

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA ESCOLA POLITÉCNICA

JAQUELINE MIDORI MAKIYAMA MAEDA

Estudo de caracterização mineral e de reagentes na flotação de minério de ferro

São Paulo

2014

JAQUELINE MIDORI MAKIYAMA MAEDA

Estudo de caracterização mineral e de reagentes na
flotação de minério de ferro

Relatório da disciplina PQI2411 -
Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo

Orientador: Prof. Dr. Song Won Park

São Paulo

2014

Nome: MAEDA, Jaqueline Midori Makiyama

Título: Estudo de caracterização mineral e de reagentes na flotação de minério de ferro

Relatório da disciplina PQI2000- Trabalho de Conclusão de Curso II apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a).	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof(a). Dr(a).	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

Prof(a). Dr(a).	_____	Instituição:	_____
Julgamento:	_____	Assinatura:	_____

RESUMO

Este relatório teve como objetivo apresentar os principais aspectos da flotação de minério de ferro e os primeiros resultados de experimentos de flotações realizadas no centro de pesquisa e desenvolvimento da Kemira no ano de 2012. Inicialmente, foi feita uma revisão de literatura, que cobriu o caráter tecnológico das principais práticas de flotação de minério de ferro, e enfocou nas interações e ligações químicas entre o amido, principal agente depressor utilizado no Brasil, e o minério de ferro. Os experimentos foram planejados de modo a avaliar o desempenho de um novo agente depressor (NDP) para a flotação de minério de ferro. Resultados preliminares ainda demonstram que o amido é mais efetivo que a alternativa estudada. Utilizou-se técnicas de difração de raio-X para identificação de minerais, fluorescência de raio-X para caracterização química e técnicas tradicionais de volumetria e gravimetria para quantificação de espécies químicas. Os elevados desvios indicam a necessidade da melhora do procedimento experimental ou mesmo o estudo de novos procedimentos para a determinação do teor de sílica.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	6
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	7
2.1	Minério de Ferro.....	7
2.2	O Processo de Flotação.....	11
2.3	A Flotação de Minério de Ferro.....	17
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	21
3.1	Flotação de minério de ferro.....	21
3.2	Análise química quantitativa de ferro e sílica por via úmida.....	23
3.3	Análise química quantitativa por fluorescência de raio-X (FRX).....	25
3.4	Análises por difração de raio-X (DRX).....	25
4	RESULTADOS INICIAIS E DISCUSSÕES.....	26
5	CONCLUSÃO E PRÓXIMAS ETAPAS.....	35
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36
	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS FRX.....	39
	DETERMINAR O TEOR DE FERRO EM MINÉRIOS.....	42
	DETERMINAÇÃO O TEOR DE SÍLICA POR GRAVIMETRIA EM MINÉRIOS.....	44
	DIFRAÇÃO DE RAIO-X DO MINÉRIO DE VARGEM GRANDE.....	46

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho trata de apresentar resultados iniciais de pesquisa envolvendo a avaliação de um novo reagente para a flotação de minério de ferro.

Inicia-se a apresentação do trabalho apresentando os conceitos da geologia do minério de ferro, seguido de conceitos introdutórios do processo de flotação e então se apresenta o processo de flotação de minério de ferro.

Após apresentação da metodologia utilizada os resultados são apresentados e é feita uma breve discussão dos resultados iniciais e sugestões.

A principal motivação deste projeto é o esgotamento crescente de minerais de qualidade. A exploração mineral em escala industrial é uma atividade que já se estende por várias décadas e naturalmente, as jazidas começaram a apresentar sinais de desgaste. Os minérios já não são tão ricos no mineral de interesse, apresentando maior quantidade de ganga que precisa ser retirada. Impõem-se, assim, novos desafios ao setor mineral, que precisa continuar atendendo as especificações de seus produtos com uma matéria prima de menor qualidade. Dentro deste contexto a flotação tem ganhado cada vez mais importância nos processos de concentração mineral.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Minério de Ferro

O minério de ferro é a matéria prima para obtenção de ferro pela indústria. Na natureza, podem ser encontrados na forma de óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos, sendo os óxidos a principal fonte para exploração industrial. Alguns dos minérios de ferro e seus respectivos teores são apresentados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1: Minerais de ferro Ref (3)

Mineral	Fórmula química	Teor de ferro (%)
Magnetita	Fe_3O_4	72.4
Hematita	Fe_2O_3	69.9
Goethita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62.9
Limonita	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	59.8
Ilmenita	FeTiO_3	36.8
Siderita	FeCO_3	48.2
Pirita	FeS_2	46.5
Pirrotita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	61

Os depósitos minerais podem ser classificados em:

1. Sedimentares acamados
2. Formados por soluções hidrotermais
3. Relacionados a atividades vulcânicas
4. Relacionados a processos de metamorfismo e/ou deformação
5. Resultantes de alteração e acúmulo na superfície terrestre

O principal depósito mineral de minério de ferro são as formações ferríferas bandadas (FFB), constituídas por rochas de sílica e ferro (hematita, magnetita e variedades de carbonos e silicatos) laminadas, e que representam cerca de 20-55% dos depósitos mundiais de ferro.

O Brasil tem lugar de destaque no cenário mundial de minério de ferro. Está entre os maiores detentores de reservas mundiais (7,2%), totalizando cerca de 28,9 bilhões de toneladas de minério de ferro (reservas medidas mais indicadas)⁽⁴⁾.

Os minérios de ferro brasileiros são de elevado teor e apresentam baixa concentração de impurezas para o processo siderúrgico (enxofre, alumínio, fósforo e carbonatos). Os principais minérios explorados comercialmente no Brasil são os itabiritos (denominação de FFB no Brasil), hematita e canga ⁽³⁾. Os itabiritos (20-55% Fe) são formações intercaladas de bandas de óxido de ferro e bandas de sílica, encontrados no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, Província Mineral do Carajás (PA) e região de Corumbá (MS). A hematita (teor maior que 64% Fe), em especial a encontrada em Carajás, possui altíssima qualidade, que devido ao alto teor de ferro não precisa passar por processo de concentração ⁽²¹⁾. Já os minérios itabiríticos apresentam uma qualidade reduzida e precisam passar pelo processo de flotação para atingir os requisitos exigidos pela indústria siderúrgica.

Minas Gerais é o principal estado produtor (70%)⁽²²⁾ e detentor (67%)⁽⁴⁾ das reservas de minério de ferro brasileiras (Tabela 2), com percentagem de ferro contido variando de 43,6%⁽²²⁾ a 51,5%⁽⁴⁾.

Tabela 2: Reservas brasileiras de minério de ferro em 2007, adaptado Ref (4)

Unidade da Federação	RESERVAS (MEDIDAS E INDICADAS)		MEDIDA		
	Minério (t)	%	Minério (t)	Teor (% Fe)	Contido (t Fe)
Alagoas	209.005	0,001	209.005	54,95	114.848
Amazonas	71.933.809	0,249	11.856.115	65,92	7.815.551
Bahia	2.046.658	0,007	234.600	56,00	131.376
Ceará	25.677.321	0,089	7.948.043	35,69	2.836.657
Distrito Federal	1.191.610	0,004	1.189.610	50,00	594.805
Goiás	4.269.208	0,015	4.469.208	50,00	2.134.604
Minas Gerais	19.359.905.311	66,968	10.775.189.338	51,53	5.552.455.066
Mato Grosso do Sul	4.472.348.567	15,470	3.142.749.710	55,09	1.731.340.815
Pará	4.616.877.438	15,970	3.231.140.438	67,37	2.176.819.313
Pernambuco	8.942.804	0,031	3.860.367	60,62	2.340.154
Rio Grande do Norte	1.086.925	0,004	1.086.925	57,91	629.438
São Paulo	344.577.533	1,192	203.495.171	31,91	64.935.309
TOTAL	28.909.066.189	100,000	17.383.428.530	54,89	9.542.147.937

Concentrados do Minério de Ferro

Os concentrados de ferro destinam-se principalmente (98%) à indústria siderúrgica para a produção do aço através do alto forno, técnica tradicional, ou redução direta, cujo consumo de minério de ferro é inferior a 5%⁽¹⁹⁾. Os concentrados de ferro (Figura 1) são os lumps ou granulados (6-25 mm), prontos para adição no alto forno, e os finos sínter feed (0,15-6,35 mm) e pellet feed (<0,15 mm), que necessitam passar pelos processos de sinterização e pelotização, gerando os aglomerados do tipo sínter e pelotas (10-15 mm), estes adicionados ao alto forno⁽¹⁾.

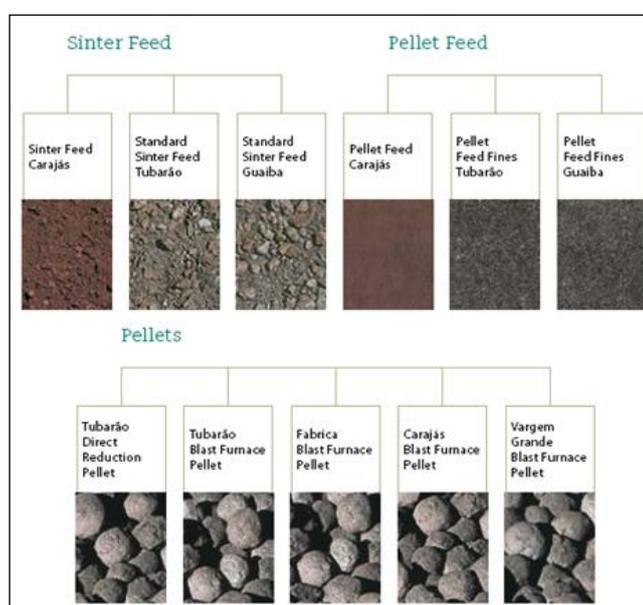


Figura 1: Concentrados do tipo sínter feed e pellet feed e aglomerado do tipo pelotas ou pellets
Ref (9)

A flotação de minério de ferro deve ser capaz de produzir um concentrado para o alto forno com teor de ferro variando de 66%⁽⁸⁾ a 67%-68%⁽¹⁸⁾ e sílica entre 1.6%-1.7%⁽¹⁸⁾ ou teores mais exigentes para redução direta com teor de ferro entre 68% a 69%⁽¹⁸⁾ ou a 70%⁽⁸⁾ e sílica inferior a 2%⁽⁸⁾, podendo restringir-se a 0.6%-0.7%⁽¹⁸⁾. O Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), no Balanço Mineral de 2001, cita um teor próximo a 65% de ferro e em torno de 3% de sílica, 3% de alumínio e baixo teor de fósforo. As Tabela 3 e Tabela 4 mostram a análise química e

granulométrica de aglomerados de e sinter feed e pellet feed da VALE, respectivamente.

