

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA, ME-
TALURGIA E MATERIAIS — PPGEEMM

ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO SELETIVA
EM UM SISTEMA AMILOPECTINA HEMATITA/QUARTZO

P O R

TANIA MARIA HAAS COSTA

QUÍMICO

TRABALHO REALIZADO NO LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA MINERAL DO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS DA UFRGS, DENTRO DO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DA ENGENHARIA DA ENERGIA, META-
LURGIA E MATERIAIS, PPGEEMM.

PORTO ALEGRE, 1985

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO SELETIVA
EM UM SISTEMA HEMATITA/QUARTZO

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais — PPGEEMM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de:

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO.

METALURGIA EXTRATIVA

P O R

TANIA MARIA HAAS COSTA

QUÍMICO

1 9 8 5

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em Engenharia Metalúrgica e Ciência dos Materiais e aprovada, em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Prof. JORGE RUBIO — Orientador

Ph.D em Engenharia

Banca Examinadora

Doutor Jaime Solari

Doutor Lavinel Ionescu

Doutor Jorge Rubio

:

Prof. Ivan Machado

Doutor em Engenharia

Coordenador do PPGEEMM

À meus pais,

ILDEFONSO e ILMA

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor *JORGE RUBIO* pela orientação e dedicação.
- À *FINEP* pelo apoio financeiro concedido.
- À Professora *IONE M. BAIBICH* pela coorientação na parte de espectroscopia.
- Ao Professor *JAIME SOLARI* pela discussão dos resultados de adsorção.
- À *KÁTIA M. P. POZZER* pelo auxílio nos testes de dispersão e floculação.
- Ao colega *ALEXIS DE LEON* pelo auxílio nos testes de floculação seletiva.
- Ao colega *CLÁUDIO LUIS SCHNEIDER* pelo auxílio nos testes de moagem.

- À *CENTRAL ANALÍTICA* do Instituto de Química da UFRGS pelas análises de infravermelho e ultra-violeta, especialmente à professora *MARIA GORETI VALE* e *TERIS M. BERBIGIER*.
- Ao *DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA* da UFRGS pelo apoio na forma de redução de encargos docentes e em especial aos colegas de setor pelo convívio solidário durante a realização deste trabalho.
- Ao *DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS* da UFMG pelas medidas de mobilidade eletroforética da hematita.
- Ao *LABORATÓRIO DE PESQUISA EM CORROSÃO* deste Programa pela utilização do espectrofotômetro.
- Ao *LUÍS CARLOS DIAS* pela execução dos desenhos.
- Ao *PESSOAL* do Laboratório de Tecnologia Mineral pela amizade e disposição em auxiliar no decorrer do trabalho.
- À *HELENA GOMES* pela dedicação e esmero na datilografia.

RESUMO

Este estudo discute alguns aspectos relativos ao processo de floculação seletiva como método de concentração de finos de hematita, utilizando a amilopectina como polímero floculante.

Foram realizados estudos de dispersão e floculação de amostras de hematita e de quartzo separadamente em função do pH do meio, da concentração de metassilicato de sódio e da amilopectina, no caso da floculação. Os resultados desta etapa indicam uma alta seletividade do floculante pela hematita e sua ineficiência como floculante do quartzo e serviram para estabelecer condições de seletividade para os estudos em misturas.

Em sistemas sintéticos (moagem separada), a eficiência da floculação seletiva mostrou-se dependente da concentração de sólidos da alimentação (valores ótimos entre 3 a 20%).

Os dois métodos de floculação estagiada e elutriação (com fluxo de água) mostraram eficiências semelhantes na separação das frações floculadas e dispersas. A recuperação de hematita no concentrado cresce com o aumento do teor de hematita

da alimentação ao passo que o enriquecimento permanece constante.

A eficiência do processo foi significativamente reduzida quando o mesmo sistema sofreu moagem conjunta a seco. Por via úmida, a contaminação só ocorreu para tempos de moagem maiores que 90 minutos (3% de sólidos).

Foi estudada a adsorção da amilopectina na interface hematita/solução através de determinação de isotermas de adsorção do polímero e de análise espectroscópica do sistema amilopectina/hematita (flocos). A adsorção mostrou-se dependente do valor do pH do meio, e de forma geral, de difícil análise para concentrações diluídas (problemas de análise).

A análise espectroscópica na região do infra-vermelho não foi elucidativa para o sistema estudado, sendo esta técnica de difícil aplicação para a adsorção de amilopectina na interface hematita/solução.

A B S T R A C T

This study discusses some aspects related to the process of selective flocculation as a method of concentration of hematite fines, using amylopectin as flocculant polymer.

Studies of dispersion and flocculation were realized with samples of hematite and quartz separately as a function of the pH of the medium, of the concentration of sodium metasilicate and amylopectin, in the case of flocculation. The results of this stage indicate a high selectivity of the flocculant for hematite, and its inefficiency as quartz flocculant and were useful to establish selectivity conditions for studies in mixtures.

In synthetic systems (separate grinding), the efficiency of selective flocculation was dependent on solids concentration of the feeding (optimum values from 3 to 20%).

The two methods of staged flocculation and elutriation (with water flow) were both similarly efficient in the separation flocculated and dispersed fractions. The recuperation of hematite in the concentrate rises with the increase of hematite grade of the feeding whereas the enrichment remains constant.

The efficiency of the process was significantly reduced when the same system suffered dry conjunct grinding. By wet way, the contamination only happened for grinding periods superior to 90 minutes (3% of solids).

It was studied the adsorption of amylopectin at the hematite/solution interface through the determination of adsorption isotherms of the polymer and through spectroscopic analysis of the amylopectin/hematite (flocs) system. The adsorption was dependent on the value of the pH of the medium, and it was generally of difficult analysis for diluted concentration (analysis problems).

The spectroscopic analysis in the infrared region was not elucidative to the studied system, for this technique is of difficult application to amylopectin adsorption in the hematite/solution interface.

S U M Á R I O

	Página
I — INTRODUÇÃO	17
II — REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 — Adsorção de Polímeros na Interface Mineral-solução .	23
2.1.1 — Análise das Teorias de Adsorção de Políme - ros	23
2.1.2 — Fatores que Influenciam a Adsorção de Polí - meros	28
2.1.3 — Mecanismo de Adsorção	31
2.1.4 — Efeitos da Adsorção de Polímeros na Estabi - lidade das Dispersões	34
2.1.4.1 — Estabilização	34
2.1.4.2 — Flocculação de Sistemas Dispersos	37
2.2 — A importância da Flocculação em Processamento de Miné - rios	48
2.2.1 — Flocculação Seletiva	49
2.3 — A Flocculação Seletiva dos Óxidos de Ferro	57
III — PARTE EXPERIMENTAL	68
3.1 — Materiais	68
3.1.1 — Hematita	68
3.1.2 — Quartzo	69
3.1.3 — Reagentes	70

	Página
3.2 — Metodologia Experimental	71
3.2.1 — Preparação das Soluções de Amilopectina ...	71
3.2.2 — Determinação das Isotermas de Adsorção	71
3.2.3 — Medidas de Dispersibilidade e Flocculação de Suspensões de Fe_2O_3 e SiO_2	72
3.2.4 — Medidas de Flocculação Seletiva	75
3.2.5 — Análise Espectroquímica da Amilopectina no Estado Sólido	77
IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1 — Estudos de Dispersão e Flocculação	78
4.2 — Estudos de Flocculação Seletiva em um Sistema Hemati- ta Quartzo	88
4.2.1 — Processo de Separação das Frações Floccula- das e Dispersas	89
4.2.2 — Efeito da Concentração de Sólidos	99
4.2.3 — Efeito do Teor de Hematita na Alimentação .	101
4.2.4 — Influência da Moagem	104
4.3 — Estudo da Adsorção da Amilopectina da Interface Hema- tita/Solução	111
4.3.1 — Determinação de Isotermas de Adsorção	112
4.3.2 — Análise Espectroquímica dos Sistemas Hemati- ta/Amilopectina	119
V — CONCLUSÃO	124
VI — BIBLIOGRAFIA	127

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 — Ilustração de uma cadeia polimérica adsorvida na forma de laços, cauda e sítios de ligação	24
Figura 2 — Representação das quatro etapas da floculação segundo Akers	41
Figura 3 — Representação gráfica do modelo "eletrostatic patch" de floculação	44
Figura 4 — Possíveis utilizações da floculação seletiva como tratamento de finos	50
Figura 5 — Unidade estrutural do amido	64
Figura 6 — Curva de calibração do método fenol-ácido sulfúrico.	73
Figura 7 — Sistema de elutriação para lavagem dos flocos	76
Figura 8 — Dispersão da Hematita em função da concentração de metasilicato de Na	79
Figura 9 — Dispersão da Hematita em função do pH do meio	81
Figura 10 — Mobilidade eletroforética de partículas de Hematita.	82
Figura 11 — Distribuição granulométrica da Hematita	84

Página

Figura 12 — Floculação da Hematita em função da concentração de Amilopectina	86
Figura 13 — Influência do número de etapas de floculação nos parâmetros de separação de um mesmo experimento de Floculação Seletiva	90
Figura 14 — Influência do número de etapas de floculação sobre a Eliminação de SiO_2 e as Perdas de Fe_2O_3 , em um mesmo experimento	91
Figura 15 — Efeito do tempo de lavagem dos flocos sobre o Teor, Recuperação e Eficiência do Processo de floculação seletiva	95
Figura 16 — Efeito da vazão da água de elutriação sobre o Teor e Recuperação de Hematita no concentrado e a Eficiência do processo	96
Figura 17 — Influência da Densidade de polpa na Eficiência da Floculação Seletiva	100
Figura 18 — Efeito do Teor de Hematita da Alimentação nos parâmetros da floculação seletiva	102
Figura 19 — Efeito do tempo de moagem sobre o Teor e a Recuperação de Hematita no concentrado	107
:	
Figura 20 — Efeito do tempo de moagem sobre a Eficiência da Floculação Seletiva	109
Figura 21 — Densidade de Adsorção da Amilopectina sobre a Hematita x concentração de equilíbrio de amilopectina	113

Página

Figura 22 — Efeito do pH na Adsorção da Amilopectina sobre a Hematita	116
Figura 23 — Espectro na região do Infra-vermelho da Amilopectina sólida	121

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1 — Classificação de alguns polímeros flocculantes	38
Tabela 2 — Aplicações industriais do processo de flocculação	48
Tabela 3 — Grau de dispersão do quartzo em presença e em ausência de amilopectina	88
Tabela 4 — Variação dos parâmetros de separação na flocculação seletiva estagiada (quatro etapas de um experimento) ...	93
Tabela 5 — Efeito da moagem a seco sobre o teor e a recuperação de hematita no concentrado	105
Tabela 6 — Efeito da moagem a úmido sobre os parâmetros de separação na flocculação seletiva de hematita	110
Tabela 7 — Flocculação Seletiva	111
Tabela 8 — Densidade de Adsorção da Amilopectina sobre a hematita em função da concentração de equilíbrio da Amilopectina	117

I — INTRODUÇÃO

O problema do processamento de partículas minerais finas (finos de minérios) é atualmente um grande desafio para os pesquisadores das áreas de lavra e beneficiamento de minérios fundamentalmente devido a baixa eficiência dos processos de beneficiamento de finos. De um modo geral, existem pelo menos as seguintes formas de geração desses finos:

1) Com a crescente demanda de minérios e com a apresentação de teores de mineral útil progressivamente mais baixos é necessário minerar e processar grandes quantidades de material que apresentam frações granulométricas menores.

2) Outro fator que influi na geração de partículas finas é a crescente mecanização da lavra e dos processos de beneficiamento.

3) No caso de minérios de difícil liberação (alto grau de disseminação) é necessário uma cominuição até granulometrias finas onde ocorra uma mínima liberação entre o(s) mineral (ais) útil(eis) e o material de ganga.

Entretanto, a definição de finos não é geral e sim particular para cada minério. Segundo Somasundaran¹ os finos de minérios são partículas que possuem diâmetros entre 10 e 100 μm e não são facilmente separáveis por processos gravitacionais; os ultrafinos são partículas que possuem entre 1 e 10 μm e não são separáveis com alta frequência por processos físico-químicos como flotação; e os colóides são partículas cujo diâmetro é menor que 1 μm .

Kitchener², por sua vez, situa o limite superior de diâmetro de partícula que assegura o comportamento coloidal de uma forma menos rígida: "O tamanho de partícula em que as forças de natureza superficial tornam-se desprezíveis se comparadas às forças inerciais e gravitacionais". As evidências experimentais levam a crer que o comportamento coloidal não desaparece bruscamente a um diâmetro particular mas persiste até no mínimo 10 μm , justificando o uso do termo minerais coloidais para polpas que contêm material finamente dividido.

Os ultrafinos, finos e colóides se originam durante a lavra e o beneficiamento, contêm um grande intervalo de diâmetros de partículas e são chamados lamas na indústria mineral. Estas lamas devem ser geralmente removidas porque prejudicam a eficiência dos métodos convencionais de tratamento e em alguns casos elas chegam a representar 30% do mineral útil.

No passado, como havia água, espaço e minérios de altos teores em abundância, as lamas eram, e ainda o são em muitas instalações, simplesmente transferidas para lagoas de sedi-

mentação. Atualmente a situação é bastante diferente. As jazidas de certos minérios apresentam teores muito baixos, causando problemas no beneficiamento e tornando menos justificável a rejeição dos finos. Os problemas ambientais tem por conseguinte se agravado, a poluição de rios, lagos e lagoas por efluentes tóxicos ou que causam turbidez estão se tornando cada vez menos aceitáveis através de todo o mundo.

Conforme vários autores, a melhor forma de tratar as lamas é não produzi-las. O uso adequado de moinhos e classificadores pode reduzir a geração dos finos. Mas na maioria dos sistemas o seu processamento torna-se inevitável e estudos nesta área devem ser feitos no sentido de aperfeiçoar os processos já estabelecidos ou desenvolver novos processos.

Quando as partículas são demasiadamente pequenas, em uma suspensão aquosa, o movimento browniano começa a dominar e as forças gravitacionais tornam-se negligenciáveis. Nesta situação os processos convencionais, principalmente os gravitacionais, perdem a eficiência.

A lixiviação é, segundo a bibliografia, um dos poucos métodos que podem ser usados para a extração comercial de metais na região dos ultrafinos mas tem sua aplicação limitada basicamente por razões econômicas.

A flotação é o mais versátil dos processos e no caso de sulfetos pode alcançar boa seletividade para partículas de diâmetro de até 2 a 3 μm . Mas na maioria dos casos os dados mostram que a recuperação torna-se baixa para diâmetros inferiores

a 20 μm . Os finos apresentam baixa flotabilidade devido às suas insuficientes velocidades de colisão e adesão ³. A flotação é adicionalmente prejudicada pelos finos através da formação do "slime-coating" e pelo consumo excessivo dos reagentes. Nestes casos podemos ter duas soluções, a agregação prévia dos finos formando partículas maiores ou a deslamagem.

A operação unitária de floculação e floculação seletiva tem sido considerada como um processo efetivo para a recuperação de finos e é por esta razão que o estudo e desenvolvimento da floculação seletiva é considerado muito importante.

O processo de floculação seletiva tem suas origens na década de 50, quando Cooke e outros ⁴ observaram que os mesmos amidos que eram eficazes como depressantes da hematita na flotação do quartzo, floculavam seletivamente a hematita de suas suspensões com o quartzo ⁵. Desde então o processo tem sido estudado e a maior proporção dos trabalhos se referem ao beneficiamento das taconitas não magnéticas oxidadas. O "U.S. Bureau of Mines" promoveu a partir de 1962 nos seus centros de pesquisa o estudo de um processo de deslamagem seletiva que evitasse a perda dos finos e os trabalhos de Fromer e Colombo ⁶⁻⁷⁻⁸ definem as bases da floculação seletiva dos minérios de ferro. Estão incluídas operações de floculação seletiva, deslamagem e flotação aniônica ou catiônica da ganga. Na mina de Tilden da Cleveland-Cliffs Iron Co. está a primeira aplicação comercial do processo, que iniciou sua produção em 1974.

A floculação seletiva tem sido estudada como pré-con-

centração da polpa que será posteriormente flotada (flotação inversa da ganga), dando condições para que a flotação alcance maior eficiência, ou também como uma operação unitária para a recuperação e beneficiamento das frações finas. Read⁹, Lien e Morrow¹⁰ e Coelho¹¹ são alguns dos autores que estudaram a aplicação da floculação seletiva como método de concentração, sendo que nos dois últimos casos o processo foi aplicado a nível de planta-piloto apresentando resultados positivos.

Embora o sistema hematita quartzo tenha sido amplamente estudado em vários países e por vários autores, persiste ainda uma série de problemas que exigem solução e de um modo geral foram identificados por estes mesmos autores.

Um dos principais problemas na floculação seletiva é a seleção de flocculantes adequados que se adsorvam seletivamente no mineral desejado¹². As dificuldades na adsorção seletiva são agravadas pela contaminação das espécies minerais que ocorre durante a moagem, reduzindo as diferenças nas propriedades superficiais e dificultando a separação⁹. Esta contaminação exige a necessidade do estudo e uso de agentes dispersantes, lixiviantes ou quelantes, específicos em cada caso e cuja aplicação deve ser cuidadosamente analisada.

É um fato comprovado por vários autores que embora a seletividade seja assegurada há outros fatores que limitam a eficiência do processo. As condições de densidade de polpa, de teor de mineral útil na alimentação em que ocorre a floculação podem causar o aprisionamento do material disperso (ganga) pe-

los flocos causando teores de concentrado indesejáveis. Este fato pode tornar a sedimentação um método ineficiente para a separação da ganga do material floculado, tendo sido sugeridos pela literatura métodos alternativos de separação, como a floculação estagiada e a elutriação dos flocos.

Neste trabalho foram estudadas as condições que permitem uma eficiente floculação da hematita pela amilopectina e também uma mínima floculação do quartzo pelo mesmo polímero, inicialmente em sistemas separados. Os resultados mostraram ser possível a aplicação deste polímero como floculante seletivo da hematita. Em decorrência deste fato, foi estudada a floculação seletiva em um minério sintético hematita quartzo, visando analisar o seu comportamento em relação a alguns parâmetros significativos na eficiência do processo.

Foi tentado um estudo da interação polímero-superfície através da determinação de isotermas de adsorção e análises espectroscópicas na região IV relativas ao fenômeno de adsorção.

II — REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 — Adsorção de Polímeros na Interface Mineral-solução

2.1.1 — Análise das Teorias de Adsorção de Polímeros

Na análise de teorias de adsorção de polímeros aquoso-lúveis na interface mineral solução influem muitos fatores relativos a química, física e físico-química do sistema. Numa tentativa de generalizar as diversas teorias existentes algumas considerações devem ser estabelecidas. A seguir descrevem-se as principais generalidades descritas nas diversas teorias de adsorção revisadas por Silberberg ¹³.

a) A estrutura de um polímero é representada por uma cadeia flexível formada por segmentos estatísticos.

b) Todos ou alguns destes segmentos podem se adsorver na interface sólido/solução.

c) Esta interface é considerada plana e são ignorados os efeitos derivados de sua estrutura.

d) Um polímero adsorvido consiste de uma seqüência alternada de segmentos em contato direto com a superfície (pontos de ligação) e segmentos que se projetam em direção à solução (laços e caudas), conforme está indicado na Figura 1.

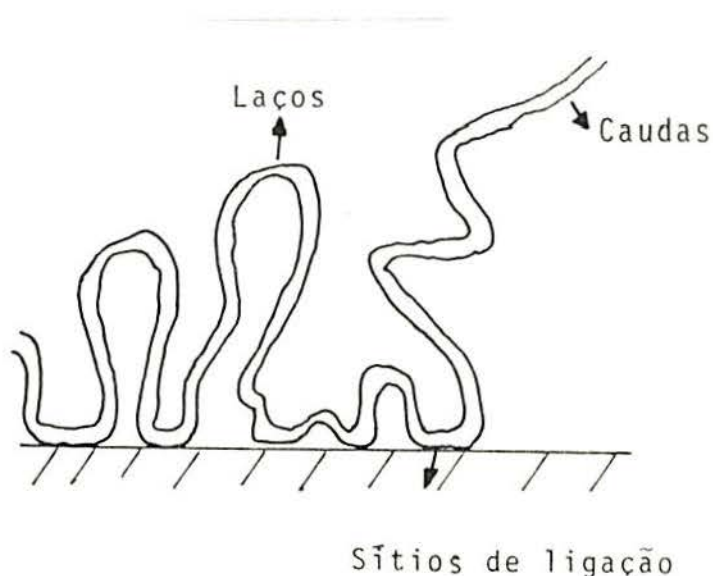


Figura 1 — Ilustração de uma cadeia polimérica adsorvida na forma de laços, cauda e sítios de ligação.

A configuração das macromoléculas adsorvidas é influenciada pela qualidade do solvente. Em um bom solvente, a macromolécula encontra-se estendida e vai ser adsorvida principalmente na forma de "trem" (seqüências de pontos de ligação) e caudas. Em um solvente termodinamicamente pobre

a macromolécula está enovelada, adsorvendo-se preferencialmente na forma de laços.

e) O sistema está em equilíbrio termodinâmico. Esta situação só se aplica aos modelos que se utilizam da mecânica estatística no equilíbrio.

Muitas teorias estudam a adsorção de uma macromolécula isolada, mas quando se observam sistemas em que ocorre um maior recobrimento da superfície as interações polímero-polímero tornam-se importantes e devem ser considerados os efeitos de volume excluído.

Simha, Frisch e Eirich^{14,15,16,17} propuseram um modelo de adsorção de macromoléculas flexíveis em soluções diluídas. Consideraram que o polímero forma uma monocapa na superfície do adsorvente, que é extremamente improvável a adsorção de todos os segmentos simultaneamente e que há uma distribuição Gaussiana das distâncias cabeça-cauda das macromoléculas. As interações entre as cadeias próximas à superfície são desprezadas, assim como a adsorção do solvente. No caso limite em que a probabilidade de ligação dos segmentos tende a zero, a seguinte equação é observada.

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{2K_1\theta} = (KC)^{1/\langle v \rangle}, \quad (1)$$

onde θ é a fração da superfície coberta por segmentos adsorvidos por cadeia, K_1 e K são constantes. Esta equação requer um aumento brusco na isoterma a baixas concentrações, após, θ de-

pende apenas levemente de C , sendo C a concentração de equilíbrio do polímero, e por um intervalo considerável de C permanece abaixo do valor que seria fornecido por uma isoterma de Langmuir.

Uma simplificação na equação (1) foi feita por Kraus e Dugone¹⁸ que consideraram K_1 igual a zero tornando a equação igual a:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = (KC)^{1/\langle v \rangle},$$

sendo K_1 a diferença entre a interação dos segmentos de cadeia quando adsorvidos e no seio do líquido. Esta equação fornece uma representação considerada razoável para uma série de sistema.

