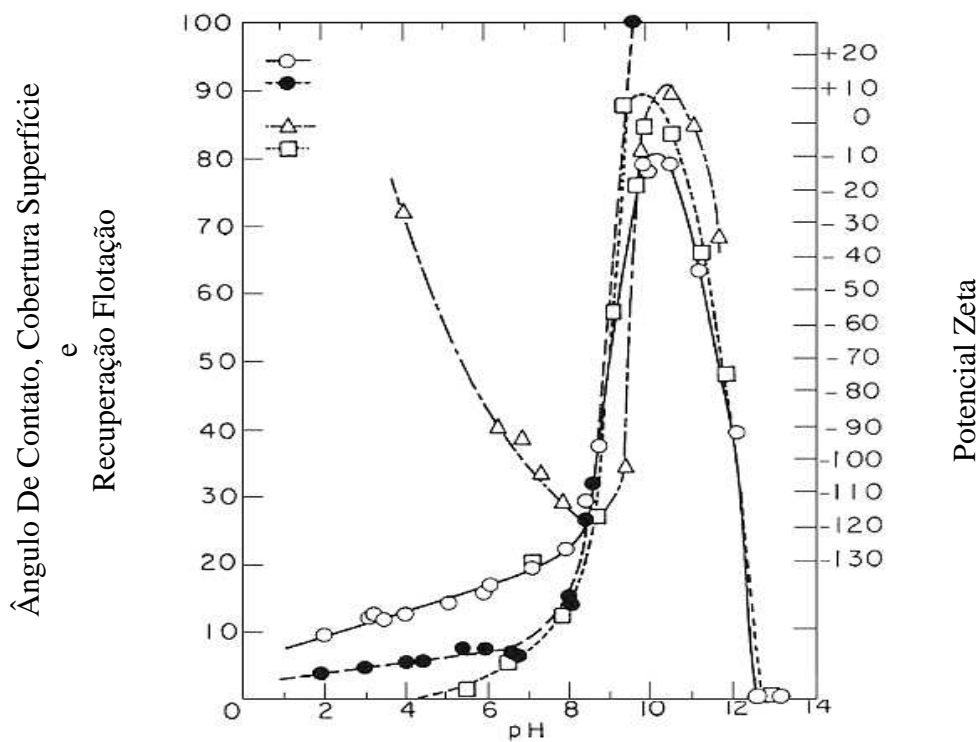


Figura V-2- Ângulo de Contato (⊖); % Cobertura da Superfície (●); Potencial Zeta (▲); Recuperação na Flotação (⊞); do quartzo com dodecilamina, em função do pH (Leja, J. 1982)

Resultados de medidas do potencial zeta da amostra de quartzo processada e não processada no Magstream estão apresentados na Figura V-3 e mostram que o potencial zeta do quartzo processado no Magstream tende a ser ligeiramente mais negativo que o do quartzo não processado. Entretanto, as diferenças obtidas entre os potenciais zeta estão próximas do erro permitido nos ensaios de  $\pm 5$  mV. Observe-se, ainda, que mesmo considerando-se a hipótese de que o quartzo processado no Magstream tenha potenciais mais negativos, o que justificaria uma ativação por aumento do número de sítios negativos na superfície para a adsorção de amina, é na faixa de pH de maior ativação do quartzo ( $6 < \text{pH} < 9$ ) que a diferença entre os valores de potencial zeta é menor. Logo, outros mecanismos, além da atração eletrostática devem estar envolvidos nessa adsorção.

A literatura mostra que a presença de precipitados, com suas próprias características de cargas elétricas, nas superfícies minerais pode levar a uma modificação do potencial zeta original do mineral (Anathapadmanabhan et al., 1985; Heerema et al., 1980, Somasundaran, 1984). Entretanto, segundo esses autores, para que isso ocorra faz-se necessária uma concentração mínima de precipitados na superfície mineral, cujo valor pode variar em função do sistema mineral/precipitado. No caso do sistema quartzo/precipitados de ferro em análise, tem sido colocado que a concentração desses precipitados é baixa e, portanto, ela pode não ser suficiente para modificar de forma mais significativa o potencial zeta do quartzo.

A discussão sobre os possíveis mecanismos de atuação das espécies do Magfluid na flotabilidade do quartzo deve observar os seguintes aspectos:

- as principais espécies do Magfluid responsáveis pela ativação do quartzo são os precipitados coloidais de magnetita e os precipitados de lignossulfonato de ferro;
- os diminutos colóides que aparecem depositados dispersamente sobre a superfície do quartzo, são magnetitas coloidais;
- as curvas de flotabilidade para o quartzo processado e não processado no Magstream têm a mesma forma, mantendo os mesmos pontos de máximo e mínimo.

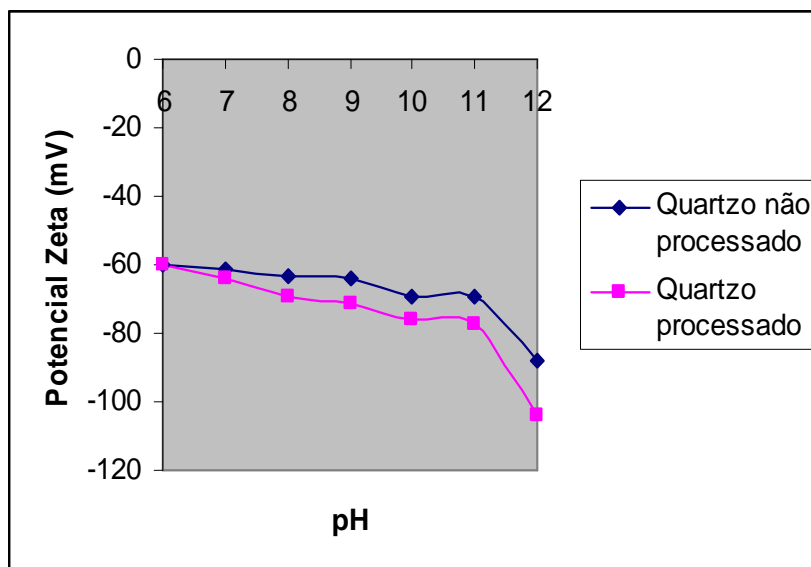


Figura V-3- Curvas de potencial zeta (em  $\text{KCl } 10^{-3} \text{ M}$ ) para o quartzo processado e não processado no Magstream

O mesmo formato das curvas de flotabilidade poderia ser explicado pelo fato de que é a interação amina/quartzo que rege, basicamente, o sistema, independentemente do quartzo estar mais ou menos ativado para a flotação. Os resultados de potencial zeta, não apresentando reversões de cara ou aumentos muito significativos de valores absolutos para o quartzo processado no Magstream, corroboram essa proposição. Logo, as discussões que se seguem deverão estar apoiadas no que tem sido postulado por diversos autores sobre os mecanismos de adsorção de amina em quartzo.

A ativação do quartzo pelas espécies Magfluid nas faixas mais ácidas e básicas de pH será discutida separadamente. Inicialmente a faixa mais ácida é que será foco das discussões, qual seja: pH entre 6 e 9.

De uma maneira geral, os mesmos índices de flotabilidade com amina apresentados pelo quartzo não processado no Magstream na faixa de pH menor que 9 se devem a uma das seguintes condições (leja, 1982; Fuerstenau et al., 1985; Abramov, 1997):

- menor disponibilidade de sítios negativos na superfície do quartzo;

- maior competição entre os íons  $H^+$  e os íons  $RNH_3^+$  pela superfície do quartzo; e
- a pouca disponibilidade de moléculas neutras de amina para serem co-adsorvidas nas espécies iônicas pré-adsorvidas na superfície mineral, as quais favoreceriam a interação hidrofóbica entre as cadeias hidrocarbônicas do coletor, aumentando o número dessas cadeias por unidade de área.

Segundo alguns autores, a hidrofobização em si de uma superfície mineral nem sempre é suficiente para uma boa condição de flotabilidade. Além da adsorção do coletor, a imobilização de suas espécies na superfície é um fator decisivo no seu comportamento frente a flotação (Leja, 1982; Fuerstenau, 1985; Manser, 1979). Essa imobilização, que significa uma baixa energia de translação de um sítio de energia para outro, pode ser favorecida pela interação molecular entre cadeias hidrocarbônicas do coletor, como descrito anteriormente. Entretanto, esta não é a única forma de se atingir essa imobilização. A literatura aponta outras formas de se imobilizar as espécies de coletor adsorvido, como, por exemplo, as ligações de hidrogênio entre os grupos polares hidratados do coletor ou de íons-contrários hidroxilados, estes últimos agindo como sítios de adsorção para o coletor (Leja, 1982; Fuerstenau, 1985; Cooper, 1985).

Leja (Leja, 1982), faz uma discussão bastante ilustrativa sobre a imobilização de um surfatante numa interface líquido/ar, devido à ação de complexos metálicos hidratados. A Figura V-4 mostra uma representação esquemática do que estaria acontecendo nessa interface.

Observa-se, inicialmente, a ligação de hidrogênio entre os complexos metálicos, formando uma base para adsorção do surfatante, que se dá por atração eletrostática e, finalmente, a interação molecular entre as cadeias hidrocarbônicas do surfatante. Esse mecanismo de imobilização do coletor na interface líquido/gás tem sido traduzido, pelo mesmo autor e outros para a interface sólido/líquido.

A imobilidade do coletor na superfície mineral tem sido denominada de imobilidade relativa, desde que um excesso de imobilidade poderia levar a um colapso de todo o sistema como uma reação às condições hidrodinâmicas da solução. Leja (Leja, 1982), de



acordo com a Figura V-5, define que para vários níveis de energia de interação entre o coletor e a superfície mineral, entre 0,8 e 1,0, seria necessária a existência de ligações moleculares ou ligações de hidrogênio laterais para a necessária imobilização do coletor e conseqüente flotabilidade do mineral. Para níveis de energia próximos a zero, correspondente a uma adsorção muito forte, como é o caso do quartzo e amina na faixa de pH em torno de 10, essa imobilização poderia vir a provocar uma excessiva fragilidade do sistema com possíveis quebras de ligações residuais entre os sítios de adsorção e o sólido.

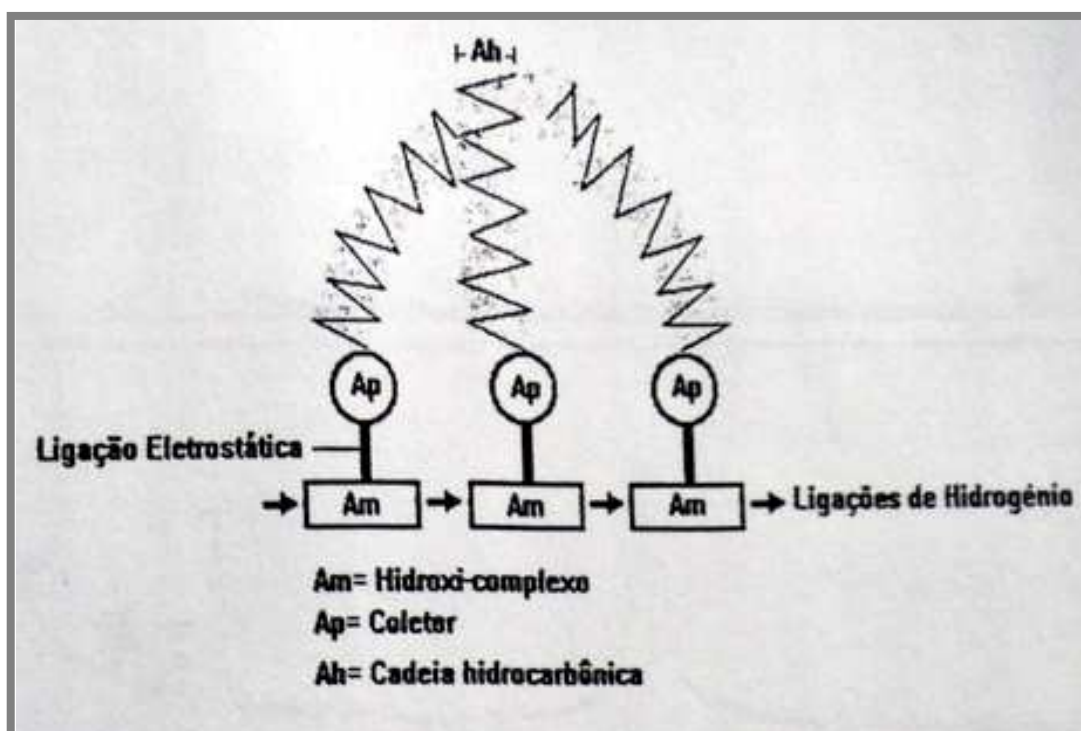


Figura V-4- Representação esquemática de imobilização de uma monocamada (Leja, 1982)

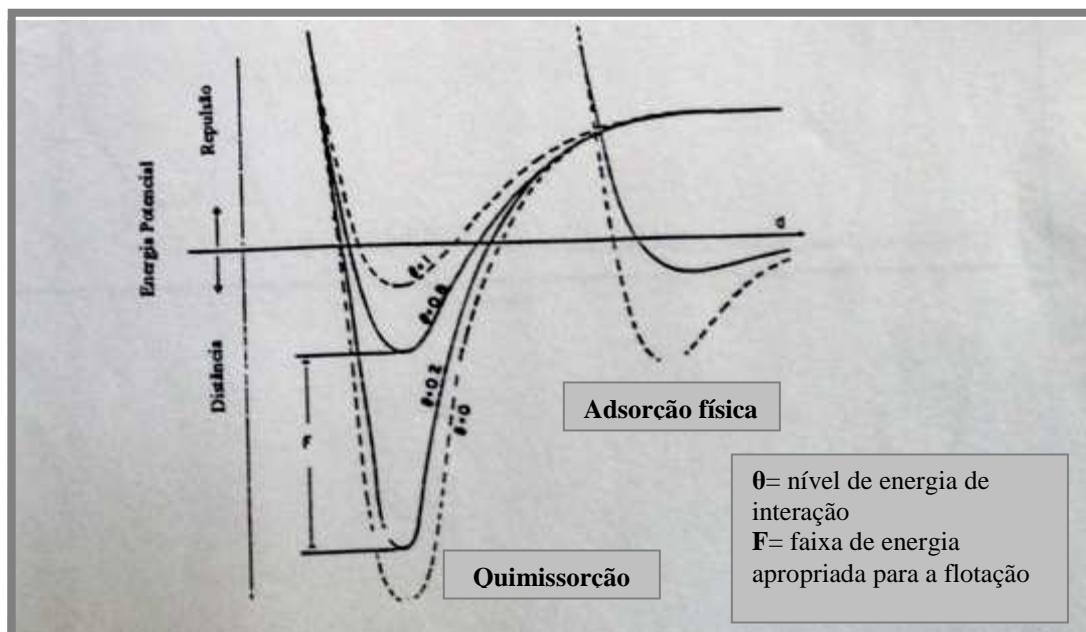


Figura V-5- Representação esquemática relacionando a faixa de energia apropriada para a flotação com os níveis de energia entre o coletor e a superfície mineral (Leja, 1982)

Essa imobilização do coletor na superfície mineral será discutida neste trabalho para a faixa de pH de ativação do quartzo pelo Magfluid, ora em discussão, qual seja: pH entre 6 e 9. Antes, porém, serão tratados os aspectos das cargas de superfície dos colóides de magnetita e precipitados de lignossulfonato de ferro, assumidos como sendo as espécies do Magfluid que interagem com o quartzo (ver capítulo IV) e suas interações com a superfície deste mineral.