Tabela 3: Análise química e granulométrica de sinter feed Ref (9)

	Sinter Feed Carajás	Standard Sinter Feed Tubarão	Standard Sinter Feed Guaíba	
Chemical analysis	Fe	66.00 %	65.00 %	65.00 %
	SiO ₂	1.40 %	4.40 %	3.60 %
	Al ₂ O ₃	1.30 %	0.90 %	1.30 %
	P	0.035 %	0.049 %	0.055 %
	Mn	0.650 %	0.150 %	0.250 %
	LOI	1.90 %	1.60 %	1.70 %
	Moisture	8.5 %	6.5 %	7.5 %
Screen analysis	+ 6.3 mm	18.0 %	10.0 %	12.0 %
	+ 1 mm	55.0 %	51.0 %	51.0 %
	- 0.15 mm	18.0 %	25.0 %	28.0 %
Note	Expected results at loading port / Analysis on dry basis			

Tabela 4: Análise química e granulométrica de pellet feed Ref (9)

	Pellet Feed Carajás	Pellet Feed Fines Tubarão	Pellet Feed Fines Guaíba	
Chemical analysis	Fe	65.30 %	66.50 %	65.80 %
	SiO ₂	1.40 %	2.50 %	2.70 %
	Al ₂ O ₃	1.70 %	0.70 %	1.00 %
	P	0.040 %	0.035 %	0.055 %
	Mn	0.650 %	0.150 %	0.250 %
	LOI	2.20 %	0.70 %	1.60 %
	Moisture	12.5 %	8.0 %	10.5 %
Screen analysis	+ 1 mm	1.0 %	2.0 %	2.0 %
	- 0.15 mm	95.0 %	84.0 %	90.0 %
	- 0.045 mm	65.0 %	35.0 %	55.0 %
Note	Expected results at loading port / Analysis on dry basis			

2.2 O Processo de Flotação

A flotação tem natureza complexa. Sua história tem início entre o final do séc. XIX e início do séc. XX. Inicialmente havia um grande desconhecimento sobre os fenômenos que regiam a flotação. Os reagentes tipicamente utilizados eram bastante impuros e advinham de fontes vegetais, animais e minerais que se apresentavam com fácil disponibilidade e baixo custo. Nos primórdios a flotação era uma prática ainda precária e pouco esclarecida, de modo que seu domínio era visto como uma espécie de arte. Os fabricantes de reagentes ainda contribuíram para a mistificação nomeando seus produtos com nomes comerciais com marcas registradas, o que escondia os princípios funcionais. Muitos dos reagentes utilizados ainda hoje foram desenvolvidos empiricamente durante a primeira metade do último século, enquanto a ciência do fenômeno foi parcialmente esclarecida na segunda metade em diante. O grande salto se deu no séc. XX com o desenvolvimento de novos equipamentos e técnicas de análise que possibilitaram entender um pouco mais a ciência por trás da tecnologia. As técnicas de análise e equipamentos foram muito importantes para o desenvolvimento desta tecnologia.

A flotação envolve vários ramos da ciência, entre eles a química das superfícies, sistemas coloidais, teoria da adsorção, cinética e termodinâmica. Talvez seja na flotação onde a ciência da química das superfícies encontre sua maior aplicação⁽⁶⁾, pois o coração dessa tecnologia são as substâncias surfactantes. Surfactantes são substâncias anfipáticas pertencentes ao grupo dos agentes ativos de superfície, apresentam uma parte hidrofílica polar e outra parte hidrofóbica apolar, caracterizando-se por concentrarem-se nas interfaces sólido, líquido e gás. Ao longo do último século a literatura disponível para flotação de minerais cresceu e tornou-se bastante ampla e diversificada. Podem ser investigados tanto aspectos científicos como de engenharia. Têm-se vários estudos envolvendo investigações sobre reagentes para flotação, mecanismos de adsorção, interação entre reagentes, o tamanho das bolhas e sua velocidade na polpa, o tamanho das partículas minerais e seu grau de liberação, as interações partícula-bolha e partícula-partícula, a estabilidade da espuma e sua retenção de líquido. Também existem estudos de controle e monitoramento de processo através da análise de imagens da espuma,

de modelamento do processo de flotação, da escolha de reagentes e equipamentos para flotação, entre muitos outros.

A flotação é uma operação industrial de grande importância para o setor mineral. É um dos principais processos de concentração mineral, cuja importância se torna cada vez mais evidente conforme cresce a demanda pelo processamento de minérios finamente particulados e de menor qualidade.

O que se busca é uma alta seletividade associada a um alto grau de recuperação metalúrgica. Estes são determinados, conforme ilustrado pela Figura 2, pelos diversos componentes envolvidos no sistema de flotação⁽¹²⁾, um sistema de engenharia interativo⁽¹¹⁾, os químicos, os operacionais e os equipamentos.

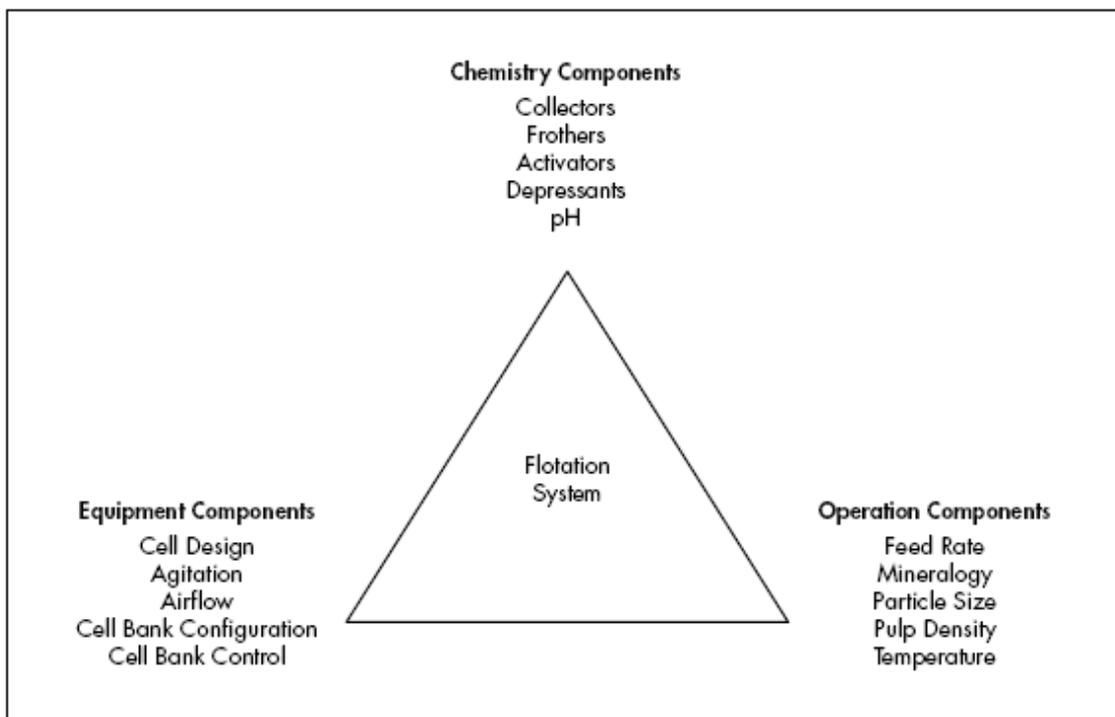


Figura 2: Componentes do sistema de flotação Ref (10)

Reagentes para Flotação

Com papel fundamental, os reagentes de flotação são capazes de modificar a superfície dos minerais, tornando-os ora hidrofílicos ora hidrofóbicos, e também

alterar as características da polpa, que são determinantes para o sucesso do processo, tais como o pH. O princípio de funcionamento baseia-se na modificação das propriedades físico-químicas das partículas minerais através da adsorção física e/ou química dos reagentes, o que resulta na alteração do grau de hidrofobicidade/hidrofilicidade dessas e sua maior ou menor probabilidade de aderência na bolha de ar. As partículas hidrofóbicas são flotadas e ascendem para a espuma e as partículas hidrofílicas permanecem na polpa (Figura 3). Os reagentes típicos são coletores, espumantes, modificadores como depressores, reguladores de pH e ativadores e também agentes dispersantes e floculantes, entre outros.

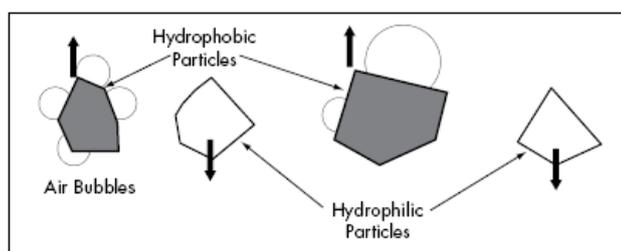


Figura 3: Aderência seletiva das partículas nas bolhas de ar Ref (10)

Coletores têm a função de tornar a superfície do mineral a ser flotado hidrofóbica. São surfactantes, e, portanto apresentam uma parte polar hidrofílica e outra parte hidrofóbica (heteropolares). A parte polar adere à superfície mineral de uma maneira tal que orienta a parte apolar para a solução aquosa e leva à formação de uma camada hidrofóbica. Assim, aumenta-se o ângulo de contato sólido/gás e permite-se que o mineral seja aderido à bolha e flotado.⁽⁶⁾

Espumantes têm como função proporcionar estabilidade à espuma e permitir que o mineral seja retirado antes que as bolhas colapsem. São substâncias surfactantes que agem na interface líquido/gás, e têm a parte hidrofóbica orientada para a fase gasosa e a parte hidrofílica orientada para o líquido. Formam-se bolhas de ar e um filme líquido delimitado por camadas de espumante.