Outras equações que incluem modificações das anteriores foram propostas por Gilliland e Gutoff¹⁹, Higuchi²⁰ e Fontana e Thomas²¹. Todas apresentam uma importante limitação, isto é, consideram o número de sítios de ligação por macromolécula (v) independente da área superficial coberta θ .

Silberberg²² apresentou modelos para o processo de adsorção que relacionam o número de segmentos em um laço com a energia média de adsorção por sítio de ligação. Concluiu que uma alta porcentagem de segmentos de cadeia apresentam baixas energias de adsorção, de aproximadamente 1 kT por ligação.

Embora a unificação das teorias de adsorção de polímeros seja, como foi dito, difícil devido a heterogeneidade do sistema, existe consenso da existência das seguintes observa-

ções:

1) Estabelecem-se vários pontos de interação entre a cadeia polimérica e o sólido de modo que mesmo que a energia envolvida em cada ligação seja pequena, a estabilidade (e energia de adsorção) da macromolécula como um todo, adsorvida sobre a superfície é muito grande. Este fato permite, de um modo geral, a adsorção do polímero sobre qualquer sólido desde que exista uma pequena afinidade entre eles e que a interação polímero-solvente não seja demasiado forte. Também devido ao grande número de segmentos de cadeia em contato com a superfície sólida é estatisticamente improvável o rompimento simultâneo de todos os contatos, tornando difícil a desorção. Por exemplo em uma suspensão aquosa onde o álcool polivinílico estava adsorvido sobre brometo de prata, removeu-se apenas 1% após agitação com água a 25°C durante 45 horas e 13% após 3 horas em água a 100°C²³. A desorção pode ser promovida através de variação das condições, como pH, adição de um solvente que tenha maior interação com o polímero, ou adição de uma substância que concorra com o polímero pela superfície do sólido.

2) Uma macromolécula em solução ou mesmo adsorvida pode adotar um número muito grande de conformações devido às rotações dos átomos sobre suas ligações. Estas conformações determinam a entropia configuracional e a entalpia dos polímeros adsorvidos e conseqüentemente o grau de adsorção²⁴.

3) As dimensões das macromoléculas em solução resul-

tam em uma lenta difusão para a superfície e dificultam também seu acesso a porosidades do sólido. Isto faz com que a área superficial acessível a elas seja muito menor do que às pequenas moléculas. Este fato poderia explicar por exemplo, o aumento do grau de adsorção sobre carvão vegetal de poliestireno dissolvido em metil etil cetona, com o decréscimo do peso molecular ²⁵.

2.1.2 — Fatores que Influenciam a Adsorção de Polímeros

Diversos fatores influenciam a adsorção de polímeros aquo solúveis na interface mineral/solução, a saber:

1) Peso molecular e distribuição de pesos moleculares do polímero

Em um número considerável de sistemas a densidade de adsorção é independente do peso molecular ^{26,27,28}. Mas é muito comum o aumento da adsorção com o peso molecular, dentro de um intervalo de variação do mesmo. Exemplos são a adsorção de acetato de polivinila por grafite ou por suspensões de ferro e estanho. A influência do peso molecular aumenta quanto menor for o poder de solvatação do solvente ²⁹. Para sistemas em temperaturas próximas à temperatura theta, as frações de peso molecular mais alto são mais insolúveis. Como a adsorção geralmente aumenta com o decréscimo da solubilidade, este fato poderia explicar a variação da adsorção com o peso molecular. A temperaturas bem

acima da temperatura theta esta influência é muito menor. O aumento da adsorção com o decrêscimo do peso molecular pode ser explicado através da porosidade do adsorvente conforme já foi descrito.

2) Influência da Natureza do Solvente

As macromolêculas são de um modo geral mais facilmente adsorvidas de solventes pobres. Foi observado em muitos sistemas que o valor de adsorção máxima aumenta com a adição de uma substância que "enfraqueça" o solvente. Se ocorrerem interações muito fortes entre o polímero e o adsorvente este efeito pode ser diminuído ou mesmo suprimido. Pode ainda ocorrer a competição entre o polímero e o solvente pela superfície do adsorvente, ocorrendo em casos extremos a adsorção preferencial do solvente.

3) Efeito da Temperatura

Em alguns sistemas ocorre o aumento da adsorção com temperaturas crescentes, significando que o processo é endotérmico. Eirich ¹⁴ sugere que o ganho de entropia das moléculas de solvente ao se libertar da superfície é maior que a perda de entropia das macromolêculas que se adsorvem. Adicionalmente, as moléculas de solvente que aumenta a entropia são aquelas que estão solvatando o polímero e são deslocadas pela adsorção ou pela compressão dos "novelos". Outros sistemas apresentam decrêscimo da adsorção com o aumento de temperatura. Um exemplo é a adsor-

ção do poli-isobuteno do benzeno por negro de fumo.

4) Influência do Adsorvente

Três propriedades do adsorvente são importantes em relação à adsorção: a natureza química da superfície, a área superficial específica e a porosidade. Vários autores tem observado que, mantendo-se as demais condições e variando a natureza química da superfície ocorrerão mudanças na intensidade de adsorção ^{27,30}.

A adsorção por unidade de massa do sólido é proporcional à área superficial específica, somente quando considerarmos sólidos da mesma natureza química. Embora o efeito da porosidade do adsorvente não esteja perfeitamente estabelecido, tem sido aceito que frações de baixo peso molecular são capazes de penetrar mais facilmente em estruturas porosas do que as frações de mais alto peso molecular.

5) Natureza do Polímero

A natureza química do polímero em relação ao adsorvente e ao solvente tem o mesmo significado que em outros sistemas. Por exemplo: enquanto polímeros relativamente não polares são adsorvidas por grafite polímeros polares são adsorvidos por adsorventes polares.

2.1.3 — Mecanismos de Adsorção

Os diversos mecanismos de adsorção de segmentos poliméricos em uma superfície sólida dependem fundamentalmente da natureza do polímero e das características superficiais do adsorvente.

As conclusões que estão registradas na bibliografia sobre o tipo de ligação, química ou física, na superfície do polímero, tiveram que ser deduzidas através de um estudo do efeito de uma série de variáveis como: pH e força iônica do meio, floculação, sinal e densidade de carga superficial das partículas, densidade de adsorção, viscosidade do polímero em solução e outras. A Espectroscopia no infra-vermelho tem sido útil em alguns casos para identificar a natureza dos grupos superficiais. Em decorrência dos fatos citados a maioria dos mecanismos não está completamente elucidada e comprovada experimentalmente mas o estudo destas variáveis em uma série de sistemas permite estabelecer as seguintes generalizações:

1) Polieletrólitos de alta densidade de carga se adsorvem fortemente a qualquer partícula carregada com sinal oposto, neutralizando e causando em alguns casos a reversão do potencial eletrocinético da partícula. Por exemplo, Gregory³¹ mostrou que polímeros catiônicos coagulam látex aniônico apenas por neutralização. Ainda, no caso da floculação de algumas sílicas, esta ocorre apenas na presença de polímeros catiônicos e não iônicos mas não pelos polímeros aniônicos³².

2) Polieletrólitos podem se adsorver em partículas portadoras de cargas do mesmo sinal podendo-se deduzir que:

a) Existe um mecanismo de adsorção diferente do eletrostático;

b) O potencial elétrico entre a partícula e o polímero não é excessivamente alto de modo a impedir esta interação ³³.

No caso da floculação da calcita por poliacrilamida aniônica parece improvável que a atração eletrostática seja responsável pela adsorção. O polieletrólito quando é adsorvido contra uma repulsão eletrostática considerável, (~70 mV) sugere a existência de uma interação não eletrostática entre a superfície da calcita e o polímero (do tipo química) ³⁴.

3) Grupos funcionais não iônicos como $-\text{CONH}_2$ e $-\text{OH}$ formam pontes de hidrogênio com óxidos hidratados.

No sistema sílica/polióxido de etileno a adsorção é explicada através da formação de pontes de H entre o oxigênio do éter e os grupos silanol isolados atuando como doadores de prótons ³⁵. A adsorção por pontes de H foi evidenciada por Kitchenér e Griot no sistema sílica/poliacrilamida através de espectroscopia no infra-vermelho ³⁶.

4) Quimisorção por complexação ou quelação.

Kitchener e Attia ³⁷, tem mostrado que devido a modificações introduzidas no polímero do tipo poliacrilamida pela incorporação de grupos quelantes ou complexantes, estes, apresentam uma maior afinidade pelos cátions da superfície mineral aumentando o seu poder flocculante. Embora o mecanismo de ligação de tais grupos adsorvidos quimicamente não esteja totalmente esclarecido está claro que o caráter hidrofílico do grupo funcional é removido por algum grau de ligação covalente. Podem ser citados como exemplo deste tipo de interação os seguintes sistemas:

1) Poliacrilamida modificada contendo grupos hidroxâmicos se adsorvendo seletivamente sobre a cassiterita ³⁸.

2) Adsorção de PAMG (glicoxal bis hidroxianil poliacrilamida) sobre minerais de cobre ³⁹.

A predominância de qualquer dos mecanismos sobre os outros depende do sistema em particular. Sob condições favoráveis mais do que um tipo de mecanismo pode atuar. Embora a distinção entre vários processos de ligação seja difícil, em alguns sistemas, a predominância de um determinado tipo pode ser reconhecida ³².

2.1.4 — Efeitos da Adsorção de Polímeros na Estabilidade das Dispersões

Devido às características especiais da adsorção de macromoléculas na interface mineral/solução, fica claro que este fenômeno irá afetar as interações entre estas partículas dispersas. A estabilidade de uma suspensão pode ser em determinados casos aumentada através da promoção da repulsão entre as partículas ou diminuída ocorrendo a formação de agregados ou flocos.

2.1.4.1 — Estabilização

A adsorção de polímeros pode causar aumento na estabilidade da suspensão promovendo a repulsão eletrostática, diminuindo as forças atrativas de Van der Waals ou introduzindo um componente estérico (termodinâmico) de repulsão. Estes efeitos serão aqui considerados separadamente:

1) Efeito nas interações eletrostáticas

Quando o material que se adsorve tem o mesmo sinal que as partículas em suspensão pode ocorrer um aumento da repulsão. Por exemplo quando agentes superficiais aniônicos se adsorvem em partículas negativas. Quando o polímero é não iônico a forma mais direta e fisicamente mais importante é o deslocamento físico dos contra-íons da camada de Stern. Com isto, o limi-

te da partícula é transferido para uma posição mais externa, aumentando a superposição das camadas difusas e portanto a repulsão.

2) Efeito nas interações de Van der Waals

De um modo geral, segundo Osmond e outros⁴⁰, a presença de camadas adsorvidas reduzem a atração entre as partículas coloidais, já que após a adsorção elas estarão afastadas por uma distância maior do que a original e o material adsorvido apresenta na maioria dos casos uma menor constante de Hamaker.

3) Componente estérico de estabilização

Estabilização estérica é um termo genérico que inclui todos os aspectos de estabilização de partículas coloidais por polímeros não iônicos. Heller e Pugh foram os primeiros a usar o termo "steric stabilization" para definir uma ação de polímeros protetores isenta de qualquer componente eletrostático.⁴¹

Quando o meio em que se acham dispersas as partículas é um bom solvente para o polímero, haverá uma "preferência" do polímero pelas moléculas de solvente e a aproximação das cadeias leva a um aumento na energia livre do sistema e portanto a uma repulsão das superfícies. Em solventes com alto poder de solvatação o volume excluído é grande e a concentração efetiva (atividade) é maior que a concentração nominal explicando os desvios positivos da idealidade nestes sistemas. Em

solventes pobres as moléculas de polímero apresentam uma tendência maior de interagir entre si do que com as moléculas do solvente. É possível transformar um solvente bom em um mau solvente, variando a temperatura ou por adição de um não solvente. Se a solvatação do meio for reduzida por variação de temperatura chegaremos a um ponto em que os segmentos de cadeia se aproximam, se interpenetram sem qualquer variação da energia de Gibbs do sistema. Esta é a chamada temperatura θ , solvente θ , ou condições θ , e nestas condições o polímero se comporta idealmente. Se seguirmos "piorando" o solvente as interações entre as cadeias são favorecidas sobre as interações macromolécula-solvente e ocorre a floculação das partículas.

Sob o ponto de vista termodinâmico, podemos expressar a energia livre de interação entre as cadeias adsorvidas a temperatura e pressão constantes como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Quando $\Delta G > 0$ ocorre a repulsão. Esta repulsão pode provir de efeitos entrópicos $\Delta S < 0$, entálpicos $\Delta H > 0$ ou ambos. Os sistemas estabilizados entropicamente floculam através do resfriamento, ao contrário dos sistemas entálpicamente estabilizados que floculam através do aquecimento. Para o último caso pode se dizer que não há uma temperatura acessível em que ocorra a floculação.

:

2.1.4.2 — Flocculação de Sistemas Dispersos

A presença de cadeias poliméricas adsorvidas pode reduzir a estabilidade das suspensões coloidais em determinadas condições causando a agregação das partículas. Quando houver formação de "pontes poliméricas" entre as partículas as unidades que se formam são chamadas flocos e o processo é chamado flocculação. Os polímeros que desestabilizam sistemas coloidais desta forma são chamados polímeros flocculantes ⁴².

Os polímeros flocculantes são compostos macromoleculares, naturais ou sintéticos, solúveis em água e geralmente de alto peso molecular (10^4 a 10^7). O termo polieletrólitos é algumas vezes usado, de forma imprópria porque embora exista um número considerável de polímeros aniônicos ou catiônicos empregados na flocculação, também existem muitos polímeros não iônicos (polióxido de etileno, acetado de polivinila e outros) ⁴³.

Todos os polieletrólitos são colóides hidrófilos e sua solubilidade se deve à hidratação de grupos funcionais.

A Tabela 1 contém alguns exemplos de agentes poliméricos usados em flocculação de dispersões sólidas.

Tabela 1 — Classificação de alguns polímeros floculantes

ORIGEM	NÃO IÔNICOS	ANIÔNICOS	CATIÔNICOS	ANFOTÉRICOS
Produtos naturais	Resinas (Gomas)	Amido		Gelatina, Albumina
Derivados de produtos naturais	Dextrina	Amilopectina Alginato de sódio, Carboximetil celulose		Gelatina (Cross Linked)
Polímeros sintéticos	Poliacrilamida, Polióxido de etileno, Álcool polivinílico	Poliacrilamida hidrolizada, Ácido poliacrílico	Polietilenimina, Polivinilpiridínio	

Os polímeros floculantes podem atuar de duas maneiras, segundo Kitchener⁴³. Podem ser adicionados a um sistema já instabilizado pela presença de coagulantes inorgânicos:



Este processo é chamado sensitização. Ou podem ser usados como coagulantes primários:



A flocculação de um modo geral não está necessariamente restrita a sistemas onde o sólido disperso e o polímero são portadores de cargas opostas. Assim, a literatura contém muitos exemplos de flocculação de partículas negativamente carregadas por polímeros aniônicos. Dos fatos citados pode-se concluir que o mecanismo de desestabilização é complexo e não pode ser atribuído a um fenômeno em especial e sim a uma combinação de fenômenos e das características do sistema. Certamente o que explica estes fatos é a existência de um tipo de mecanismo de adsorção distinto do eletrostático.

Duas formas de atuação dos polímeros, reconhecidas atualmente são apresentadas a seguir, separadamente, embora em alguns casos a flocculação sô possa ser explicada como resultado da contribuição dos dois fenômenos.

1) Mecanismo de Flocculação por Pontes Poliméricas

Ruehrwein e Ward, 1954⁴⁴, segundo a bibliografia foram os primeiros a sugerir a formação de pontes poliméricas como mecanismo de flocculação. Conforme suas conclusões, as macromoléculas são alguns milhares de vezes maiores do que as partículas de argila e se adsorvendo fortemente nestas, formam pontos de ligação que possibilitam as "pontes" entre as partículas, mantendo-as ligadas.

Michaels⁴⁵ desenvolveu esta idéia estudando os efeitos da densidade de carga sobre a configuração das cadeias. O aumento da densidade de carga causa a expansão das cadeias faci

litando o estabelecimento das pontes. Concluiu ainda que para cada sistema existe uma concentração ótima de floculante que quando ultrapassada vai causar um recobrimento excessivo da superfície, através da adsorção, que impede a formação das pontes. Estas dispersões não floculam mas sim estão estabilizadas pela ação protetora das macromoléculas.

Para atualizar este modelo é necessário admitir que os modernos floculantes têm massas moleculares entre 1 a 5 milhões ou um grau de polimerização de 14.000 a 70.000 unidades. Se estendidas ou mesmo em sua forma estatisticamente enrolada alcançam muitos μm de comprimento. Desta forma irão se adsorver a partículas de aproximadamente 1 μm ou mais.

Akers ⁴⁶ divide a floculação em quatro etapas: (Figura 2).

1. Dispersão do polímero na fase líquida
2. Adsorção do polímero na interface sólido-líquido
3. Compressão das camadas adsorvidas
4. Colisão das partículas parcialmente cobertas para formar pontes.

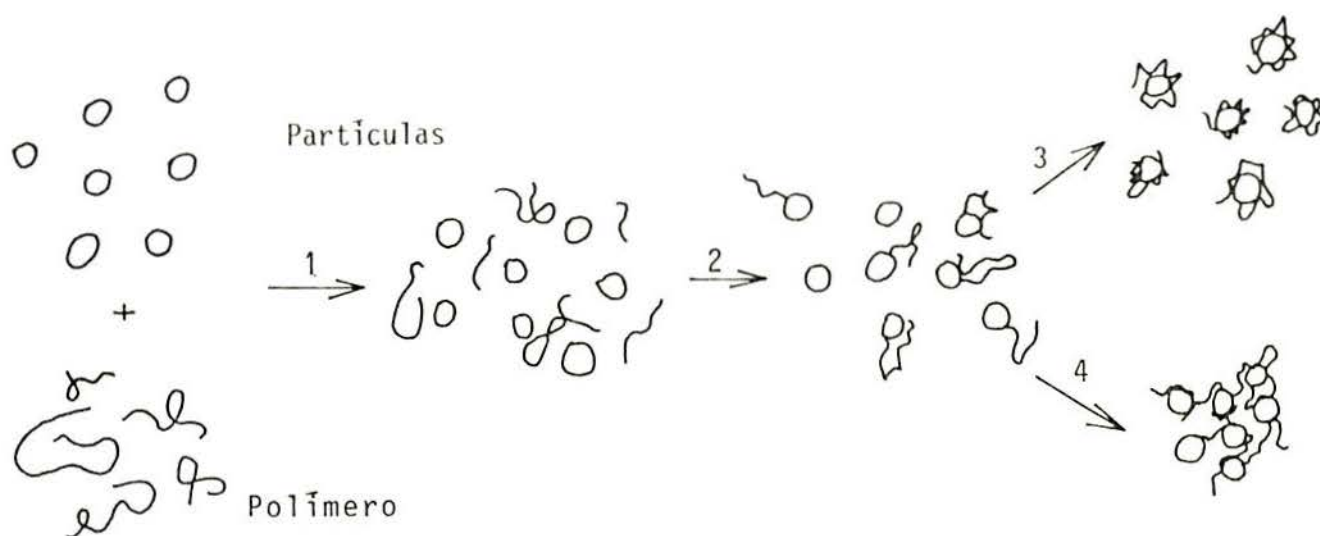


Figura 2 — Representação das quatro etapas de flocculação segundo Akers

Etapa 1

Exige-se uma dispersão uniforme do polímero no solvente para que a adsorção possa ocorrer também uniformemente e atingindo o maior número possível de partículas. A difusão dos polímeros é lenta e a adsorção é muito rápida e praticamente irreversível portanto é necessário distribuir o polímero através da suspensão tão eficiente e rapidamente quando possível ⁴⁷.

Etapa 2

Ocorre inicialmente a adsorção de um grupo funcional enquanto o restante da cadeia permanece estendido no interior da solução. No decorrer do tempo, devido ao movimento browniano, começam a se fixar mais pontos, apresentando então o polieletrólito uma configuração de "laços" e "caudas" para o interior do líquido.

Segundo La Mer e outros ⁴⁸ a flocculação é mais efetiva quando o termo $f(1-f)$ é máximo, isto é, quando f , a fração de superfície coberta, é aproximadamente 0,5. Isto ocorre porque a formação das pontes requer a ligação da molécula adsorvida com locais descobertos de outra partícula.

Contudo, segundo Somasundaran ¹, o mecanismo de pontes é possível mesmo quando as partículas estão completamente cobertas. Nestes casos, embora o processo de adsorção seja irreversível como um todo, está constantemente ocorrendo rompimento e religação em alguns sítios e este rearranjo da macromolécula poderia possibilitar a formação das pontes.

Etapa 3

É durante o período inicial de adsorção onde a macromolécula está em forma de longos laços estendidos para o seio da solução que a flocculação é mais efetiva. Com o decorrer do tempo um maior número de pontos de ligação vão se formando e conseqüentemente a configuração do polímero se torna mais plana até que a região de repulsão devido à dupla camada excede o tamanho dos laços, tornando-se difícil a formação das pontes.

Akers ⁴⁶ propõe que as etapas 3 e 4 podem competir e achariam fortes evidências experimentais desta competição.

Etapa 4

Após a adsorção, as macromoléculas adsorvidas irão se estender para o interior da solução, estabelecendo ligações com

partículas próximas formando as chamadas pontes poliméricas. A estabilidade dos flocos formados depende do número de pontes formadas que depende do número de laços disponíveis. Este por sua vez está relacionado com uma série de fatores relacionados à suspensão e ao polieletrólito.

2) Mecanismo Eletrostático

O Mecanismo eletrostático foi proposto independentemente por Gregory⁴² e Kasper⁴⁹ para explicar a desestabilização em sistemas em que o polímero e o colóide apresentam cargas de sinal oposto. Estes sistemas podem ser aqueles onde polieletrólitos catiônicos se adsorvem a partículas coloidais negativamente carregadas ou polieletrólitos aniônicos aplicados a dispersões desestabilizadas com coagulantes inorgânicos. Devido à forte atração eletrostática ocorre uma adsorção praticamente completa do polieletrólito que passa a assumir uma configuração planar em relação à superfície, impedindo a formação de pontes.

Este modelo provém de uma consideração sobre a diferença entre as densidades de carga da superfície das partículas e do polieletrólito. Na maioria dos casos não é possível que cada sítio carregado da partícula seja neutralizado por um segmento de cadeia carregado. Então, embora suficiente polímero possa ser adsorvido para resultar uma carga líquida zero, permanecem regiões de cargas positivas e negativas⁴². Podemos observar uma tentativa de representação gráfica do modelo na figura 3.