Os hidróxidos e óxidos de ferro desenvolvem cargas de superfície tendo o  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  como íons determinadores de potencial. A grande maioria desses sólidos têm seu pH de PZC numa faixa que varia de 6,9 a 8,5. No caso específico dos dois precipitados formados na superfície do quartzo, a literatura reporta o pH de PZC do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  entre 7,1 e 8,8 (Parks, 1973; Yariv et al., 1979) e o da magnetita, natural ou quimicamente precipitada, em pH 6,5 (Yariv et al., 1979).

Segundo alguns autores, esse pH de PZC pode ser modificado para valores mais ácidos quando o precipitado adsorve anions, tais como: carbonato, sulfato e silicato, entre outros (Parks, 1979; Leja, 1982). Logo, a adsorção do lignossulfonato no hidróxido férrico pode ter levado seu PZC para valores ainda mais ácidos que aqueles previstos na literatura. O exemplo mais próximo do sistema em análise, de mudança de pH de PZC de espécies de ferro com a adsorção de anions, encontrado na literatura, é o de um precipitado amorfo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com sulfato. Segundo Parks (Parks, 1973), a uma relação  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,014$ , o pH de PZC do sólido muda de uma faixa que varia entre 8,8 e 8,5 para 7,0. Embora o autor não faça uma discussão sobre a influência do aumento dessa relação de concentração das espécies na mudança do pH de PZC, espera-se que a concentrações maiores de  $\text{SO}_4^{2-}$  esse pH de PZC possa deslocar-se para valores ainda mais ácidos.

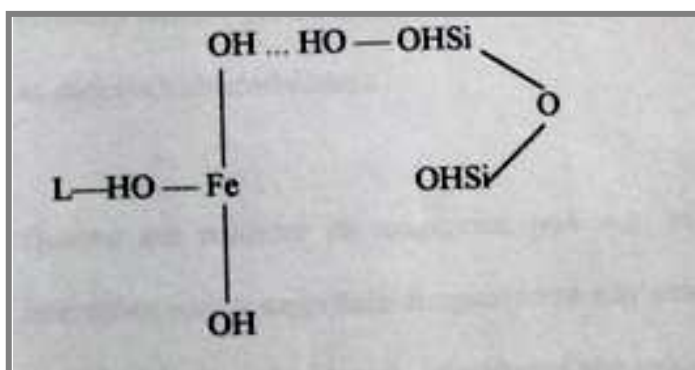
Apesar da indicação da literatura de que o PZC do precipitado de hidróxido de ferro poderia ter sido deslocado para valores mais ácidos de pH, após a adsorção de lignossulfonato, não se pode precisar a magnitude dessa variação. Entretanto, não seria absurdo considerar que na faixa de pH entre 6 e 9 este lignossulfonato de ferro tivesse carga de superfície de negativa a neutra, o que estaria em concordância com os resultados de potencial zeta obtidos. Há de se considerar, entretanto, que as relações S/Fe nos precipitados em discussão não são elevadas, desde que o enxofre não foi detectado nas análises de microsonda eletrônica, como discutido no Capítulo IV.

Faz-se importante, dentro dessa hipótese de que tanto a magnetita quanto o lignossulfonato de ferro têm carga de superfície de negativa a neutra, pelo menos na maior parte da região de pH entre 6 e 9, que seja discutida a forma de interação desses precipitados com a superfície do quartzo, desde que todos teriam a mesma carga de superfície poderiam sofrer o efeito da repulsão eletrostática.

Somasundaram (Somasundaram, 1985) discutindo a flotação de minerais com precipitados formados em sua superfície, enfatiza a importância da interação entre o substrato e a espécie precipitada e sugere que outras forças, além da eletrostática podem

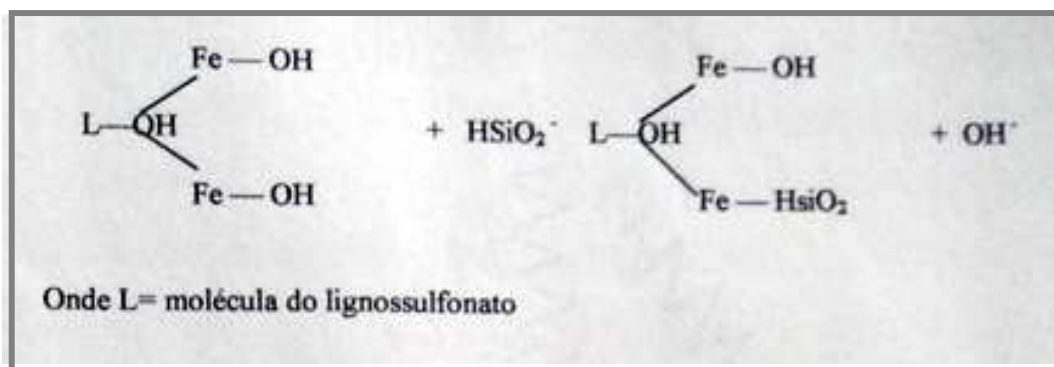
estar envolvidas nessa interação. Algumas hipóteses encontradas na literatura serão discutidas a seguir (Parks, 1973; Leja, 1982; Ananthapadmanabhan et al., 1985).

semelhantemente ao que tem sido considerado para a adsorção de hidroxí-complexos aniônicos na superfície do quartzo, os precipitados de lignossulfonato de ferro poderiam interagir através das suas hidroxilas com os grupos silanol (Si-OH) da superfície do quartzo, formando com estes ligações de hidrogênio. Propõe-se para tal a reação representada esquematicamente a seguir.



Onde L é a molécula de lignossulfonato.

Outra hipótese de interação seria a adsorção química dos hidroxí-complexos de ferro no quartzo através da ligação do Fe do precipitado com o oxigênio do grupo silanol, qual seja:



Essa presença do lignossulfonato de ferro, com carga negativa, na superfície do quartzo. resultaria, inicialmente, numa disponibilização maior de sítios negativos na sua superfície para a adsorção de amina. Acredita-se, entretanto, que a capacidade desse precipitado de formar ligações laterais de hidrogênio (devido ao seu nível de hidrolização), auxiliando na imobilização do coletor na superfície, não pode ser desconsiderada. Na faixa de pH onde está sendo centrada essa discussão, a imobilização do coletor por ação de espécies hidrolizadas adsorvidas na superfície se faz ainda mais relevante, devido à menor disponibilidade de formas moleculares de amina para serem co-adsorvidas nas espécies iônicas primariamente adsorvidas, para promover a interação hidrofóbica entre as cadeias hidrocarbônicas.

Quanto aos colóides de magnetita, tem sido assumido, neste trabalho, que as suas interações com a superfície do quartzo se dão através do fenômeno de “slimes-coating”. Esse fenômeno, considerado importante por todos os pesquisadores da área por trazer conseqüências geralmente danosas aos sistemas de flotação, tais como diminuição da recuperação e aumento do consumo de reagentes, tem sido pouco investigado em relação ao tipo de interação que estabelecem com a superfície mineral. Usualmente, há referências apenas a forças de atração eletrostática. Entretanto, as recomendações sistemáticas de que os ‘slimes-coating’ sejam retirados dos sistemas de flotação antes da adição de reagentes têm sido feitas quando o que está em julgamento não é o aumento do consumo de reagentes que estes trazem e sim a perda de seletividade no sistema de flotação. Esse fato indica que as interações desses colóides ou partículas ultrafinas com as superfícies minerais podem ir além daquelas que as fariam ser removidas da superfície por uma forte agitação da polpa.

No caso dos colóides de magnetita, cuja interação com o quartzo não poderia ser eletrostática, algumas possibilidades devem ser discutidas. Uma delas, a de envolvimento de ligações de hidrogênio entre os dois sólidos, teria que considerar a hidratação da magnetita através das suas reações com as moléculas de água. A interação com a água “hidroxila” a superfície dos óxidos, isto é: óxidos como MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> têm hidroxilas na superfície, como os próprios hidróxidos. Yariv (Yariv et al., 1979) diz que a adsorção de água em superfícies de óxidos acontece através de ligações de

hidrogênio entre os átomos de oxigênio ou hidroxilas da superfície e moléculas de água. Com base nessa hidratação, parece possível dizer que a magnetita precipitada quimicamente no Magfluid pode vir a desenvolver ligações de hidrogênio com a superfície do quartzo, tal como foi postulado para o precipitado coloidal de lignossulfonato de ferro.

Também a interação química entre os oxigênios da sílica e o ferro, considerada para os precipitados de lignossulfonato de ferro, poderia ser transportada para o sistema colóides de magnetita/quartzo. de qualquer forma, para ambos os precipitados, deve-se considerar que as suas interações com partículas minerais ocorrem em um sistema de grande dinamismo químico, em constante mutação, sobre o qual variáveis externas, como agitação e campo magnético utilizados no Magstream, podem ter grande influência. Soma-se a isso o fato dos colóides em si terem alta atividade em relação à interação com o seu meio ambiente, quer seja ele líquido ou sólido.

Do exposto, pode-se considerar que os colóides de magnetita e precipitados de lignossulfonato de ferro interagem com o quartzo através de ligações de hidrogênio e/ou químicas, disponibilizando sítios negativos em sua superfície, com forte interação entre o substrato e os precipitados.

Dentro dessas considerações sobre como se dá a interação entre os precipitados e a superfície do quartzo, é possível fazer as considerações que se seguem.

Para a faixa de pH entre 6 e 9, a ativação do quartzo processado no Magstream deveu à introdução de novos sítios negativos na sua superfície para a interação com a amina, os quais, por estarem fortemente ligados ao substrato mineral, contribuíram, também, para a imobilização do coletor adsorvido na sua superfície.

Já para a faixa de pH maior que 11, onde a causa normalmente atribuída à menor flotabilidade do quartzo com amina é a pouca disponibilidade de íons do coletor em solução (Leja, 1982; Fuerstenau et al., 1985; Harrison et al., 1985), o mecanismo de ação dos precipitados é diferente. Considerando que uma primeira adsorção de íons do

coletor na superfície mineral faz-se necessária para permitir a co-adsorção de suas espécies moleculares, as quais, através de interações hidrofóbicas, irão promover a imobilização do coletor na superfície, propiciando a flotabilidade, pode-se formular a seguinte hipótese para a ação dos precipitados:

- existência de uma adsorção preferencial do coletor nos precipitados, os quais, por fornecerem uma interação mais forte e estável com o mineral do que as do grupo silanol, levariam a uma maior imobilização do coletor ionicamente adsorvido na superfície do quartzo;
- essa imobilização causada pelos precipitados substituiria, em parte, a menor concentração das moléculas neutras do coletor para as interações hidrofóbicas.

Salienta-se o que já foi comentado anteriormente que a ativação na faixa básica de pH é bem menor que aquela obtida para valores menos básicos, deixando claro que a ativação por aumento de número de sítios negativos na superfície do quartzo é relevante.

Ainda, deve-se somar à discussão de imobilização do coletor na superfície a possibilidade de interação entre as cadeias hidrocarbônicas do coletor e do precipitado de lignossulfonato de ferro. Na verdade, uma análise comparativa das possibilidades que um e outro precipitado oferecem em relação à imobilização do coletor na superfície, deixa claro que os precipitados de lignossulfonato podem favorecer muito mais essa imobilização que os colóides de magnetita, não só pela cadeia hidrocarbônica dos primeiros como, também, pela presença de um maior número de hidroxilas na sua superfície. Talvez fosse possível, inclusive, sugerir que os precipitados de lignossulfonato de ferro realmente contribuem para a ativação do quartzo. Entretanto, isso não estaria de acordo, em princípio, com o fato de que, aparentemente, a sua frequência de aparecimento nas amostras analisadas no MEV é menor que a dos colóides de magnetita.

Outra análise que deve ser incorporada a essas discussões sobre a ação ativadora das espécies do Magfluid refere-se ao que foi descrito no Capítulo IV sobre como os precipitados de forma mais bem definida, os colóides de magnetita, podiam ser encontrados no porta-amostra. Nesse caso, esse tipo de precipitado, considerado como

uma espécie de contaminação da amostra de quartzo, teria um efeito nocivo no sistema de flotação do quartzo com amina, já que eles competiriam com a superfície do quartzo pela adsorção da amina. Talvez esse fato possa explicar o porque da menor ativação do quartzo na faixa mais básica de pH, considerando-se as duas hipóteses feitas de pouca disponibilidade de íons do coletor para a adsorção e uma adsorção preferencial do coletor nesses colóides de magnetita.

