

# FLOTAÇÃO CATIÔNICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO NA PRESENÇA DE CÁTIONS $\text{Ca}^{2+}$

Carlos Roberto Silva Mamede<sup>1</sup>Roberto Galery<sup>2</sup>Antônio Eduardo Clark Peres<sup>3</sup>

## Resumo

O atual cenário do minério de ferro apresenta diferentes desafios, os depósitos de hematita estão próximos de serem exauridos e com isso tem início a exploração dos depósitos de Itabirito, em paralelo a esse movimento o aproveitamento máximo dos atuais ativos das usinas de beneficiamento é um objetivo. O projeto Serra da Serpentina, desenvolvido pela Vale, é um importante vetor no aproveitamento de Itabiritos pobres do Quadrilátero Ferrífero. O ponto crítico nesta opção de projeto é o transporte do minério (através de mineroduto) entre a mina e a usina, localizadas a uma distância de 150 km. Os problemas mais sérios em um sistema de bombeamento de polpa a longa distância como esse são a obstrução e compactação do material sedimentado dentro da tubulação (formação de *plug*). Uma alternativa para prevenir a ocorrência destes problemas, é a adição de cal à polpa transportada. Porém, este reagente pode trazer efeitos deletérios aos processos subsequentes, mormente a flotação, devido à presença de cátions  $\text{Ca}^{2+}$ . Neste trabalho de pesquisa estudou-se especificamente a influência da cal na flotação catiônica reversa de minério de ferro e seu impacto na qualidade do produto desta operação unitária.

**Palavras-chave:** Flotação; Minérios de ferro; Cátions  $\text{Ca}^{2+}$ .

## REVERSE CATIONIC FLOTATION OF IRON ORE IN THE PRESENCE OF $\text{Ca}^{2+}$ CATIONS

### Abstract

The current iron ore scenario presents various challenges, the hematite deposits are close to being depleted and, thereby, begins the exploitation of the itabirite deposits. Concomitant with this movement, the maximum use of the current processing plants units is a goal. The Serra da Serpentina Project, developed by Vale, is an important vector for the reclamation of poor itabirites from the Quadrilátero Ferrífero. The critical point in the project is the transportation (pipeline) of ore between the mine, and the plant, separated by a distance of 150 km. In this case, we can come across some problems that can arise in a long distance slurry pumping system like this, as the obstruction and compaction of the sedimented material inside the pipe (plug formation). An alternative for preventing the occurrence of these problems is the addition of lime to transported pulp. However, this reagent can bring deleterious effects on subsequent processes, especially on flotation, due to the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  cations. In this research work, a specific study on the influence of lime in reverse cationic flotation of iron ore and its impact on product quality of this unit operation was carried out.

**Keywords:** Flotation; Iron ores;  $\text{Ca}^{2+}$  cations

## I INTRODUÇÃO

O projeto Serra da Serpentina, desenvolvido pela Vale, é um importante vetor no aproveitamento de Itabiritos pobres do Quadrilátero Ferrífero, o mesmo situa-se no município de Conceição do Mato Dentro, distante 150 km de Itabira, e o projeto contempla a utilização das usinas de beneficiamento já existentes no Complexo Itabira.

Dentre as várias opções de projeto para o transporte desse minério até Itabira o foco deste estudo será o transporte a partir de Conceição do Mato Dentro por mineroduto, sendo necessária a moagem do mesmo no referido município para adequação da granulometria com P95 em 0,150mm.

<sup>1</sup>Centro de Pesquisas Tecnológicas - CPT, Desenvolvimento de Processos de Tratamento de Minério, Vale, Mariana, MG, Brasil.

E-mail: carlos.mamede@vale.com

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.



As operações unitárias em Conceição do Mato Dentro serão as seguintes: britagem primária até a terciária, moagem e espessamento. A Figura 1 apresenta o fluxograma simplificado.

Sistemas de bombeamento de polpa a longa distância, como o proposto para o projeto em questão, apresentam riscos que devem ser previamente avaliados. Na operação do mineroduto, um dos principais parâmetros controlados é a caracterização reológica da polpa.

A reologia é a parte da física que investiga as propriedades e o comportamento dos fluidos e os parâmetros reológicos considerados de grande importância na operação do mineroduto. Na rotina operacional do mineroduto são feitos, diariamente, testes de sedimentação, ângulo de repouso e teste de penetração para avaliar o estado de compactação da polpa. Esse acompanhamento faz-se necessário para verificar se a polpa bombeada possui tendência de obstrução e compactação do material no interior da tubulação (formação de *plug*) [1].