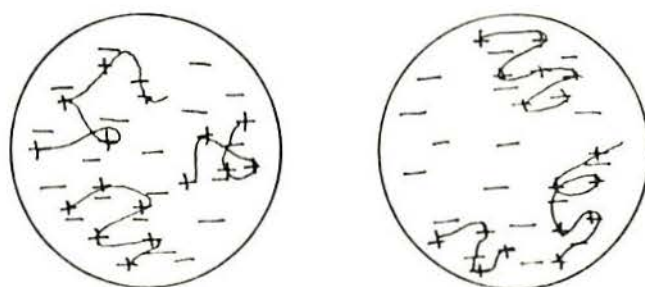


Figura 3 — Representação gráfica do modelo "electrostatic patch" de floculação

A desestabilização acontece quando os "remendos" de sinal oposto de partículas vizinhas se orientam resultando em forte atração eletrostática.

Se a atração eletrostática for o efeito dominante a floculação só ocorrerá quando o potencial zeta das partículas for suficientemente baixo minimizando a repulsão entre elas. Por outro lado, floculação a altos valores de potencial zeta pode indicar a formação de pontes a despeito de uma barreira repulsiva.

Cinética da Floculação

Os fatores cinéticos têm grande influência sobre as quatro etapas do processo de floculação já citadas anteriormente.

Assumindo uma mistura uniforme instantânea, a qual é difícil de se atingir na prática, as velocidades relativas dos outros processos determinam a performance da floculação. Assim se considerarmos a adsorção das moléculas poliméricas como um processo de hetero-floculação onde existem N_1 partículas e N_2 moléculas por unidade de volume, a velocidade de floculação é dada por:

$$- dN_2/dt = K_A N_1 N_2, \text{ onde}$$

K_A = constante da velocidade de colisão partícula-molécula.

Integrando-se a equação com N_1 constante obtém-se:

$$\ln (N_{2,0} / N_2) = K_A N_{1,0} t, \text{ onde:}$$

$N_{1,0}$ e $N_{2,0}$ são as concentrações iniciais de partículas e de moléculas poliméricas e N_2 é a concentração de moléculas não adsorvidas no tempo t . O tempo para a adsorção de uma fração x do polímero a partir da equação anterior é dada por:

$$t_A = - \ln (1 - x) / K_A N_{1,0}$$

Este tempo deveria ser comparado com o tempo característico de floculação, t_f , ou o intervalo médio entre as colisões para uma determinada partícula.

$t_f = 1/K_f N_{1,0}$, onde K_f é a constante de velocidade de floculação⁵⁰.

Com a relação entre estes dois tempos, teremos:

$$t_A/t_f = - \ln (1 - x) \quad (k_f/K_A)$$

Assumindo que as partículas e as moléculas poliméricas sejam esféricas, com raios r_1 e r_2 , respectivamente, as constantes de velocidade podem ser calculadas a partir da equação de Smoluchowski⁵¹.

$$t_A/t_f = -4 / \ln (1 - x) / r_1 - r_2 (r_1 + r_2)$$

Para partículas e moléculas poliméricas de tamanhos a proximados e uma fração $x = 0,5$, a razão $t_A/t_f = 0,7$. Para va lores de raios muito diferentes, a etapa de adsorção seria mais rápida. Embora a análise feita seja muito simplificada, a adsorção pode ser considerada suficientemente lenta para influir no processo de floculação. Com respeito ao processo de rearranjo das moléculas adsorvidas até atingir o equilíbrio, poucas infor mações teóricas e experimentais são disponíveis. Tempos curtos, médios e longos podem estar envolvidos. Simulações do processo de adsorção, em computador, mostram que, em determinados casos, o estado de equilíbrio verdadeiro não é atingido e as cadeias poliméricas permanecem em um estado meta-estável indefinidamente. Entretanto, aceita-se que este processo de reconfiguração superficial, deveria ser independente da concentração de partí-

culas N_1 , o que poderia ter uma consequência importante na flocculação por pontes poliméricas. Assim, a configuração mais favorável para a adsorção-floculação por pontes poliméricas seria uma situação onde as moléculas do flocculante encontram-se em um estado de não equilíbrio, estendidas até a solução e não formando uma camada superficial plana ao redor das partículas (configuração de equilíbrio). Um elemento essencial é a relação das velocidades entre as colisões partícula-partícula e a velocidade de ajuste configuracional do polímero adsorvido. O fator dominante nesta relação deveria ser a concentração de partículas presentes no sistema. Para altos valores de N_1 , o número de colisões aumenta e um número considerável delas deve ocorrer dentro do tempo requerido para o polímero atingir o seu estado de equilíbrio. Para valores baixos de N_1 , a restabilização pode ocorrer antes que muitas colisões se sucedam. Por estas razões, os flocos destruídos por agitação não são reconstituídos quando a agitação cessa; nestes casos, as cadeias poliméricas adsorvidas podem adquirir uma configuração superficial plana irreversível. Finalmente, o efeito de camadas grossas de polímero adsorvido na velocidade de flocculação é função da relação entre a espessura da camada e o tamanho e concentração das partículas. Assim, o raio de colisão efetivo aumentará com a espessura da camada polimérica aumentando assim, a velocidade de flocculação.

2.2 — A Importância da Floculação em Processamento de Minérios

A floculação tem atualmente uma variada aplicação tecnológica em processos de separação sólido/sólido e sólido/líquido. A Tabela 2 contém exemplos da utilização do processo de floculação em diversas áreas, incluindo a Tecnologia Mineral.

Tabela 2 — Aplicações Industriais do Processo de Floculação

Operação Industrial	Processos/Aplicações
Tratamento de águas municipais	Floculação primária, Filtração, Centrifugação
Tratamento de rejeitos municipais	Floculação primária, Secundária, Remoção de Fósforo, Flotação, Filtração, Centrifugação
Tratamento de águas superficiais	Clarificação de rios
Tratamento de águas industriais (afluente, interna e efluente)	Floculação, Remoção de Sólidos, Graxas, Emulsões, Elementos Tóxicos
Tratamento de minérios	Floculação Seletiva, Deslamagem, Espessamento, Flotação, Filtração, Centrifugação.

Na área de tratamento de minérios a floculação seletiva vem alcançando um número crescente de aplicações embora a generalização como processo de concentração tem sido dificultada por problemas de eficiência, limitando sua aplicabilidade a deslamagem combinada com outros processos de beneficiamento.

2.2.1 — Flocculação Seletiva

Conceito e Aplicações

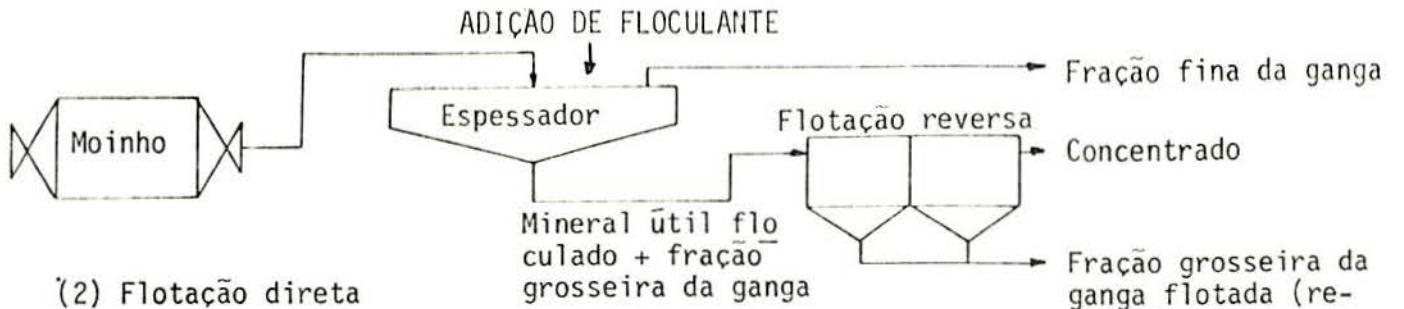
A necessidade de novos processos de tratamento para partículas minerais finamente divididas, que são perdidas ou interferem nos processos convencionais (gravimétricos ou flotação) de separação, é amplamente reconhecida. Um processo viável é a flocculação seletiva, através do qual, um componente pode ser agregado (floculado) de forma seletiva e facilitando sua separação por sedimentação diferencial ¹². Este processo pode também ser utilizado para recuperar a fração nobre das lamas ou também para eliminar um componente indesejável de outro processo de tratamento. Ainda ele pode servir de auxílio a outro processo de concentração que necessite de deslamagem seletiva.

O princípio da flocculação seletiva introduz um conceito essencialmente novo. A formação seletiva de agregados em uma polpa mineral mista e sua subsequente separação das lamas não agregadas por elutriação, por floco-flotação ou por simples sedimentação ². A formação de unidades maiores, resistentes, envolve doses muito baixas de floculante, da ordem de 0,007 kg/ton de minério.

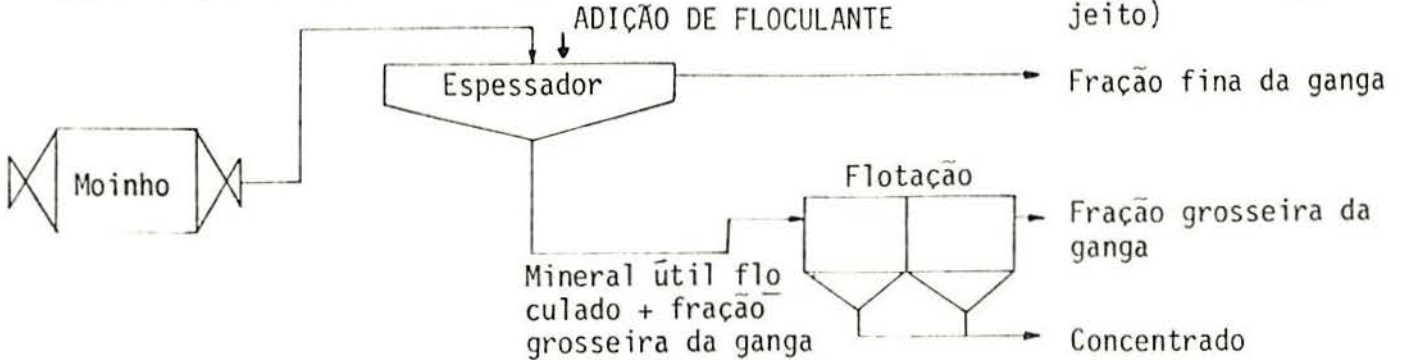
Dentro das principais aplicações da flocculação seletiva destacam-se: (Figura 4)

A. Deslamagem seletiva que precede a flotação

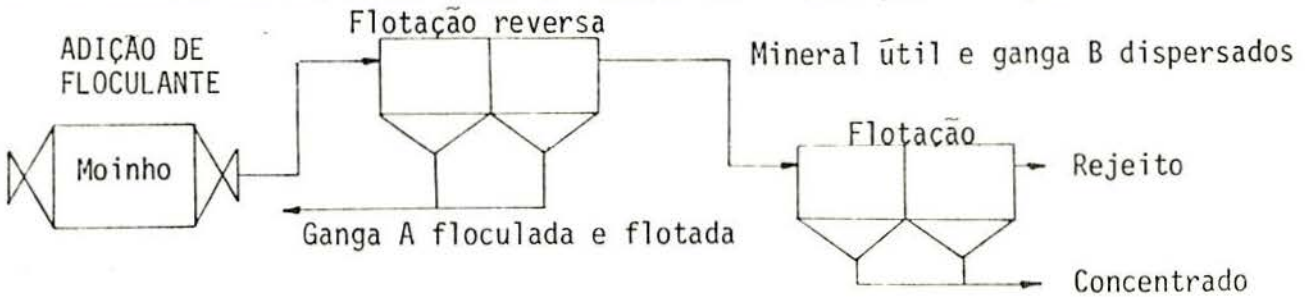
(1) Flotação reversa



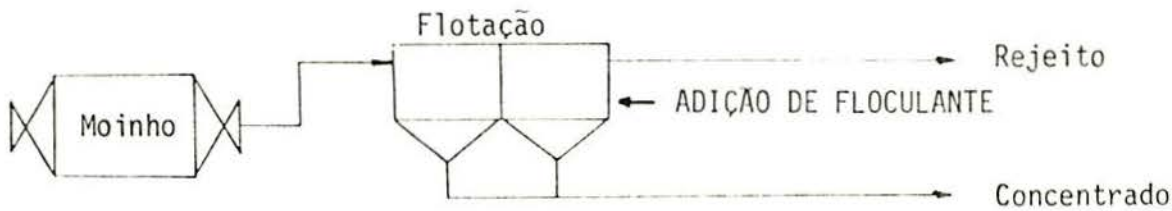
(2) Flotação direta



B. Formulação Seletiva das lamas e remoção dos flocos por flotação



C. Floculação da ganga durante a flotação do mineral útil



D. Deslamagem não seletiva: lamas tratadas por floculação seletiva e a fração grosseira tratada por processo convencional D_1 ou descartadas D_2

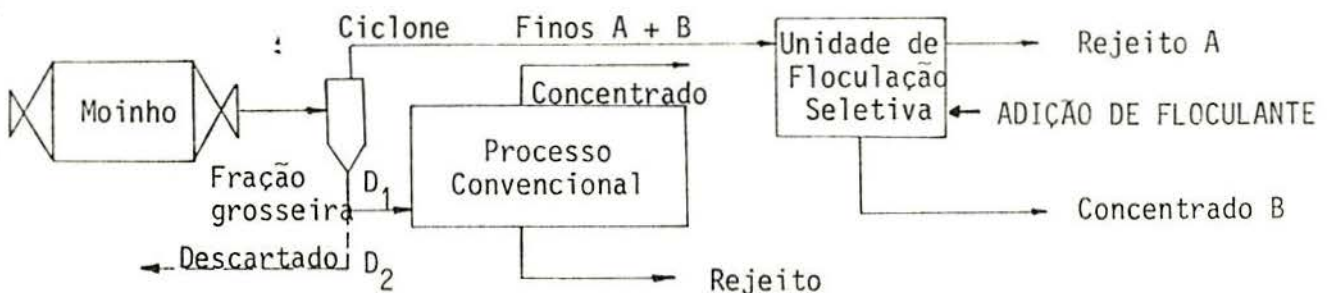


Figura 4 — Possíveis utilizações da Floculação seletiva como tratamento de finos

1) Deslamagem Seletiva que Precede a Flotação

O composto mineral de interesse é inicialmente floculado, a fração dispersa é eliminada e no concentrado resultante desta operação realiza-se a flotação reversa da ganga que não foi eliminada na etapa inicial da floculação por possíveis arrastes mecânicos. (Figura 4A)

2) Remoção das argilas insolúveis que precede a flotação do mineral útil (Figura 4B)

A argila é floculada e então flotada da suspensão. Segue-se a flotação do mineral útil.

3) Depressão da ganga e floculação seletiva (Figura 4C)

A floculação da ganga pode ser efetuada simultaneamente à flotação do mineral útil.

4) Remoção completa dos finos da operação de flotação e tratamento em uma unidade de floculação seletiva⁵⁰.

O Processo de Floculação Seletiva como Método de Concentração de Minérios

Conforme a maioria dos autores o processo pode ser sistematizado em três etapas principais.

1) Promover a Dispersão de no Mínimo um Componente do Sistema

A dispersão das partículas no meio aquoso é realizada de modo que as partículas minerais desejadas estejam fisicamente separadas da ganga para evitar hetero-coagulação^{52,53}. Yarrar e Kitchener¹² conseguiram uma boa seletividade ao flocular a galena de uma mistura com quartzo quando a galena estava em fase de coagulação e o quartzo permanecia disperso. A dispersão estável de um componente do sistema pode ser obtida através da agitação mecânica, ultra-som, modificações na carga superficial das partículas e através da adição de dispersantes adequados.

2) Adsorção Seletiva do Polímero Seguida de Flocculação Seletiva

A essência do processo é que o flocculante se adsorva seletivamente em somente um dos constituintes da mistura. Em muitos casos a flocculação seletiva parece ter sido alcançada mais por inibição da adsorção em um dos minerais do que por promoção da adsorção em uma superfície particular. A inibição da flocculação (e portanto da adsorção do soluto) pode ser obtida em alguns casos por repulsão eletrostática ou por pré-adsorção de outras espécies^{9,12}. Pode ocorrer flocculação total devido à escolha de reagentes não seletivos ou devido à concentração inadequada de flocculante ou ainda às condições durante a adição do reagente. Para evitar a estabilização de partículas causada por localização de altas concentrações durante a adição de flocu-

lante, Read ⁵⁴ sugere que o condicionamento das partículas com o polímero deve ser executado sob cuidadoso controle e em condições de turbulência para otimizar a distribuição do polímero no sistema.

A contaminação durante a moagem e a adsorção de produtos de dissolução de outros componentes no sistema provavelmente tornarão inoperáveis em escala industrial algumas separações obtidas em laboratório.

3) Remoção dos Flocos

Vários processos de separação das frações floculadas e dispersas tem sido estudadas, a saber:

A) Sedimentação seletiva dos flocos

É baseado no fato de os flocos apresentarem velocidade de sedimentação maior do que a das partículas dispersas.

B) Elutriação das partículas dispersas

As partículas não floculadas, neste caso, são eliminadas por um fluxo ascendente de água (ou outro solvente) ⁵³. O elutriador tem uma seção inferior estreita onde é efetuada uma lavagem dos flocos e são retiradas as possíveis partículas adsorvidas na sua superfície.

C) Flotação seletiva dos flocos

Separação convencional por flotação dos flocos requer a adição de um coletor adicional ^{55,56}.

D) Flotação reversa da ganga

A floculação seletiva é seguida da flotação aniônica ou catiônica da ganga ⁶.

Foi observado por vários autores ^{9,12} que quando os flocos se formam em polpas moderadamente concentradas, uma quantidade apreciável de material disperso é arrastada com os flocos. Este material pode ser removido por repetidas operações de redispersão e refloculação. Nos argumentos descritos anteriormente conclui-se que para uma melhor eficiência do processo de floculação seletiva, algumas considerações básicas devem ser bem estabelecidas a saber:

a) Escolha do Flocculante

O principal problema é assegurar a seletividade na adsorção do polímero. Como foi dito anteriormente o mecanismo de adsorção de polímeros na interface mineral/solução não é um fenômeno suficientemente esclarecido para permitir estabelecer, a priori, um modelo teórico das condições dos reagentes. Claramente vê-se a necessidade de estudos dos aspectos químicos específicos de vários casos ². Slater e outros ³³ explicam, por exemplo, a adsorção de poliácridamidas em óxidos através de pontes

de H porém não explicam sua adsorção em sulfetos ou minerais do tipo salinos.

Attia e Kitchener ³⁷ demonstraram a eficiência de espécies poliméricas de xantatos para a floculação seletiva de sulfetos. Rubio e Kitchener ⁵⁷ apresentaram um modelo diverso para a obtenção de seletividade. Assim, a superfície dos minerais que desejavam separar por floculação seletiva era modificada através de um tratamento prévio com solutos reconhecidamente específicos como os agentes coletores usados em flotação. Sobre esta superfície modificada (agora hidrofóbica) ocorria a adsorção do polímero não iônico que na ausência deste "ativador" não apresentava qualquer poder floculante.

Neste caso a seletividade era promovida pelo coletor e não pelo polímero. O sistema estudado era constituído por oxidados de cobre, malaquita e crisocola, polióxido de etileno e coletores do tipo xantato.

Outro modelo de adsorção seletiva emprega polímeros de natureza quelante com o objetivo de melhorar a seletividade dos floculantes. Neste caso os grupos funcionais incorporados na macromolécula interagem mais fortemente com íons metálicos da superfície mineral que quando na ausência deles causando uma adsorção preferencial. Attia obteve alta seletividade para chumbo, cobre e zinco com xantato de celulose e para minerais de cobre com um derivado de poliacrilamidas ^{37,39}. Clauss ³⁸ e colaboradores prepararam um ácido hidroxâmico derivado de poliacrilamida que mostrou-se promissor em testes com cassiterita.

b) Utilização de Reagentes Auxiliares

O controle de reagentes auxiliares, dispersantes, ativadores ou depressantes é necessário para obter seletividade. De um modo geral os minerais devem todos ter o mesmo sinal de carga através do ajuste da carga superficial ou através do uso de agentes dispersantes para evitar heterocoagulação. A polpa após floculação deve estar suficientemente estabilizada para que os flocos possam ser separados do resto. A densidade de carga superficial das partículas deve ser perfeitamente controlada pois conforme Kuzkin e Nebera⁵⁸, a adsorção de polímeros iônicos em partículas minerais similarmente carregadas não pode ocorrer se o potencial interfacial for suficientemente alto para introduzir repulsão eletrostática através das interações das duplas camadas. Segundo Friend e Kitchener³⁴ há uma região estreita em que a eficiência da floculação cai bruscamente à medida que aumenta o potencial zeta para uma série de sistemas. Por exemplo, polímeros aniônicos não se adsorvem em partículas de quartzo negativamente carregadas. Baseado neste fato, a separação do quartzo de suas misturas com hematita, calcita e outros materiais tem sido alcançada por diversos investigadores^{9,12}.

Friend e Kitchener³⁴ demonstraram que, para a calcita, quanto mais fortemente aniônico for o floculante maior será sua capacidade de floculação e portanto maior deverá ser o potencial zeta negativo capaz de impedir a floculação. Contudo, a maior capacidade de floculação dos polímeros mais intensamente carregados não está provavelmente ligada apenas a sua maior densidade de carga. Os resultados comprovam a hipótese de que o ma

ior efeito de ambos, força iônica da solução ou densidade de carga do floculante neste sistema é a contração ou expansão das moléculas de floculante levando a diminuir ou aumentar o poder floculante.

c) Aprisionamento de Partículas Dispersas pelos Flocos

Quando a densidade de polpa é muito elevada ou quando a fração floculada é significativamente alta comparada com a não floculada ocorre o processo de oclusão ou aprisionamento da fração dispersa pelos flocos, no interior ou na superfície. Por esta razão é conveniente trabalhar com concentrações de sólidos baixas e floculando o componente em menor proporção. O problema do aprisionamento de partículas estranhas pelos flocos é difícil de resolver e constitui-se como um dos mais importantes parâmetros a ser estudado hoje na floculação seletiva dos óxidos de ferro.

2.3 — A Floculação Seletiva dos Óxidos de Ferro

A aplicação mais destacada da floculação seletiva tem sido na concentração de minérios de ferro do tipo taconitas nos U.S.A.

O problema do beneficiamento das taconitas não magnéticas nos Estados Unidos da América do Norte acentuou-se ao final da década de 50 devido às quantidades consideráveis de ul-

trafinos naturais, diminuindo a eficiência da flotação. Os principais problemas associados à ineficiência da flotação são o consumo excessivo de reagentes, a falta de seletividade na adsorção de reagentes e por outro lado os finos causam problemas de formação e da estabilidade da espuma ⁵⁹. A perda destes finos revelou-se muito expressiva levando o "U.S. Bureau of Mines" a promover a pesquisa de um processo de deslamagem seletiva que eliminasse (concentrasse) estas frações finas dos silicatos e conservasse a fração fina dos óxidos de ferro.