Na região em torno de pH 10, a indiferença do sistema às espécies do Magfluid pode ser justificada pela não necessidade de aumento de sítios negativos de adsorção ou mesmo de imobilização do coletor, desde que todas essas condições favoráveis à flotabilidade do mineral estão reunidas nesta região, ou seja: a flotabilidade já é de aproximadamente 100%.

#### **V<sub>A</sub>-4- CONCLUSÕES**

Diante das evidências obtidas com os resultados de microflotação, de caracterização do quartzo processado e não processado e hipóteses formuladas com o respaldo da literatura corrente, acredita-se ser possível formular como hipótese final desses estudos que: *a ativação do quartzo para a flotação com amina se deve a precipitados em sua superfície de lignossulfonato de ferro e “slimes-coating” de magnetita, os quais têm como principal ação disponibilizar sítios negativos para a adsorção eletrostática de amina e/ou imobilizar o coletor na superfície mineral.*

Todas as hipóteses assumidas nas discussões sobre o efeito ativador das espécies de Magfluid no quartzo poderão ser mais bem elucidadas nos ensaios descritos a seguir, de microflotação do quartzo com coletores aniônicos e xantato.

#### **V<sub>A</sub>-5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



ABRAMOV, A.A (1997) Principles of Physico-Chemical Optimization of Mineral Flotation, in: Proceedings of the XX INT. MIN. PROCESS. CONG., Hoberg, H. ed., GOMB, Germany, p. 3-28

ANATHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P. (1985) Surface Precipitation of Surfactantes and Inorganics on Minerals Solids and Its Role in adsorption and Flotation. XVTH. INT. MINER. PROCESS. CONGRESS., Cannes, Tome II, p. 40-52

COOPER, H et al. (1985) Flotation, in: MINERAL PROCESSING HANDBOOK, Arbiter, N. ed., sec.5, SME, AIME, New York

FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; KUHN, M.C. (1985) *Chemistry of Flotation*, Society of Mining Engineers – AIME, New York

HEEREMA, R.H.; IWASAKI, I. (1980) Chemical Precipitation of Alkaline Earth Cations and Its Effect on Flocculation and Flotation of Quartz. MINING ENGINEERING, SME OF AIME, Oct. p. 1510-1516

LEJA, J. (1982) *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, New York

MANSER, R.M. (1975) *Handbook of Silicate Flotation*. WWarren Spring Laboratory, Bob Services Ltd., England

PARKS, G.A. (1973) Adsorption in the Marine Environment. *Chemical Oceanography*, 2<sup>nd</sup> Ed., Riley and Skirrow, Academic Press

SHAW, D.J. (1975) *Introdução à Química dos Colóides e de Superfície*. Trad. Juergen Heinrich Maar, Edgar Blüchert, Ed. Universidade de São Paulo

YARIV, S.; CROSS, H. (1979) *Geolchemistry of Colloid Systems for Earth System*. Spring Verlag, Berlim, Heidelberg, New York

## ***CAPÍTULO V:***

### **EFEITOS DO USO DO MAGSTREAM NA MICROFLOTAÇÃO DO QUARTZO**

#### **Parte B: USO DE COLETORES ANIÔNICOS: OLEATO DE SÓDIO E SULFONATO**

##### **V<sub>B-1</sub>- METODOLOGIA**

###### ***V<sub>B-1-1</sub>- Materiais***

Utilizaram-se as mesmas amostras de quartzo, com a mesma granulometria e preparação descrita no item V-1-1 da Parte A deste Capítulo.

###### ***V<sub>B-1-2</sub>- Aparelhagem e reagentes***

Exceto pelos reagentes, todas as aparelhagens/equipamentos utilizados foram os mesmos deste mesmo item na Parte A deste Capítulo.

Como reagentes utilizou-se o oleato de sódio e sulfonato de petróleo, de fabricação Clarian, e o Magfluid concentrado. Os moduladores de pH foram o NaOH e HCl, ambos de pureza analítica.

###### ***V<sub>B-1-3</sub>- Procedimento***

A metodologia utilizada para os ensaios de microflotação seguiu, também, o mesmo procedimento descrito no item V-1-3-, Parte A. A concentração de oleato de sódio utilizada em todos os ensaios foi de 6 mg/l e a de sulfonato de petróleo de 20 mg/l,

preparados com água destilada. O tempo de condicionamento do quartzo com esses coletores foi constante, no tempo de 5 minutos, para todos os ensaios.

Também o procedimento adotado no processamento do quartzo no Magstream foi o mesmo, tanto em relação ao tempo de operação no equipamento quanto a velocidade de rotação e procedimentos de filtragem e lavagem do mineral processado.

## **V<sub>B</sub>-2- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A literatura descreve, de uma maneira geral, a flotação de quartzo com coletores aniônicos, precedida de ativação por cátions metálicos. Essa ativação se faz necessária pelo fato de que, exceto em pH muito ácido, o quartzo apresenta-se com carga de superfície negativa. Assim, a flotação aniônica deverá ser precedida de uma reversão desta carga.

Cátions metálicos como o  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{+3}$  são conhecidos ativadores do quartzo (Leja, 1982; Fuerstenau et al., 1985; Manser, 1975, Harrison et al., 1985). Particular importância tem sido dada aos cátions de cálcio e ferro. O primeiro devido à sua presença em água, gerando a chamada água dura e o segundo por estar presente nos minérios de ferro.

A Figura V-6 apresenta a flotabilidade do quartzo com sulfonato, em função do pH, na presença de alguns cátions metálicos.

A grande maioria dos resultados de flotação aniônica do quartzo apresentados na literatura referem-se ao uso de íons férricos como ativador. Neste caso, a flotação ocorre em faixas de pH bastante ácidas, que são aquelas de formação dos seus hidróxidos complexos catiônicos. Já a ativação com os hidróxidos complexos de ferro ferroso ocorre a valores de pH um pouco mais elevado, próximos da neutralidade (Manser, 1975; Abramov et al., 1962; Fuerstenau et al., 1985).

No sentido de verificar a influência do aumento de 18 vezes na concentração de ferro e das espécies determinadas no Capítulo IV como presentes na superfície do quartzo processado no Magstream, os precipitados de lignossulfonato de ferro e colóides de magnetita, foram realizados os ensaios de microflotação apresentados a seguir.

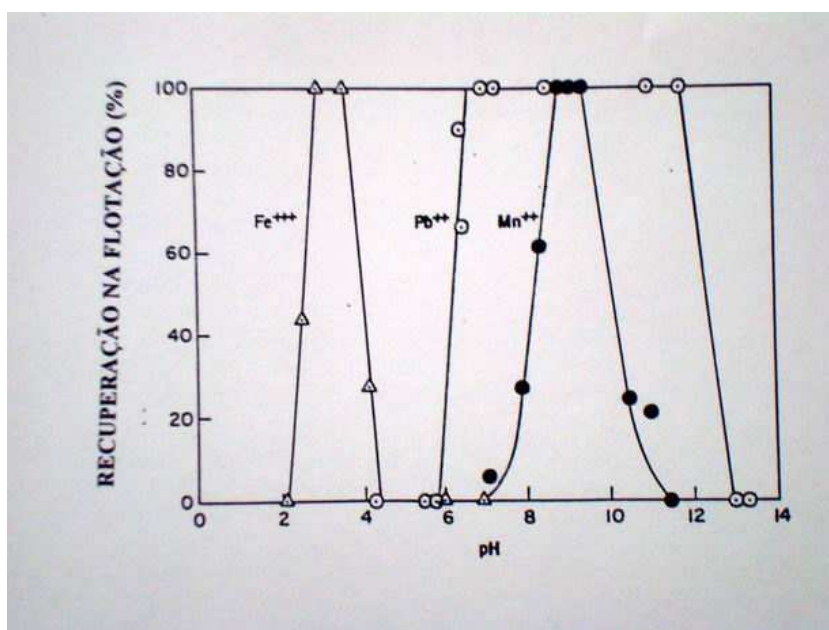


Figura V-6- Flotação de quartzo em função de íons metálicos, condições:  $1 \times 10^{-4}$  de sulfonato,  $1 \times 10^{-4}$  de íons metálicos

Os resultados apresentados nas Figuras V-7 e V-8, para o oleato de sódio e o sulfonato, respectivamente, mostram que:

- o processamento do quartzo no Magstream, na presença de Magfluid, tem o efeito de diminuir, ainda mais, a baixa flotabilidade natural desta amostra com o oleato de sódio;
- existe uma mudança na curva de flotabilidade da região de máxima flotabilidade (de pH 8 para pH 10). Entretanto, esse dado não é de grande confiabilidade ou relevância, porque a diferença de flotabilidade entre o pH 8 e o pH 10 está no limite de erro permitido para os ensaios de microflotação de 5%.

Esses resultados mostram, claramente, que o precipitado de lignossulfonato de ferro e os colóides de magnetita presentes como “slimes-coating” não ativam a flotação do quartzo com os dois coletores aniônicos, como observado para a amina. Ao contrário, eles deprimem a flotação. Isso indica que os mecanismos de adsorção dos coletores aniônicos na superfície do quartzo contendo espécies do Magfluid são diferentes daquele postulado para o sistema quartzo/amina, como esperado.

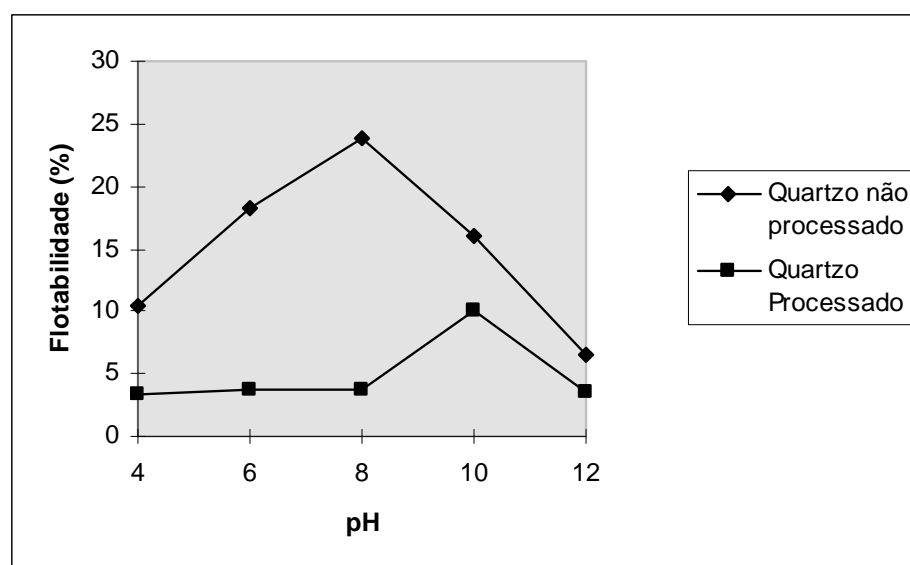


Figura V-7- Curvas de flotabilidade do quartzo processado e não processado no Magfluid com oleato de sódio (6,0 mg/l)

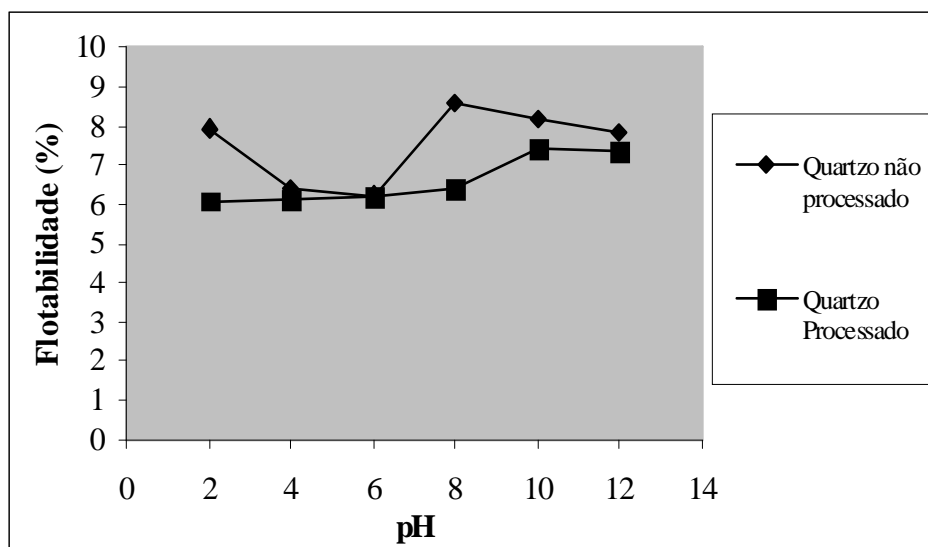


Figura V-8- Curvas de Flotabilidade do quartzo processado e não processado no Magstream com sulfonato de petróleo (20 mg/l)

De fato, o sistema ora em discussão difere, fundamentalmente, daquele já discutido para o quartzo com amina. Neste último, havia uma afinidade natural entre a superfície mineral e o coletor utilizado, de tal forma que a ação dos precipitados era de caráter mais complementar e não essencial para a adsorção do coletor. Para o sistema quartzo/coletor aniônico faz-se necessário, inicialmente, criar afinidade entre os dois para que a adsorção ocorra.

Como já mencionado, essa ativação é, usualmente, atribuída a cátions metálicos e seus primeiros hidroxí-complexos. Supondo-se que os precipitados possam exercer esse papel de hidroxí-complexos, já que eles desenvolvem carga de superfície, era de se esperar que os melhores resultados fossem obtidos em valores de pH abaixo de 6,5, onde os dois precipitados teriam carga positiva, como já discutido no item V-3- da Parte A, deste Capítulo. Entretanto, os resultados de flotabilidade para os dois coletores não corroboram esta tese, já que o melhor resultado, dentro daqueles obtidos, situa-se em pH 10, onde ambos os precipitados têm carga negativa.