Os **depressores** têm como função diminuir as chances de determinado mineral interagir com os coletores e ser flotado. Isso se dá através do aumento de sua hidrofilicidade. Os **ativadores** aumentam ou tornam possível a atuação dos

coletores, pois existem casos em que a adição apenas do coletor não é suficiente para permitir a flotação do mineral. Os **reguladores de pH** são importantes em muitos casos para melhorar ou mesmo tornar possível a flotação. Os **floculantes** são substâncias que agregam as partículas finas de minério. Os **dispersantes** aumentam a repulsão das partículas minerais da polpa. São utilizados quando se deseja retirar as partículas finas da polpa no processo de deslamagem. Isso aumenta a flotabilidade e seletividade do mineral e diminui o consumo de coletores, aumentando a eficiência do processo.

A boa escolha dos reagentes é um dos fatores que levam a uma boa seletividade.

Equipamentos para Flotação

Os equipamentos para a prática industrial são a célula mecânica de flotação, a mais utilizada, e a coluna de flotação, com grande aplicação para o minério de ferro no Brasil.

As células mecânicas (Figura 4) são tanques ou vasos adicionados de um impulsor ou rotor. O impulsor além de manter a suspensão agitada introduz e dispersa as bolhas na célula permitindo a colisão e adesão bolha/partícula. A célula conta com o sistema de alimentação, uma espécie de calha onde é recolhida a espuma ou concentrado e também um sistema de descarga do material que se manteve na suspensão aquosa (Figura 5). O desenho da célula deve ser projetado de modo a propiciar as melhores condições para a realização de cada etapa, o que é medido por diversos parâmetros que avaliam a hidrodinâmica nas células de flotação. Atualmente, os maiores fabricantes são Dorr-Oliver, Metso e Outokumpu.

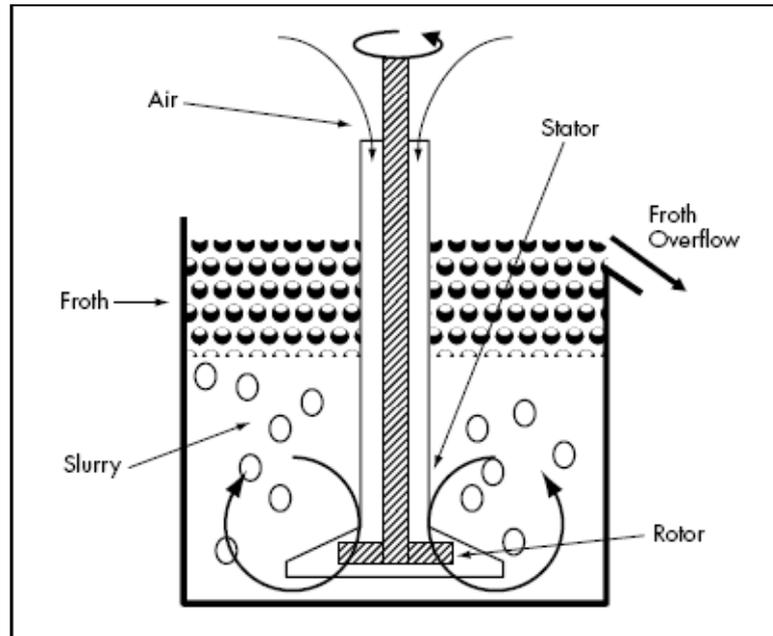


Figura 4: Célula mecânica de flotação, esquema simplificado Ref (10)

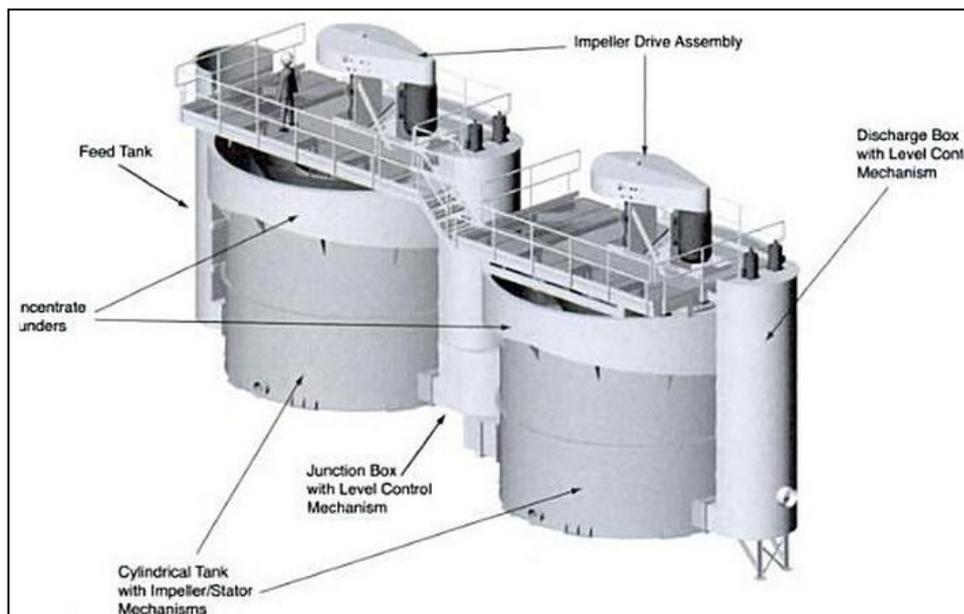


Figura 5: Célula mecânica Outokumpu TankCell e seus componentes Ref (7)

Variáveis Operacionais

Além dos reagentes e equipamentos, as condições de processo também exercem papel importante no processo de flotação. Alguns exemplos são o tempo de condicionamento da polpa, vazão de ar, vazão de alimentação e saída, grau de agitação da polpa e temperatura. Além disso, o circuito de flotação também é um aspecto importante a ser considerado.

Recuperação Metalúrgica (RM) e Índice de Seletividade (IS)

Dois parâmetros importantes para a análise do desempenho da flotação são a recuperação metalúrgica e o índice de seletividade.

Por um simples balanço de massa de um dos componentes, tem-se:

$$M_{\text{entra}} = M_{\text{sai}}$$

$$C_{\text{alim}} * M_{\text{alim}} = C_{\text{flot}} * M_{\text{flot}} + C_{\text{conc}} * M_{\text{conc}}$$

A RM representa a fração de um dos componentes na corrente de interesse. Assim, caso o produto de interesse esteja no concentrado, tem-se que:

$$RM = \frac{C_{\text{conc}} * M_{\text{conc}}}{C_{\text{alim}} * M_{\text{alim}}}$$

Onde:

M: Massa da corrente;

C: Concentração do mineral;

alim: Alimentação

conc: Concentrado

flot: Flotado

O índice de seletividade é calculado com relação ao RM mineral de interesse e RM mineral de ganga. O IS é dado pela seguinte expressão:

$$IS = \sqrt{\frac{RM_{\text{útil}}(1 - RM_{\text{ganga}})}{RM_{\text{ganga}}(1 - RM_{\text{útil}})}}$$

Onde o índice útil se refere ao minério de interesse e o índice ganga ao minério de ganga.

2.3 A Flotação de Minério de Ferro

As pesquisas de flotação de minério de ferro se iniciaram em 1931 e mostraram que o processo é a solução mais efetiva tanto do ponto de vista tecnológico como do ponto de vista econômico⁽⁵⁾.

Alternativas ao processo de flotação são métodos de separação gravimétricos e magnéticos. Contudo, não atendem as limitações de teores de sílica, óxido de alumínio e outras impurezas para a fabricação dos pellets.

Em 1960 foi desenvolvido um processo de flotação reversa de silicatos utilizando coletores aniônicos de ácidos graxos primários. para óxidos do tipo taconita, dos Lagos Superiores dos Estados Unidos, em laboratório da empresa Hanna Mining e do US Bureau of Mines. As taconitas (39% Fe) foram reduzidas, a menos de 44 μm , de 60-100%. O quartzo foi ativado com cloreto de cálcio (756g/t) enquanto o óxido de ferro foi deprimido por dextrina (Gum 9072 1.1kg/t). O minério não passou por processo de deslamagem. O coletor aniônico utilizado foi o Acintol FA2 (720 g/t), contendo 97.8% de óleo de pinho (50% ácido oleico e 44% ácido linoleico). O pH do processo foi mantido a pH 11.5 com adição de NaOH (1.6 kg/t). O resultado foi um concentrado de ferro com 60.3% Fe e 6.0% SiO_2 e uma recuperação metalúrgica de 90.5%. O bom resultado técnico não pode ser aplicado comercialmente devido ao alto custo dos reagentes⁽⁵⁾.

Para a rota de flotação direta de minério de ferro, alguns dos coletores aniônicos utilizados foram ácido láurico, hidroxamatos, alquilsulfatode sódio, alquilbenzoilsulfonato de sódio, oleato de sódio e ácidos graxos saturados de cadeias carbônicas C6-C18⁽⁵⁾.

Para a rota de flotação reversa de quartzo existem estudos utilizando coletores aniônicos oleato de sódio e alquilsulfato⁽⁵⁾.

Atualmente, a rota estabelecida industrialmente é a **flotação catiônica reversa** de minério de ferro. Nesta, a sílica sob a forma de quartzo é flotada por coletores catiônicos do tipo amina e o minério de ferro sob a forma de hematita, predominantemente, permanece na polpa auxiliado pelo depressor amido de milho

(fubá). O amido natural, ou não modificado, apresenta baixa solubilidade em água em temperatura ambiente e por isso precisa passar pelo processo de gelatinização para tornar-se solúvel. Os principais meios de gelatinização se dão por adição de soda cáustica ou por efeito térmico. No Brasil, para a flotação de minério de ferro, a rota por adição de soda cáustica é a única aplicada industrialmente⁽²⁾. Dentre outros aspectos, a escolha foi corroborada pela maior facilidade no ajuste do pH da polpa em 10.5, que é mantido durante todo o processo de flotação mediante a adição de soda cáustica.