Em 1952, Cooke, Schulz e Lindroos ⁵ observaram que a maioria dos amidos floculam suspensões contendo hematita mas não floculam suspensões de ganga argilosa ou quartzífera. Uma aplicação destas observações foi o processo de deslamagem desenvolvido a partir de 1962 nos centros de Pesquisa do USBM e da Universidade de Minnesota, onde o amido de milho ou de tapioca é adicionado a uma polpa mineral sob certas condições de pH e dispersibilidade ^{6,7,8,60,61}. Este processo foi chamado de floculação seletiva por que as partículas de alto teor de ferro são separadas da fase dispersa na forma de flocos com o amido. A floculação seletiva é seguida por uma flotação aniônica ou catiônica da sílica resultando em um enriquecimento metalúrgico em teor de ferro obtido a baixos custos de reagentes ⁶.

!

A primeira aplicação comercial do processo foi realizada na mina de Tilden da Cleveland Cliffs Iron Co. O concentrador de Tilden iniciou sua produção em 1974 e tem uma capacidade anual de 18 milhões de toneladas. A planta de Tilden é de considerável interesse para a indústria mineral porque represen

ta um esforço pioneiro no tratamento de taconitas oxidadas. Nela estão incluídas as operações de moagem, dispersão da polpa, floculação seletiva dos óxidos de ferro e a deslamagem da sílica dispersa que contém os finos. A etapa final da concentração é a flotação catiônica reversa da ganga silicosa não removida durante a deslamagem ^{56,62}.

No decorrer da década de 60 foram estudadas por Iwasaki e outros ^{63,64}, vários aspectos químicos e físicos do processo de floculação seletiva. O amido quando utilizado como floculante fornece velocidades máximas de sedimentação no ponto onde um excesso de amido começa a aparecer na solução sobrenadante. Esta concentração crítica depende das condições experimentais do pH da polpa, da concentração de íon Ca^{++} , do tipo de amido e do método de preparação. A adsorção do amido sobre os óxidos de Fe mostrou-se fortemente dependente da presença de íons cálcio no sistema. Observaram ainda que modificações químicas que tornam o polímero aniônico, aumentam o seu poder floculante ao passo que modificações que tornam o polímero catiônico diminuem o seu poder floculante ^{65,66}.

Até o final da década de 60, outros autores em outros países preocuparam-se com o processo de floculação seletiva dos óxidos de ferro. Read, 1971 ⁹, no Warren Spring Laboratory estudou um sistema sintético hematita-quartzo em uma proporção 50/50, usando poliacrilamidas de caráter aniônico variável, como agentes floculantes.

Assim, enquanto que a poliacrilamida fortemente aniô

nica flocula seletivamente a hematita, a moderadamente aniônica não apresenta preferência por uma ou outra das espécies minerais e a fracamente aniônica flocula preferencialmente o quartzo.

Com o objetivo de minimizar o aprisionamento de partículas de silicato pelos flocos (entrapment) este autor sugere sucessivas etapas de redispersão e floclulação.

Estas operações permitiram a obtenção de seletividade satisfatória mesmo para densidades de polpa de 11%, desde que o sistema se encontre estavelmente disperso. Nos testes que foram precedidos por uma moagem conjunta dos minerais a seletividade foi prejudicada pela contaminação das superfícies.

Foram investigadas as possibilidades de aplicação do processo como auxiliar na flotação e considerando a floclulação seletiva como um processo unitário.

Para resolver o problema da separação dos flocos do material disperso foi desenvolvido um sistema de elutriação onde os flocos são lavados por um fluxo de água ascendente ⁵².

Em 1978, Lien e Morrow ¹⁰, em Geraldton, Canadá, estudaram o processo de floclulação seletiva, verificando a possibilidade de aplicá-lo aos minérios de baixo teor de Ontário. A nível de laboratório, foram utilizados amido de milho e de tapioca, preparados de diversas maneiras. Outros parâmetros estudados foram o efeito do pH e da magnetização da polpa. O amido de milho (1% em peso) aquecido rapidamente até 84°C em presença de 0,5% em peso de NaOH, seguido de rápido resfriamento até tempe-

ratura ambiente mostrou-se o mais eficiente como agente floculante do minério de ferro.

Foi observado que os reagentes devem ser adicionados em quantidades dentro de certos limites críticos para obter uma ótima seletividade e com velocidades de sedimentação, as mais altas possíveis. A quantidade de amido deve variar entre 0,15 e 0,17 kg/ton e a de silicato de sódio entre 0,45 a 0,57 kg/ton. A eficiência do processo mostrou-se independente do valor de pH no intervalo de 9,5 a 11. Para valores de pH acima de 11 o teor de Fe no concentrado cai sensivelmente. Os resultados do laboratório foram confirmados em uma planta piloto e conseqüentemente foi proposto um fluxograma para o processo de deslambagem usando floculação seletiva.

Também no Canadá, Lara⁶⁷ (1978) estudou, a nível de bancada, o comportamento de uma fração do amido de batata, amilopectina, como floculante da hematita. Estabeleceu isotermas de adsorção do polímero sobre a hematita a diferentes valores de pH. Este autor observou um decréscimo da densidade de adsorção a medida que aumenta o valor do pH e também reporta que o amido é um polímero mais adsorvível sobre a hematita do que a amilopectina. Quanto aos resultados de floculação seletiva observou que existe por parte da amilopectina uma maior seletividade pela hematita, uma alta cinética de formação dos flocos, que apresentam tamanho adequado para a separação.

Valores máximos de floculação são obtidos a concentrações de amilopectina entre 1 e 2 mg/l e para concentrações mais

elevadas existe uma tendência à redispersão.

A possibilidade de aplicação do método de floculação seletiva a minérios de ferro brasileiros foi inicialmente investigada pela MBR e pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG ⁶⁸. Concentrados com teores de ferro acima de 66%, teores de Al_2O_3 e P abaixo dos limites desejados e valores de recuperação em torno de 60% foram obtidos nestes estudos preliminares. Com base nos resultados anteriormente citados, a MBR decidiu investigar, primeiramente em escala de laboratório e posteriormente em escala piloto, melhores condições para a floculação seletiva de seu minério com o objetivo de maximizar a recuperação de finos da usina ¹¹. Conforme os autores, concentrados com composição química e granulométrica dentro das especificações do mercado foram obtidos com consumo de reagentes relativamente baixos.

Rubio e Fuerstenau ⁶⁹, em 1980, estudaram as condições ótimas de separação da hematita do quartzo por floculação seletiva, utilizando o amido de milho como reagente floculante. A floculação seletiva em sistemas naturais e sintéticos é estudada em função das características de moagem, concentração de reagentes depressantes. A otimização do processo de moagem levou à obtenção de teores do concentrado ao redor de 80% Fe_2O_3 . Foram estudadas ainda as características da floculação do quartzo pelo amido após contaminação com óxido de ferro. A contaminação pode ocorrer após moagem em moinho de bolas através do processo de "smearing" (formação de pontos de contato sólido-sólido devido à alta energia de colisão entre as partículas). Este

fenômeno somente foi observado a altas densidades de polpa. A depressão da floculação foi obtida usando entre outros silicato de sódio e ácido fluorídrico.

Drzymala e Fuerstenau, 1981⁷⁰, utilizando ácido poliacrílico como floculante da hematita no sistema hematita-quartzo concluíram que este floculante não se adsorve no quartzo e sim fortemente na hematita. A floculação seletiva da hematita neste sistema pode ser obtida no intervalo de pH de 3 a 9, mas o processo não é seletivo em presença de sais fêrricos em concentrações de 10^{-4} M. Hexametáfosfato, EDTA e KF podem ser empregados para desativar a superfície do quartzo e portanto facilitar a floculação seletiva da hematita.

A possibilidade de aplicação do processo de floculação seletiva em minérios de baixo teor de hematita na Argentina foi investigada por Zuleta, Gutierrez e Matar em 1982⁷¹. Foram obtidos teores de Fe no concentrado de 54% e uma recuperação de 86% de Fe total utilizando a combinação de concentração magnética e floculação seletiva. A floculação seletiva foi realizada a pH 10, utilizando o amido como agente floculante que foi preparado segundo Lien e Morrow¹⁰. Como agentes dispersantes foram utilizados NaOH, Na_2SiO_3 e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

!

O Amido como Agente Floculante dos Óxidos de Ferro

O amido é quimicamente, um carboidrato altamente polimerizado constituído por unidades D-glucose (Figura 5), que

apresenta uma distribuição de massas moleculares entre 50.000 e 3 milhões.

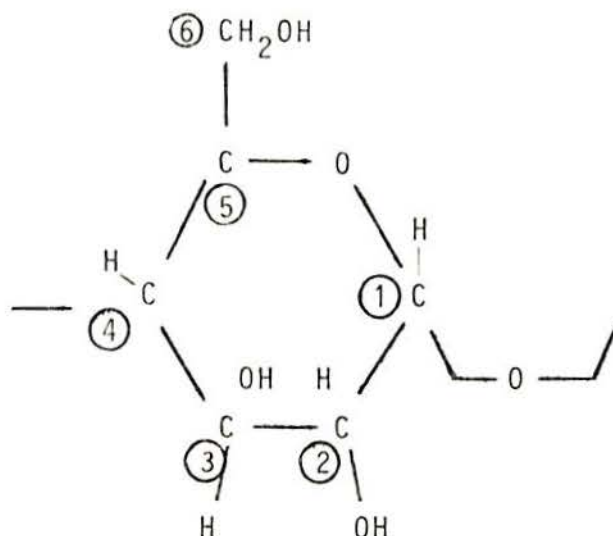


Figura 5 — Unidade estrutural do amido

Os amidos são constituídos fundamentalmente por duas frações:

1. A amilose, onde os anéis estão ligados por átomos de oxigênio nas posições 1 e 4, que apresenta cadeias lineares formando uma estrutura elicoidal. Esta estrutura pode ocluir moléculas de iodo, ácidos graxos ou proteínas ^{72,73}.

2. A amilopectina é formada por cadeias ramificadas onde os anéis estão ligados por átomos de oxigênio nas posições 1,4 e 1,6. Esta fração é rica em fósforo que se encontra na forma de grupos fosfatos ligados quimicamente a intervalos de aproximadamente 200 unidades glucose ⁷⁴.

Os amidos de milho e de batata são constituídos de

25% de amilose e 75% de amilopectina.

A relativa solubilidade dos amidos em meio aquoso, que possibilita sua utilização como floculante, é explicada através de formação de pontes de H dos grupos oxidrilas com as moléculas de água e comprovada através de espectroscopia infravermelha ⁷⁵.

A utilização dos amidos e seus derivados como depressantes na flotação da ganga silicosa de minérios de ferro de baixo teor, tem sido objeto de muitas investigações desde a década de 50 ⁴. Desde que a ação depressante foi considerada estar diretamente relacionada com as propriedades adsorptivas do amido sobre o minério, estas tem sido investigadas por vários autores.

Schulz e Cooke, 1953 ⁴, estabeleceram isotermas de adsorção para vários derivados de amido na superfície da hematita. Estes autores concluíram que a quantidade de amido adsorvido é diretamente proporcional à área superficial do mineral e que esta adsorção era função da concentração do reagente remanescente na fase líquida. Os diferentes derivados do amido apresentam diferentes densidades de adsorção. A amilopectina é menos adsorvida que a amilose, fato que foi confirmado por Lara ⁶⁷. Estes autores observaram ainda que independente do tipo de amido, as cadeias mais longas dos polímeros são preferencialmente adsorvidas.

O trabalho de Balajee e Iwasaki ⁷⁶ demonstra claramente a existência de um componente eletrostático na adsorção dos

amidos sobre a superfície mineral, comprovado posteriormente por Zuleta e outros em 1982 ⁷¹. A natureza eletrostática dos amidos foi observada através de medidas de mobilidade eletroforética. Os amidos aniônicos adsorvem-se preferencialmente na hematita cujo ponto isoelétrico é aproximadamente pH 6,7. Os amidos fortemente catiônicos por sua vez preferem a superfície altamente negativa do quartzo, e sua adsorção aumenta com o pH. A existência de adsorção de amidos aniônicos sobre a hematita para valores de pH acima de 7 sugere a existência de um mecanismo de adsorção não iônico. Diversos mecanismos de adsorção de floculantes do tipo do amido tem sido sugeridos pela literatura, a saber ^{67,76,77}:

1. Mecanismo de formação de pontes de H entre os hidrogênios das oxidrilas nas posições 2, 3 e 6 e os grupos OH da superfície mineral.

2. Ligação química entre os grupos fosfato do amido e os cátions Fe^{+3} da superfície mineral.

3. Efeito da rejeição do polímero pelo solvente (tipo "salting out").

Khosla e outros (1984) ⁷⁸ encontraram isotermas de adsorção do tipo Langmuir para o sistema amido hematita sendo que os valores máximos de densidade de adsorção, após 7 horas de contato foram de 6.10^{-3} g de amido/g Fe_2O_3 para 20°C e $7,25.10^{-3}$ g de amido/g Fe_2O_3 para 35°C para concentrações de equilíbrio entre 200 e 550 ppm. Os valores de densidades de adsorção

determinadas após 30 min de contato, eram sensivelmente menores do que os valores determinados no tempo de equilíbrio de 7h, indicando um lento processo de adsorção. A adsorção mostrou-se em todos os casos ser de tipo irreversível e os amidos fosforilados apresentaram densidades de adsorção 8 vezes maior do que os não modificados indicando o papel dos grupos fosfato na adsorção. Para estados de não equilíbrio, a adsorção mostrou-se marcadamente exotérmica, alcançando um máximo e caindo para concentrações mais elevadas provavelmente devido ao rearranjo destas macromoléculas que inicialmente se estendem sobre a superfície. Dados condutométricos e de espectrometria do IV indicam interações específicas entre o amido e os íons Fe^{+3} .

III — PARTE EXPERIMENTAL

3.1 — Materiais

3.1.1 — Hematita

A hematita proveniente da mina de Águas Claras, de Belo Horizonte, fornecida pela MBR, foi moída em moído de bolas, durante 72 horas, até uma granulometria menor do que 400 μ e foi utilizada nos experimentos a fração que passou na malha 400 (inferior a 37 μ m). O minério apresentou um conteúdo de ferro total de 67,89% e uma área superficial BET de 4,64 m^2/g .

Determinação do Ponto Isoelétrico da Hematita

O ponto isoelétrico da hematita foi determinado a partir de valores de mobilidade eletroforética em função do pH a uma concentração iônica constante de 10^{-3} M. Os valores de mobilidade eletroforética foram determinados em um aparelho de Rank Brothers microeletroforese, usando uma célula plana. Foram pre

paradas suspensões contendo aproximadamente 25 mg de mineral em 50 ml de solução, cujo pH foi previamente definido e a força iônica do meio mantida constante. As suspensões foram condicionadas por 10 minutos. A suspensão foi colocada na célula e a velocidade média das partículas foi medida determinando a velocidade eletroforética de pelo menos 16 partículas.

A mobilidade eletroforética foi calculada de acordo com a equação:

$$\mu = \frac{S_m \cdot S_c}{t \cdot V} \left(\frac{\mu\text{m} \cdot \text{cm}}{\text{s} \cdot \text{v}} \right), \quad \text{onde}$$

S_m é a distância percorrida pelas partículas em suspensão, que no caso é 500 μm ; S_c é a distância entre os eletrodos que corresponde a 7,94 cm no aparelho; t o tempo que a partícula leva para percorrer a distância determinada e V a voltagem nos eletrodos.

3.1.2 — Quartzo

O quartzo empregado foi uma amostra pura, do Rio Grande do Sul. Uma amostra foi moída em um moinho de ágata e a fração que passou pela malha 400 (inferior a 37 μm) foi lavada com ácido clorídrico (dissolução de ferro) e após com água da torneira e enxaguada com água destilada até a detecção nula de íons cloreto. Amostra foi armazenada seca.

3.1.3 — Reagentes

Floculante

Foi utilizada como agente floculante a amilopectina de batata, fornecido por British Drug House Limited (BDH), sem qualquer purificação prévia.

Dispersantes e inibidores da contaminação

Metasilicato de sódio, na forma de soluções 300 ppm foi empregado como dispersante na floculação e floculação seletiva.

EDTA e Desferal (metanossulfonato de desferrioxamina) foram utilizados como agentes quelantes de ferro III no sentido de minimizar a contaminação de superfície do quartzo pelos cãtions Fe III durante a moagem conjunta.

Como agentes reguladores do pH foram empregados NaOH e HCl na forma de soluções 10% em peso.

3.2 — Metodologia Experimental

3.2.1 — Preparação das Soluções de Amilopectina

Conforme Lara ⁶⁷, cento e vinte e cinco gramas de amilopectina são colocadas em 150 ml de água destilada previamente aquecida a 80°C, devendo-se manter o sistema nesta temperatura e sob agitação durante uma hora. Após esfriar, transfere-se a suspensão para um balão volumétrico de 250 ml e leva-se à marca. Esta suspensão é então centrifugada a 5000 rpm durante 10 minutos, sendo então retiradas alíquotas para diluições a diferentes concentrações. As diluições devem ser realizadas de forma que se obtenha no mínimo 250 ml para cada concentração. As concentrações das soluções são determinadas colorimetricamente em um espectrofotômetro "Coleman" modelo JR III, pelo método fenol-ácido sulfúrico descrito por Dubois e outros ⁷⁹. Estas soluções devem ser mantidas sob refrigeração e renovadas a cada sete dias.

3.2.2 — Determinação das Isotermas de Adsorção

Pesa-se exatamente 1 g de hematita diretamente no frasco de vidro onde será realizada a adsorção. Pipeta-se para o mesmo frasco 50 ml de uma das soluções de amilopectina preparadas segundo o método citado anteriormente, cujo pH foi previa-

mente ajustado. Os frascos logo após de vedados convenientemente são colocados no agitador circular durante o tempo considerado necessário para que seja alcançado um estado de equilíbrio no sistema. No presente trabalho foi utilizado o tempo de 1h e trinta minutos. Os testes foram realizados em triplicata.

Quanto ao tempo de adsorção para o sistema hematita-amido existe muita discordância na bibliografia consultada. Schulz e Cooke ⁴ julgam adequado 1 hora de contato para que se possa obter resultados reprodutíveis sem que ocorra degradação do amido. Lara ⁶⁷ utiliza este mesmo intervalo de tempo, já Bajajee e Iwasaki ⁷⁶ adotaram o tempo de trinta minutos. Khosla e outros ⁷⁸ mais recentemente realizaram experimentos com 7h de contato considerando a adsorção como sendo um processo muito lento.

Após a agitação circular a suspensão é centrifugada a 5000 rpm durante 10 minutos após o qual o líquido é transferido para frascos limpos e secos para ser analisado colorimetricamente quanto à concentração residual de amilopectina. A análise é feita em triplicata usando o comprimento de onda de 565 μm . A curva de calibração foi feita com dextrose e está representada na Figura 6.

3.2.3 — Medidas de Dispersibilidade e Floculação de Suspensões de Fe_2O_3 e SiO_2

Quantidades conhecidas de sólido (Fe_2O_3 ou SiO_2) foram dispersas em água destilada, com o auxílio de ultra-som, de modo a ob

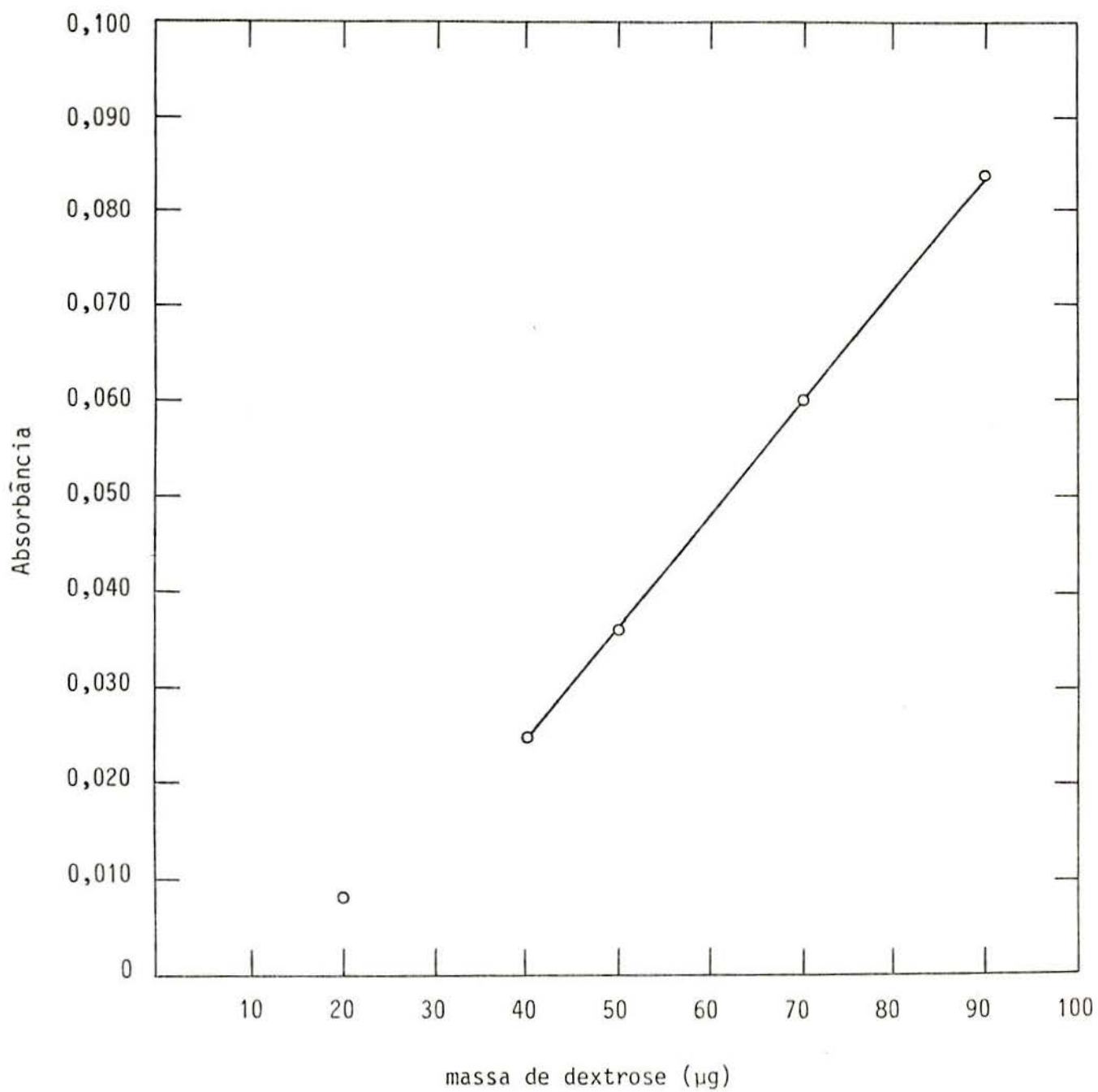


Figura 6 — Curva de calibração do método fenol-ácido sulfúrico

ter 200 g de polpa. As suspensões foram colocadas em um tubo cilíndrico de 4,4 cm de diâmetro e 18 cm de altura com uma saída lateral a 8,0 cm de altura em relação ao fundo. Após períodos determinados de agitação e sedimentação foram retiradas amostras pela saída lateral e analisadas através dos respectivos pesos secos. A porcentagem de dispersão foi calculada a partir de

$$\% D = 100 \times \left(\frac{C_x}{C_0} \right) h_x t_x \quad \text{onde}$$

C_0 é a concentração calculada a partir do peso total de sólido no sistema sobre o peso total da suspensão; C_x é a concentração de uma amostra medida na altura h_x do nível do líquido após um tempo t_x .