Alguns pesquisadores têm atribuído a flotação do quartzo ativado com cátions metálicos (seus primeiros hidróxidos complexos) à formação na superfície do precipitado do sal metálico do coletor. Clemer e colaboradores (Clemer et al., 1945) mostraram evidências de que a flotação de quartzo ativado por íons  $\text{Ca}^{2+}$  com ácido laurico e oleico só ocorria após a precipitação do laurato de cálcio ou oleato de cálcio. Segundo Leja e Glembosky (Leja, 1982; Glembosky, 1963), não é esperada uma relação estequiométrica entre ativador/coletor neste caso. Para quartzo ativado com  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  os ativadores precisam estar em excesso estequiométrico para formar o oleato apropriado. Usualmente concentrações elevadas do coletor são, também, necessárias.

No caso em estudo, mesmo considerando que o mecanismo de formação de um complexo metálico do coletor com os precipitados fosse o mais aceito e que ele independesse de uma força de atração eletrostática inicial, ainda assim, algumas das condições apontadas pela literatura como essenciais para o seu sucesso não são preenchidas, tais como: o excesso estequiométrico do ativador e elevadas concentrações do coletor.

Entretanto, todas essas hipóteses discutidas de formação de complexos com o coletor, independentemente de forças de atração eletrostática, são menores, diante da depressão causada pelas espécies do Magfluid na superfície do quartzo, após o seu processamento no Magstream. Essa sim pode ser explicada pelo aumento da carga negativa do quartzo, após seu processamento no Magstream. Assim, embora admita-se a possibilidade de que a flotação seja alcançada pela formação de um complexo metálico do ativador com o coletor, os resultados obtidos mostram que sem uma primeira adsorção física, por atração eletrostática do coletor, esse complexo não é formado.

### **V<sub>B</sub>-3- CONCLUSÕES**

A partir dos resultados obtidos de flotabilidade do quartzo processado no Magstream com os coletores oleato de sódio e sulfonato de petróleo, pode-se dizer que: *nenhuma*

*das condições essenciais para a ativação do quartzo para a flotação com coletores aniônicos foi atingida, quais sejam: a reversão ou pelo menos a diminuição da carga negativa de superfície do quartzo e a disponibilidade de espécies contendo ferro para a formação de um sal metálico com o coletor.*

No sentido de averiguar todas as possibilidades de atuação dos precipitados de ferro e “slimes-coating” na flotação do quartzo, em especial o lignossulfonato de ferro, realizou-se, finalmente, os ensaios com coletores próprios para superfícies de minerais contendo enxofre: o xantato.

#### **V<sub>B</sub>-4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABRAMOV, A.A (1997) Principles of Physico-Chemical Optimization of Mineral Flotation, in: Proceedings of the XX INT. MIN. PROCESS. CONG., Hoberg, H. ed., GOMB, Germany, p. 3-28

CLEMER, J.B. et al. (1945) *Report of Investigation 3.799*, US Bureau of Mines

COOPER, H et al. (1985) Flotation, in: MINERAL PROCESSING HANDBOOK, Arbiter, N. ed., sec.5, SME, AIME, New York

FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; KUHN, M.C. (1985) *Chemistry of Flotation*, Society of Mining Engineers – AIME, New York

LEJA, J. (1982) *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, New York

PARKS, G.A. (1973) Adsorption in the Marine Environment. *Chemical Oceanography*, 2<sup>nd</sup> Ed., Riley and Skirrow, Academic Press



## ***CAPÍTULO V:***

# **EFEITOS DO UASO DO MAGSTREAM NA MICROFLOTAÇÃO DO QUARTZO**

## **Parte C: USO DE COLETOR SULFIDRÍLICO: XANTATO**

### **V<sub>C</sub>-1- METODOLOGIA**

Repetiu-se para a mesma amostra de quartzo utilizada em todo este trabalho, na mesma granulometria dos demais ensaios de microflotação, os mesmos procedimentos operacionais no Tubo de Hallimond Modificado e no Magstream.

Incorporou-se a esses ensaios, de maneira apenas prospectiva, uma amostra de pirita, caracterizada quimicamente no item IV-3-2, do Capítulo IV. Os mesmos procedimentos adotados na microflotação e processamento no Magstream para o quartzo foram reproduzidos para a pirita.

Tanto para a pirita quanto para o quartzo, o coletor utilizado foi o amil-xantato de potássio, na concentração de 25 mg/l e tempo de condicionamento com o mineral de 5 minutos.

Observe-se que, em nenhum dos ensaios de microflotação realizados, incluindo-se aí aqueles com amina e coletores aniônicos, buscou-se otimizar as condições de flotabilidade dos minerais com os diversos coletores. Em todos eles foram utilizadas condições operacionais de flotabilidades médias para que os efeitos das espécies do Magfluid na superfície dos minerais pudessem ser ressaltados.

## V<sub>C</sub>-2- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura V-9 apresenta os resultados obtidos de flotabilidade do quartzo processado e não processado no Magstream com amil-xantato de potássio.

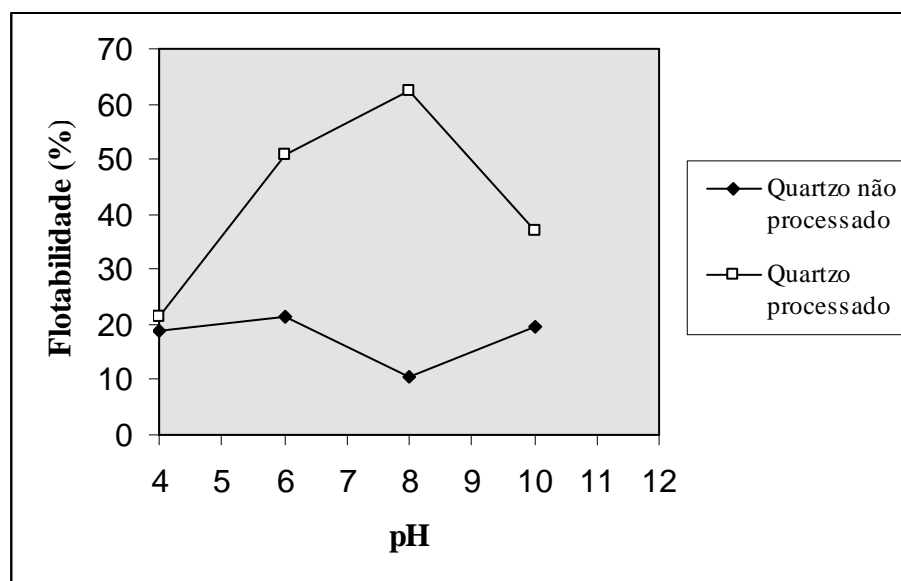


Figura V-9- Curvas de Flotabilidade do quartzo processado e não processado no Magstream com Amil-xantato de potássio (25 mg/l)

A curva de flotabilidade para a amostra de quartzo não processada no Magstream (“in natura”) mostra a baixa efetividade do amil-xantato de potássio na flotabilidade do mineral. Após o processamento no Magstream, o quartzo passa a ser ativado para a flotação com xantato. Aumentos de até 48% foram obtidos, como é o caso do pH 8.

A literatura, de uma forma geral, apresenta a possibilidade de se flotar quartzo ativado por cátions com coletores aniônicos, incluindo os xantatos. Entretanto, não têm sido

muitas as pesquisas que envolvem esse sistema mineral/coletor (Glembosky, 1963; Leja, 1982; Fuerstenau et al., 1985).

Alguns autores, estudando a flotabilidade do quartzo ativado por íons  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{+2+}$  e  $Mn^{2+}$  com xantato, atribuíram o efeito ativador ao primeiro hidróxi-complexo desses íons, embora a flotação possa ocorrer quando pequenas concentrações de  $Pb^{2+}$  coexistem com hidróxidos complexos como o  $PbOH^+$ . O efeito coletor se deveria à formação de um composto de xantato com esses hidróxidos complexos e/ou íons chumbo, conforme reação abaixo (Fuerstenau et al., 1965):



Essas reações podem ser representadas em termos de uma superfície recém-fraturada de quartzo como mostrado na Figura V-10.

Além do cátion de chumbo os autores utilizaram íons zinco, cobre e magnésio como ativadores. Em todos os casos a flotabilidade do mineral é extremamente dependente do pH, com curvas de flotabilidade que alternam diversos máximos e mínimos de recuperação. Além dessa dependência do pH, uma boa flotabilidade depende, também da concentração dos cátions ativadores, mais do que da própria concentração do coletor. Experimentos com baixa concentração de cátions  $Pb^{2+}$ , mesmo com altas concentrações de coletor, não apresentaram boa flotabilidade, como já discutido para os coletores oleato de sódio e sulfonato.

Pelo exposto sobre as condições de ativação de quartzo pelos hidróxidos complexos de cátions metálicos e posterior adsorção de xantato, pode-se concluir que requisitos importantes como uma concentração elevada do cátion metálico não são atingidas pela adsorção do Magfluid no quartzo, como já discutido para oleato e sulfonato.

Entretanto, contrariando a todos os critérios de não flotabilidade esperados, o quartzo com espécies do Magfluid adsorvidos tem boa resposta para a flotação com xantato, o

que indica que neste caso os mecanismos de adsorção do coletor se fizeram presentes de outra forma.

A literatura cita a formação de óxido de ferro na superfície de pirita oxidada como responsável por sua flotabilidade com xantato. O mecanismo de adsorção do xantato ocorreria em regiões de baixo potencial, onde dixantógeno não é formado e, portanto, sem transferência de cargas (Leja, 1982; Harris et al., 1987). O produto final formado seria um xantato de ferro. Experimentos dos mesmos autores indicaram que com o aumento do pH e substituição de grupos hidroxilas por xantato, a oxidação de xantato a dixantógeno seria facilitada, aumentando o poder coletor.

Há, ainda, uma hipótese de mecanismo de adsorção de xantato em quartzo pré-ativado com colídes hidratados do cátion metálico. Fuerstenau e colaboradores (Fuerstenau et al., 1965) explicitam em seus estudos a possibilidade de que um complexo de xantato de chumbo, envolvendo um precipitado de  $Pb(OH)_2$ , segundo os autores “análogo ao de  $Pb(OH)_3$  em um sistema de hidróxido férrico saturado”, possa ser o responsável pela ativação do quartzo para a flotação.

Ressalte-se aqui, que é possível admitir uma atração eletrostática entre os íons xantato ( $X^-$ ) da solução e os colóides de magnetita e precipitados de lignossulfonato de ferro na região de  $pH < 6,5$ . Entretanto, até o pH 8,5, onde o quartzo é ativado para a flotação, incluindo-se aí o pH de maior flotabilidade, eles teriam carga de superfície negativa, indicando que outro mecanismo de ativação, que não o de adsorção eletrostática de anions xantato deve estar ocorrendo na superfície dos precipitados.

Ambas as hipótese de mecanismo de ativação, explicitadas anteriormente, poderiam explicar o que estaria ocorrendo na superfície do quartzo com as espécies de Magfluid adsorvidas e o coletor amil-xantato de potássio, desde que o ferro presente tanto nos colóides de magnetita quanto nos precipitados de lignossulfonato de ferro, estivesse, de alguma forma, contribuindo para a oxidação do íon xantato para dixantógeno e formando um complexo metálico com o xantato.

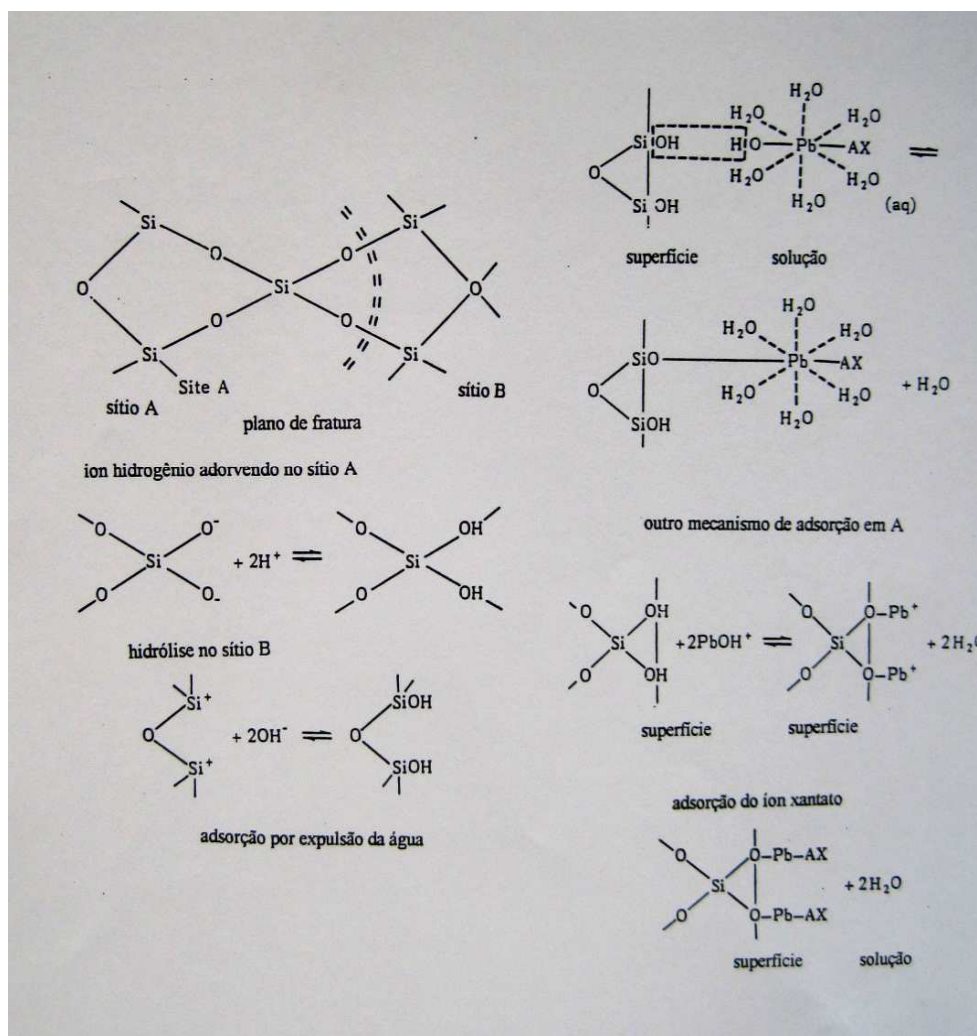


Figura V-10- Representação esquemática da reação de xantato com superfície recém-fraturada de quartzo (Fuerstenau et al., 1965)

Ressalte-se que os precipitados de lignossulfonato de ferro, devido à presença de enxofre em sua composição, constituem uma fonte interessante para estudos mais aprofundados. Sabidamente, espécies de enxofre podem provocar grandes alterações nos sistemas de flotação com xantato, podendo atuar como ativadoras ou depressoras, dependendo, basicamente, das suas concentrações em solução (Leja, 1982; Fuerstenau, 1982).