Para minimizar tal efeito, que pode prejudicar muito o reinício da operação, adiciona-se cal à polpa de minério de ferro transportada pelo mineroduto. Com a adição desse

reagente ocorre a alteração das características do material bombeado (adequação das condições de dispersão): evita o deslizamento do material nos trechos inclinados deixando uma camada fina de água sobre o minério sedimentado, que permite a repolpagem, e deixa o sedimento pouco compacto mesmo após um longo período de repouso [2].

Porém a adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à polpa pode implicar em efeitos deletérios nas etapas subsequentes do processo, no caso a deslamagem e a flotação, devido à dissociação de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  no sistema. A influência destes cátions especificamente na flotação reversa do quartzo foi explorada no presente trabalho. Conforme podemos ver abaixo a dissociação do hidróxido de cálcio na presença de água, libera o cátion  $\text{Ca}^{2+}$  e duas hidroxilas  $2\text{OH}^-$ , Equação 1.



A operação unitária de flotação é um processo que depende das características químicas da polpa, grau de hidrofobicidade das partículas, hidrodinâmica do sistema e dispersão do gás [3]. Segundo Li et al [4], os princípios básicos da flotação podem ser divididos em:

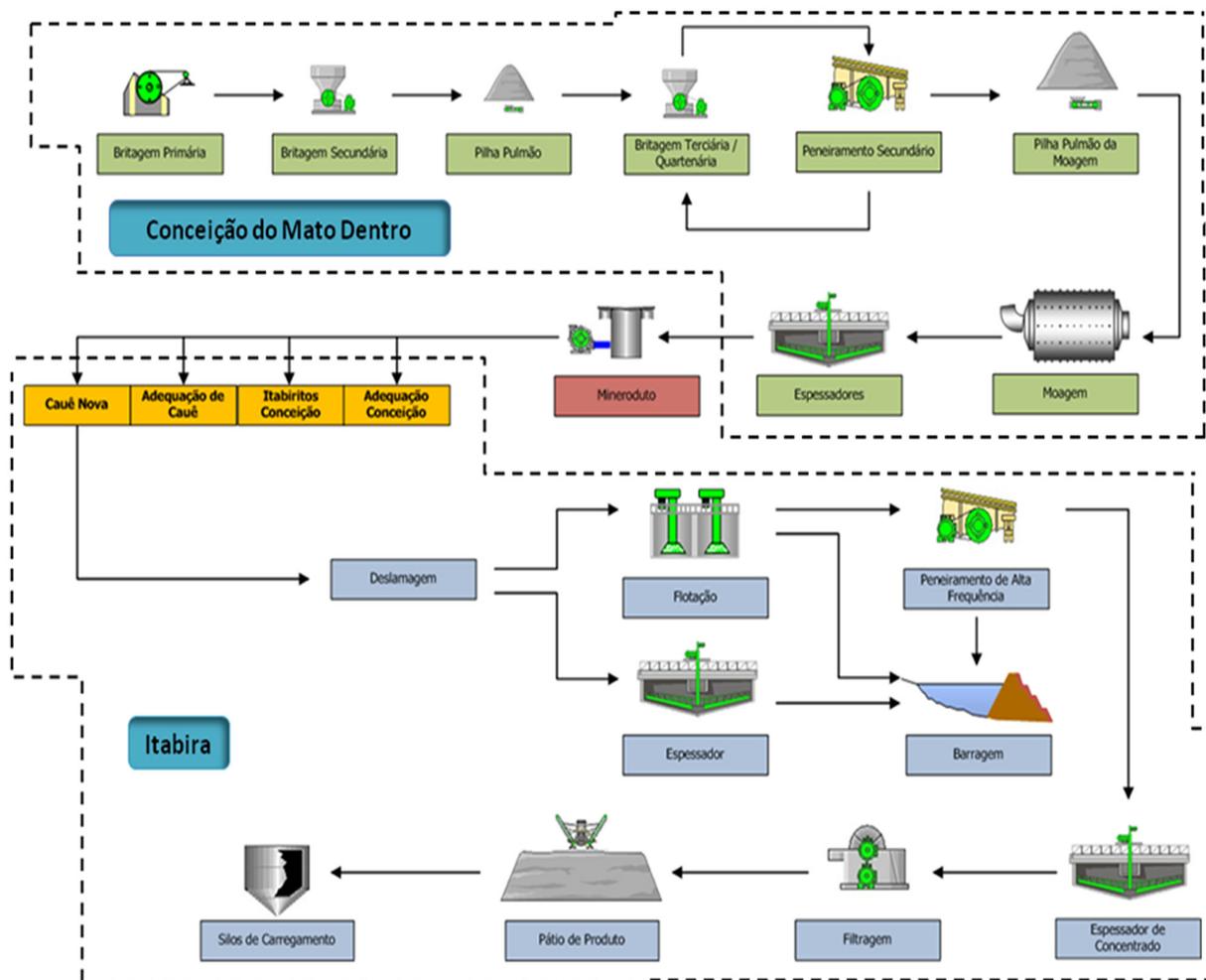


Figura 1. Fluxograma simplificado do processo de beneficiamento e transporte do minério.