Medidas de Floculação

As experiências de floculação foram realizadas no cilindro de vidro descrito. Duzentos gramas de suspensão com porcentagem de sólidos conhecida e pH determinado, foram introduzidos no tubo cilíndrico e agitadas vigorosamente durante 10 minutos. A adição do floculante (em um volume de 3 ml) foi feita gradualmente e sob forte agitação, durante o tempo de 1 minuto para permitir uma eficiente distribuição e promover a formação dos flocos. O critério de dispersibilidade descrito foi adotado para definir um índice de floculação de

$$\% F = 100 \frac{(D_1 - D_2)}{D_1} \quad \text{onde}$$

$\% F$ é a fração de sólidos que sedimentam após floculação; D_1 é

o grau de dispersão do minério na ausência de agente flocculante e D_2 é o grau de dispersão na presença do polímero flocculante⁶⁹.

3.2.4 — Medidas de Flocculação Seletiva

O sistema hematita-quartzo, em estudo, foi condicionado da mesma forma que nos experimentos de flocculação, sendo que após a flocculação o sobrenadante é retirado por uma saída lateral a 4 cm de altura tomando como referência o fundo do cilindro e o sedimento é retirado pela saída do fundo do tubo. No caso de operações em etapas o sobrenadante é substituído por uma quantidade de água similar à original, contendo a metade do reagente dispersante. A polpa é então submetida a alta agitação com o objetivo de romper os flocos para libertar as partículas aprisionadas no seu interior. A reflocculação é feita adicionando a metade da concentração inicial de flocculante.

O concentrado final foi analisado por peso seco e pelo conteúdo de hematita, através da sua dissolução com HCl. A diferença em pesos secos entre o concentrado como tal e após a dissolução forneceu a quantidade de hematita presente no sistema. O método foi comparado com as medidas de ferro efetuadas por absorção atômica, observando-se diferença mínima. Os resultados são apresentados na forma de balanços metalúrgicos.

Lavagem dos flocos por elutriação. A polpa após a flo_culação seletiva é colocada no elutriador para a lavagem dos flocos (Figura 7). O elutriador é formado por um tubo cilíndrico de 6 cm de diâmetro e 50 cm de altura. Este tubo apresenta na extremidade inferior uma região cônica de 27 cm de altura cujo diâmetro vai diminuindo gradualmente de 6 a 1,5 cm. O prolongamento da região cônica é um tubo de vidro de 21 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro em cuja extremidade inferior existe uma torneira de dupla entrada.



Figura 7 — Esquema de um elutriador

O fluxo ascendente de água entra pela torneira C e arrasta consigo o material de ganga que sai pelo orifício A. O fluxo é controlado de forma que os flocos se situem imediatamente na parte inferior da seção cônica (zona de lavagem propriamente dita). A saída B é opcional com a mesma função que a saída A. O tempo de lavagem é pré-determinado em cada experimento.

3.2.5 — Análise espectroscópica da Amilopectina no estado sólido

A amilopectina seca, previamente pulverizada no gral, foi adicionada a uma matriz de KBr analítico de modo a obter uma proporção de 0,2% de amilopectina. A mistura foi então novamente moída no gral e após a homogeneização foi transferida para um molde. Neste molde a mistura sofreu evacuação por 5 minutos e pressão de 9 ton/cm² durante 10 minutos. A pastilha resultante foi analisada, em um espectrofotômetro infravermelho Shimadzu, modelo IR 408, entre os comprimentos de onda de 650 a 4000 cm⁻¹.

IV — RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 — Estudos de Dispersão e Floculação

Foram realizados estudos comparativos de dispersão e floculação entre o quartzo e a hematita, em função do pH do meio, da concentração de metasilicato de sódio e de amilopectina. Os resultados obtidos, expressos em %D ou %F, constituíram a base da seleção de condições experimentais para a floculação específica de um dos componentes do sistema.

Hematita

A Figura 8 mostra resultados do grau de dispersão, (%D) em função da concentração de metasilicato de sódio, para um intervalo de pH de 10,7 a 11. Estes resultados mostram um intervalo ótimo (maior grau de dispersão) de concentração de metasilicato de sódio entre 1 e 2 kg/ton. A concentrações maiores, o grau de dispersão diminuiu devido provavelmente ao efeito do aumento da força iônica do meio que causa a compressão da dupla camada elétrica neutralizando o efeito inicial do dispersante. (aumento do potencial zeta da hematita).

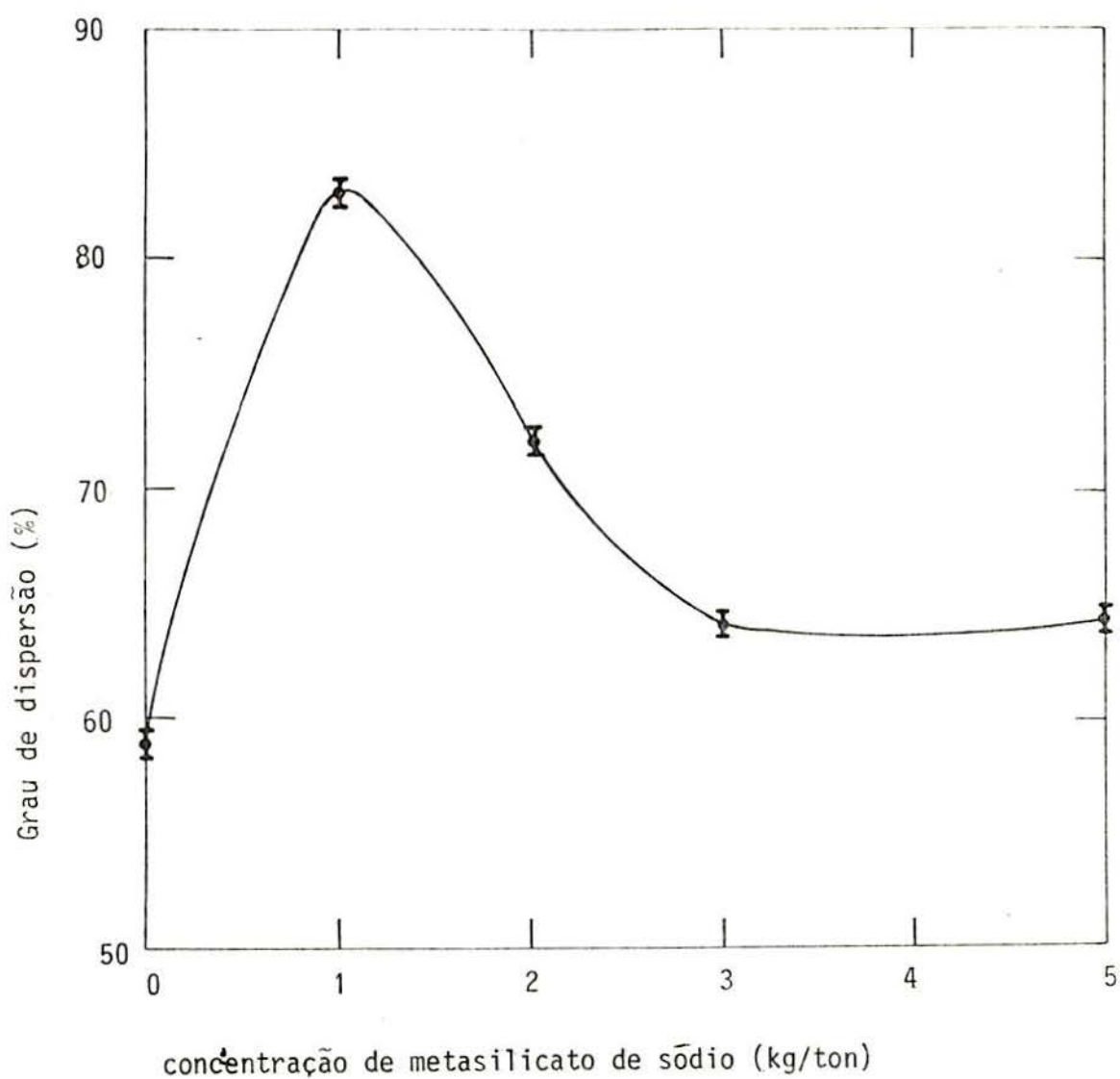


Figura 8 — Dispersão da hematita em função da concentração de metasilicato de Na; sólidos 2% (em peso); pH 10,7 a 11, $t_x = 1$ min.

O grau de dispersão da hematita foi determinado em função do pH em presença e ausência de metasilicato de sódio. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 9. Estes valores que representam a média aritmética de 3 determinações mostram que existe um mínimo no intervalo de pH entre 6,4 e 6,9. Com o aumento do pH ocorre um aumento brusco no grau de dispersão que em ausência de metasilicato de sódio passa de um valor de 6,5 % no pH 6,5, para 27,5% no pH 9,5. O grau de dispersão mínimo entre pH 6,4 e 6,9 pode ser explicado pela sua proximidade com o ponto isoelétrico da hematita que foi determinado em pH 6,7 (vide Figura 10). Neste intervalo de pH a energia de atração entre as partículas atinge seu valor máximo resultando em uma coagulação significativa. Este valor do ponto isoelétrico concorda com outros reportados por outros autores para a hematita. Entretanto Parks e de Bruyn ⁸² obtiveram um valor de pH de 8,5 para os pontos de carga zero e isoelétrico da hematita. Conforme os mesmos autores, os valores dos pontos isoelétricos entre pH 4,8 e 6,7 relacionados na bibliografia para a hematita devem ser atribuídos à presença de impurezas silicosas.

Para valores mais altos de pH as partículas se estabilizam devido à existência de uma energia de repulsão resultante da aquisição de uma carga e potenciais superficiais negativos. O mesmo tipo de comportamento ocorre na presença do dispersante, metasilicato de sódio, apenas que em toda a extensão da curva, os valores do grau de dispersão são maiores na presença do dispersante. A região de pH onde esta diferença é mais acentuada é entre pH 8 e 11. Para valores de pH acima de 11 o efeito do dis

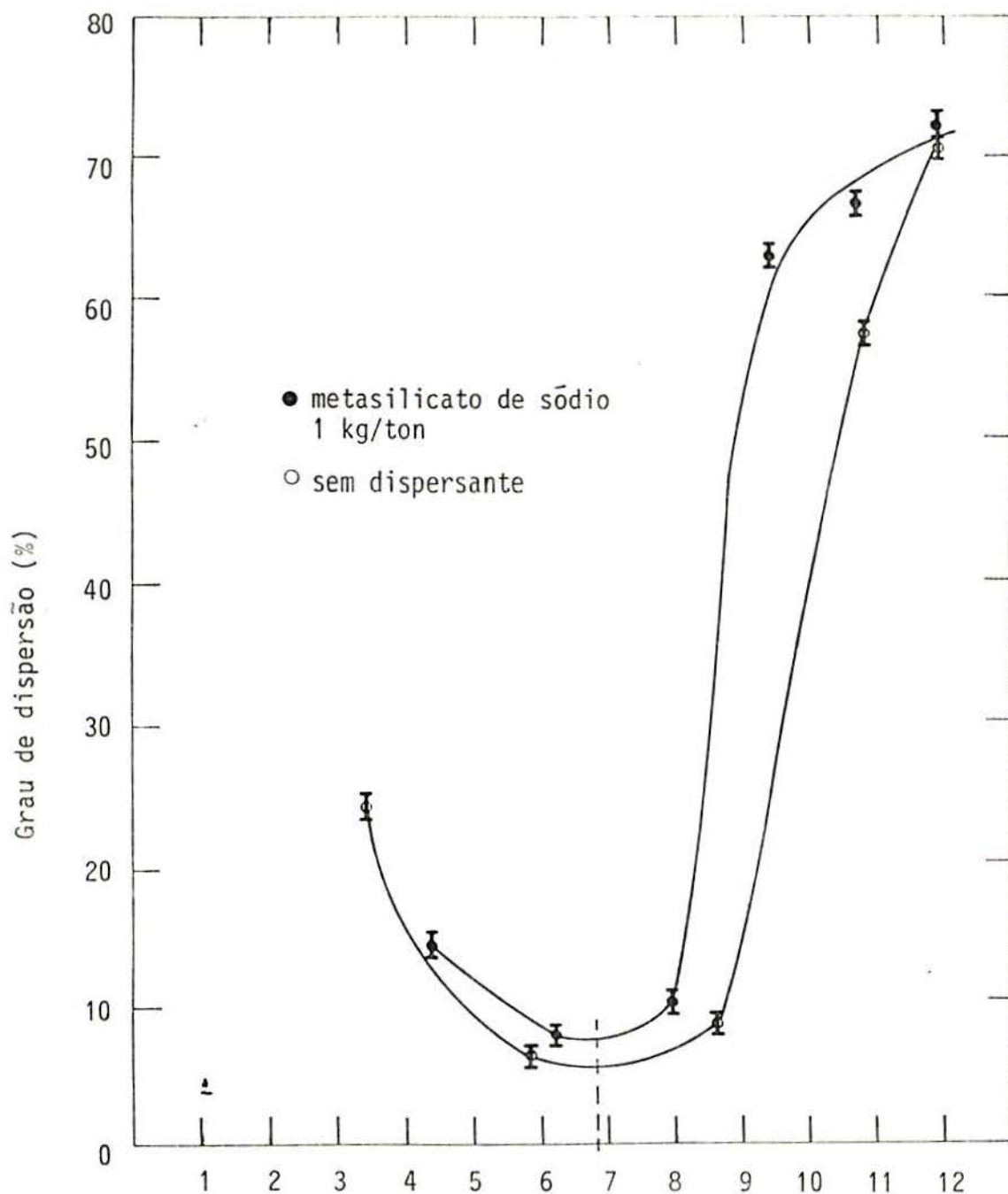


Figura 9 — Dispersão de hematita em função do pH do meio: condições: sólidos 3% (em peso); t_x : 1 min.

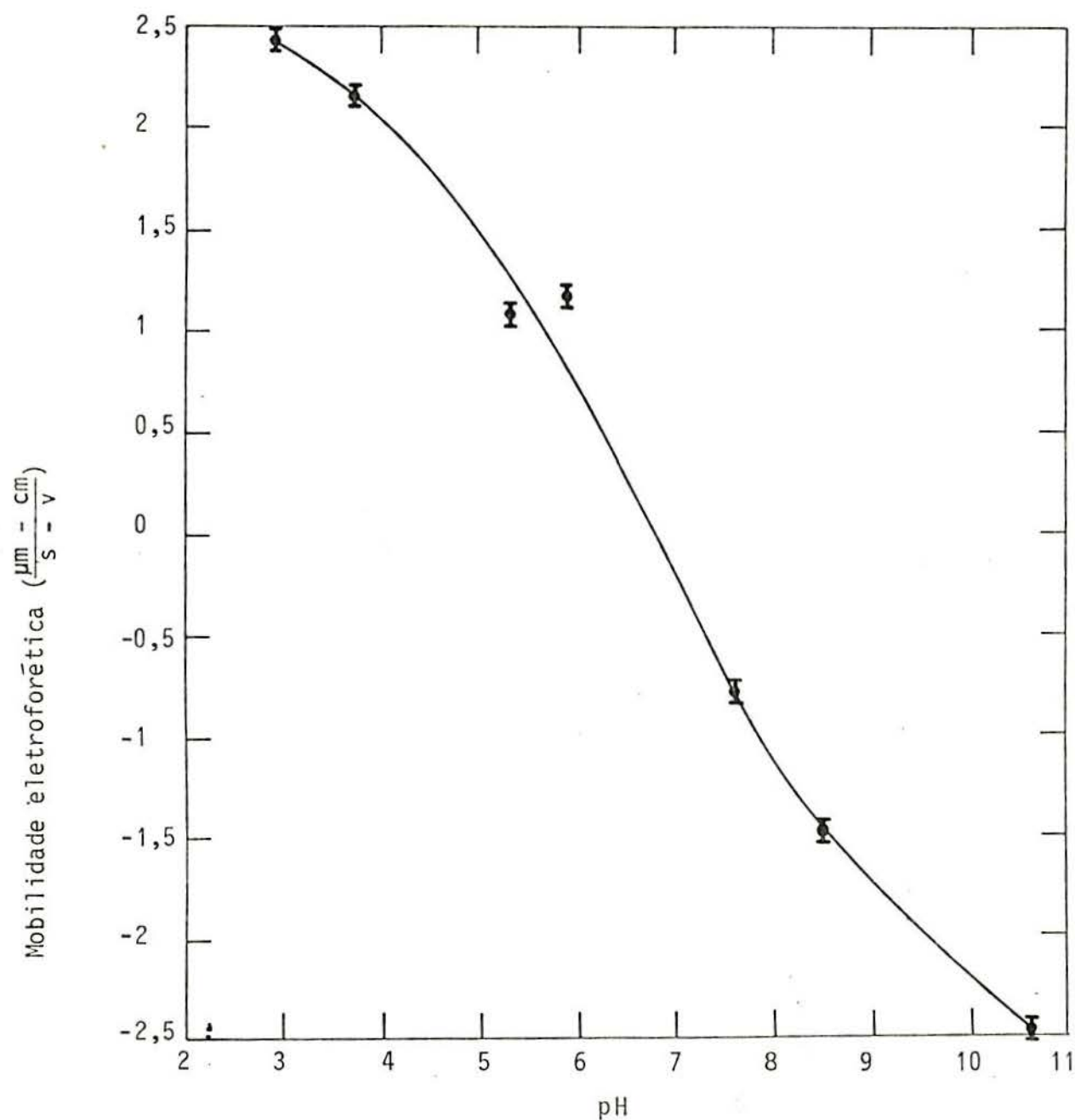


Figura 10 — Mobilidade eletroforética de partículas de hematita em função do pH do meio

persante vai decrescendo sensivelmente provavelmente devido à compressão da dupla camada elétrica por efeito da força iônica do meio.

A Figura 11 mostra a distribuição granulométrica da hematita medida através de um contador de partículas (coulter counter). Esta amostra de hematita apresenta um diâmetro médio D 50 aproximado a 7 μm , com 95% das partículas apresentando diâmetros inferiores a 20,2 μm .

Por outro lado, cálculos baseados na equação de sedimentação de Stokes ⁵⁰ para as condições experimentais deste estudo resultaram em um diâmetro equivalente de 20,6 μm para as partículas sedimentarem 8 cm em 60 segundos. Assim o valor de dispersibilidade teórico máximo atingível será de aproximadamente 95% nas condições estabelecidas. Entretanto, na ausência de agente dispersante o maior valor alcançado foi de 70% a pH 12 e o valor mais próximo (75%) foi obtido com o agente dispersante silicato de sódio. Isto significa que uma certa quantidade de partículas, embora apresentando condições ótimas de dispersão, agregam em suspensão originando valores de dispersão menores do que os teóricos.

Comparando os fatos acima citados com os valores de dispersibilidade da Figura 9 verificamos que no ponto isoelétrico, pH 6,7, teremos uma dispersibilidade de 6%, isto é, somente 6% das partículas apresentando um diâmetro menor do que 20,6 μm .

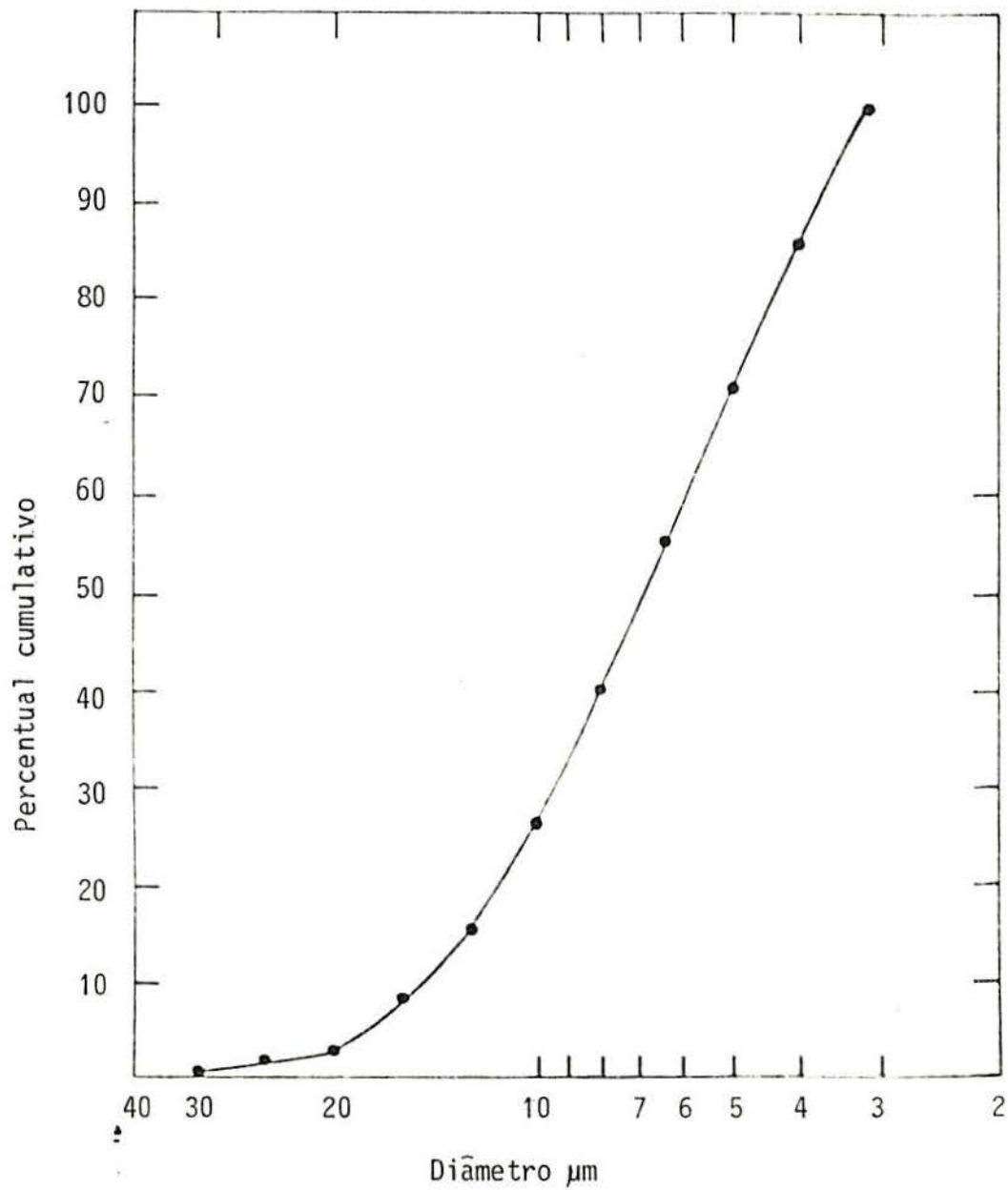


Figura 11 — Distribuição granulométrica da hematita.