No sentido de adicionar dados para a comprovação das hipóteses feitas sobre o mecanismo de ativação do quartzo processado no Magstream com xantato, resolveu-se realizar ensaios, de caráter meramente prospectivo, com pirita, um mineral cuja flotabilidade com xantatos é bem conhecida.

A Figura V-11 apresenta os resultados comparativos de flotabilidade da pirita processada e não processada no Magstream, utilizando amil-xantato de potássio como coletor.

A primeira observação a ser feita em relação às curvas apresentadas na Figura 15 refere-se à baixa flotabilidade da amostra de pirita utilizada com amil xantato de potássio. Sabidamente os sulfetos são minerais que têm certa hidrofobicidade natural. Essa hidrofobicidade se deve ao fato dos íons sulfetos não tenderem a formar ligações de hidrogênio com a água, devido ao seu grande tamanho. Entretanto, quando a superfície é exposta ao ar por períodos maiores, os íons sulfetos são oxidados para espécies de enxofre contendo oxigênio, as quais passaram a fazer ligações de hidrogênio com as moléculas de água, com conseqüente perda da hidrofobicidade natural (Cooper et al., 1985). Essas superfícies muito oxidadas de sulfetos desenvolvem uma capacidade de alta abstração de espécies de xantato da solução. Assim, grandes quantidades de coletor passam a ser necessárias (Leja, 1982).

Os mecanismos de flotação da pirita com coletores sulfidrílicos tem sido um dos mais bem estudados. Esses estudos têm mostrado que a espécie responsável pela sua coleta é o produto da oxidação dos xantatos, o dixantógeno e que a cinética de sua

reação de adsorção pode ser explicada pela teoria eletroquímica (Leja, 1982; Cooper et al., 1985; Fuerstenau et al., 1985; Harris et al., 1987). Diferentes técnicas analíticas, tais como espectrometria ao infravermelho, potenciais eletroquímicos e eletrocinéticos, dados termodinâmicos e flotabilidade, têm comprovado essa tese.

A Figura V-12 apresenta uma curva típica de flotabilidade da pirita com etil-xantato de potássio.

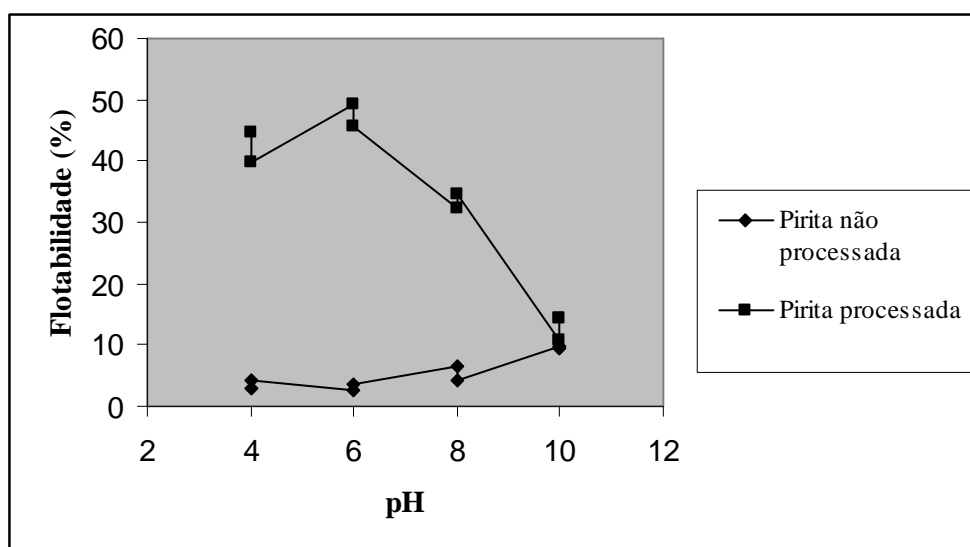


Figura V-11- Curvas de flotabilidade da pirita processada e não processada no Magstream com amil-xantato de potássio (25 mg/l)

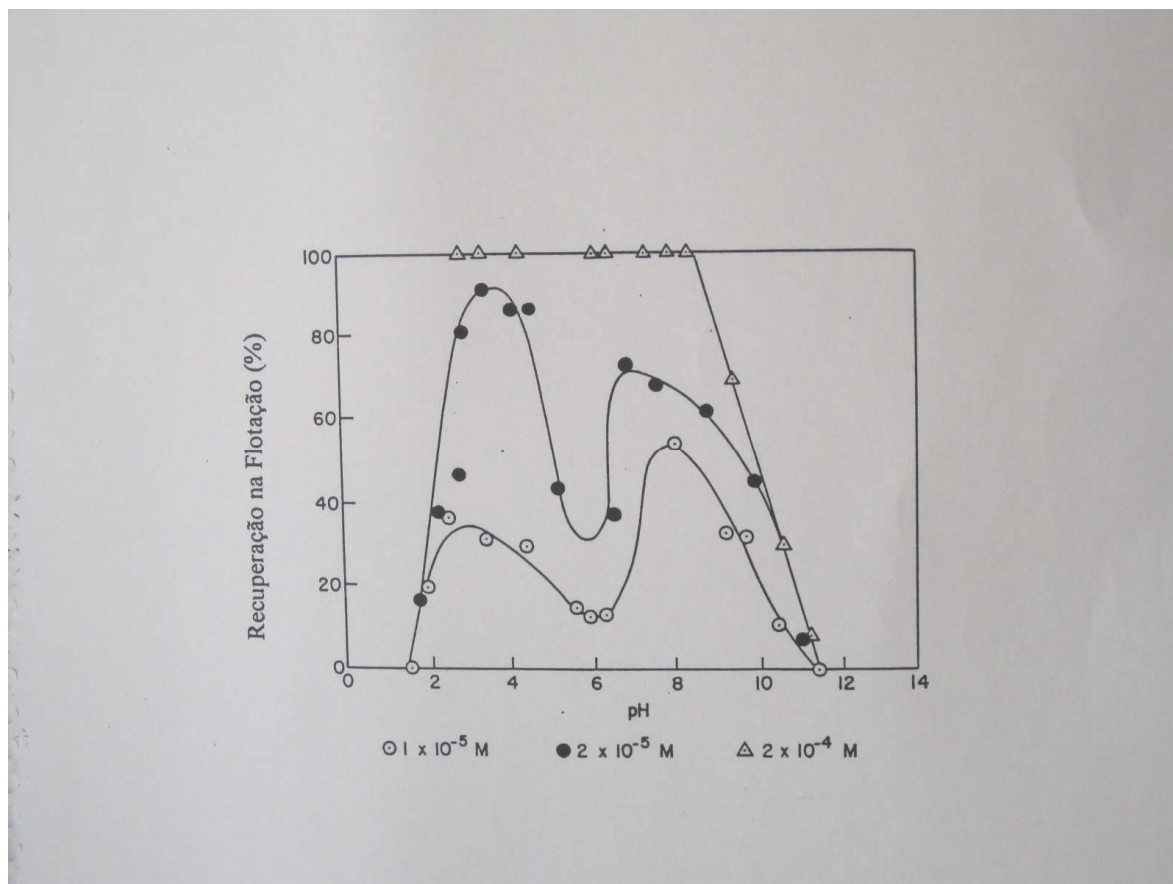


Figura V-12- Flotabilidade da pirita com diferentes concentrações de etil-xantato de potássio (Fuerstenau et al., 1985)

Observa-se na Figura V-12 duas regiões de máxima flotabilidade da pirita, para baixas adições do coletor. Analisando as explicações dadas por diferentes autores para o que acontece com a flotação da pirita (Leja, 1982; Fuerstenau et al., 1985; Cooper et.al., 1985; Taggart, 1951), pode-se dizer que:

- a) na região ácida de pH a alta flotabilidade é governada pela quimissorção do íon xantato e/ou quimissorção de dixantógeno;
- b) na região mais alcalina existiria uma adsorção física do complexo ionizado  $\text{Fe(OH)X}^+$  na carga negativa da pirita, reforçado por ligações laterais de hidrogênio e coadsorção física de espécies  $\text{Fe(OH)X}_2$ .



c) para valores de pH maiores que 11 a flotação não ocorreria devido à precipitação na solução de  $\text{Fe}(\text{OX})\text{X}_2$ .

O verdadeiro papel dos precipitados de xantato metálico não tinham sido até pouco tempo entendidos por serem considerados hidrofílicos em caráter, o que não é verdadeiro. Eles têm caráter hidrofóbico e um importante papel no xantato hidrofóbico do xantato adsorvido.

Segundo a literatura, íons  $\text{Fe}^{+3}$  ativam a flotação da pirita com xantato por favorecerem a cinética de oxidação do xantato a dixantógeno. O xantato é totalmente oxidado a dixantógeno, na presença desses íons, em pH 2 e 3. Acima de pH 6, a reação de oxidação é lenta, requerendo tempos de, no mínimo, 10 minutos para ocorrerem (Cooper et al., 1985; Fuerstenau et al., 1985). É exatamente neste contexto que se pretende discutir o papel das espécies do Magfluid na superfície tanto da pirita quanto do quartzo, ou seja: seu papel ativador em pH maior que 3, onde a oxidação do xantato para dixantógeno é lenta.

Em valores de pH entre 3 e 6 tanto a magnetita coloidal quanto os precipitados de lignossulfonato de ferro têm carga de superfície positiva e podem servir como sítios para a adsorção de íons xantato na superfície do quartzo.

Uma outra hipótese, neste caso relacionada mais especificamente aos precipitados de lignossulfonato de ferro, é a de que esses precipitados se solubilizem em valores ácidos de pH, disponibilizando íons  $\text{Fe}^{3+}$  para a oxidação do xantato. A literatura referencia o fato de que os hidróxidos de ferro quando adsorvem anions, tais como bicarbonato ou sulfato, tendem a aumentar as suas solubilidades (Leja, 1982; Parsonage et al., 1988; Snoeyink et al., 1980). Assim, a adsorção de lignossulfonato de sódio no  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pode ter aumentado a sua solubilidade. Embora não possa se precisar em que pH esse complexo seria solúvel, devido à falta de dados termodinâmicos para os cálculos necessários, pode-se supor que para valores de pH entre 6 e 4, onde a pirita processada no Magstream foi ativada, que o complexo seria solúvel, disponibilizando íons férricos para esta ativação.

Para valores de pH maiores que 6, acredita-se que as espécies do Magfluid estejam contribuindo para a formação de  $\text{Fe(OH)X}^+$ , que se adsorveria na pirita eletrostaticamente, para posterior co-adsorção do  $\text{Fe(OH)X}_2$ , conforme a proposta de mecanismo citada anteriormente.

Ressalte-se aqui, que este mesmo raciocínio feito para a pirita poderia ser aplicado ao quartzo com colóides de magnetita na superfície, justificando o considerável aumento da flotabilidade deste mineral em valores de pH acima de 6, como mostrado na Figura V-9.

### **V<sub>C</sub>-3-CONCLUSÕES**

Pelo exposto pode-se dizer que a presença dos precipitados de ferro, oriundos do Magfluid, na superfície de minerais que são flotados com xantato trazem as seguintes vantagens:

- a) extensão da faixa de pH onde ferro oxida xantato a dixantógeno, devido à presença de espécies solúveis de ferro: íons férricos e hidroxí-complexos, em valores de pH menores que 6 (caso da pirita) e/ou adsorção de íons  $\text{X}^-$  na superfície positiva dos precipitados de lignossulfonato de ferro e colóides de magnetita;
- b) formação de um complexo de xantato com o ferro com caráter hidrofóbico, tanto no caso da pirita quanto do quartzo.

Faz-se importante ressaltar que essa hipótese da ativação do sistema quartzo/Magfluid e pirita/Magfluid se deva à formação de um complexo de xantato com a magnetita coloidal e/ou o precipitado de lignossulfonato de ferro, de caráter hidrofóbico, encontra respaldo nas análises de espectrometria no infravermelho realizadas para a pirita, desde

que os espectros obtidos indicam a formação de um novo composto na pirita processada no Magstream.

Ainda, é importante ressaltar que, embora meramente prospectivos, os resultados obtidos de ativação da pirita processada no Magstream, são mais importantes que os do quartzo no sentido da limitação de utilização do Magstream. Isso se deve ao fato de que a separação de quartzo de outros minerais por métodos densitários pode ser feita por outras técnicas, bastante conhecidas, como, por exemplo, o uso de bromofórmio, o mais barato dos líquidos densos. Entretanto, a separação por densidade de minerais de minérios sulfetados é bem mais complexa, devido aos altos valores de densidade desses minerais. Assim, especialmente para esses minérios o Magstream, teoricamente, se apresenta como uma excelente opção. Na realidade, pode-se dizer que ele é uma boa opção, desde que a separação não vise a realização, "a posteriori", de ensaios que dependam das propriedades de superfície dos minerais.

Tendo em vista os resultados de microflotação do quartzo com diferentes coletores, evidenciando um efeito do processamento do quartzo no Magstream, com o Magfluid, na flotabilidade do mineral foram realizados ensaios que visavam, especificamente, reduzir ou eliminar os efeitos do Magfluid nas propriedades de superfície dos minerais. Esses ensaios serão discutidos no próximo Capítulo.