Química de superfície:

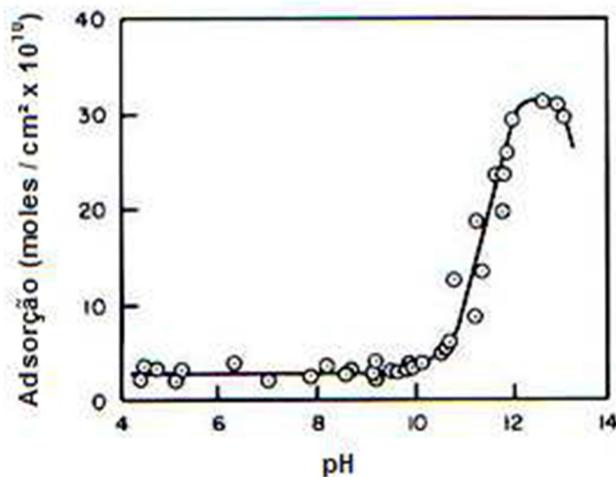
- Interações;
- Energia;
- Adsorção em interfaces;
- Molhabilidade natural de minerais;
- Hidrofobização das superfícies minerais através dos reagentes surfatantes.

Hidrodinâmica:

- Dispersão das bolhas de ar;
- Suspensão de sólidos;
- Colisão e adesão entre partículas minerais e bolhas de ar;
- Estabilidade do agregado partícula-bolha.

O não atendimento dessas premissas, podem vir a afetar diretamente a flotação. Fouad et al. [5], coletaram vários dados ao estudar o efeito dos surfatantes catiônicos e aniônicos na superfície do quartzo e cassiterita na presença de cátions polivalentes, e constataram que a curva de pH do potencial zeta para ambos os minerais na presença de diferentes sais ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$  e  $\text{ThCl}_4$ ) modificava fortemente a carga da superfície dos óxidos, devido à adsorção dos cátions livres e de seus hidroxocomplexos sobre a superfície dos óxidos.

Na Figura 2 está apresentada a curva de adsorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  sobre a superfície do quartzo, pode-se observar que o início da inflexão da curva de pH ocorre onde usualmente é feita a flotação catiônica reversa de minério de ferro. Isso leva a crer que neste ponto a atração dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  pela superfície dos minerais de ganga, quartzo, prejudique a adsorção da amina nos mesmos e por consequente o processo de flotação em si. Os estudos de flotação utilizam



**Figura 2.** Adsorção de cálcio na superfície do quartzo, em função de pH para solução de 100 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  [7].

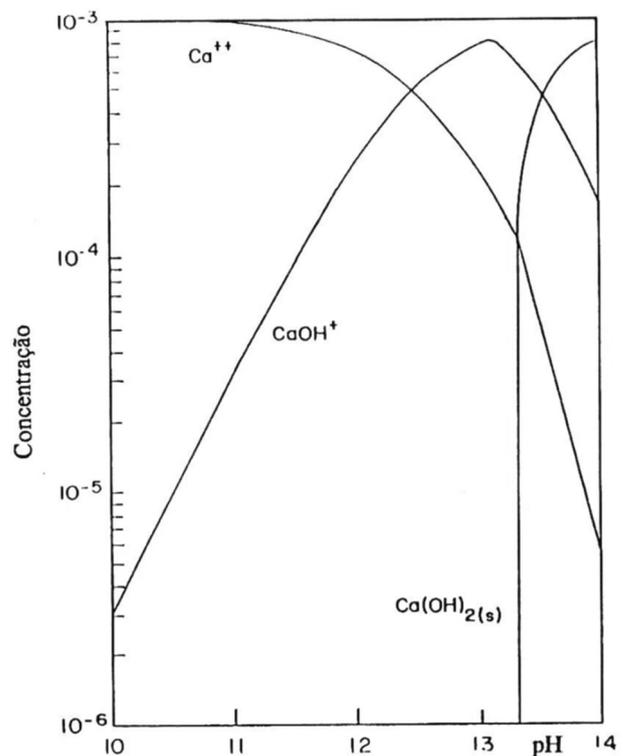
os diagramas de concentração logarítmica (diagramas de estabilidade nos quais são lançados os logaritmos das concentrações das diversas espécies presentes no sistema como função do pH), uma vez que eles indicam quais os complexos formados que, caso adsorvidos na superfície do mineral, modificam sua curva de potencial zeta e alteram sua flotabilidade [6].