Este valor obviamente indica a existência de coagulação das partículas dispersas para este valor de pH.

A Figura 12 mostra os resultados de floculação na presença e na ausência do dispersante metasilicato de sódio. Na ausência do dispersante a floculação é maior em todo o intervalo de concentração de polímero observado. Esta diferença é mais acentuada nas regiões de baixa concentração diminuindo a medida que aumenta a concentração de amilopectina. A concentração mínima de flocculante que produz a máxima floculação é, em presença de dispersante, próxima de 15 ppm e em ausência de dispersante próxima de 10 ppm. Os índices máximos de floculação obtidos são de 82,5% em presença de 1 kg/ton de metasilicato de sódio e 88% em ausência do dispersante.

Na floculação da hematita pelos flocculantes do tipo amido existem pelo menos dois fatores concorrentes. De um modo geral existe consenso de que na adsorção da amilopectina ou flocculantes do tipo amido, as interações atrativas são do tipo química entre os cátions ferro da superfície mineral e provavelmente os ânions fosfato do polímero e de pontes de H entre os hidrogênios das oxidrilas do amido nas posições 2, 3 e 6 e os grupos OH da superfície mineral. Outro componente significativo é o eletrostático que surge devido às interações (atrativas ou repulsivas) entre a superfície mineral eletricamente carregada em meio aquoso e a densidade de carga do polímero. Nas condições do presente trabalho a componente eletrostática é de repulsão pois a amilopectina de batata não modificada apresenta-se negativamente carregada no intervalo de pH de 10,7 a 11⁷⁶, assim como

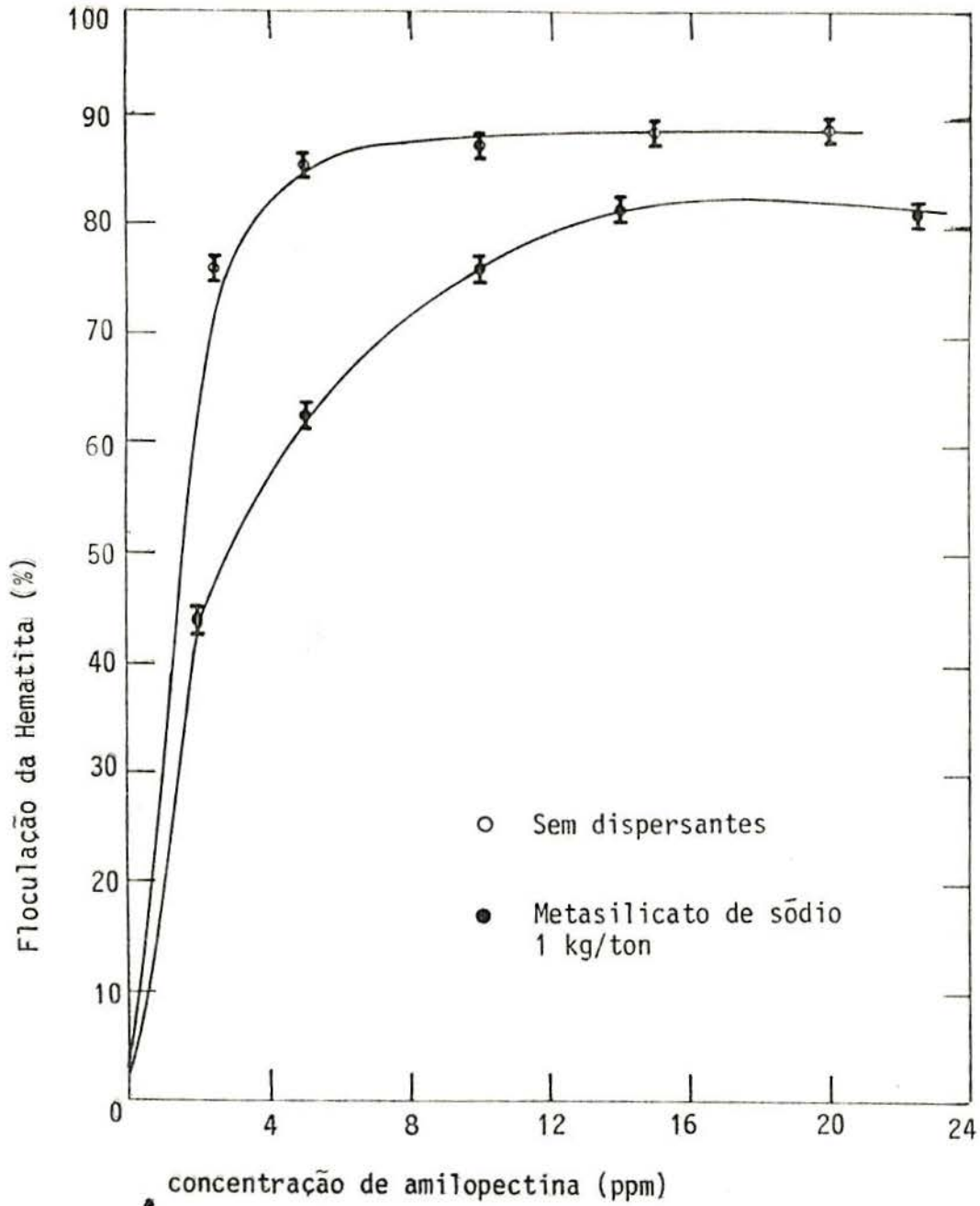


Figura 12 — Flocculação da Hematita x concentração de Amilopectina; pH 10,7 a 11, $t_x=1$ min, 3% de sólidos, 2 etapas.

a hematita.

Os menores índices de floculação na presença do dispersante podem ser explicados pelo aumento da densidade de carga superficial negativa devido à adsorção dos íons silicato, aumentando a repulsão entre as partículas, diminuindo a adsorção do polímero e conseqüentemente diminuindo a floculação. Para experimentos realizados a baixas concentrações de polímero o índice de floculação é baixo pois a formação dos flocos depende do número de laços e caudas disponíveis e nestas condições o número de macromoléculas adsorvidas por cada partícula é menor. Ainda a baixas concentrações de polímero as macromoléculas atingem mais facilmente uma configuração plana em relação à superfície de forma que a região de repulsão causada pela dupla camada excede o tamanho dos laços, tornando difícil a formação das pontes.

O objetivo do estudo da floculação da hematita na presença do metasilicato era verificar a possível inibição da floculação por parte deste agente dispersante da ganga quartzífera. Estes resultados mostram que a floculação seletiva seria possível em condições de pH básico e na presença de silicato de sódio. Para a comprovação deste objetivo estudou-se a floculação do quartzo nas mesmas condições experimentais.

Quartzo

O grau de dispersão do quartzo é apresentado na Tabe-

la 3 em presença e em ausência de amilopectina. Neste caso, estudou-se a dispersão a pH 10 na presença de silicato de sódio 1 kg/ton que será empregado como dispersante e inibidor da adsorção do polímero na interface quartzo/solução. O grau de dispersão foi de 88,6% para $t_x = 1$ min na ausência de polímero e 84,8% na sua presença. Estes valores são considerados altamente coerentes e mostram a ineficiência da amilopectina como floculante do quartzo e a seletividade deste polímero pela hematita.

Tabela 3 — Determinação do grau de dispersão do quartzo

FLOCULAÇÃO %	GRAU DE DISPERSÃO %	AMILOPECTINA (ppm)
--	88,6	0
4,4	84,8	15

Condições: 3% de sólidos, pH 10,7 a 11, metasilicato de sódio 1 kg/ton, t_x 1 minuto.

4.2 — Estudos de Floculação Seletiva em um Sistema Hematita Quartzo

Em função da análise do estado da arte em floculação seletiva de minérios de ferro, foram estudados vários parâmetros físicos e físico-químicos considerados fundamentais na caracterização da eficiência deste processo. Estes parâmetros foram:

1) Processos de separação das frações floculadas e não floculadas (dispersas).

2) Concentração de sólidos na polpa.

3) Teor de Hematita na alimentação.

4) Tipos de moagem.

4.2.1 — Processo de Separação das Frações Floculadas e Dispersas

Duas operações de separação após a floculação seletiva da hematita foram estudadas em detalhe:

a) Separação estagiada

Neste caso a separação realizou-se através de múltiplas etapas de floculação e sedimentação, simulando operações de limpeza como no caso da flotação.

As figuras 13 e 14 mostram as curvas de variação do Teor de Fe_2O_3 , Recuperação de Fe_2O_3 , eliminação de SiO_2 e perdas de Fe_2O_3 nas quatro etapas de um mesmo experimento. Estes dados estão especificados na Tabela 4. Há um aumento acentuado no teor, nas duas primeiras etapas de modo que iniciando-se com uma alimentação de 49,7% Fe_2O_3 chega-se a 70,5% após a 2ª etapa. Nas duas etapas seguintes este aumento do teor de Fe_2O_3 não é

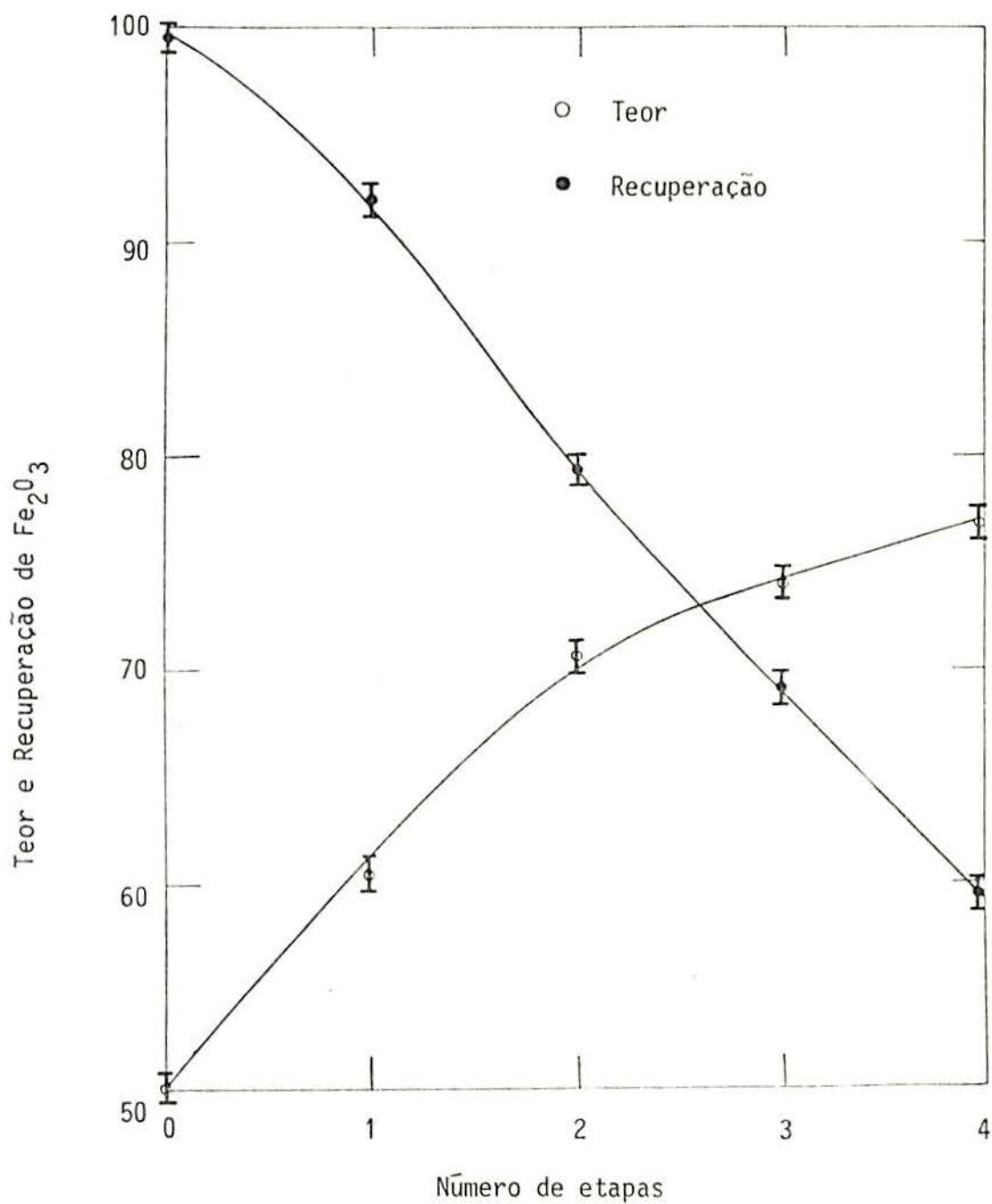


Figura 13 — Influência do número de etapas de floculação nos parâmetros de separação em um mesmo experimento. Condições: 3% sólidos, pH 10,7 a 11, amilopectina 1 mg/g, metassilicato de sódio 1 kg/ton, $t_x = 1$ minuto, 49,7% Fe_2O_3 na alimentação.

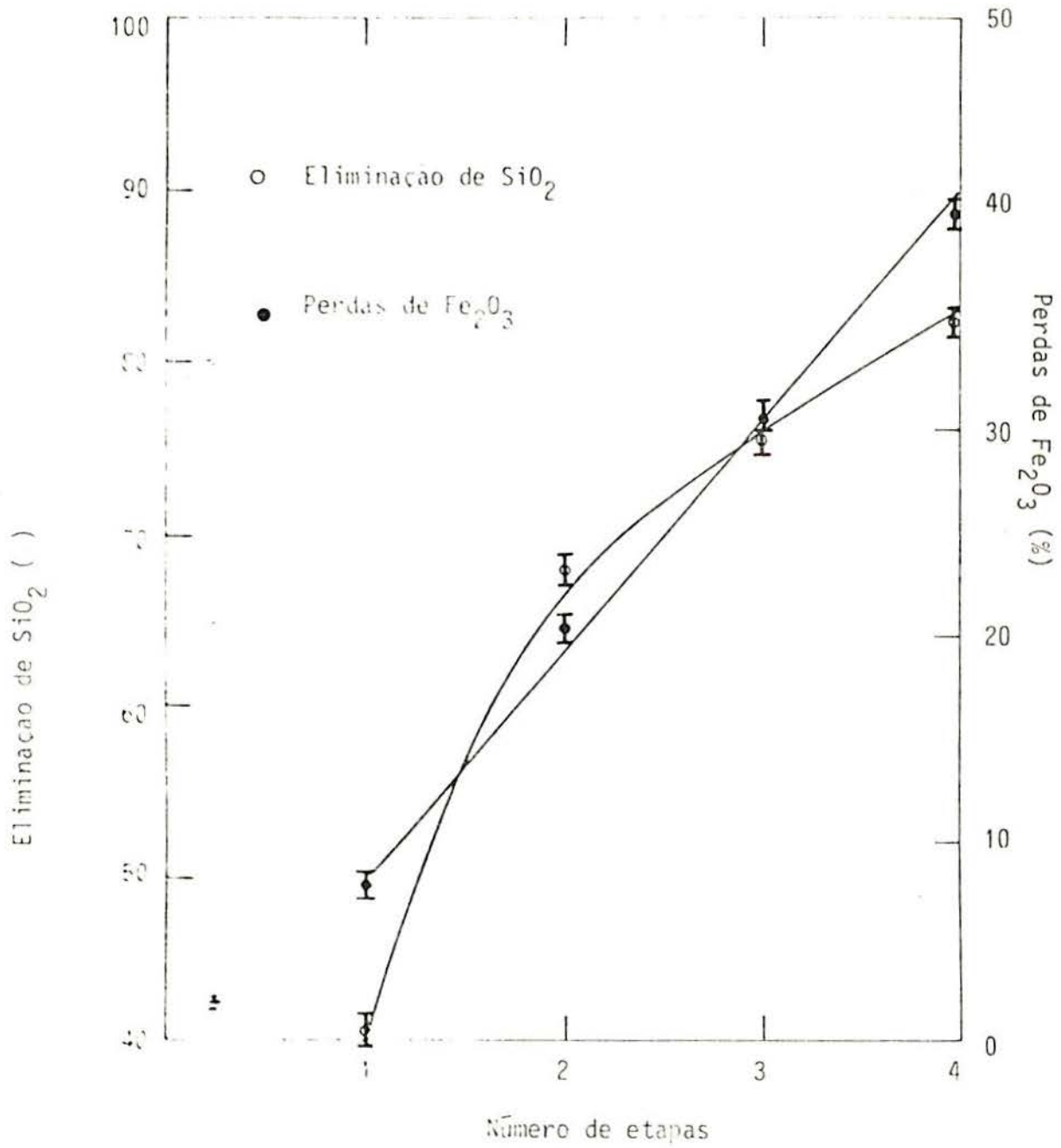


Figura 14 - Influência do número de etapas de floculação sobre a Eliminação de SiO_2 e as Perdas de Fe_2O_3 , em um mesmo experimento condições idênticas às da Figura 13.

tão significativo e após a quarta etapa temos um valor de 76,8%. A recuperação por sua vez decresce quase que linearmente com a seqüência das etapas. Estes dois fatos fazem com que a Eficiência do processo, abaixo definida^(*), alcance um máximo de 53,5% na segunda etapa. A eliminação de SiO_2 pode alcançar o valor de 82,3% após a quarta etapa mas nesta etapa as perdas de Fe_2O_3 estão por volta de 40%, o que pode ser não desejado. Entretanto se o objetivo for a obtenção de concentrados com altos teores em detrimento da recuperação a floculação estagiada deverá ser realizada até a obtenção do teor desejado.

O aumento do teor de Fe_2O_3 no concentrado está diretamente relacionado com o processo de "limpeza" dos flocos que causa a rejeição do quartzo que ficou aprisionado nos flocos ou adsorvido na sua superfície. Este fato ocorre porque a etapa de redispersão é realizada em regime turbulento causando ruptura dos flocos (defloculação), os quais são refeitos em condições mínimas de agitação de modo a manter as partículas em suspensão. Assim os flocos a partir da segunda etapa são de um modo geral menores do que na etapa anterior e coesos bem como, livres de partículas estranhas de ganga. Entretanto deve-se observar que se a refloculação precisa de uma concentração adicional de floculante esta deve ser a mínima possível pois de outra maneira

$$(*) \quad E = R_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times (1 - R_c) \times \frac{\text{SiO}_2(\text{R})}{\text{SiO}_2(\text{A})} \quad \text{onde:}$$

$R_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ é a recuperação percentual de Fe_2O_3 no concentrado;

R_c é a recuperação bruta em base unitária, $\text{SiO}_2(\text{R})$ é o teor de quartzo do rejeito e $\text{SiO}_2(\text{A})$ é o teor de quartzo na alimentação 81.

teríamos novamente a situação inicial. As perdas de material flocculado nestas etapas devem-se a fatores relacionados com refloculação incompleta bem como à redução do tamanho médio dos flocos o que diminui a sua velocidade de sedimentação e conseqüentemente não atingem a fração flocculada, passando para a fase dispersa.

Tabela 4 — Variação de alguns parâmetros que caracterizam a floculação seletiva, durante as quatro etapas de um experimento.

Número de etapas	Eliminação SiO_2 %	Perdas Fe_2O_3 %	Fe_2O_3 % (concentrado)	Recuperação Fe_2O_3 %	Eficiência
1	40,6	7,9	60,5	92,1	37,3
2	67,8	20,6	70,5	79,4	53,5
3	75,9	30,7	73,9	69,3	52,8
4	82,3	40,4	76,8	59,6	49,0

Condições: especificadas na Figura 13.

Por outro lado, a separação estagiada realizada em um elutriador (ver Read (9)(54)) mostrou uma leve melhora nos parâmetros de separação. Os fatores relacionados com a "lavagem" de flocos por elutriação constitui o capítulo seguinte.

±

b) Separação por Elutriação

A elutriação, a nível de bancada, tem sido considerada um eficiente método para a separação e lavagem dos flocos "concentrados" da Floculação Seletiva. A eficiência máxima obtida experimentalmente neste estudo foi de 65,4% para um tempo de lavagem de 25 min e uma vazão de água de lavagem de 120 ml/min. (Figura 15). O teor e a recuperação de Fe_2O_3 no concentrado são de 79,7% e 79,4% respectivamente. O valor mínimo de eficiência obtido foi de 37,3% para cinco minutos de lavagem e uma vazão de 120 ml/min. Este experimento apresentou um teor e uma recuperação de Fe_2O_3 no concentrado de 60% e 79,8% respectivamente (Figura 15). Observa-se ainda na Figura 14 que a recuperação é constante para uma mesma vazão, isto é, os valores de recuperação oscilam em torno de 80,8 (valor médio) e o desvio médio calculado é de 2%, dentro dos limites do erro experimental. A Figura 16 apresenta a influência da vazão da água de lavagem sobre o teor e a recuperação de Fe_2O_3 no concentrado e sobre a eficiência do processo para um tempo de lavagem de 15 min.