#### **V<sub>C</sub>-4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABRAMOV, A.A (1997) Principles of Physico-Chemical Optimization of Mineral Flotation, in: Proceedings of the XX INT. MIN. PROCESS. CONG., Hoberg, H. ed., GOMB, Germany, p. 3-28

COOPER, H et al. (1985) Flotation, in: MINERAL PROCESSING HANDBOOK, Arbiter, N. ed., sec.5, SME, AIME, New York

FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; KUHN, M.C. (1985) *Chemistry of Flotation*, Society of Mining Engineers – AIME, New York

FURESTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; PRAY, R.E.; PERINE, B.F. (1965) *Metal Ion Activation in Xanthate Flotation of Quartz*. Society of Mining Engineers, December, p. 359-365

GLEMBOCKY, V.A.; KLASSEN, V.I.; PLAKSIN, I.N. (1963) *Flotation*. Primary Sources, New York.

HARRIS, G.H. (1987) Xanthates, in: *Reagents in Mineral Technology*, Somasundaram, P. ed., Marcel Dekker Inc., p. 371-383

LEJA, J. (1982) *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, New York

MANSER, R.M. (1975) *Handbook of Silicate Flotation*. WWarren Spring Laboratory, Bob Services Ltd., England

PARSONAGE, P. (1988) The Role of Complexing and Dispersive Forces Reagents on the Stability of Suspensions in the Presence of  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . XVI INT. MIN. PROCES. CONG., p. 739-749

SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. (1980) *Water Chemistry*, John Willey & Sons Inc., USA

TAGGART, A.F. (1951) *Handbook of Mineral Dressing*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Willey & Sons Inc., New York

## ***CAPÍTULO VI:***

# **EFEITOS DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS DO MAGSTREAM E DE AGENTE COMPLEXANTE DE FERRO NA FLOTABILIDADE DO QUARTZO**

## **VI-1- METODOLOGIA**

### **VI-1-1- Materiais e Reagentes**

A amostra de quartzo utilizada, a mesma descrita nos Capítulos IV e V, foi preparada segundo a metodologia descrita no Capítulo V para os ensaios de microflotação.

O reagente utilizado como coletor para os ensaios de microflotação foi o acetato de eteramina, também especificado no Capítulo V. Como reagente complexante para o ferro foi utilizado ácido oxálico, na concentração de 0,5M.

### **V-1-2- Procedimento**

Como todos os ensaios envolveram microflotação em Tubo de Hallimin Modificado, o procedimento foi o mesmo adotado no Capítulo V.

Também para os ensaios no Magstream o procedimento foi o mesmo adotado nos Capítulos anteriores, exceto quanto à concentração do Magfluid, que foi utilizada em alguns ensaios de forma diluída. Os mesmos cuidados já descritos anteriormente com na operação de lavagem e filtragem das amostras de quartzo processadas no Magstream foram observados.

A diluição do Magfluid foi feita utilizando-se o procedimento descrito no Manual de Instruções do equipamento, conforme detalhado no item III-4-4, do Capítulo III.

Quando se fez uso do ácido oxálico, o procedimento adotado foi o seguinte: após o processamento do quartzo no Magstream, o mineral era lavado, como especificado em todos os ensaios de microflotação, após o que era deixado condicionar com uma solução aquosa de ácido oxálico, em tempos de 2, 4 e 6 minutos, sob agitação suave, feita por meios de barra magnética. Terminado o condicionamento, o mineral era novamente lavado, abundantemente com água destilada.

## **VI-2- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **VI-2-1- Efeito da diluição do Magfluid**

Com o objetivo de verificar se a diluição do Magfluid poderia amenizar os seus efeitos no comportamento do quartzo frente a flotação com amina, foram realizados ensaios com diferentes níveis de diluição do ferro-fluido. A Figura VI-1 apresenta os resultados desses ensaios.

As curvas obtidas na Figura VI-1 mostram que o efeito ativador do Magfluid concentrado, observado anteriormente, persiste, mesmo após a sua diluição. Elas também mostram que a similaridade entre as curvas de flotabilidade do quartzo natural e processado no Magstream, com os diferentes níveis de diluição, é mantida.

Se comparados os resultados obtidos, observa-se que não existe uma correlação direta entre flotabilidade e a diluição do Magfluid utilizado no processamento. Em outras palavras, não existe uma associação entre: maior diluição do fluido e menor flotabilidade e vice-versa.

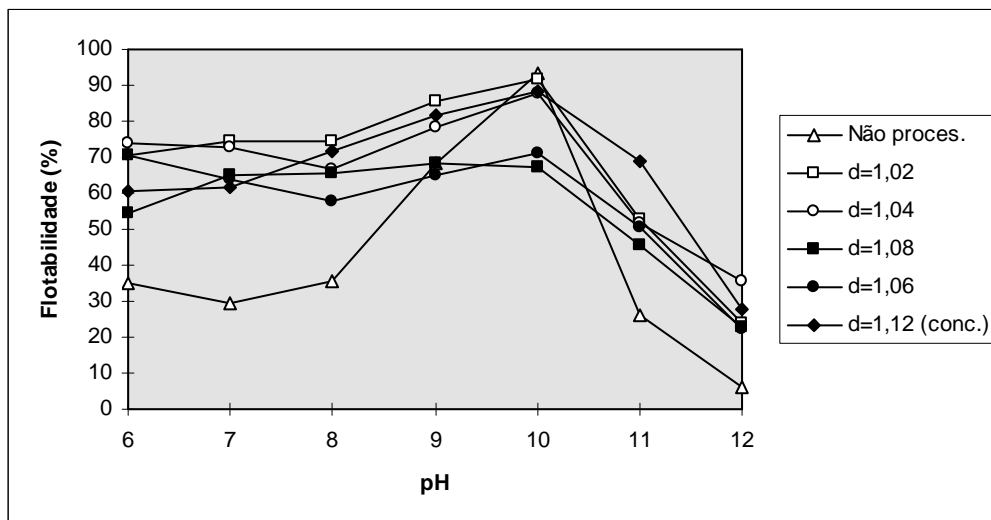


Figura VI-1- Curvas de flotabilidade do quartzo com amina (2 mg/l) processado no Magstream com diferentes diluições do Magfluid

Seria de se esperar que a introdução de íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  no fluido viesse a mudar o seu pH e, como consequência, as condições de precipitação das espécies de ferro ou mesmo das suas cargas de superfície. Entretanto, o pH do fluido não muda com a adição de água destilada, devido a um efeito de tamponamento do fluido com  $\text{KOH}$ . Os seguintes valores de pH foram obtidos para as diferentes diluições utilizadas: [d= 1,02 : pH= 11,1]; [d= 1,04 : pH= 11,06]; [d= 1,08 : pH=10,96]; [d=1,12 : pH= 11,0]. Logo, não se espera mudanças na carga de superfície dos precipitados, acarretando, como consequência, mudanças na flotabilidade do quartzo.

Apesar de não existir essa relação entre diluição e flotabilidade, os diferentes níveis de diluição provocam comportamentos diferenciados do quartzo na flotação com amina, quanto aos valores percentuais de flotabilidade. Nesse sentido, o fluido mais diluído (d=1,02) é o que provoca a maior ativação do quartzo, até o pH 10, a partir do qual o fluido concentrado é o que tem maior efeito ativador. No pH 10, de maior flotabilidade, os fluidos mais concentrados (excetuando-se aquele sem diluição) provocam uma

diminuição da flotabilidade do quartzo processado no Magstream, em relação ao quartzo natural.

Essa falta de correlação entre os resultados de flotabilidade e a diluição do fluido expressa a complexidade da relação, numa operação prática do Magstream, entre a densidade do fluido, sua magnetização e a velocidade de rotação do equipamento.

Conforme apresentado no Capítulo III, item III-4-3, existe uma correlação linear entre a densidade e a magnetização do Magfluid, mostrando que quanto maior a sua densidade do fluido, maior a magnetização, como esperado. Por sua vez, essas duas variáveis, em uma operação prática no Magstream considerando-se uma mesma densidade de separação, estão relacionadas à velocidade de rotação.

A Tabela VI-I apresenta essas relações para as densidades do Magfluid apresentadas na Figura VI-1.

Tabela VI-1- relação entre as densidades do Magfluid utilizados nos ensaios no Magstream com as suas magnetizações e a velocidade de rotação imprimida ao equipamento para que se obtivesse uma densidade de separação constante, igual a 2,9

Densidade do Magfluid (SG <sub>F</sub> )	Magnetização (M <sub>f</sub> ) (emu/cm <sup>3</sup> )	Velocidade de rotação (N)* (rpm)
1,02	0,49	180,22
1,04	0,90	245,55
1,06	1,38	305,68
1,08	1,90	360,68
1,12	2,74	437,97

Fórmula utilizada para o cálculo da velocidade de rotação (N)

$N = C_m(M_f/SG_{sp} - SG_{sp})$ , onde:  $C_m = 353$  e  $SG_{sp} = 2,9$



Desde que existe uma relação entre a diluição do Magfluid e a sua magnetização faz-se necessário verificar o efeito do campo magnético na adsorção do Magfluid sobre o quartzo, como será visto a seguir.

### V-2-2- Efeito do campo magnético do Magstream

Esses ensaios foram realizados com o quartzo condicionado com o Magfluid de densidade 1,02, dentro e fora do Magstream, a uma mesma velocidade de rotação. Escolheu-se essa densidade do Magfluid por ter sido aquela que mais ativou o quartzo para a flotação em pH mais ácido. A figura VI-2 apresenta os resultados desses ensaios.

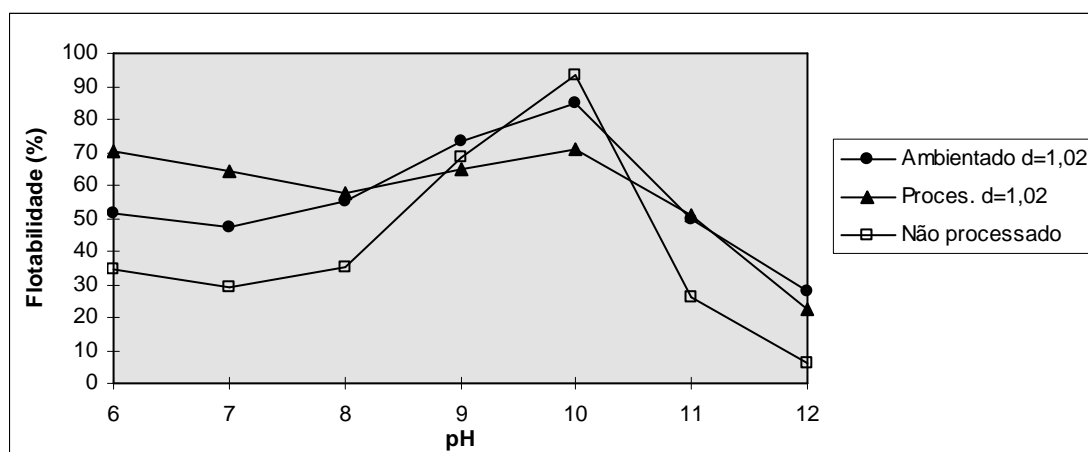


Figura VI-2- Curvas de flotabilidade do quartzo contatado com o Magfluid (d=1,02) no Magstream e ambientado com o Magfluid (d=1,02) fora do Magstream

Comparando-se na Figura VI-2 o comportamento do quartzo contatado com o Magfluid fora e dentro do equipamento observa-se que:

- o campo magnético tem um efeito ativador sobre a flotabilidade do quartzo;

- o quartzo contatado com o Magfluid fora do equipamento pode apresentar flotabilidade menor, ou apenas um pouco superior à do quartzo natural, mesmo em regiões de pH onde ele se apresentava ativado em todos os ensaios anteriores. Este é o caso da região de pH entre 6 e 7.

A observação sobre a possibilidade de o quartzo perder a sua ativação pelo Magfluid quando na ausência do campo magnético não pode ser analisada de maneira simplista já que outra variável, uma forte agitação do meio, se fez presente. O efeito desta rotação será discutido um pouco mais à frente.

Parece ser possível, a partir dos resultados obtidos, relacionar o efeito ativador do campo magnético sobre a flotabilidade do quartzo a uma melhor condição para a precipitação das espécies do Magfluid sobre a superfície.

Conforme discutido no Capítulo IV, os precipitados de ferro formados na superfície do quartzo e na solução só foram identificados nas análises em microsonda eletrônica das amostras que tinham sido processadas no Magstream com o Magfluid, ao invés de apenas contatadas com este fluido, o que corrobora a hipótese feita anteriormente.

A suposição de que o campo magnético poderia levar à formação de colóides dos hidróxidos complexos de ferro encontra respaldo na literatura. Segundo alguns autores (Pugh et al., 1994; Bartinik et al., 1969; Sivamohan, 1990), a coagulação de partículas ultrafinas de minerais com alguma susceptibilidade magnética pode ser favorecida, mesmo a uma baixa concentração destas em solução, sob a ação de um campo magnético. Essa coagulação é explicada pelos autores com base na teoria DLVO.

Parsonage (Parsonage, P., 1984) descreve a possibilidade de recobrir a superfície de minerais metálicos e não metálicos com colóides de magnetita, precipitados quimicamente, em presença de campo magnético. Os sistemas estudados foram: apatita/calcita e quartzo/fluorita. A seletividade na precipitação dos colóides de magnetita sobre um dos minerais do sistema era conseguida através do controle de seus potenciais zeta.

No caso do sistema em análise, ensaios prospectivos no Separador Isodinâmico Frantz mostraram que o quartzo processado no Magstream não apresenta nenhuma propriedade magnética. Isso mostra que o recobrimento de magnetita na superfície do quartzo não é suficiente para concentrá-lo por meios magnéticos. Esse era um resultado esperado, tendo em vista o que tem sido pontuado ao longo das discussões de que esses colóides estão espaçadamente localizados sobre a superfície do quartzo.

Como comentado anteriormente, faz-se necessário analisar o efeito de outra variável associada ao campo magnético no Magstream que é a velocidade de agitação a que é submetida a suspensão mineral no Magstream.

### **VI-2-3- Efeito da velocidade de rotação do Magstream**

Como apresentado na Tabela VI-1, para uma mesma densidade de separação de minerais no Magstream, o uso de fluidos de diferentes densidades implica, também, em diferentes rotações do equipamento.