No Brasil, o amido é utilizado como agente depressor desde 1978. Seu consumo é estimado em 45 Mton/ano a um custo de R\$ 400/ton⁽²³⁾. A vasta literatura sobre reagentes para flotação revela que o amido é o agente depressor que apresenta a melhor seletividade. O amido é um polissacarídeo natural formado por unidades α -D-glucose e tem fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. É constituído principalmente por polímeros do tipo amilose e amilopectina (Figura 6 e Figura 7, respectivamente). A amilose é um polímero linear composto de ligações do tipo α -1,4, enquanto a amilopectina é um polímero ramificado contendo também ligações do tipo α -1,4 e ligações do tipo α -1,6, responsáveis pelas ramificações. A proporção amilose/amilopectina varia conforme a fonte de amido. Para o amido de milho, conhecido na prática industrial por fubá, essa relação é de 3:1 amilopectina/amilose⁽¹⁷⁾. A amilose tem massa molecular variando de 40.000-65.000 Dalton⁽¹⁶⁾ e de 200-1000 unidades D-glucose⁽¹⁷⁾ e a amilopectina 10.000-100.000 Dalton⁽¹⁶⁾ e 1.500 unidades monoméricas⁽¹⁷⁾. Essa mistura torna de difícil determinação a massa molecular dessa substância, mas estima-se que para o fubá esse número ultrapasse os 300.000 Dalton⁽¹⁷⁾.

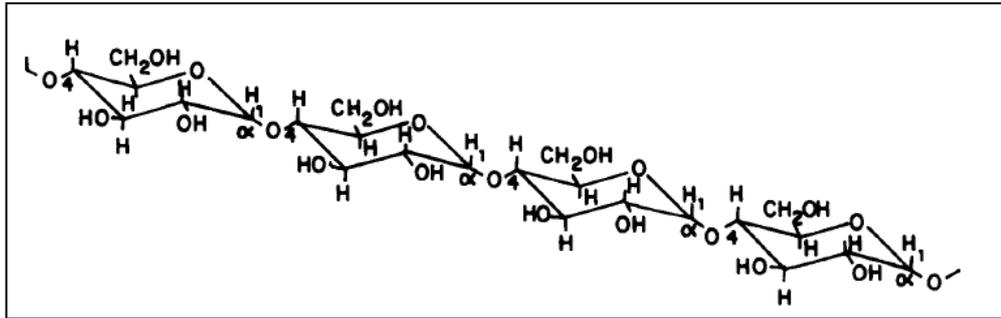


Figura 6: Estrutura da amilose Ref (13)

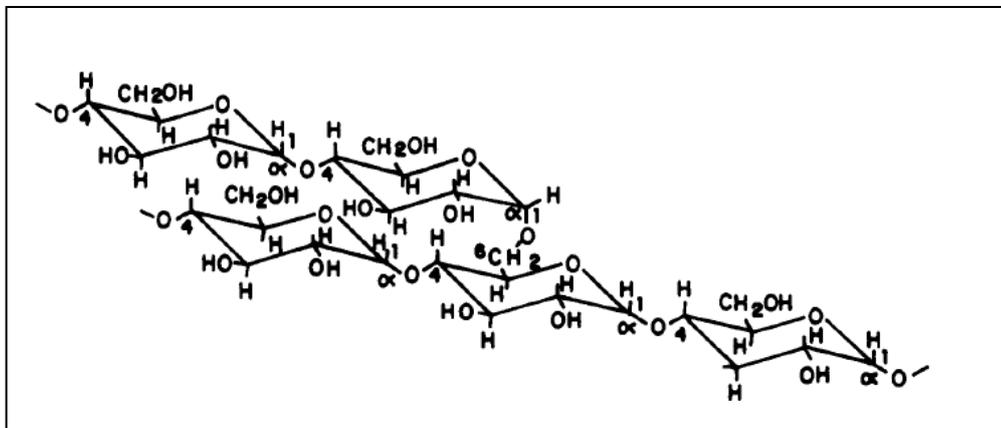


Figura 7: Estrutura da amilopectina Ref (13)

A base da seletividade, do ponto de vista químico, repousa no esclarecimento da interação entre a superfície mineral e os reagentes. Para a flotação de minérios de ferro, esta investigação concentra-se no sistema hematita/quartzo e amido como agente depressor, que apesar de já ter sido extensivamente investigado não apresenta consenso entre os pesquisadores. Os mecanismos de adsorção propostos variam desde o entendimento dos grupos responsáveis pela adsorção na superfície do minério de ferro, com a presença^(14, 24, 15) ou não⁽²⁰⁾ dos hidroxilados metálicos, até a localização dos pontos de interação dentro das unidades glicosídicas do amido, se esta se dá internamente, com os oxigênios dos carbonos C₂ e C₃ de uma mesma unidade⁽¹⁴⁾, conforme a Figura 8 ou se de unidades vizinhas⁽²⁴⁾ como na Figura 9, ou externamente através dos grupos terminais dos oxigênios dos carbonos C₁ e C₂⁽²⁰⁾, assim como demonstrado pela Figura 10. A formação de uma ligação forte entre amido e óxido de ferro é um consenso. Assim, o

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos realizados foram:

1. Flotação de minério de ferro
2. Análise química quantitativa de ferro e sílica por via úmida
3. Análise química quantitativa por fluorescência de raio-X
4. Análises por difração de raio-X

3.1 Flotação de minério de ferro

Equipamento: Célula de flotação CDC – escala de bancada (Figura 11).



Figura 11: Célula de flotação CDC

Materiais:

- Vidrarias, béqueres e pipetas, pissetas com água deionizada.
- Soluções de reagentes de flotação, depressor amido de milho e NDP e coletor amina fornecida pela VALE.
- Soluções para ajuste de pH, ácido acético e hidróxido de sódio.
- Solução para reposição da água perdida por flotação, hidróxido de sódio no pH da flotação.

Método:

Adicionar 875 gde minério de ferro na cuba com capacidade de 1,75 L e acrescentar parte da água que completa o volume da cuba, suficiente para a formação da polpa. A água não adicionada nesta etapa é utilizada para a adição completa dos reagentes nas etapas seguintes.

Ligar o rotor para iniciar a agitação da polpa e permitir a homogeneização da polpa. Ajustar a rotação. Medir e anotar o pH inicial.

Adicionar o agente depressor e lavar o recipiente com água para garantir a completa adição do reagente. Medir e anotar o pH após a adição do depressor e ajustar o pH para o pH de flotação. Cronometrar cinco minutos após a adição do depressor.

Adicionar o agente coletor, tomando o cuidado de lavar o recipiente para garantir que todo o reagente foi adicionado. Cronometrar um minuto após a adição do coletor.

Abrir a válvula de aeração e ligar o motor das pás de coleta da espuma. Acompanhar a flotação e adicionar solução de reposição (com o pH de flotação) quando o nível da polpa baixar devido à retirada da espuma. Medir e anotar o pH de flotação. Cronometrar o tempo estipulado para a flotação. Ao final, anotar o pH final da flotação.

Recolher o flotado. Limpar as pás de flotação e verter o líquido da cuba em uma bandeja, com cuidado para não arrastar o concentrado no fundo da cuba. Recolher o flotado na parte superior do rotor após o concentrado já ter sido recolhido.

Recolher o concentrado. Com o auxílio de uma pipeta arrastar o minério concentrado para outra bandeja. Recolher também o concentrado depositado nas pás do rotor.

Secar o flotado e concentrado levando as bandejas para estufa a 105°C por um dia.

3.2 Análise química quantitativa de ferro e sílica por via úmida

Para a determinação de ferro foi utilizada a técnica por titulação após redução do minério de ferro por cloreto estanoso.

Pesar cerca de 0,1000 g da amostra de minério de ferro em balança analítica. Transferir, com cuidado, para um béquer de 250 mL.

Na capela adicionar 10 mL de HCl concentrado e 3 mL de solução de SnCl_2 0,25 M.

Aquecer até a ebulição para a completa eliminação de coloração amarela. Adicionar cerca de três gotas de solução de SnCl_2 0,25 M para garantir a completa redução de ferro.

Esperar esfriar.

Adicionar 10 mL de solução HgCl_2 0,18 M. Há formação de um precipitado branco e sedoso. Esperar de dois a três minutos.

Adicionar 25 mL de solução Zimmermann-Reinhardt.

Completar com água destilada até atingir a marca de 250 mL.

Titular com solução permanganato de potássio 0,1 N sob agitação constante.

Anotar o volume gasto.

O procedimento interno de determinação de ferro encontra-se no anexo “Determinação de ferro em minérios”.

Para a determinação de sílica foi utilizada, inicialmente, a técnica por gravimetria após reação do minério de ferro com água régia (método sílica1).

Pesar o cadinho.

Pesar cerca de 0,0500 g da amostra de minério de ferro em balança analítica. Transferir, com cuidado, para um béquer de 250 mL.

Na capela adicionar 10 mL de solução HCl 6M e 3 mL de HNO_3 concentrado.

Colocar no digestor em alta temperatura e pressão por algumas horas e verificar se houve completa dissociação entre ferro e sílica.

Filtrar o conteúdo e lavá-lo abundantemente com solução HCl.

Colocar o papel filtro com o material retido no cadinho e deixar secar na estufa a 105°C.

Levar por 1h na mufla a 1000°C.

Retirar e deixar esfriar no dessecador.

Pesar o cadinho após a queima.

Para a determinação de sílica foi utilizada, em estudos posteriores, a técnica por gravimetria após a redução do ferro por cloreto estanoso (método sílica²).

Pesar o cadinho.

Pesar cerca de 0,3500 g da amostra de minério de ferro em balança analítica. Transferir, com cuidado, para um béquer de 250 mL.

Na capela adicionar 10 mL de HCl concentrado e 3 mL de solução de SnCl₂ 0,25 M.

Aquecer e verificar se houve completa dissociação do ferro e sílica. Caso o mineral ainda apresente coloração escura adicionar mais solução de SnCl₂ 0,25 M até verificar a completa dissociação (“digestão”).

Filtrar o conteúdo e lavá-lo abundantemente com solução HCl.

Colocar o papel filtro com o material retido no cadinho e deixar secar na estufa a 105°C.

Levar por 1h na mufla a 1000°C.

Retirar e deixar esfriar no dessecador.