Pelo diagrama de distribuição de espécies, Figura 3, observa-se que a máxima adsorção de  $\text{Ca}^{2+}$  pelo quartzo, coincide com a região de maior concentração do hidroxí-complexo  $\text{CaOH}^+$  [7].

Segundo Scott e Smith [8] os estudos sobre o efeito dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , na flotação de quartzo e magnetita usando diamina, constataram que para concentrações de  $\text{CaCl}_2$  acima de 0,1 mol/L a recuperação na flotação, tanto para o quartzo como para a magnetita, diminui. Isso pode ser atribuído à adsorção de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  na dupla camada das duas espécies minerais. Isso leva a crer que a atração dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  pela superfície dos minerais de ganga, quartzo, prejudique a adsorção da amina nos mesmos e por consequente o processo de flotação em si.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A rota de processo deste estudo consiste basicamente em britagem, moagem, deslamagem e flotação. Para embasar as definições do projeto e avaliar o comportamento do minério frente à rota de processo definida, quando ocorre o bombeamento da polpa pelo mineroduto com adição de



**Figura 3.** Diagrama de concentração logarítmica para  $10^{-3}$  M de  $\text{Ca}^{2+}$ .

cal, foi proposto o estudo com amostras de furos de sonda representativas do recurso.

Foram recebidas aproximadamente 100 toneladas de amostra de grande volume da região de Serra da Serpentina da litologia Itabirito. O minério foi inicialmente britado em planta piloto em 25,0 mm. Em seguida foram coletadas alíquotas para caracterização e ensaios de flotação.

A amostra britada em 25,0 mm foi submetida à moagem piloto, especificação do moinho na Tabela 1, em estágio único (moagem direta) em circuito fechado com um estágio de classificação e um estágio de deslamagem. O estágio de classificação ocorreu em hidrociclone de 4 polegadas da Akaflex modelo fundo plano, e o estágio de deslamagem foi executado em hidrociclone (*loop*) de 40 mm de diâmetro, o *underflow* do *loop* alimenta a flotação, que foi feita em bancada. O circuito de moagem, classificação e deslamagem operou em linha, sendo seu fluxograma ilustrado na Figura 4.

O fluxograma da Figura 5 apresenta com maior detalhe os ensaios realizados para adição da cal no processo, antes da deslamagem. A cal hidrata calcítica, apresenta como maior constituinte em sua composição, hidróxido de cálcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , cerca de 90%.

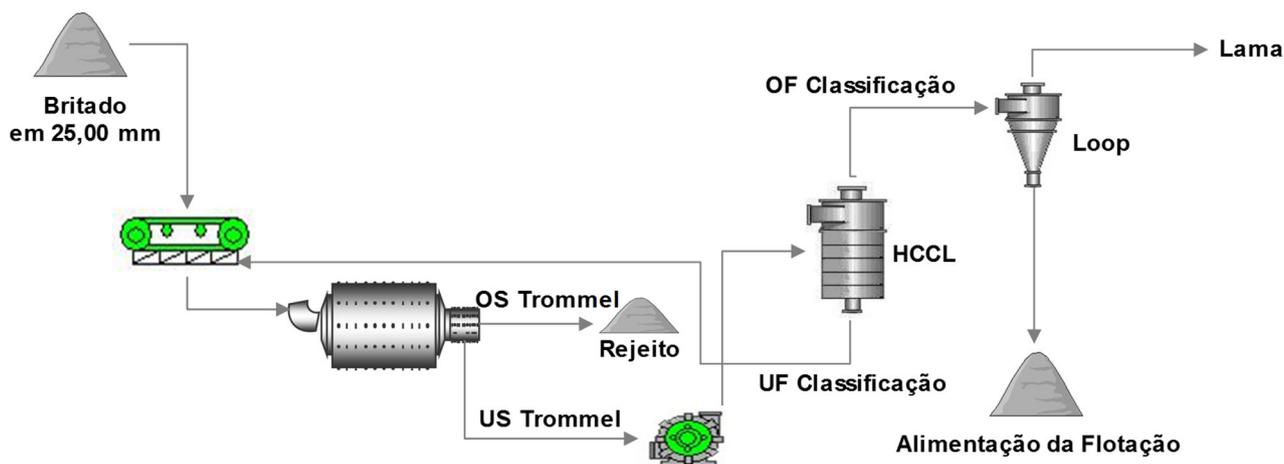
Anteriormente à deslamagem ajustou-se o percentual de sólidos da polpa para 67%, em seguida adicionou-se a cal até o pH desejado, por último o material permaneceu em repouso por 16 horas (simulando o tempo de condicionamento e bombeamento da polpa com cal através do mineroduto). Após este tempo diluiu-se a polpa até o percentual de sólidos de 25% utilizando água e novamente ajustou-se o pH mediante adição de NaOH buscando o mesmo valor que foi ajustado inicialmente, sendo a polpa posteriormente direcionada para a deslamagem no *loop* e em seguida para a flotação em laboratório. As Tabelas 1, 2 e 3 a seguir apresentam as configurações do moinho, carga de bola para um grau de enchimento de 33% e hidrociclones classificadores/deslamadores.