Valores máximos de recuperação (88,2%) foram encontrados para uma vazão de 60 ml/min e vão decrescendo até 79% para 120 ml/min. O teor, por sua vez cresce de 72,4% até 78% com o aumento da vazão. A eficiência do processo cresce de 58,5% (60 ml/min) para 61,4 (120 ml/min). Dos dados anteriores, pode-se concluir que resultados mais satisfatórios são obtidos com baixos valores de vazão que garantem uma recuperação mais alta e maiores tempos de lavagem que elevam o teor, retirando uma maior

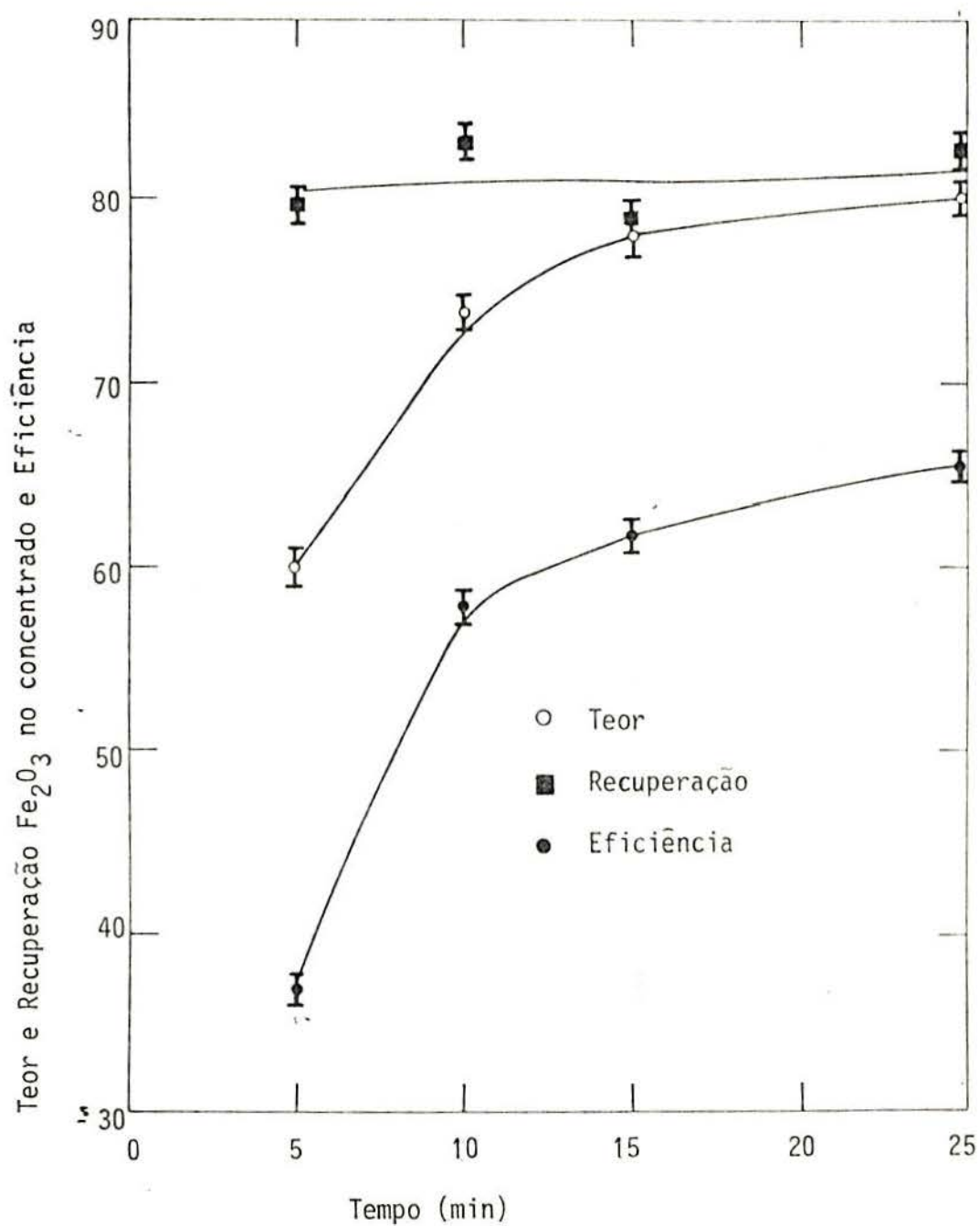


Figura 15 — Efeito do tempo de lavagem dos flocos sobre o Teor, Recuperação e Eficiência do Processo. 3% sólidos, amilopectina 1 mg/g, metasilicato de sódio 1 kg/ton na floculação; 120 ml/min na vazão.

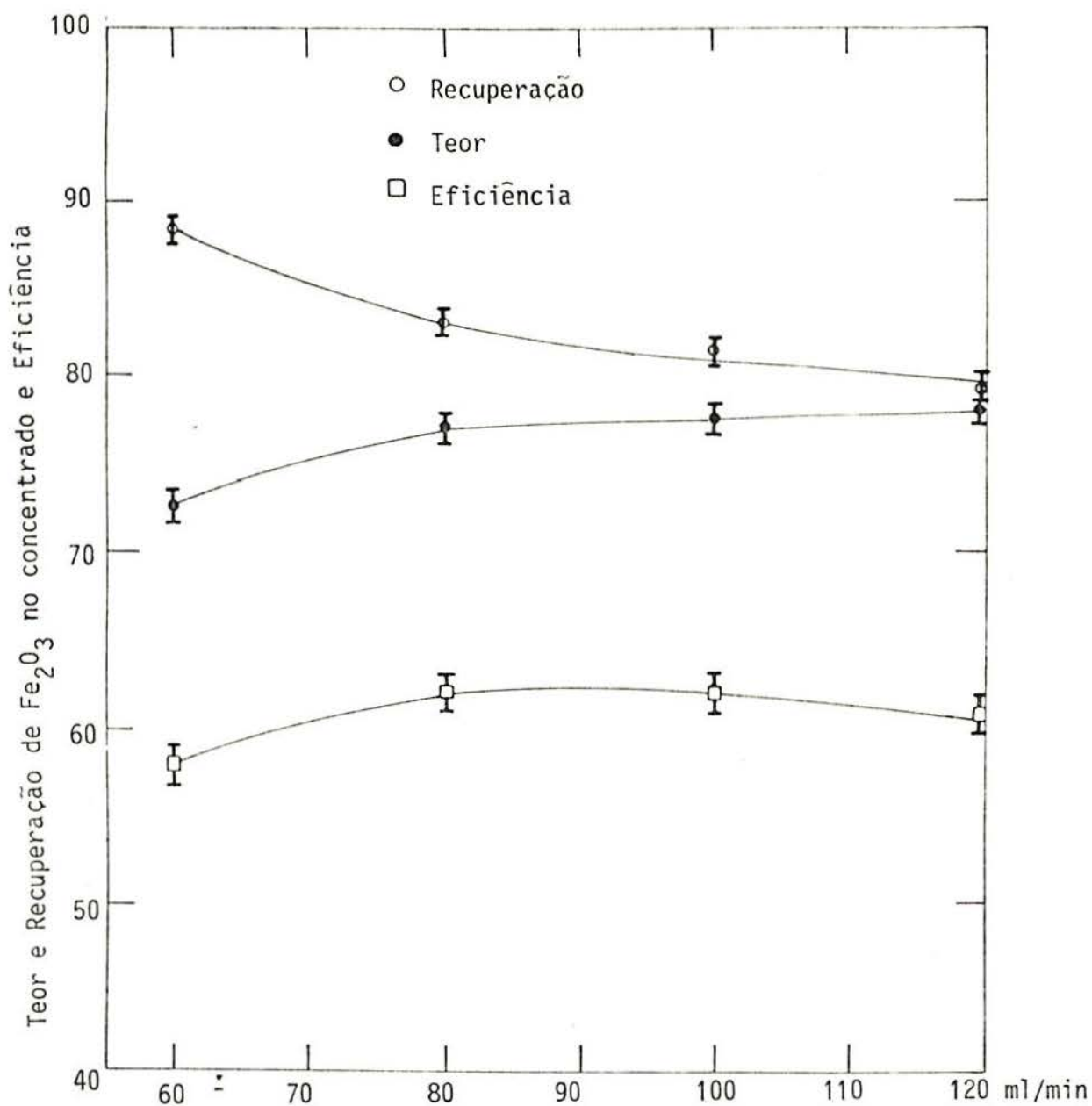


Figura 16 — Efeito da vazão da água de elutriação sobre o Teor e Recuperação de Hematita no concentrado e a Eficiência do Processo; Amilopectina 1 mg/g; pH 10,7 a 11; tempo de elutriação 15 min.

proporção de partículas ocluídas nos flocos ou que se aderem na sua superfície.

Ao compararmos os resultados que alcançaram maior eficiência, através da elutriação, (65,4%) (Figura 15) com os resultados que nas mesmas condições de floculação alcançaram a maior eficiência através da separação estagiada (66,2%) (Figura 17) vemos que estes valores são bastante semelhantes. Os dados do balanço metalúrgico indicam que embora com a elutriação sejam alcançados de um modo geral teores mais elevados do que com a sedimentação estagiada (79,7% e 78,4%), os valores de recuperação são sensivelmente mais elevados na sedimentação estagiada que no caso citado alcançou 87,2% enquanto que com a elutriação ficou em 79,4%. Este fato pode ser provavelmente explicado através de uma elutriação não seletiva, que ocorre principalmente a altas vazões. Altos valores de fluxo de água levariam a uma significativa redução no tamanho dos flocos que seriam então inevitavelmente arrastadas junto as partículas de quartzo. Acredita-se, por outro lado, que a hematita seja um mineral onde o processo de elutriação seja facilitado pela sua alta densidade (4,9 a 5,3), que dificulta um maior arraste dos flocos (até um certo tamanho obviamente).

z A elutriação como método de separação dos flocos tem sido estudada em vários sistemas.

Read e outros ⁵² obtiveram teores de Fe_2O_3 no concentrado de até 96%, para recuperação de Fe_2O_3 de 94% em um sistema hematita-quartzo utilizando amido como floculante. O sistema

foi flocculado e elutriado em uma planta-piloto contendo dois estágios de flocculação e elutriação e sendo que as frações dispersas (quartzo) foram rejeitadas desde o primeiro estágio. Entretanto, estes mesmos autores revelaram em outros estudos que a reproductibilidade dos resultados era baixa ⁹.

Bagster ⁸³ recentemente, utilizou a elutriação como método de separação dos flocos no mesmo sistema (hematita-quartzo) utilizando poliacrilamidas como flocculantes mas os resultados de um modo geral não se mostram satisfatórios indicando que valores mais altos para teores de Fe_2O_3 seriam obtidos às custas de altas perdas de hematita.

No sistema hidroxiapatita/calcita/quartzo, estudado por Rubio e Marabini ⁸⁴ a elutriação mostrou-se de um modo geral menos eficiente do que a separação estagiada. Valores razoáveis de teor de P_2O_5 são obtidas mas causando valores excessivamente baixos de recuperação, por exemplo 27% de P_2O_5 no concentrado para uma recuperação de 37%. Neste sistema agrava-se o problema da elutriação não seletiva, possivelmente pelo fato de haver necessidade de trabalhar com altos valores de fluxo de água de lavagem 340 ml/min, pois fluxos de água mais amenos não conseguem eliminar as partículas aprisionadas e as partículas de ganga que se aderem à superfície dos flocos. Neste sistema também cabe salientar que as diferenças em densidade entre as partículas de ganga (calcita, quartzo) e as de hidroxiapatita, são mínimas).

O processo de redispersão-flocculação seguido de elu-

triação do concentrado em dois estágios sugerido e testado por Read ⁵² parece ser uma solução para o problema, desde que se consiga trabalhar em condições que mantenham as perdas em um mínimo.

4.2.2 — Efeito da Concentração de Sólidos

O efeito da concentração em sólidos da polpa na eficiência da floculação seletiva para um minério sintético apresentando uma proporção constante de 50% de Fe_2O_3 e 50% de SiO_2 é apresentado na Figura ¹⁷. A eficiência do processo não foi significativamente alterada com o aumento da concentração de sólidos da polpa no intervalo de 3% a 15%. A eficiência apresenta neste intervalo uma leve tendência para valores superiores variando de 65,9 para 3% de sólidos até 72,1 para 15%. Tal fato pode ser explicado pelo pequeno acréscimo que ocorre na recuperação, possivelmente causado pelo aumento do número de colisões entre as partículas que originam uma maior proporção de partículas floculadas. O teor de hematita no concentrado oscilou em torno de 79% com um desvio médio de 1,5% no intervalo de 3 a 15%. Conforme vários autores, a seletividade em polpas concentradas é prejudicada pela ocorrência do "entrapment" ou aprisionamento da fração dispersa pelos flocos. Este fato, faz com que seja importante em cada caso um estudo das condições de densidade de polpa que não prejudiquem a seletividade. Os resultados indicam que é possível trabalhar no intervalo de 3 a 15% de sô-

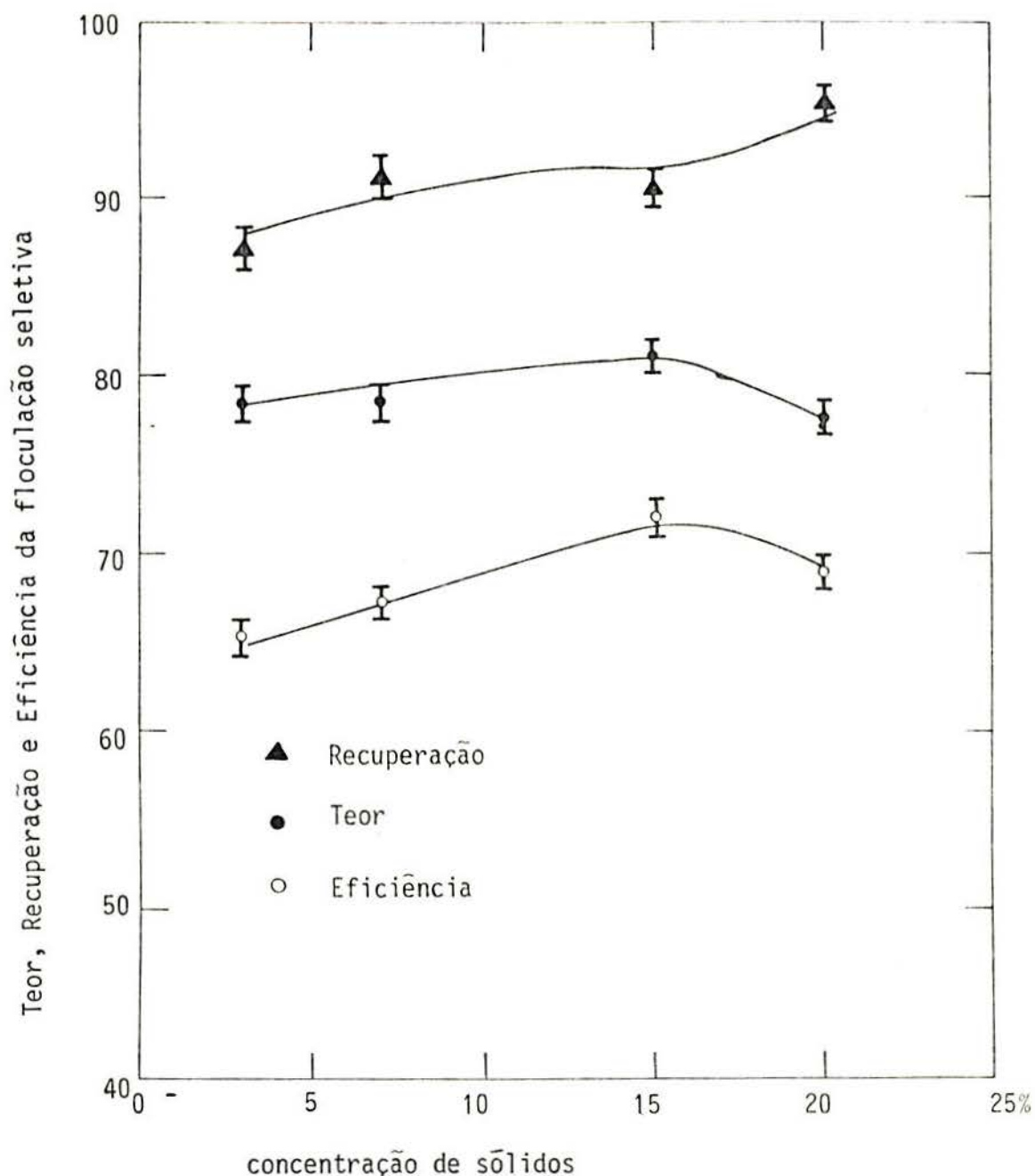


Figura 17 — Influência da Densidade de polpa na Eficiência da Floculação Seletiva pH 10,7 a 11, amilopectina 1 mg/g, $t_x = 1$ min, separação estagiada em 2 etapas.

lidos sem prejuízo da eficiência do processo e que para valores maiores o fator anterior traduz-se em teores menores e altas recuperações, comportamento típico que resulta do fenômeno do aprisionamento.

A possibilidade de trabalhar com as maiores densidades de polpa possíveis, sem prejuízo da seletividade, é vantajosa sob o ponto de vista econômico pois diminui o consumo de reagentes e água, ambientais e operacionais. Read e Whitehead⁵⁴, Kini e Laval⁸⁵ obtiveram resultados satisfatórios com polpas de até 17% de sólidos, concordando com os resultados deste trabalho. Coelho e outros¹¹ trabalharam no mesmo sistema hematita-quartzo com 24% de sólidos, com resultados positivos ao passo que Bagster⁸³ observou uma queda acentuada na eficiência para concentração de sólidos maiores do que 1%. Estes resultados são explicados pela menor seletividade dos floculantes empregados (poliacrilamidas aniônicas).

4.2.3 — Efeito do Teor de Hematita na Alimentação

O efeito do teor de hematita da alimentação no teor e na recuperação de hematita no concentrado mostra-se na figura 18. Mantidas as demais propriedades físicas e físico-químicas constantes, que são especificadas na mesma figura, observa-se que os parâmetros de separação são muito sensíveis à proporção de partículas floculáveis. Assim, para teores baixos de hemati-

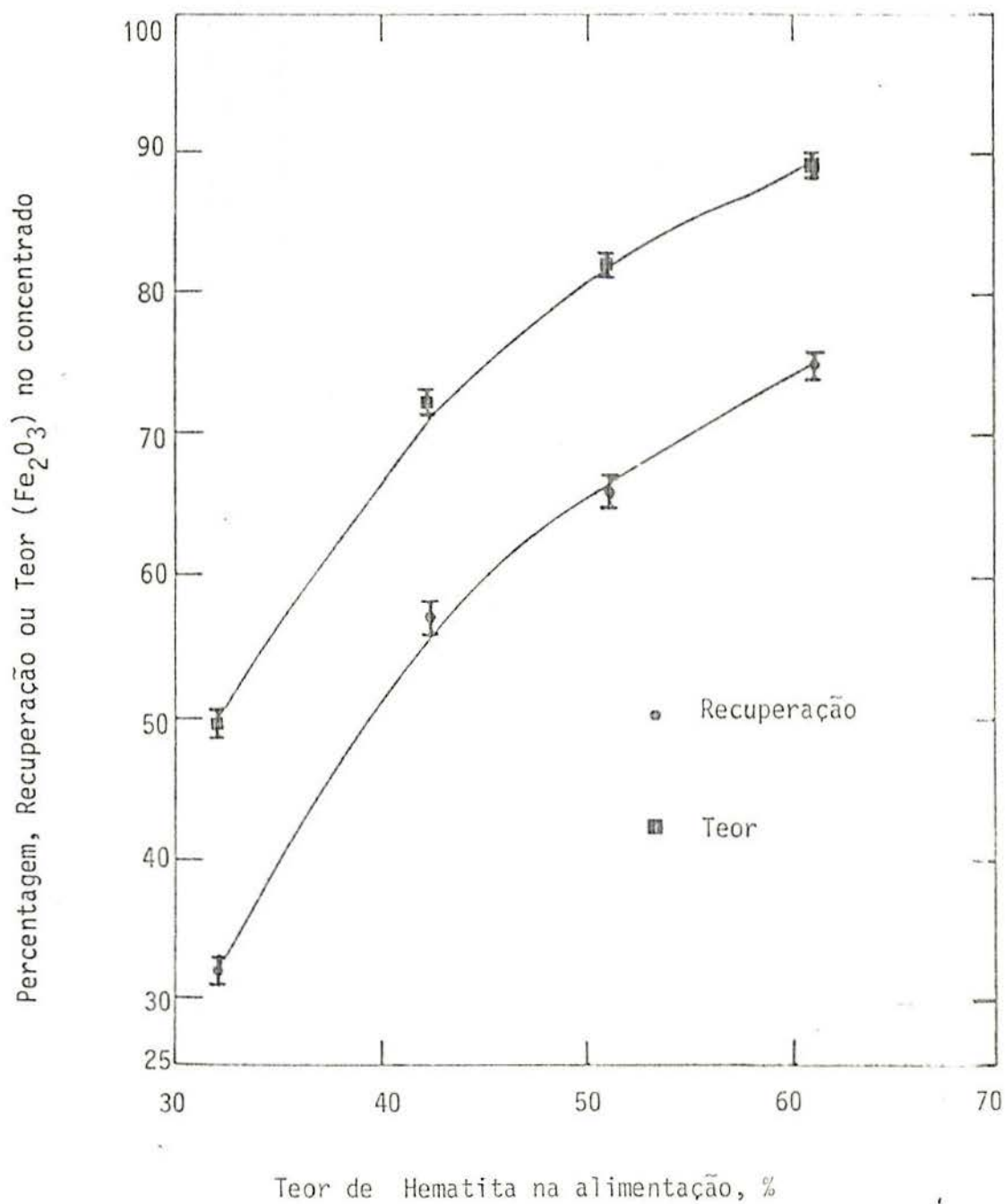


Figura 18 — Efeito do teor de hematita da alimentação nos parâmetros de separação; 3% sólidos, pH 10,7 a 11 t, 1 min., silicato de sódio 1 kg/ton, separação estagiada em 2 etapas.

ta o material floculado resultante apresenta correspondentes valores baixos de recuperação e teor. Entretanto o enriquecimento* obtido permanece quase constante em torno de 1,5 vezes o teor inicial de hematita independentemente do teor da alimentação. Os valores de recuperação por sua vez aumentaram quase linearmente com o aumento do teor de hematita na alimentação. Para valores muito baixos de teor de Fe_2O_3 na alimentação a floculação é em grande proporção impedida pela presença de grande número de partículas não floculáveis, isto é, a probabilidade de colisões efetivas entre as partículas que estão cobertas pelo polímero floculante é muito pequena. Tal fato leva a valores muito baixos de recuperação. A existência de um número muito grande de partículas de ganga faz com que os flocos formados sejam normalmente por elas contaminada seja por aprisionamento ou por adesão-adsorção, levando a baixos teores de Fe_2O_3 no concentrado. Com o aumento do teor de Fe_2O_3 na alimentação tais circunstâncias gradualmente se amenizam levando a resultados absolutos mais satisfatórios. Entretanto, quanto maior é a proporção de partículas floculáveis (teor) maior é também o grau de aprisionamento, resultando em valores de enriquecimento da mesma ordem de magnitude.

Resultados similares (de enriquecimento da ordem de 1,5) foram obtidos por Bagster⁸³ para um sistema similar usando uma poliacrilamida aniônica como agente floculante. Os valores absolutos de recuperação entretanto, são para este sistema, significativamente menores se comparados aos obtidos neste estudo, o que demonstra mais uma vez a maior afinidade e eficiência dos

* Quociente entre o teor de hematita do concentrado e teor de hematita da alimentação.

floculantes do tipo amido pela interface hematita/solução.