Pesar o cadinho após a queima.

O procedimento interno no qual o método foi baseado encontra-se no anexo “Determinação de sílica em minérios”.

3.3 Análise química quantitativa por fluorescência de raio-X (FRX)

A análise por fluorescência foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Mineral da EPUSP.

Os teores foram determinados por análise quantitativa em amostra fundida com tetraborato de lítio anidro, por comparação com materiais certificados de referência na calibração Min Fe TBL, em espectrômetro por fluorescência de raios-X Axios Advanced, marca PANalytical. Perda ao fogo efetuada a 1050 °C por 1h.

O procedimento experimental detalhado encontra-se em anexo.

3.4 Análises por difração de raio-X (DRX)

A análise por difração foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Mineral da EPUSP.

O estudo foi efetuado através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X’Pert PRO com detector X’Celerator.

A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007).

As condições de análise para a obtenção dos difratogramas foram: Tubo de Cu, energia 45mA 40kV, faixa angular 2,5-70° (2theta), passo angular 0,02°, tempo/passo de 50s.

4 RESULTADOS INICIAIS E DISCUSSÕES

Através da análise de difração de raio-X determinou-se a composição mineral. Os resultados revelaram que o minério era composto principalmente por hematita Fe_2O_3 e quartzo (SiO_2), com a possível presença de “nordstrandite”, uma estrutura cristalina da gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, conforme o anexo “Difração de raio-X do Minério de Vargem Grande”.

A análise de fluorescência de raio-X para o minério de ferro de Vargem Grande resultou na composição contida na Tabela 5.

Tabela 5: Análise do minério de ferro de Vargem Grande por fluorescência de raio-X

Análise por fluorescência de raio-X									
Minério Vargem Grande	Fe	SiO_2	Al_2O_3	P	Mn	TiO_2	CaO	MgO	PF
	65,1	5,24	0,87	0,03	0,18	0,14	<0,10	<0,10	1,08

As análises para este mesmo minério foram determinadas por via úmida. Para o ferro utilizou-se o método da volumetria e para a sílica os métodos sílica 1 e 2. Os dados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Análise do minério de ferro de Vargem Grande por via úmida

Análise via úmida	Método sílica 1	Método sílica 2
Fe (%)	64,92	
SiO_2 (%)	10,59	6,33

Desempenho do depressor alternativo NDP

Inicialmente propôs-se a realização de 20 experimentos variando-se as concentrações do depressor denominado NDP e coletor amina fornecida pela empresa VALE. As concentrações de coletor foram 3, 8, 14, 28 e 56 g/ton e as de depressor foram 100, 200, 400 e 700 g/ton.

O pH foi mantido em 10.5, a agitação em 1000 rpm e o tempo de coleta da espuma em 3 min. A massa inicial de minério foi de 875 g.

Nesse grupo de experimentos para a análise de SiO_2 foi utilizado o método 1.

Os dados e resultados experimentais encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Dados e resultados experimentais com concentrações de depressor amido e NDP e coletor amina. Análise de sílica realizada pelo método sílica 1*

Teste	Depressor (g/ton)	Coletor (g/ton)	Concentrado			Flotado			Balanço de massa		RM Concentrado		RM Flotado		IS
			massa final (g)	Ferro (%)	SiO ₂ (%)	massa final (g)	Ferro (%)	SiO ₂ (%)	m Fe (g)	m SiO ₂ (g)	Fe	SiO ₂	Fe	SiO ₂	
0*	700 NDP*	28	810,32	68,23	2,87	63,65	35,56	50,48	-7,44	-0,03	97,32	42,04	3,98	58,01	7,08
1	100 NDP	3	838,86	65,43	7,51	32,94	45,55	-	4,22	-	96,62	68,01	16,19	-	3,67
2		8	790,57	66,38	7,58	82,06	-	-	-	-	92,38	64,67	-	-	2,57
3		14	745,73	69,97	8,38	126,23	35,49	-	1,48	-	91,85	67,41	48,36	-	2,33
4		28	622,37	67,64	8,23	250,32	59,64	-	-2,15	-	74,10	55,31	161,14	-	1,52
5		56	442,63	67,71	3,94	428,37	62,71	9,47	-0,26	34,65	52,76	18,33	289,96	43,78	2,19
6	200 NDP	3	836,50	66,92	7,92	34,10	40,33	-	-5,42	-	98,53	71,49	14,84	-	5,17
7		8	822,60	65,94	6,01	49,98	-	-	-	-	95,49	53,33	-	-	4,30
8		14	726,28	66,93	4,73	145,00	54,85	20,46	2,45	28,66	85,57	37,05	85,84	32,02	3,17
9		28	595,65	67,45	2,98	278,44	60,71	14,65	-2,71	34,14	70,72	19,13	182,47	44,02	3,20
10		56	471,60	66,57	2,01	400,85	62,98	11,63	1,70	36,56	55,26	10,24	272,48	50,30	3,29
11	400 NDP	3	851,88	66,27	7,38	18,24	-	-	-	-	99,38	67,87	-	-	8,70
12		8	847,37	66,18	5,66	25,73	39,26	-	-2,81	-	98,72	51,77	10,90	-	8,47
13		14	827,00	67,03	8,00	47,50	34,21	-	-2,50	-	97,58	71,41	17,54	-	4,02
14		28	713,08	68,46	5,69	157,71	53,18	23,13	-3,96	15,62	85,93	43,76	90,53	39,38	2,80
15		56	601,29	70,38	4,87	251,19	59,19	16,66	-3,78	21,50	74,49	31,63	160,48	45,17	2,51
16	700 NDP	3	851,38	66,43	9,41	16,99	52,83	-	-6,49	-	99,56	86,44	9,69	-	5,98
17		8	850,92	66,41	5,79	23,29	-	-	-	-	99,47	53,15	-	-	12,92
18		14	813,00	66,69	6,20	59,58	29,50	-	8,36	-	95,44	54,41	18,97	-	4,19
19		28	789,10	68,33	7,27	83,16	-	-	-	-	94,92	61,95	-	-	3,39
20		56	663,53	68,12	5,09	207,44	56,11	16,21	-0,28	25,28	79,56	36,43	125,63	36,28	2,61

* Flotação padrão VALE, utilizando amido como depressor. Condições pH=10.5, agitação 950 rpm, tempo de coleta 3 min. Análise realizada pelo método sílica 2.

Para melhor analisar os dados, foram feitos diversos gráficos variando-se ora a concentração de coletor para diversas concentrações de depressor (Tipo A) e ora a concentração de depressor variando as concentrações de coletor (Tipo B).

Para a análise de composição química foram obtidos os gráficos contidos na Figura 12 abaixo.

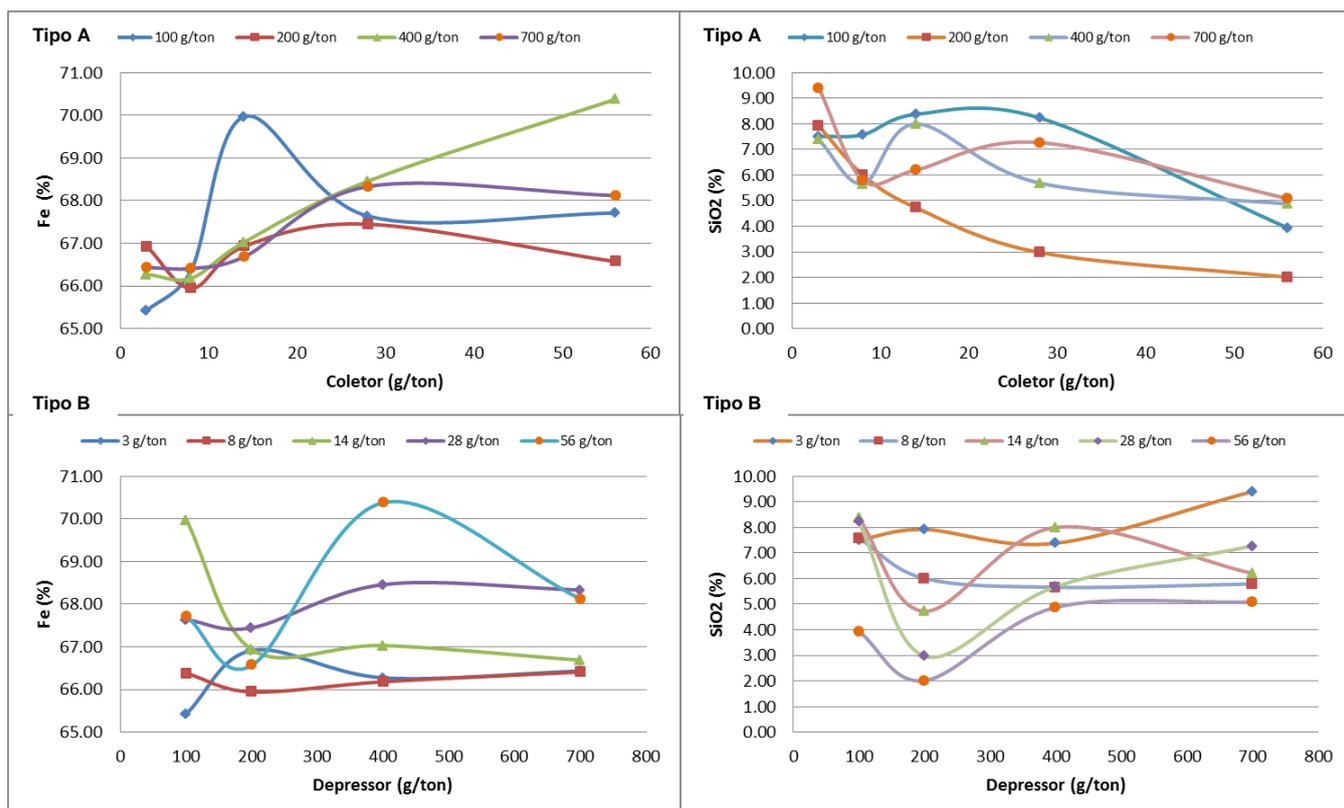


Figura 12: Análises químicas de ferro e sílica para os com concentrações de depressor amido e NDP e coletor amina. Análise de sílica realizada pelo método sílica 1

Pela análise da Figura 12 podem ser feitas algumas considerações:

Tipo A:

Fe: Os maiores teores de ferro no concentrado ocorrem para maiores concentrações de coletores. Contudo a variação do depressor exerce maior efeito para doses mais altas de coletor. Assim, para altas concentrações de coletor (56 g/ton) o uso de 400 g/ton de depressor parece ser o mais indicado. Deve-se atentar ao fato de que para faixas de coletor intermediário (8 e 14 g/ton) a concentração de depressor não influi no teor de ferro do concentrado, o que não justifica o uso de maiores dosagens de depressor.