Alíquota do fluxo que alimenta a flotação, -0150 mm, foi submetida a uma caracterização granulométrica a úmido em peneirador Dialmática. O material correspondente a cada uma das frações granulométricas foi seco em estufa a  $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  de temperatura. Para a microanálise granulométrica efetuou-se corte granulométrico em outra alíquota da amostra, na malha de 0,045 mm. O material passante no corte foi então submetido à agitação mecânica, sendo sifonada uma alíquota para realização da microanálise granulométrica utilizando granulômetro a laser (Mastersizer Malvern). As análises químicas foram realizadas no laboratório químico da Gerência de Laboratórios da DIFS, unidade de Alegria, Vale. Pelo método de fluorescência de raios X, sendo analisados os seguintes elementos e compostos: Fe,  $\text{SiO}_2$ , P,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mn,  $\text{TiO}_2$ , CaO, MgO. O PPC é obtido por gravimetria.

Os ensaios de flotação foram realizados em escala de bancada (apenas as etapas *rougher* e *cleaner*) em célula mecânica Darma D12 auto aerada, conceito Denver, com cuba de 1250 mL de volume útil, e rotor fechado com rotação de 1100 rpm. Utilizou-se como depressor o farelo de milho – Kowalski gelatinizado com soda cáustica (NaOH) na relação de 10:1, e como coletor foi aplicada amina Flotigam EDA-C (etermonoamina – coletor catiônico de cadeia média, ramificada, com grau de neutralização de 50%), fornecida pela Clariant. O tempo de residência dos reagentes foram 3,0 minutos para o depressor e 1,0 minuto para o coletor. Como modulador de pH foi utilizada soda

**Tabela 1.** Dimensões internas do moinho piloto

Configuração Moinho		
Parâmetro	Unidade	Medida
Comprimento livre	mm	950
Distância vale a vale	mm	1570
Distância crista a crista	mm	1510
Diâmetro	mm	1540