Para uma análise do efeito isolado da agitação sobre a flotabilidade do sistema quartzo/Magfluid, foram realizados ensaios onde o contato entre o mineral e o fluido foi feito fora do campo magnético do Magstream. Assim como nos ensaios de verificação do efeito do campo magnético, foi utilizado o Magfluid de densidade 1,02. A Figura IV-3 apresenta esses resultados.

As curvas da Figura VI-3 mostram que a agitação do meio em que ocorre o contato do Magfluid com o quartzo tem um efeito negativo sobre a sua posterior flotabilidade com amina. Na região de pH entre 6 e 7, observa-se que o quartzo contatado com o Magfluid, sob agitação, tem flotabilidade menor que a do quartzo não processado no Magstream (“in natura”). Esse é um resultado que difere de todos os outros obtidos anteriormente, desde que, até este momento, para pH menor que 8, em todas as condições, o Magfluid ativa o quartzo.

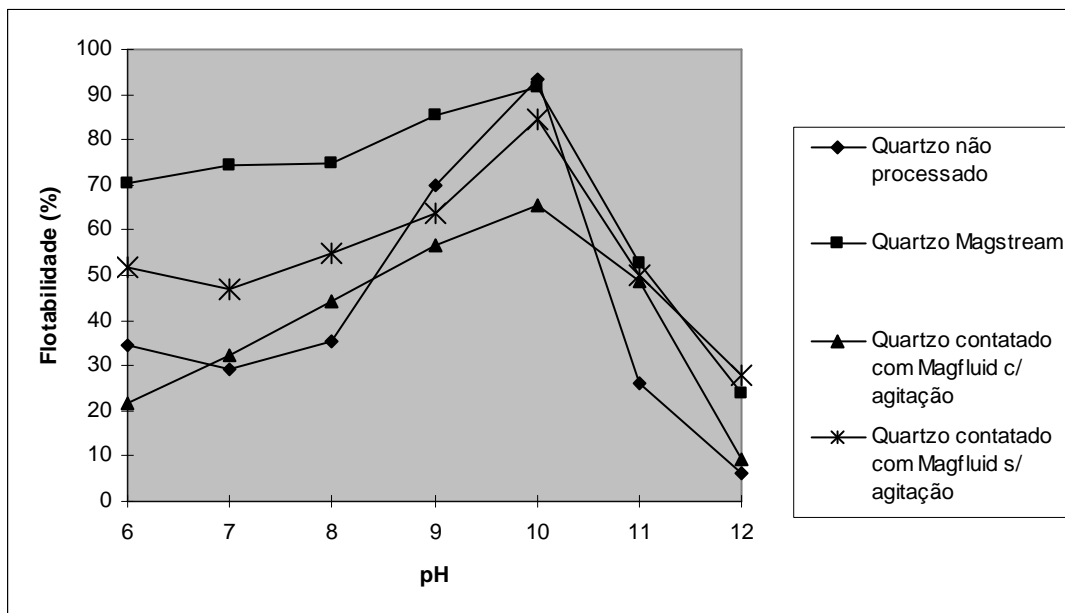


Figura VI-3- Curvas de flotabilidade do quartzo não processado e processado no Magstream com Magfluid ( $d= 1,02$ ); contatado com o Magfluid ( $d= 1,02$ ) fora do Magstream sem agitação e sob agitação de 182,05 rpm

Neste caso, em que o campo magnético se faz ausente, parece possível supor que uma forte agitação da suspensão quartzo/Magfluid, venha a desfavorecer a nucleação dos colóides de lignossulfonato de ferro para a formação dos precipitados ou mesmo a formação de precipitados coloidais de magnetita, de maior dimensão, como aqueles observados na superfície do quartzo e no porta-amostra. Uma outra consideração seria a de que essa agitação poderia diminuir a possibilidade de formação do “slimes-coating” na superfície do quartzo, contribuindo assim para que menos espécies com carga negativa com capacidade para promover a imobilização do coletor estejam presentes.

Por outro lado, como já comentado, o campo magnético exerce um efeito positivo sobre a flotabilidade, o qual se supôs ser devido ao favorecimento da formação dos

precipitados. Assim, é como se a ação do campo magnético compensasse o efeito desativador, no sentido de não favorecer a formação de precipitados, da agitação.

Entretanto, não se pode afirmar, a partir desses resultados, que uma certa agitação do meio não pudesse vir a favorecer a formação de precipitados, até porque, se não muito intensa, causando os efeitos discutidos anteriormente, a agitação poderia favorecer a aproximação dos colóides, para promover suas agregações.

A interdependência entre o efeito positivo do campo magnético e o efeito negativo da velocidade de agitação do meio, pelo menos a partir de um certo nível desta, pode ser mostrada através da análise dos resultados da Figura VI-3, para as regiões onde o pH é ativado para a flotação com amina, qual seja:

- a) na região de  $\text{pH} < 9$  quem mais ativa o quartzo para a flotação é o fluido diluído, o qual, segundo as discussões anteriores, é o que menos sofre os efeitos do campo magnético e da agitação, o primeiro desfavorável para a precipitação e o segundo favorável;
- b) na região de  $\text{pH} > 11$  quem mais ativa o quartzo é o fluido concentrado, que é o que mais sofre os efeitos positivos do campo magnético e os efeitos negativos da agitação.

De qualquer forma, fica claro, pelos resultados obtidos com os ensaios realizados, que mudanças nas variáveis operacionais do Magstream ou na Magnetização do Magfluid não são capazes de impedir ou diminuir substancialmente o efeito do processo deste equipamento de ativar o quartzo para a flotação com amina.

Por esse motivo, como tentativa final deste trabalho de solucionar o problema trazido pelo processamento do quartzo no Magstream, buscou-se desativá-lo com o uso de ácido oxálico, um reagente tido como forte complexante de espécies de ferro.

#### **VI-2-4- Efeito do Uso de Agente Complexante Para o Ferro na Flotabilidade do Quartzo processado no Magstream com Amina – Ácido Oxálico**

O ácido oxálico é recomendado como um reagente desativador do quartzo ativado para a flotação aniônica com íons férrico. Mesmo a baixas concentrações ele é citado como um complexador desses íons (Manser, R.M., 1975).

O Manual de Instruções do Magstream (Intermagnetic General Corp., 1989) sugere o uso do ácido oxálico, à concentração de 0,5 M, para remover manchas provocadas pelo Magfluid na pele e roupa do operador e, também, na superfície dos minerais, como discutido no Capítulo III, item III-6.

Com a amostra processada no Magstream e tratada com ácido oxálico, foram realizados ensaios de microflotação, cujos resultados estão apresentados na Figura VI-4.

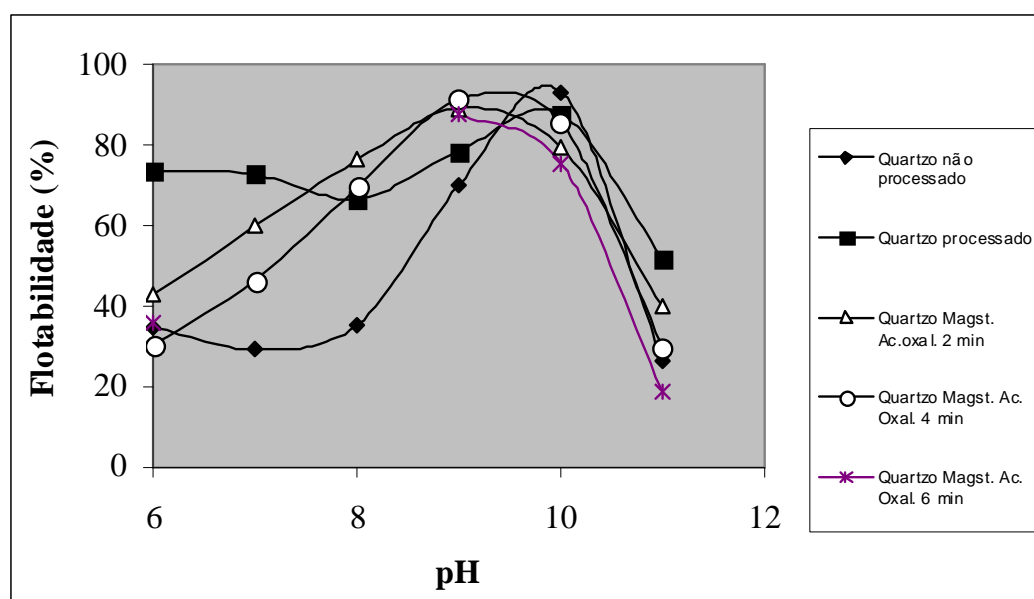


Figura VI-4- Curvas de Flotabilidade do quartzo natural, processado no Magstream (com Magfluid  $d=1,02$ ), com e sem lavagem com ácido oxálico

Esses resultados mostram que:

- houve uma diminuição da flotabilidade do quartzo na faixa de pH onde o Magfluid mais ativa o ativa para a flotação com amina, qual seja: pH 6 a 8.
- houve uma diminuição da flotabilidade na outra região onde o mineral também é ativado, a região acima de pH 11, os valores de flotabilidade neste caso passaram a ser muito próximos daqueles do quartzo natural;
- houve um deslocamento do pH de máxima flotabilidade de 10 para 9;
- o ácido oxálico ativa ainda mais a flotação do quartzo processado no Magstream, na região compreendida entre pH 8 e 9;
- a despeito das mudanças provocadas pelo ácido oxálico, a flotabilidade do quartzo processado no Magstream ainda é maior que a do quartzo natural.

Para um melhor entendimento das mudanças provocadas pelo ácido oxálico, foram realizados ensaios de microflotação com a amostra de quartzo natural, após condicionamento com a solução de ácido oxálico, nos mesmos tempos usados para o quartzo processado no Magstream. A Figura VI-5 apresenta esses resultados.

As curvas da Figura VI-5 mostram que o ácido oxálico tem efeito depressor sobre o quartzo, nos valores de pH estudados e para todos os tempos de condicionamento utilizados.

A ação de ácidos orgânicos sobre minerais silicatados e, particularmente, sobre o quartzo, é relatada na literatura por alguns autores. Segundo Taggart (Taggart, 1951) os ácidos orgânicos, principalmente os de cadeia curta, são tidos como eficazes depressoress para os minerais silicatados, em geral. Ainda, o mesmo Taggart e, mais recentemente, Yusupov (Yusupov et al., 1997) descrevem que os ácidos podem interagir com a superfície do quartzo, bloqueando a ionização do ácido silícico. Como essa ionização é responsável pela emissão de íons  $H^+$  para a solução, o que o torna carregado negativamente em ampla faixa de pH, a sua supressão leva o sólido a ter uma carga efetiva mais próxima da neutralidade e, portanto, menos receptivo à adsorção de coletores iônicos.

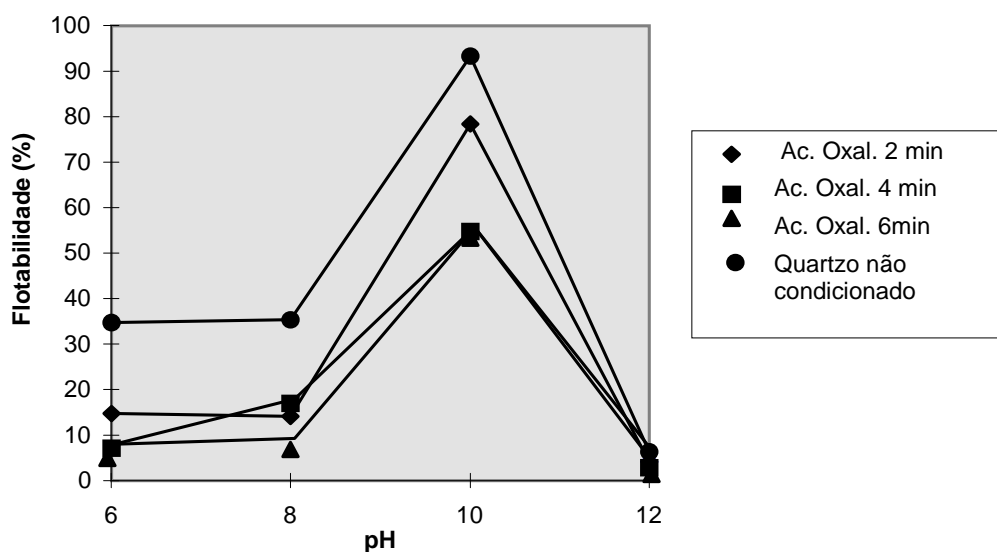


Figura VI-5- Curvas de flotabilidade com amina (2mg/l) do quartzo “in natura” e pré-condicionado com ácido oxálico nos tempos de 2, 4 e 6 minutos

Para verificar esse efeito dos ácidos sobre o quartzo foram realizadas medidas de potencial zeta da amostra de quartzo, após a mesma ter sido condicionada por 2 minutos com ácido oxálico 0,5 M. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura VI-6.

A comparação das curvas da Figura VI-6 confirma a teoria de diminuição da carga negativa do quartzo devido ao bloqueio dos íons  $H^+$  na superfície provocado por ácidos e justifica a menor flotabilidade do quartzo pré-condicionado com ácido oxálico em relação ao quartzo que não sofreu o pré-condicionamento. Esse efeito depressor mostrou-se mais intenso na faixa de  $pH < 10$ , exatamente a mesma região onde o potencial zeta se torna mais negativo, mais precisamente no  $pH 9$ .

Em relação à atuação do ácido oxálico sobre o quartzo processado no Magstream, pode-se supor que o reagente foi eficiente no seu conhecido papel de sequestrar os hidróxidos complexos de ferro da superfície. Entretanto, os resultados mostram que ou a concentração utilizada não foi suficiente para retirar todos os hidróxidos de ferro adsorvidos ou que a sua ação sobre os hidróxidos complexos de ferro contendo espécies



de enxofre não foi eficiente devido à não disponibilidade do ferro para a complexação. Como até o momento se supôs que podem existir na superfície hidróxidos complexos simples de ferro e aqueles contendo enxofre, sua ação estaria limitada aos primeiros.