SiO₂: Os teores de sílica no concentrado seguem uma tendência mais forte. De modo geral, esse diminui conforme aumenta a concentração de coletor. Para 56 g/ton são observados os melhores resultados. Possivelmente, como o coletor é também gerador de espuma, existe maior número de bolhas e assim maior interação entre o ar e a polpa, o que melhora a coleta de sílica. A tendência mais forte e as flotações mais eficientes quanto à redução do teor de sílica do concentrado ocorrem para concentração de depressor de 200 g/ton e 56 g/ton de coletor.

Para os gráficos do Tipo B contidos na Figura 12 já não é possível fazer relações tão boas, o que indica que este não sofre tanta influência como para o coletor.

Fe: Para a concentração de ferro no concentrado, podem-se observar alguns picos, mas não é possível explicar uma tendência. Existe grande variação para as concentrações de depressor de 100 e 400 g/ton. Para baixas concentrações de coletor o aumento de depressor parece não influenciar no teor de ferro. Já para altas concentrações de coletor (28 e 56 g/ton) observa-se um crescimento para 400 g/ton de depressor.

SiO₂: Para o teor de sílica variando com a concentração de depressor os dados experimentais encontram-se bastante espalhados pelo gráfico e dificultam a observação de algum fenômeno. Para a maior parte dos dados concentrações maiores de depressor levaram a menores teores de sílica.

Calculou-se a RM e o IS e então os resultados foram plotados nos gráficos da Figura 13.

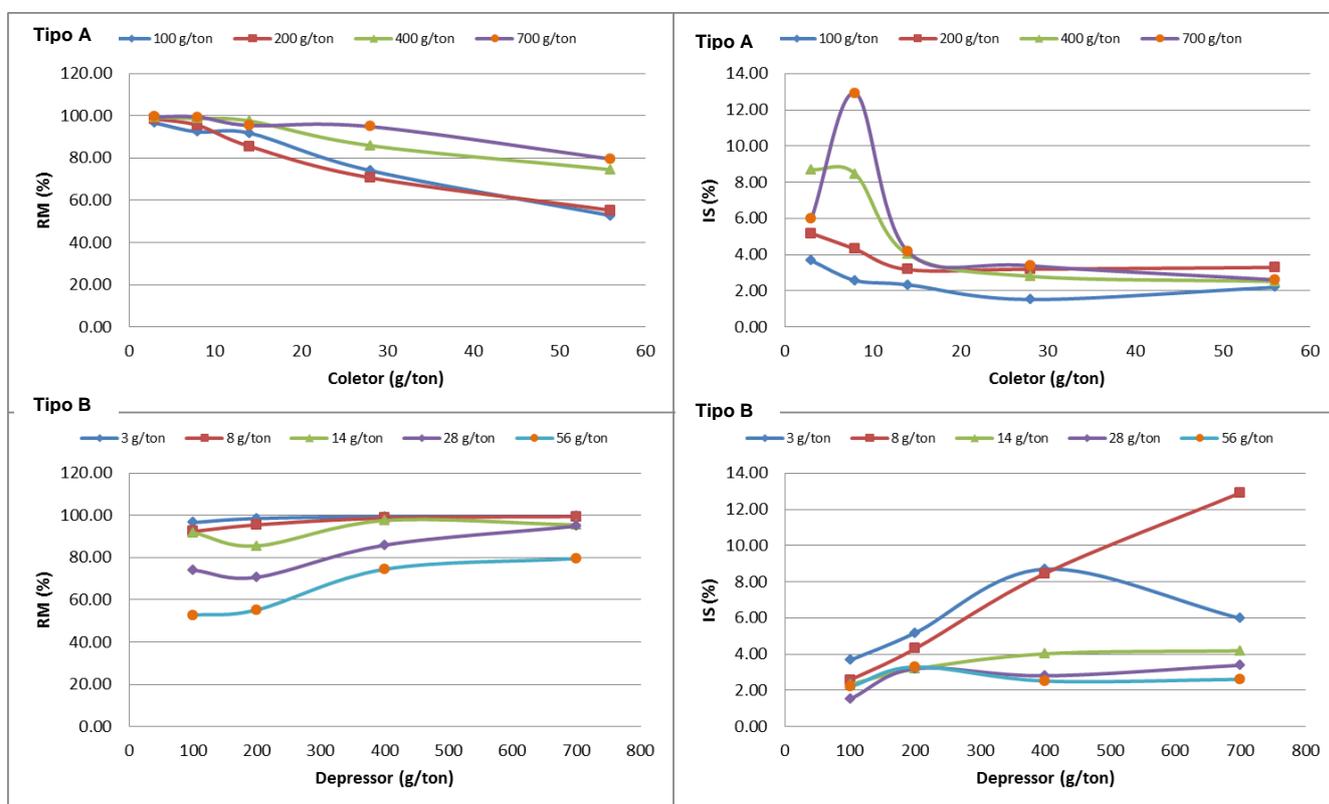


Figura 13: RM e IS para com concentrações de depressor amido e NDP e coletor amina. Análise de sílica realizada pelo método sílica 1

Da Figura 13 pode-se observar tendências mais fortes do que aquelas observadas através dos gráficos da Figura 12.

Tipo A

RM: Quanto menor a concentração de coletor, melhor é a recuperação metalúrgica, e nesta condição a concentração de depressor não exerce efeito. Conforme se aumenta a dosagem de coletor, geram-se mais bolhas devido à ação espumante da amina, e mais material é arrastado para o flotado, implicando em perda de minério no concentrado.

IS: Esse fenômeno também ajuda a explicar a diminuição do IS com o aumento da concentração de coletor. Quanto maior a concentração de coletor, menor é o efeito do depressor. O IS é mais alto para maiores concentrações de depressor (400 e 700 g/ton) e menor para menores concentrações de depressor (100 e 200 g/ton).

Tipo B

RM: Um aumento da concentração de depressor tende a uma convergência da RM para valores perto de 100%. Concentrações de coletor inferiores geram RMs mais altas, e não variam tanto com o aumento do depressor quanto concentrações mais altas de coletor.

IS: Aumentando-se as concentrações de depressor o IS diverge para valores cada vez mais altos, que são mais crescentes quanto menor a concentração de coletor. Assim, o efeito do coletor no aumento do IS é maior para concentrações elevadas de depressor e é reduzido para menores doses de depressor.

Avaliação Primária de Desempenho: Amido x NDP

É possível observar pela Tabela 7 que o reagente padrão amido, teste 0, apresenta um desempenho geral superior aos melhores resultados do depressor NDP, testes 9 e 10 destacados em verde. Nota-se que para a determinação de sílica foram utilizados diferentes métodos. Apesar de estes terem alcançado níveis de teores de ferro quase equivalentes ao do amido e de sílica igual ou mesmo inferior ao amido, a RM e o IS apresentaram desvios de cerca de 35% e 50% menores que o reagente padrão, respectivamente. Portanto, esse resultado indica que é necessário investigar outras condições de flotação que possam favorecer o reagente NDP.

Essa primeira avaliação deve ser confirmada através da realização de novas análises mais precisas como a FRX.

Determinação de Sílica

Avaliou-se uma diferente metodologia experimental para a análise de sílica, principalmente devido à combinação de grande tempo necessário de análise do método 1, elevado número de amostras analisadas e limitações do equipamento digestor. Os resultados de quatro flotações para uma concentração fixa de coletor 3g/ton variando-se o depressor em 100, 200, 400 e 700 g/ton levou à Tabela 8. Estão presentes os dados e resultados para os três métodos de análise de sílica: métodos por via úmida 1 e 2 e por análise de FRX.

Tabela 8: Dados e resultados experimentais para coletor 3g/ton comparando três métodos de determinação de sílica: métodos por via úmida 1 e 2 e análise por fluorescência de raio-x

Método Sílica 1															
Teste	Depressor (g/ton)	Coletor (g/ton)	Concentrado			Flotado			Balanço de massa		RM Concentrado		RM Flotado		IS
			massa final (g)	Ferro (%)	SiO ₂ (%)	massa final (g)	Ferro (%)	SiO ₂ (%)	m Fe (g)	m SiO ₂ (g)	Fe	SiO ₂	Fe	SiO ₂	
1	100 NDP	3	838,86	65,43	7,51	32,94	45,55	-	4,22	-	96,62	11,09	16,19	-	15,13
6	200 NDP		836,50	66,92	7,92	34,10	40,33	-	-5,42	-	98,53	11,66	14,84	-	22,56
10	400 NDP		851,88	66,27	7,38	18,24	-	-	-	-	99,38	11,07	-	-	35,84
15	700 NDP		851,38	66,43	9,41	16,99	52,83	-	-6,49	-	99,56	14,10	9,69	-	37,25
Método Sílica 2															
Teste	Depressor (g/ton)	Coletor (g/ton)	Concentrado			Flotado			Balanço de massa		RM Concentrado		RM Flotado		IS
			massa final (g)	Ferro (%)	SiO ₂ (%)	massa final (g)	Ferro (%)	SiO ₂ (%)	m Fe (g)	m SiO ₂ (g)	Fe	SiO ₂	Fe	SiO ₂	
1	100 NDP	3	838,86	66,67	8,33	32,94	48,62	28,19	-7,19	-23,76	98,45	12,30	28,92	16,77	21,26
6	200 NDP		836,50	66,41	9,43	34,10	38,59	17,84	-0,62	-29,61	97,79	13,89	23,76	10,99	16,57
10	400 NDP		851,88	66,66	4,73	18,24	41,09	39,20	-7,26	7,93	99,96	7,09	13,53	12,91	178,92
15	700 NDP		851,38	66,75	5,88	16,99	32,30	41,65	-5,71	-1,79	100,04	8,82	9,91	12,78	-
Fluorescência de raio-x															
Teste	Depressor (g/ton)	Coletor (g/ton)	Concentrado			Flotado			Balanço de massa		RM Concentrado		RM Flotado		IS
			massa final (g)	Ferro (%)	SiO ₂ (%)	massa final (g)	Ferro (%)	SiO ₂ (%)	m Fe (g)	m SiO ₂ (g)	Fe	SiO ₂	Fe	SiO ₂	
1	100 NDP	3	838,86	65,50	4,68	32,94	45,10	25,00	3,78	7,89	96,72	6,91	26,82	14,87	19,93
6	200 NDP		836,50	65,40	3,94	34,10	37,10	34,90	8,37	10,52	96,30	5,80	22,84	21,49	20,56
10	400 NDP		851,88	65,50	4,83	18,24	29,30	33,20	4,77	8,18	98,22	7,24	9,65	10,93	26,58
15	700 NDP		851,38	64,20	5,20	16,99	30,70	11,40	16,29	9,17	96,21	7,79	9,42	3,50	17,34