**Figura 4.** Fluxograma da moagem, classificação e deslamagem em escala piloto.

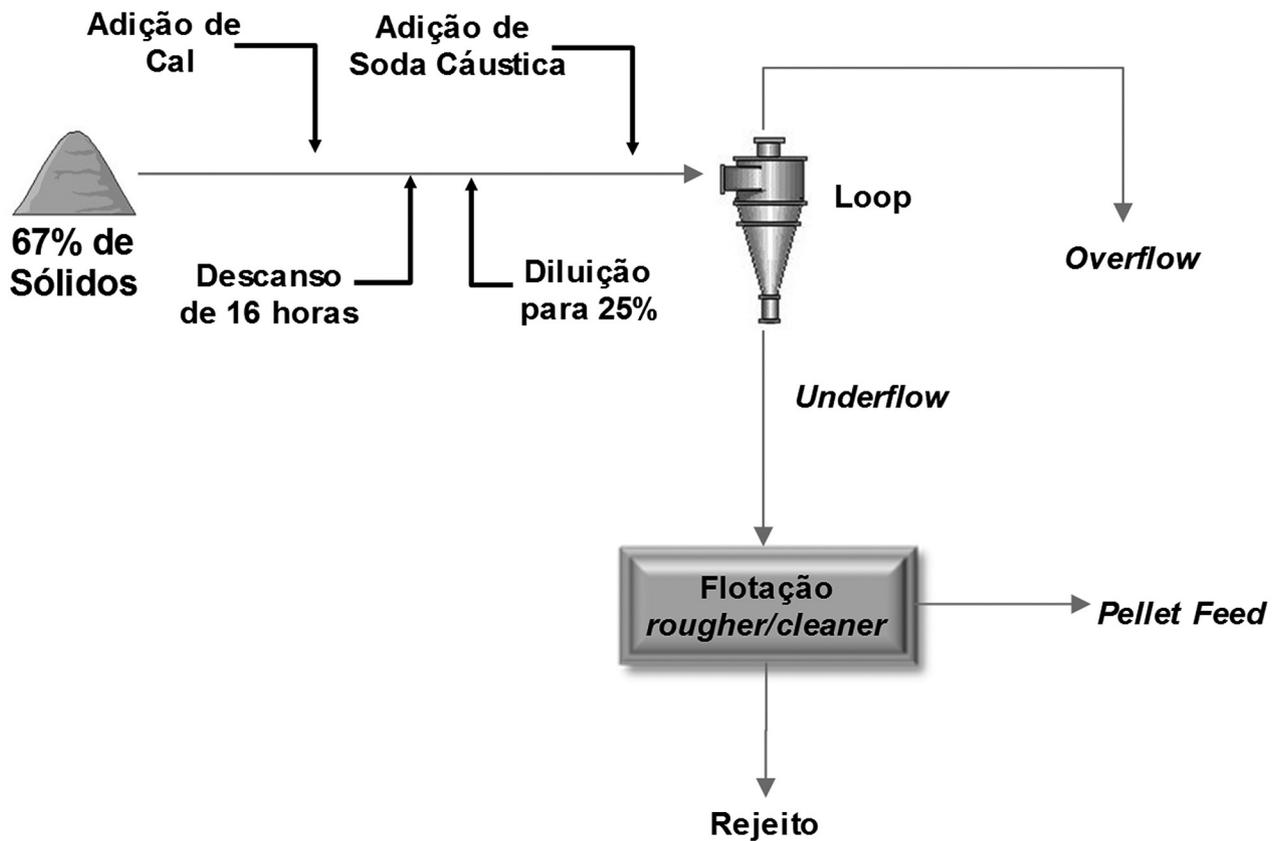


Figura 5. Fluxograma do estudo de flotação com a cal.

Tabela 2. Carga de bolas

Carga de Bolas		
Diâmetro (mm)	Massa (Kg)	Massa (%)
76,0	420,5	15,5
63,5	529,0	19,5
50,8	1021,4	37,7
38,1	439,5	16,2
25,4	189,9	7,0
19,1	67,8	2,5
12,7	31,2	1,2
9,5	13,6	0,5

Tabela 3. Configuração dos hidrociclones

Configuração Hidrociclones			
Parâmetros	Unidade	HCCL	Loop
Diâmetro	polegadas	4,0	1,6
Ápex	mm	22,0	5,0
Vortex	mm	30,0	11,0
Pressão	Kgf/cm <sup>2</sup>	1,0	1,0

cáustica a 50%. A dosagem aplicada para o depressor foi de 500 g/t e coletor variando de 300 a 700 g/t  $\text{SiO}_2$  dosagem específica ou 103 a 240 g/t, com percentual de sólidos de 50% e pH em 8,5, 9,5 e 10,5.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 4 apresentam-se os resultados da análise química global da alimentação da flotação. Essa amostra apresenta valores característicos de Itabirito, baixo teor de Fe como principal deletério a sílica.

Na Figura 6 apresenta-se a distribuição granulométrica da alimentação da flotação. Nota-se que a fração  $-0,010$  mm atinge valor de passante acumulado próximo a 5,00%. Observa-se P95 em 0,150 mm. Atendendo assim os parâmetros do projeto no quesito lama presente na amostra e cominuição.

Ao analisar os ensaios base individualmente (com adição de cal), pode-se verificar que o teste com 500 g/t  $\text{SiO}_2$  como coletor, e pH de flotação 8,5 fornece o menor teor de sílica no concentrado, logo optou-se por utilizá-lo como referência para a comparação com os demais. Conforme figura 7.

O teste utilizado como base, sem adição de cal, teve como resultado 0,66% de  $\text{SiO}_2$  no concentrado e 29,81% de Fe no rejeito. Esse teste foi escolhido para referência, pois apresenta resultados muito próximos ao teste com 700 g/t  $\text{SiO}_2$  mas com uma dosagem menor de coletor. Após a comparação do melhor resultado obtido quando adicionada a cal, verifica-se 1,88%  $\text{SiO}_2$  no concentrado e 23,12% Fe no rejeito. Pode-se observar que ocorre

a flotação do quartzo, apesar da influência das espécies catiônicas –  $\text{Ca}^{2+}$  presentes no processo, porém com piora da qualidade química do concentrado obtido, elevando o teor de sílica no *pellet feed*.

A flotação com adição de cal apresenta melhores resultados próximo do pH 8,5 região onde há uma predominância da espécie catiônica do coletor ( $\text{RNH}^{3+}$ ) e uma ampla disponibilidade de sítios negativos na superfície do quartzo. A importância no valor de pH pode ser observado na Figura 2 onde está plotada a curva de adsorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  sobre a superfície do quartzo e a evolução do pH. Pode-se verificar que o início da inflexão da curva ocorre a partir do pH 10,0 onde usualmente é feita a flotação catiônica reversa de minério de ferro. Isso leva a crer que a partir

Tabela 4. Química da alimentação da flotação

QUÍMICA GLOBAL (%)									
Fe	SiO <sub>2</sub>	P	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	PPC	
44,42	34,24	0,055	1,37	0,105	0,037	0,036	0,094	0,90	