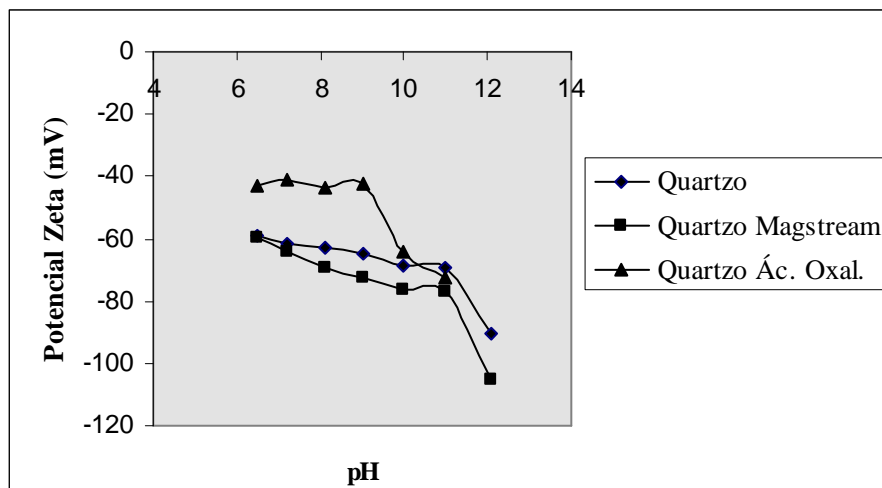


Figura VI-6- Curvas de potencial zeta do quartzo “in natura” e pré-condicionado com solução 0,05 M de ácido oxálico por 2 minutos.

Esses resultados poderiam corroborar a hipótese de que os dois precipitados formados têm composição química diferentes, o que vem sendo postulado até este momento. Daí a hipótese de que o ácido oxálico estaria complexando apenas ou preferencialmente uma delas. Nesse caso, parece possível supor que a espécie complexada é a magnetita coloidal, que forma o “slimes-coating” sobre a superfície do quartzo. A ação complexante sobre os precipitados de lignossulfonato de ferro seria ineficiente, tendo em vista que o ferro já se encontra complexado pelo grupo sulfonato, formando com ele uma espécie estável.

Ressalte-se aqui que esses resultados podem, também, indicar que ambas as espécies do Magfluid contribuem para a ativação do quartzo na flotação com amina, desde que a

complexação pelo ácido oxálico de uma delas diminuiu o nível de ativação, sem, entretanto, tê-lo extinguido.

Cumpre-se ressaltar que com outra amostra de quartzo foram realizados alguns ensaios no Magstream seguidos de lavagem com ácido oxálico, incluindo-se nestes o uso de ácido oxálico 1,0 M. Nenhuma melhoria significativa do efeito desativador do ácido foi obtida para essa concentração mais elevada. Logo, parece que a hipótese levantada sobre a inatividade do ácido oxálico nos hidróxidos complexos onde o ferro já está complexado por espécies de enxofre é a mais plausível.

A ativação da flotação do quartzo processado no Magstream pelo ácido oxálico, na região de pH entre 9 e, aproximadamente, 7,5 talvez possa ser explicada pelos resultados obtidos de potencial zeta, apresentados na Figura 18. As curvas mostram que é exatamente no pH 9 que o quartzo começa a apresentar carga de superfície menos negativa. Neste pH, tanto os precipitados de lignossulfonato de ferro quanto os colóides de magnetita têm carga de superfície negativa, lembrando aqui que o pH teórico de PZC dos colóides de magnetita é estimado em 6,5 e que o dos precipitados de lignossulfonato de ferro não tem valor determinado, embora acredite-se que ele esteja abaixo de pH 8,5, que é o pH de PZC do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , por razões já discutidas. Assim, esses colóides e precipitados sofreriam menos o efeito da repulsão eletrostática da superfície do quartzo e poderiam se ligar à superfície mais facilmente. A resultante desse processo ainda seria a do aumento de sítios negativos para a adsorção de amina e a sua imobilização na superfície do mineral. Esse efeito ativador não se estenderia para regiões mais ácidas de pH porque nestas as espécies do Magfluid teriam carga de superfície de próximas da neutralidade a positivas e neste caso suas presenças na superfície do quartzo levariam a uma diminuição da adsorção eletrostática de amina.

De qualquer forma, para o objetivo dos ensaios realizados com o ácido oxálico, que era o de verificar a sua ação desativadora sobre o quartzo processado no Magstream, esses resultados são, no mínimo, desalentadores.

Também, de maneira apenas prospectiva, foi verificado o efeito do ácido clorídrico na desativação do quartzo processado no Magstream. A concentração utilizada do ácido foi de 1,0 M e os ensaios de flotação com amina foram realizados apenas em pH 8,0. Os resultados desses ensaios mostraram que nenhum efeito desativador foi obtido.

### VI-3- CONCLUSÕES

O ácido oxálico foi capaz de diminuir a ativação do quartzo propiciada pelas espécies de Magfluid presentes em sua superfície, embora tenha ativado o quartzo para a flotação na faixa estreita de pH entre 7,5 e 9. Dessas espécies, acredita-se que apenas os colóides de magnetita tenham sido complexados por esse reagente. Supõe-se que a ineficiência do ácido em relação à complexação do ferro dos precipitados de lignossulfonato de ferro se deveu ao fato deste elemento já se estar complexado na molécula pelo grupo sulfonato, formando com ele uma espécie bastante estável.

Ainda, acredita-se que a recomendação do uso do ácido oxálico para retirar manchas provocadas pelo Magfluid nos minerais, feita pelo fabricante do equipamento, seja válida, à medida que esse reagente é capaz de complexar os colóides de magnetita, possivelmente os maiores responsáveis pela coloração observada no quartzo após o seu processamento no Magstream. Entretanto, em termos do efeito ativador deste fluido para a flotação do quartzo com amina o problema não é resolvido, desde que, além dos colóides de magnetita os precipitados de lignossulfonato são também responsáveis por essa ativação.

Uma visão geral dos efeitos das variáveis operacionais do Magstream e uso de ácido oxálico, como reagente complexante para ferro, na microflotação com amina do quartzo processado no Magstream permite que algumas evidências e varas hipóteses sejam levantadas.

As seguintes evidências foram constatadas:

- o campo magnético do Magstream aumenta a ação ativadora do Magfluid sobre a flotabilidade do quartzo com amina;
- a agitação do sistema quartzo/Magfluid, na ausência do campo magnético do Magstream, faz com que o efeito ativador observado quando o sistema está sob a ação do campo magnético seja perdido;
- o ácido oxálico não recupera as propriedades naturais de flotabilidade com amina do quartzo processado com Magfluid no Magstream, como indicado pelo fabricante do equipamento, entretanto ele diminui o efeito ativador das espécies do Magfluid;
- o ácido oxálico deprime o quartzo para a flotação com amina;
- a diluição/magnetismo do Magfluid altera o comportamento do quartzo na flotação com amina, sem, entretanto, desativá-lo. Não existe uma correlação direta entre o nível de diluição e o papel ativador e depressor do Magfluid sobre o quartzo

As seguintes hipóteses foram assumidas no decorrer das discussões realizadas, com base nas evidências anteriormente relatadas, nas análises químicas do Magfluid e do quartzo processado no Magstream e na literatura corrente:

- o campo magnético do Magstream contribui para a formação dos precipitados de lignossulfonato e colóides de magnetita;
- o ácido oxálico, embora diminua o efeito ativador do Magfluid sobre o quartzo, não consegue resgatar totalmente a flotabilidade original do quartzo, devido à pouca disponibilidade de cátions de ferro para a complexação, em parte já complexados pelo lignossulfonato.

A análise do conjunto dessas evidências e hipóteses é conclusiva em relação ao fato de que: *o uso do Magstream, quando a separação de minerais visa a “posteriori” a medida de suas propriedades físico-químicas de superfície, fica prejudicado, devido à formação de precipitados de ferro na superfície mineral que alteram significativamente essas propriedades, as quais não podem ser resgatadas com o uso*

*de um agente complexante para ferro, o ácido oxálico, ou com mudanças nas variáveis operacionais do Magstream.*

#### **VI-4- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BARTINIK, J.A. GIERMAX, C.F. (1969) Chemical Magnetic Flocculation Process. CANADIAN INST. OF MINING AND METTALURGY BULLETIM, March, p.263-266

INTERMAGNETIC GENERAL CORPORATION (1985) – *Operating Instructions*

MANSER, R.M. (1975) *Handbook of Silicate Flotation*. WWarren Spring Laboratory, Bob Services Ltd., England

PARSONAGE, P. (1988) The Role of Complexing and Dispersive Forces Reagents on the Stability of Suspensions in the Presence of  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . XVI INT. MIN. PROCES. CONG., p. 739-749

PUGH, R.J.; WANG, Y.; FORSBERG, E. (1984) The influence of Magnetic and Surface Forces on the Coagulation of Hematite and Chromite. MINERALS AND METTALURGICAL PROCESS, Aug, p.133-140

SIVAMOHAN, R. (1990) The Problem of Recovering Very Fine Particles in Mineral processing – A Review. INTERNATIONAL JOURNAL OF MINERAL PROCESSING, 26, p. 247-288

TAGGART, A.F. (1951) *Handbook of Mineral Dressing*, 2<sup>nd</sup> Ed., John Willey & Sons Inc., New York

## ***CAPÍTULO VII:***

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

#### **VII-1- ASPECTOS GERAIS**

O Magstream, equipamento utilizado para a separação de minerais por diferença de densidade, tem mostrado ser um substituto vantajoso dos métodos tradicionais, tais como os que se utilizam de líquidos densos, devido: ao seu mais baixo custo a médio prazo, sua facilidade operacional, menor nível de toxicidade e, principalmente, amplitude da faixa de densidade de corte em que consegue operar, devido à possibilidade de derivação magnética do seu meio de separação, o Magfluid.

Entretanto, desde os primeiros ensaios no equipamento, observou-se uma mudança de coloração na superfície dos minerais, não removível por completo pela ação do ácido oxálico recomendado pelo fabricante, ou outros ácidos testados. A partir dessa observação prática iniciaram-se os estudos ora em discussão.

Os estudos realizados com o mineral quartzo e, em alguma extensão, com a pirita mostraram que o contato desses minerais com o Magfluid, o ferrofluido utilizado como meio de separação no Magstream, altera suas propriedades de superfície e como conseqüência seus comportamentos na flotação.

Para o quartzo foi comprovado que após o seu processamento no Magstream surgem na sua superfície precipitados coloidais de ferro, com morfologias irregulares, e colóides, também com alto teor em ferro, formando “slimes-coating”. Embora o nível de recobrimento da superfície por esses precipitados e colóides seja pequena ele é suficiente para ativar o quartzo para a flotação com amina e xantato e deprimí-lo para a flotação com coletores aniônicos. No caso da flotação com amina, estudada mais em detalhe neste trabalho, nenhuma alteração nas variáveis operacionais do equipamento, quais sejam: velocidade de rotação e diluição do Magfluid foi capaz de diminuir ou

extinguir os efeitos provocados pelos precipitados e colóides no comportamento do quartzo. Também o uso de um complexante de ferro, o ácido oxálico, recomendado pelo fabricante do Magstream para retirar manchas causadas pelo Magfluid nas superfícies minerais, não foi capaz de resgatar o comportamento original do quartzo, embora tenha diminuído o efeito ativador das espécies do Magfluid na sua superfície.

O efeito ativador dos precipitados e “slimes-coating” na flotação do quartzo com xantato foi observado para a pirita, com intensidade ainda maior. Aumentos na sua flotabilidade de até 46% puderam ser obtidos. No caso específico da pirita, resultados de espectrofotometria ao infravermelho mostraram que existe uma interação química entre as espécies do Magfluid e o mineral, com a formação de um novo composto na sua superfície.

Apesar dos efeitos provocados na flotação do quartzo e da pirita constatados através deste estudo, o Magstream vem sendo utilizado em todo o mundo sem qualquer restrição. É fato que o seu uso na caracterização mineralógica de minérios não é afetada por seus efeitos nas propriedades de superfícies minerais. Entretanto, cada vez mais, os estudos de caracterização mineralógica têm sido complementados por importantes informações sobre as características de superfície dos minerais que compõem o minério.

Concluindo, pode se dizer que o Magstream deve ser utilizado com restrições, devido ao seu efeito de alterar importantes propriedades de superfície dos minerais, de forma, até o momento pesquisada, irreversível. Esta é a constatação feita para um dos minerais mais abundante na crosta terrestre, o quartzo, e para a pirita, também um importante mineral do grupo dos sulfetos.

## **VII-2- CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO**

Os estudos realizados contribuíram diretamente para elucidar os efeitos provocados pelo uso do Magstream na flotabilidade do quartzo e da pirita e, principalmente, para definir

as condições de contorno de sua utilização, até então sem qualquer tipo de restrição técnica.

Indiretamente, os estudos contribuíram para apontar direções de possíveis avanços na concentração de minérios envolvendo o magnetismo e a flotação ou mesmo ganhos de seletividade e produtividade por melhorias de condições padrão de flotabilidade de alguns minerais, através de efeitos ativadores.



## ***CAPÍTULO VIII:***

### **SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS**

Do planejamento inicial de um projeto de pesquisa até a sua execução e a fase final de interpretação dos resultados obtidos, várias frentes de novas pesquisas são abertas.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, sugerem-se as seguintes frentes para novas pesquisas, que poderão se somar à contribuição dada:

- a) Estender os estudos realizados com o quartzo e a pirita para outros sistemas minerais, tais como óxidos e carbonatos.
- b) Aprofundar os estudos em relação ao efeito isolado dos precipitados de lignossulfonato de ferro e dos colóides de magnetita na flotação, principalmente com xantatos.
- c) Substituir o Magfluid por outros ferrofluidos, que não interfiram tanto nas propriedades de superfície dos minerais. Diferentes fluidos já se encontram à disposição para novas pesquisas na Intermagnetic General Corporation.
- d) Tentar estender o uso do Magstream para processos de concentração de minérios, tais como a flotação, floculação seletiva e “carrier flotation”, entre outras.