Com os dados da Tabela 6 e Tabela 8 comparou-se os erros das análises de sílica pelos métodos 1 e 2 com a análise da FRX utilizando-se a seguinte equação:

$$Erro (\%) = \frac{(Sílica\ 1\ ou\ 2) - FRX}{FRX} * 100$$

Os erros obtidos podem ser verificados na Figura 14:

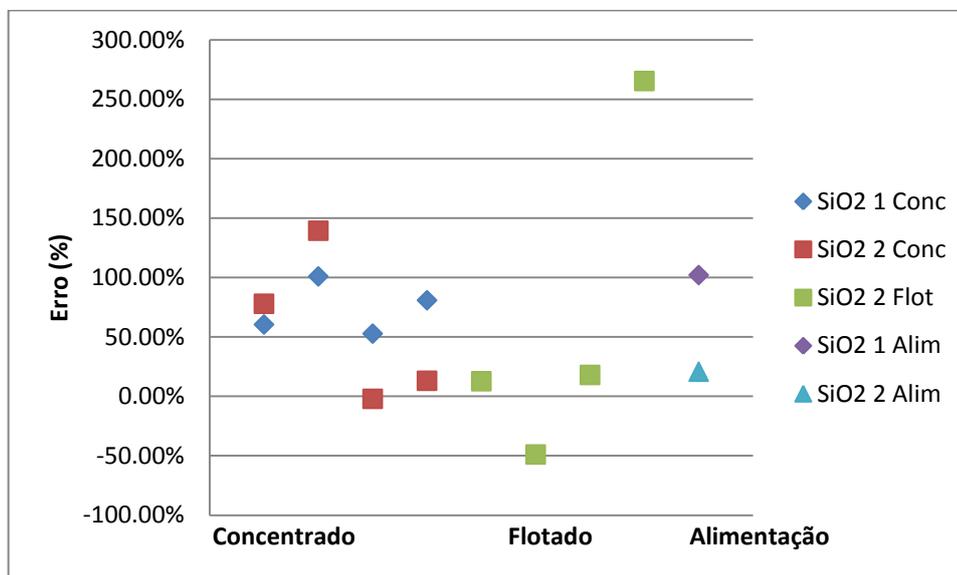


Figura 14: Erros das análises de sílica pelos métodos 1 e 2 com relação à análise de FRX

Observam-se grandes erros que muitas vezes atingem valores superiores a 50% em relação ao esperado. Alguns atingem mais que 100% como o flotado do teste 15, que atinge um erro de mais de 250%. Para a maior parte dos dados os métodos por via úmida determinaram um teor de sílica superior ao valor real, indicando que o procedimento experimental não é capaz de isolar adequadamente a sílica contida no minério de ferro.

Portanto, a análise de sílica se mostra o fator que merece maior atenção nas análises. Apesar da metodologia de análise ter sido alterada, principalmente para agilizar os resultados, não é possível confiar em seus resultados, uma vez que também se observam grandes erros, conforme Figura 14. Assim, novas

metodologias precisam ser estudadas para analisar os minérios. Estas precisam ser rápidas, mas ao mesmo tempo confiáveis.

Ressalta-se que pode ter ocorrido um erro na análise por FRX das amostras da flotação 15. Além do erro para a sílica no flotado ter estourado, o teor de ferro é inferior ao do minério bruto (Tabela 5).

5 CONCLUSÃO

A análise das primeiras flotações permitiu a observação de algumas tendências variando-se as concentrações dos reagentes para flotação de minério de ferro, depressor e coletor. Foi verificada uma forte tendência do teor de sílica no concentrado diminuir quanto maior a concentração de coletor, o que pode ser explicado pela ação espumante da amina. Quanto mais bolhas são geradas, maior é o contato da sílica com o ar e mais esse mineral de ganga é retirado na espuma. Contudo, por causa desse mesmo efeito a recuperação metalúrgica e o índice de seletividade são reduzidos para altas concentrações de coletor. Portanto, é preciso realizar um estudo que forneça qual a melhor condição experimental que forneça um concentrado de qualidade suficiente e que seja ao mesmo tempo interessante do ponto de vista da eficiência.

O coletor oferece mais possibilidade de análise de seu efeito do que o depressor, cujos resultados de análise química se encontram mais dispersos e não é possível observar tendências tão claras quanto o coletor.

Os resultados gerais indicam que o depressor amido apresenta um desempenho superior ao do depressor NDP, pois apresenta teores equivalentes de ferro e sílica ao mesmo tempo que oferece boa RM e um IS mais elevado.

A análise de vários métodos químicos permite afirmar que é necessário pesquisar outras metodologias de análise principalmente para a sílica, cujos resultados via úmida são bastante divergentes da análise por FRX. Essa dificuldade já era esperada, uma vez que esse elemento é de complicada determinação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Balanço Mineral Brasileiro - Ferro, Quaresma, L.F. DNPM. 2001.
2. Batisteli, G.M.B., “Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro”. Tese de mestrado. UFMG. 2007.
3. Carvalho, P.S.L., Silva, M.M., Rocio, M.A.R., Moszkowicz, J. Minério de ferro. *BNDES Setorial*, vol 39, pp.197-234. 2012.
4. Economia Mineral do Brasil – DNPM, 2009.
5. Filippov, L.O., Severov, V.V., Filippova, I.V., An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*, vol 127, pp. 62-69. 2014.
6. Fuerstenau, D. W. e Herrera-Urbina, R., “Flotation Fundamentals” em *Reagents in Mineral Technology*. Capítulo 1. 1987.
7. Gorain, B.K., Mechanical “Froth Flotation Cells – Section I: Design, Operating Principles and Optimization of Mechanical Flotation Cells” em *Froth Flotation: A Century of Innovation*, Fuerstenau, M.C., Jameson, G. e Yoon, R. (Eds.). 2007.
8. Houot, R., Beneficiation of Iron Ore by Flotation – Review of Industrial and Potential Applications. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 10, num. 3, pp. 183-204. 1983.
9. Iron Ore Products Booklet – VALE. 2009.
10. Kawatra, S.K., “Froth Flotation–Fundamental Principles” em *Mining Engineering Handbook – Flotation Fundamental*, Society of Mining, Metallurgy and Exploration (SME). 2009.
11. Klimpel, R.R., Dhansen, R. e Fee, B.S., “Selection of flotation reagents for mineral flotation” em *Design and Installation of Concentration and Dewatering Circuits*, Mular, A.L. e Jergensen, G.V. (Eds.), pp. 384-404. SME. 1986, apud Gorain, B.K., “Mechanical Froth Flotation Cells – Section I: Design, Operating

- Principles and Optimization of Mechanical Flotation Cells” em *Froth Flotation: A Century of Innovation*, Fuerstenau, M.C., Jameson, G. e Yoon, R. (Eds.). 2007.
12. Klimpel, R.R., “The influence of frother structure on industrial coal flotation” em *High-Efficiency Coal Preparation*, Kawatra, S.K. (Ed.). SME. pp. 141–151. 1995, apud Kawatra, S.K., “Froth Flotation–Fundamental Principles” em *Mining Engineering Handbook – Flotation Fundamental*, Society of Mining, Metallurgy and Exploration (SME). 2009.
 13. Leja, J., *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Primeira Edição. 1982.
 14. Liu, Q. e Laskowski, J.S., The Interactions between Dextrin and Metal Hydroxides in Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 130, no. 1, pp. 101-111. 1989a.
 15. Liu, Q., Zhang, Y. e Laskowski, J.S., The Adsorption of Polysaccharides onto Mineral Surfaces: an Acid/Base Interaction, *International Journal of Mineral Processing*, vol. 60, num. 3-4, pp. 229-245. 2000.
 16. Pearse, M. J., An Overview of the Use of Chemical Reagents in Mineral Processing. *Minerals Engineering*, vol. 18, num. 2, pp. 139-149. 2005.
 17. Peres, A.E.C. e Correa, M.I., Depression of Iron Oxides with Corn Starches. *Minerals Engineering*, vol. 9, num. 12, pp. 1227-1234. 1996.
 18. Peres, A.E.C., Araujo, A.C., El-Shall, H. Zhang, P. e Abdel-Khalek, N.A., “Plant Practice: Nonsulfide Minerals” em *Froth Flotation: A Century of Innovation*, Fuerstenau, M.C., Jameson, G. e Yoon, R. (Eds.). 2007.
 19. Rao, K.H. e Forssberg, K.S.E., “Chemistry of Iron Oxide Flotation” em *Froth Flotation: A Century of Innovation*, Fuerstenau, M.C. e Jameson, G. e Yoon, R. (Eds.). 2007.
 20. Ravishankar, S.A., Pradip, Khosla, N.K., Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic acid and starch polymers. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 43, nums. 3-4, pp. 235-247. 1994.