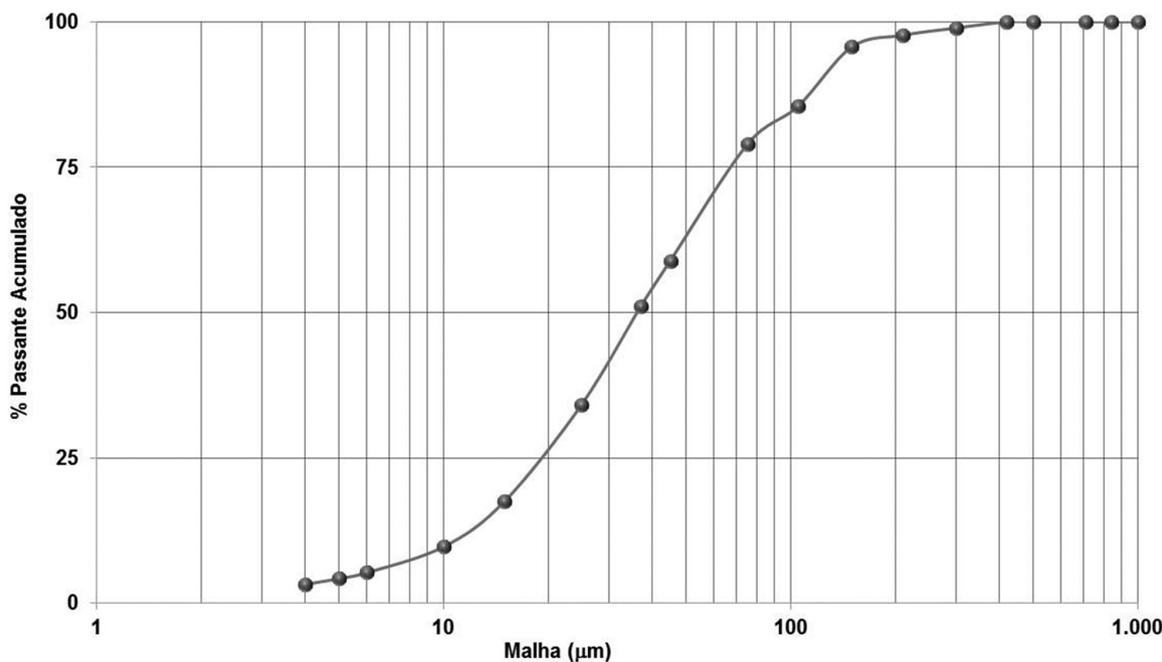


Figura 6. Distribuição granulométrica da alimentação da flotação.

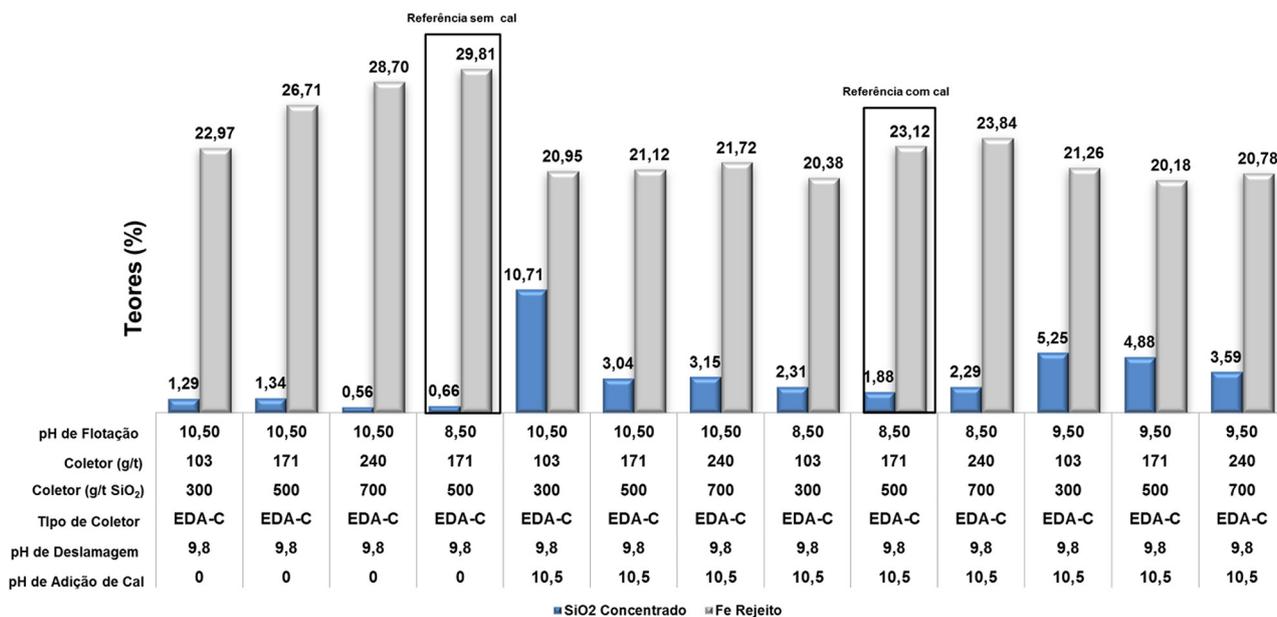


Figura 7. Resultados de flotação com e sem adição prévia de cal – variando-se pH de flotação e dosagem de amina.

deste ponto a atração dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  pela superfície dos minerais de ganga, quartzo, prejudique a adsorção da amina nos mesmos e por consequente o processo de flotação, ou seja, outras espécies catiônicas, neste caso  $\text{Ca}^{2+}$ , competem com o coletor pelos sítios disponíveis nas partículas, por isso o melhor resultado do processo em pH abaixo deste ponto.

Os testes com adição de cal propiciaram, em todos 90% dos cenários, menores valores do ferro no rejeito quando comparado com qualquer teste sem adição. Esse processo deve ser mais bem estudado para entendimento se a presença dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  aumentam adsorção e por consequência a depressão por amido de milho ou é uma desestabilização do sistema de maneira que os mesmos passam a agir como coagulantes nessa situação específica.

Como medidas mitigadoras da piora da qualidade do produto, já que o objetivo é um produto com qualidade para redução direta,  $\text{SiO}_2$  no concentrado < 1,00%. Outros fatores que influenciam na química de superfície e hidrodinâmica da flotação devem ser estudados em busca de um melhor resultado, itens como adição de espumante, complexantes e até mudança no pH de deslamagem serão aprofundados nos próximos passos deste estudo.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados mostram evidências de competição no momento da adsorção na superfície do quartzo pelo cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e o coletor amina, e seu impacto no processo de flotação.

A importância da variável pH na adsorção dos íons sobre a superfície das partículas de quartzo.

Os testes com adição de cal indicaram valores de Fe no rejeito menor do que aqueles sem, este processo deve ser melhor estudado buscando entendimento se a presença dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  aumentam adsorção e por consequência a depressão por amido de milho ou é uma desestabilização do sistema de maneira que os mesmos passam a agir como coagulantes nessa situação específica.

Apesar do resultado final não satisfatório, não houve produto para redução direta, há indício de ser possível atingir um resultado de qualidade, com ajustes no processo, como adição de novos reagente (espumantes e complexantes) e alteração de pH podem ajudar na busca por um melhor desempenho.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Vale, através da gerência de Desenvolvimento de Processos de Tratamento de Minérios, pela motivação ao desafio do estudo, à equipe técnica do Centro de Pesquisas Tecnológicas - CPT pelo apoio no desenvolvimento do trabalho, e às agências de fomento CAPES-PROEX, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Carvalho MR. Interferência de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  nas etapas de deslamagem e flotação de minério de ferro [dissertação de mestrado]. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2003.
- 2 Bragança ACCR, Brandão PRG. Avaliação de reagentes alternativos para substituição da cal em sistema de bombeamento de longa distância de polpa de minério de ferro [dissertação de mestrado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2008.
- 3 Flint LR. Factors influencing the design of flotation equipment. *Minerals Science Engineering*. 1973;5(3):232-241.
- 4 Li R, Hoberg H, Chneider F. Investigations on the influence of particle size in flotation. In: *Proceedings of the 18th International Mineral Processing Congress*; 1993; Sydney. Parkville: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1993. p. 689-697. vol. 3.
- 5 Fouad T, Khairy MEA, Mohammed BS, Moustafa MRK. Effect of cationic and anionic surfactants on electrokinetic potentials of cassiterite and quartz in presence of polyvalent cations. *Qatar University Science Journal*. 1994:183-188.
- 6 Brandão PRG. Flotação de oxi-minerais. In: Peres AEC. *Flotação*. 1999.
- 7 Fuerstenau MC, Palmer BR. Anionic flotation of oxides and silicates. In: Fuerstenau MC, *Flotation AM*. Gaudin Memorial. New York: AIME; 1976. p. 148-196. vol. 1.
- 8 Scott JL, Smith RW. Calcium ion effects in amine flotation of quartz and magnetite. *Minerals Engineering*. 1993;6(12):1245-1255. [http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90102-S](http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875(93)90102-S).

Recebido em: 2 Dez. 2015

Aceito em: 18 Mar. 2016