21. Relatório Anual – VALE. 2011.
22. Smith, R.W. e Salim, A., “Cationic Flotation of Oxides and Silicates” em *Flotation – A.M. Gaudin Memorial Volume*. Capítulo 5, pp. 87-116. AIME. 1976, apud Turrer, H.D.G., “*Polímeros depressores na flotação de minério de ferro*”. Tese de doutorado. UFMG. 2007.
23. Turrer, H.D.G., “*Polímeros depressores na flotação de minério de ferro*”. Tese de doutorado. UFMG. 2007.
24. Weissenborn, P.K., Warren, L.J., Dunn, J.G., Selective Flocculation of Ultrafine Iron Ore. 1. Mechanism of Adsorption of Starch onto Hematite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 99, num. 1, pp. 11-27. 1995.



PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS FRX

1.Referência Principal

2.Objetivo

Descrever o procedimento de preparação de amostras para análise por Fluorescência de raio X

3.Campo de Aplicação

Este procedimento aplica-se a material geológico

4.Princípio do método

As amostras são preparadas, diminuindo-se sua granulação, efetuando-se a amostragem, e preparando pastilhas prensadas ou fundidas, que são introduzidas no equipamento de fluorescência de Raios-X, para a identificação da concentração dos elementos por análises semiquantitativas (sem padrões) ou Quantitativas (comparação com padrões).

5.Precauções de Segurança

- Utilizar os EPI's (luvas, protetor auricular, óculos, bonés, guarda-pó e botas)
- Utilizar os EPC's (exaustores)
- Ler antecipadamente as instruções dos equipamentos a serem utilizados e estar totalmente seguro quanto ao funcionamento e riscos oferecidos pelos equipamentos.

6.Documentos Complementares

- IT 001EQ-Britador de Mandíbulas
- IT 003EQ-Britador de Rolos
- IT 004EQ-Moinho de Discos
- IT 005EQ-Moinho Oscilante

Elaborado por:	Data	Aprovado por:	Data	Finalidade	Documento
					POP-Q N°001
					página 02/03



7. Material

7.1. Utensílios

- Bandeja de secagem
- Cubetas de secagem
- Quarteador Jones de 0,6 cm de abertura
- Panela de aço cromo (Fe-Cr)
- Panela de carbeto de tungstênio

7.2. Equipamentos

- Britador de Mandíbulas
- Moinho de Discos
- Moinho Oscilante

8. Preparação de Amostras

A preparação de amostras é composta por várias etapas descritas abaixo. Algumas etapas não são necessárias, devido a granulometria inicial, quantidade de amostra disponível, e tipo de análise a ser realizada.

As amostras e suas alíquotas devem sempre estar identificadas com o nº LCT.

Os utensílios e equipamentos devem ser lavados, ou limpos com jato de ar a cada troca de amostra.

As etapas de preparação estão listadas abaixo:

- Secagem
- Britagem
- Moagem
- Amostragem e Secagem
- Pulverização
- Prensagem (Pastilhas Prensada)
- Fusão de amostra (Pastilha Fundida)

8.1. Secagem

Coloque as amostras nas bandejas devidamente identificadas e limpas, e depois na estufa a uma temperatura de 80 a 100°C até condição adequada para britagem, moagem, ou pulverização.

Elaborado por:	Data	Aprovado por:	Data	Finalidade	Documento
					POP-Q N°001
					página 02/03



8.2. Britagem

Após a secagem, se a granulação das amostras for >2cm estas devem ser inicialmente britadas. Amostras, com granulação < 2cm seguem para a moagem.

Se a quantidade da amostra for >2Kg após a britagem, quartear por pilha alongada para +/- 2Kg, depois encaminhar para moagem.

8.3. Moagem

Após a britagem as amostras que tiverem granulação >2mm, devem ser moídas até a obtenção de material de granulação submilimétrica (28# ou granulação de areia), utilizando o moinho de discos ou britador de rolos. Amostras com granulação < 2mm, seguem para a amostragem e 2ª secagem.

8.4. Amostragem e 2ª Secagem

As amostras com mais de 30g devem ser quarteadas em quarteador jones até a obtenção de uma alíquota de no máximo 30g, caso for necessário obter uma alíquota de maior massa, será solicitado pelo responsável.

Após a amostragem colocar a amostra quarteada nas cubetas, devidamente identificados, e deixar na estufa por ~2 horas a uma temperatura de ~100°C.

8.5. Pulverização

As alíquotas secas com 30g no máximo devem ser transferidas para o recipiente de moagem adequado (amostras com alto teor de ferro ou escuras, são colocadas em recipientes de Fe-Cr, e amostras com baixo teor de ferro ou claras, são colocadas em recipientes de WC, ou em situações mais específicas podem ser utilizados recipientes de SiO₂, ou ZrO₂), depois coloque os recipientes no moinho oscilante Herzog por 2min.

Após a pulverização retire a amostra do recipiente de moagem com auxílio de um pincel em uma folha de papel, depois transfira para um saco plástico para posterior manuseio.

Para a obtenção de uma maior massa pulverizada é necessário aumentar o tempo de pulverização e verificar a granulometria por Malvern. A granulometria após a pulverização deve ser 95%, -325#.

8.6. Pastilha Prensada e Pastilha Fundida

As amostras são levadas ao equipamento em forma de pastilhas prensadas ou fundidas. O procedimento de preparação das pastilhas será descrito nos POP's correspondentes.

Elaborado por:	Data	Aprovado por:	Data	Finalidade	Documento
					POP-Q N°001
					página 02/03

1 - CAMPO DE APLICAÇÃO

DETERMINAR O TEOR DE FERRO EM MINÉRIOS

2 - EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL

- Avental de manga comprida;
- Luvas descartáveis;
- Óculos de segurança;
- Sapato de Segurança.

3 - DESCARTES

Descartar a amostra e o residual em local apropriado.

4 – APARELHAGEM

4.1 Titulador automático Titrino 848

5 – REAGENTES

HCl concentrado PA
Cloreto estanoso SnCl_2 0,25M
Cloreto de mercúrio HgCl_2 0,18M
Solução de Zimmermann-Reinhardt
 KMnO_4 0,02M

6 – PROCEDIMENTO

- Preparo da amostra: transferir aproximadamente 3,0 g da amostra de minério de ferro pulverizado para um pesa filtro limpo e seco; secar na estufa por 3 horas a 105°C e esfriar em dessecador.
- Pesar 0,3 g da amostra em erlenmeyers de 500 mL, adicionar a cada amostra 10 mL de HCl concentrado e 3 mL de solução de SnCl_2 0,25M.
- Cobrir os frascos com vidro de relógio, aquecer abaixo do ponto de ebulição até decomposição completa da amostra acusada por um resíduo branco.
- Adicionar se necessário mais 1 ou 2 mL de SnCl_2 para eliminar alguma coloração amarela remanescente, que possa se desenvolver durante o aquecimento da solução.
- Ajustar o estado de oxidação do ferro aquecendo a solução até quase fervura e adicionar SnCl_2 0,25M gota a gota e com agitação até que a coloração amarela de Fe^{+++} desapareça; colocar 2 gotas a mais.
- Esfriar a solução à temperatura ambiente (abaixo de 25°C) e adicionar rapidamente 10 mL de solução de HgCl_2 0,18M. Deve se formar uma pequena quantidade de precipitado branco e sedoso.
- Deixar a solução em repouso por 3 minutos; adicionar 25 mL de solução de Zimmermann e 300 mL de água deionizada.
- Titular a amostra imediatamente com KMnO_4 0,02M até o aparecimento da coloração rósea persistente por 20 a 30 segundos.
- Realizar a análise em triplicata e fazer a média dos resultados.

7 – CALCULOS

$$\% \text{ Fe} = \text{Vg} \times \text{M} \times \text{Fc} \times \text{me} \times 100 / \text{pa}$$

Onde:

Vg = volume gasto de KMnO_4

Fc = Fator de correção do KMnO_4

Me = miliequivalente do ferro 0,05585

100 = converter para %

Pa = peso da amostra.

M = molaridade do KMnO_4

8 – REFERENCIAS

VOGEL, A.I., Análise Química Quantitativa, 6ª Ed., pp 236, 200

1 - CAMPO DE APLICAÇÃO

DETERMINAÇÃO O TEOR DE SÍLICA POR GRAVIMETRIA EM MINÉRIOS

2 - EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO INDIVIDUAL

- Avental de manga comprida;
- Luvas descartáveis;
- Óculos de segurança;
- Sapato de Segurança.

3 - DESCARTES

Descartar a amostra e o residual em local apropriado.

4 – APARELHAGEM

Forno microondas Speedwave
Balança analítica com precisão de 4 casas decimais
Estufa
Mufla
Dessecador

5 – REAGENTES

HCl 6M
HNO₃ PA

6 – PROCEDIMENTO

- Preparo da amostra: transferir aproximadamente 3,0 g da amostra de minério de ferro pulverizado para um pesa filtro limpo e seco, secar na estufa por 3 horas a 105°C e esfriar em dessecador.
- Pesar 0,1 g da amostra em vaso de digestão para microondas.
- Adicionar 5 mL de HCl 6M e 1 mL de HNO₃ concentrado.
- Aguardar aproximadamente 25 minutos para liberação dos gases formados.
- Digerir a amostra no forno de microondas de acordo com a programação a seguir:
Temperatura : 200°C Pressão: 50 bar

Rampa : 1 minuto
Tempo: 30 minutos
Potencia: 80

Após digestão esperar esfriar e, com o auxílio de um bastão de vidro com ponta de borracha, desagregar a sílica e transferir para funil com papel de filtro faixa branca contendo polpa de papel.

- Lavar o vaso e o resíduo várias vezes com água deionizada quente ligeiramente acidificada com HCl.
- Colocar o papel de filtro em um cadinho de porcelana previamente dessecado a 900°C e tarado p1.
- Levar a estufa à 105°C por aproximadamente 1 hora.
- Retirar da estufa e levar à mufla a 900°C por 1 hora.

- Retirar e colocar em dessecador; esfriar e pesar em balança analítica p2.

7 – CALCULOS

$$\% \text{SiO}_2 = ((p2 - p1) \times 100) / p_a$$

Onde:

p_a = peso da amostra.

100 = converter para porcentagem.

8 - REFERENCIAS

ABNT NBR 6473 - Cal virgem e cal hidratada - Análise química. Maio/2003.

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO MINÉRIO DE VARGEM GRANDE