4.3.4 — Influência da Moagem

Foram estudados dois tipos de moagem conjunta das misturas sintéticas hematita quartzo com os objetivos de comparação com os minerais moídos separadamente e visando os problemas conhecidos de contaminação cruzada e contaminação por cisalhamento entre as partículas sob moagem. Estes processos simularão as condições reais de minérios finos de hematita e são eles moagem a seco e via úmida.

a) Moagem a seco

Amostras de hematita e quartzo na proporção 50/50 foram cominuidas em um simples gral (manual) e num moído de seixos de porcelana. A tabela 5 mostra os resultados de floculação seletiva com os dois tipos de moagem a seco. Estes resultados mostram em ambos os casos uma perda sensível na seletividade, que é diferente para a moagem no gral ou no moído. Assim, no caso da moagem manual, a recuperação de Fe_2O_3 no concentrado floculado foi levemente superior à obtida quando os minerais foram moídos separadamente e muito superior à obtida após moagem no moído (que diminui de 86 para 40%). Em ambos os casos, os teores são semelhantes aos da alimentação mostrando a perda da

especificidade na floculação.

Tabela 5 — Efeito da moagem a seco sobre o teor e a recuperação de hematita no concentrado

Moagem	Teor Fe_2O_3	Recuperação Fe_2O_3
Separada (moíño)	70,3	86,2
Conjunta no gral	52,2	89,2
Conjunta no moíño	59,3	40,4

Condições: Amilopectina 1 mg/g, pH 10,7 a 11,3% sólidos, Fe_2O_3 50%, metasilicato de sódio 1 kg/ton, tempo de moagem 1 hora.

Conforme Rubio e Fuerstenau ⁶⁹ uma das formas de contaminação do quartzo na moagem a seco ocorre através do processo de "smearing" (formação de pontos de contato sólido-sólido devido à alta energia de colisão localizada, pontual, entre as partículas). Desta forma uma fração de quartzo "ativado" ou as partículas mistas quartzo-hematita são facilmente floculadas pela amilopectina. Assim, a geração de mistos seria responsável pela queda em seletividade devido a cofloculação de partículas de quartzo. Esta geração de partículas mistas será portanto função do tipo (intensidade) da moagem, a seco ou à úmido e neste último caso, na presença ou ausência de agentes dispersantes. No caso descrito na tabela 5, quando foi usado o moíño de seixos, houve uma queda sensível na recuperação, o que indica que os mis

tos, neste caso são tais que as partículas de hematita ficam cobertas (tipo slime coating) por partículas de quartzo mais finas, comportando-se como se fossem de quartzo, isto é, não flocculáveis pela amilopectina. Rubio e Marabini⁸⁴ em um sistema Apatita/calcita/quartzo mostraram que após a moagem conjunta a seco, em moído de ágata o sistema não apresentou qualquer seletividade quando flocculado por uma poliacrilamida aniônica em contraste com uma situação anterior altamente específica.

b) Moagem a úmido

A figura 19 apresenta o efeito do tempo de moagem a úmido sobre o teor e a recuperação de Fe_2O_3 no concentrado de acordo com as condições especificadas na tabela 6. A moagem foi realizada no mesmo moído utilizado na moagem a seco. A contaminação, em termos de diminuição dos parâmetros de separação, foi observada apenas para tempos de moagem superiores a 2 h e 30 min quando utilizadas densidades de polpa de 3%. A tempos curtos, menores que 90 minutos, a contaminação aumentou os valores de recuperação conforme formação de unidades mistas. O teor de Fe_2O_3 no concentrado cai de 82%, para polpas que não sofreram moagem conjunta para 78% após 180 min de moagem e posteriormente para 59% após 240 min. A recuperação que é próxima de 93% para tempos de moagem de até 90 minutos, cai para 76% após 180 minutos e para 27% após 240 minutos. Devido aos baixos valores para o teor e a recuperação encontrados após 3 h de moagem conjunta podemos supor que uma contaminação provavelmente similar a seco, embo-

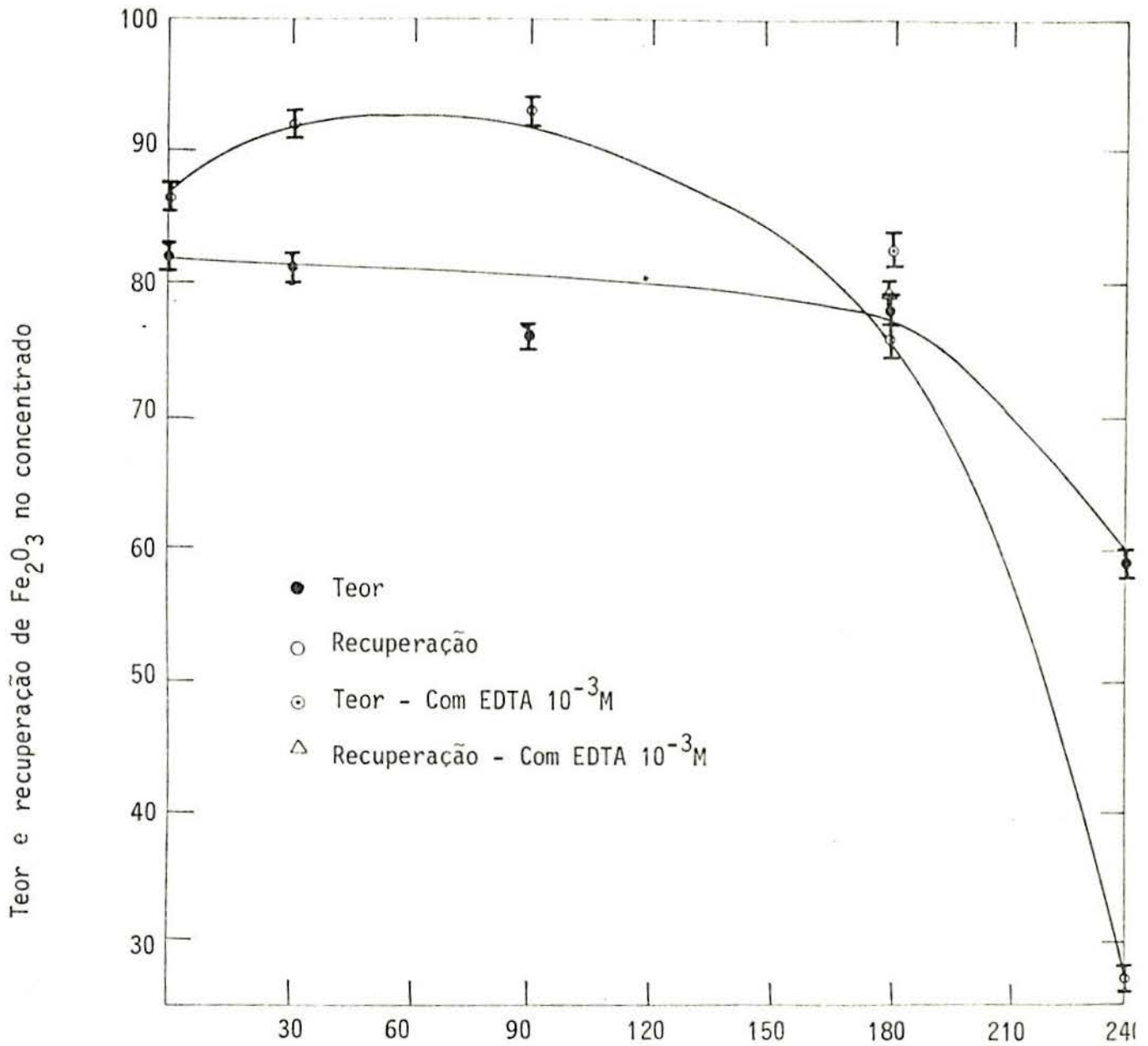


Figura 19 — Efeito do tempo de moagem sobre o Teor e a Recuperação de Hematita no concentrado. Condições: 3% de sólidos na moagem e na floculação; pH 10,7 a 11, amilopectina 1 mg/g; 50% Fe_2O_3 na alimentação, separação estagiada em 2 etapas.

ra mais lenta também ocorre em suspensão aquosa na ausência de agentes dispersantes.

Rubio e Fuerstenau ⁶⁹ encontraram um valor ótimo de tempo de moagem de 2 horas, em presença do dispersante metasilicato de sódio, entretanto o teor de sólidos na moagem foi bem superior ao do presente estudo (20% em peso). Estes mesmos autores reportam que a contaminação em meio aquoso, pode ocorrer também através da adsorção de íons solúveis de ferro na interface sólido/solução, ou de espécies hidrolizadas e polimerizadas.

Na figura 20 está representada a variação da Eficiência do processo com o tempo de moagem. A eficiência decresce de 74%, com 30 minutos de moagem para 65,2% após 3 horas de moagem e para 32% após 4 horas de moagem.

O efeito da adição do agente quelante do Fe^{+++} , EDTA, foi estudado para 3 horas de moagem, conforme condições especificadas na tabela 6. O teor, a recuperação e a eficiência do processo apresentaram valores maiores em presença de EDTA $10^{-3}M$ sugerindo que há uma tendência, não muito acentuada do EDTA em complexar os cátions Fe^{+++} que estão na superfície das partículas de quartzo de certa forma livrando-as da contaminação. As reações do agente quelante EDTA são complexas e envolvem reações interfaciais (adsorção, lixiviação) com a hematita ⁸⁶ e reações de complexação de cátions Fe^{+++} em solução.

O agente quelante de Fe^{+++} , Desferal ^{87,88}, ao ser adicionado na moagem em concentração $10^{-3} M$ não influenciou a eficiência do processo (Tabela 6), ao passo que em concentração

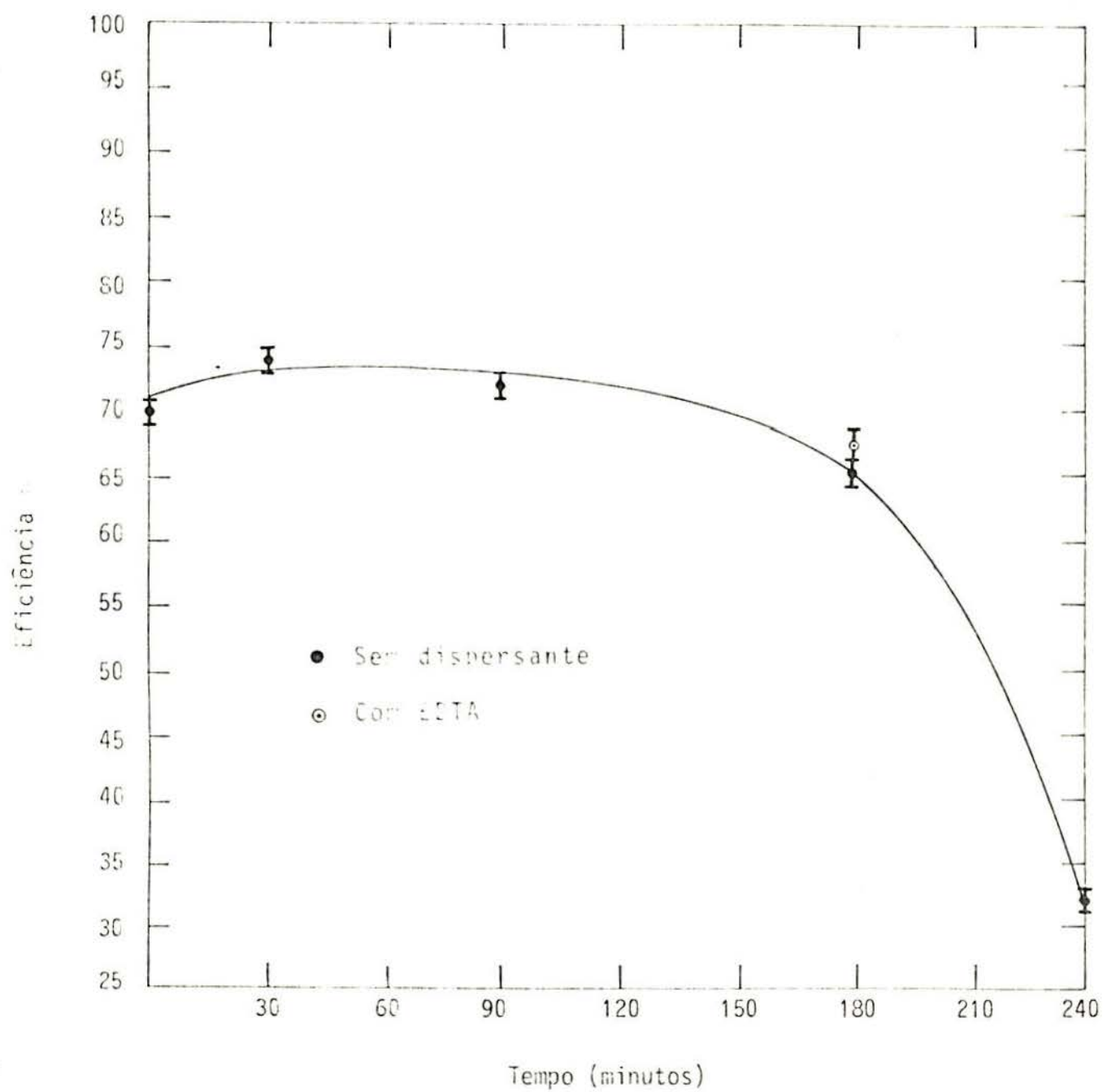


Figura 20 — Efeito do tempo de moagem sobre a Eficiência do processo. Condições idênticas às da Figura 19.

Tabela 6 — Efeito da moagem a úmido sobre os parâmetros de separação na floculação seletiva de hematita (com o quartzo)

Tempo moagem (min)	Teor Fe_2O_3 conc.	Rec Fe_2O_3 conc.	Eficiência	Agentes dispersantes ou quelantes
-	81,8	86,1	70,2	-
30	81,0	91,8	74,1	sem dispersantes
90	75,9	93,0	72,0	sem dispersantes
180	77,9	76,2	65,2	sem dispersantes
180	82,5	79,0	67,5	EDTA 10^{-3} M
180	78,2	72,5	65,3	Desferal 10^{-3} M
180	51,4	18,2	15,6	Desferal 10^{-4} M
240	58,8	26,7	31,9	sem dispersantes

Condições: 3% de sólidos na moagem e na floculação; pH 10,7 a 11, amilopectina 1 mg/g; 50% Fe_2O_3 na alimentação, separação estagiada (duas etapas).

10^{-4} M diminuiu de 65,2% (sem Desferal) para 15,6% a eficiência do processo, após 3 horas de moagem. Através do balanço metalúrgico deste experimento, apresentado na tabela 7 podemos verificar que a hematita e o quartzo não foram floculados significativamente pela amilopectina em presença do Desferal pois o teor de Fe_2O_3 passou de 46%, na alimentação, para 51% no concentrado e a recuperação foi de 18% indicando que praticamente não houve floculação.

Tabela 7 — Floculação seletiva em um SISTEMA SINTÉTICO hematita/quartzo

	% Peso	T e o r		Recuperação	
		% Fe ₂ O ₃	% SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	%SiO ₂
Alimentação	100	46	54	-	-
Concentração	16,3	51,4	48,6	18	14,6
Rejeito	83,7	44,8	55,3	82	85,4

Condições: 3% de sólidos na moagem e na floculação; pH 10,7 a 11, amilopectina 1 mg/g; Desferal 10⁻⁴ M na moagem, 3h de moagem, separação estagiada (2 etapas).

Os dados de recuperação, 18% Fe₂O₃ e 14,6% SiO₂ indicam que o Desferal pode estar atuando neste caso como um eficiente dispersante da hematita e do quartzo, adsorvendo-se na superfície das partículas, aumentando sua estabilidade e impedindo a ação do polímero floculante.

4.3 — Estudo da Adsorção da Amilopectina na Interface Hematita/Solução

A ação floculante do amido e seus derivados, como a amilopectina, e suas características adsorptivas na interface hematita/solução tem sido estudada por vários autores^{4,67,73,78,76} porém não existe um consenso geral sobre qual os quais são os mecanismos de adsorção envolvidos. Neste estudo tentou-se a determinação de isotermas de adsorção e a utilização de alguns métodos espectroquímicos no sentido de caracterizar a interação

amilopectina/hematita na interface hematita solução.

4.3.1 — Determinação de Isotermas de Adsorção

Foram determinados valores de adsorção de amilopectina sobre a hematita para dois valores diferentes de pH (iniciais) do meio e após condicionamento durante um tempo prefixado (90 min) e temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$).

O processo de adsorção foi difícil de ser avaliado quantitativamente devido principalmente a problemas na análise da amilopectina em solução, cujo método apresentou uma margem de erro, em vários casos, superior a 15% e por outro lado devido a variações decorrentes da adsorção concorrente dos íons OH^- (hidroxilas). O primeiro fato deve-se provavelmente à falta de controle de temperatura no método de análise conjuntamente com uma baixa sensibilidade do espectrofotômetro disponível⁸⁹. Esta dificuldade de análise já foi discutida por Lara⁶⁷, para sistemas similares, resultando em isotermas irregulares, atípicas para adsorção de polímeros em solução.

A figura 21 mostra as isotermas de adsorção da amilopectina na hematita para os valores de pH final de 5,5 e 7,2. Verifica-se que maiores níveis de adsorção e portanto maior afinidade pela superfície, ocorre a pH 5,5. A isoterma levantada para pH 5,5 aparentemente apresenta um máximo para concentra-

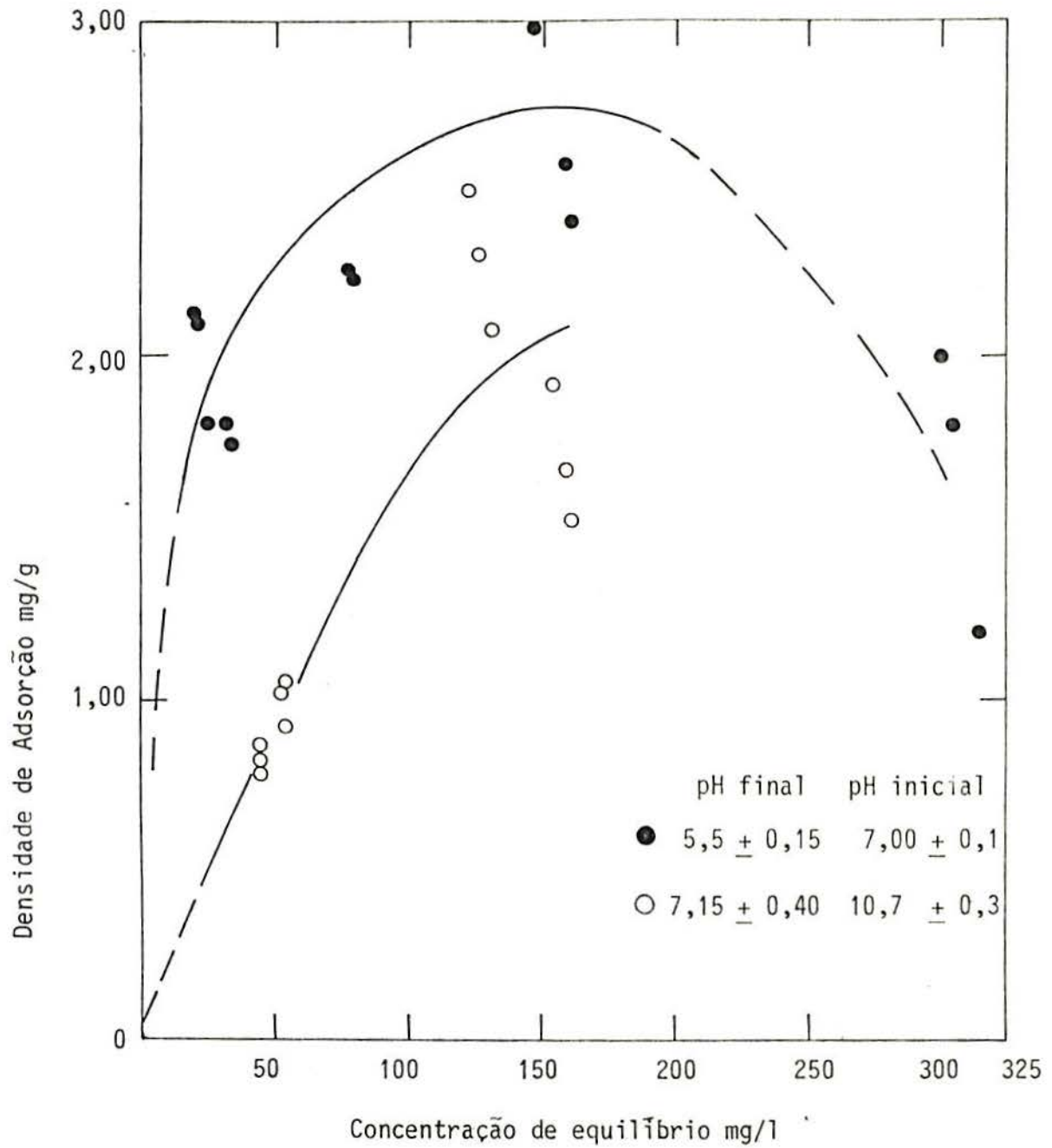


Figura 21 — Densidade de Adsorção da Amilopectina sobre a hematita x concentração de equilíbrio de amilopectina. Condições: temperatura 25°C.

ções de equilíbrio da ordem de 150 a 200 mg/l de amilopectina. Solari e colaboradores⁹⁰ tem reportado recentemente máximos em isotermas de carboximetil celulose em grafite. Este é um sistema em que o mecanismo de adsorção parece ser a quimisorção dos grupos carboxílicos nas impurezas metálicas do grafite.

Os resultados de adsorção da figura, expressos em mg/g mostram a dispersão dos valores decorrente das limitações já citadas anteriormente. A tendência desses resultados é de diminuição dos valores absolutas a concentrações maiores. Os valores de adsorção a pH 7,2 mostram também uma baixa afinidade quando comparados com os correspondentes valores a pH 5,5 ou outros valores já publicados⁴. O valor de pH 7,2 é maior do que o ponto isoelétrico do adsorvente hematita, fator que influi negativamente na energia livre de adsorção total do polímero. Certamente, outro mecanismo além do eletrostático é o responsável pela adsorção em questão (vide logo no efeito do pH).

Quando a afinidade inicial a pH 5 não pode ser medida devido aos problemas citados de sensibilidade do método de análise para pequenas concentrações de polímero. Ainda os valores de adsorção medidas a pH 7,2 apresentam uma variação que é função do tempo (efeito cinético) e da adsorção simultânea de íons OH^- concorrendo com o soluto a amilopectina. Assim, ao mesmo tempo que adsorvem-se íons OH^- está ocorrendo adsorção do polímero na interface hematita/solução. A situação final é de uma adsorção ao pH resultante após o tempo de equilíbrio. De fato os valores de pH iniciais e finais são bem diferentes para os valores de pH alcalinos. Estes íons OH^- determinantes do poten-

cial superficial da hematita dificultam a difusão e a magnitude de adsorção das unidades poliméricas. Este efeito do pH sobre a densidade de adsorção ilustra-se melhor na figura 22 para uma concentração inicial de 76,4 mg/l do polímero. Os resultados foram plotados em função do pH inicial e pH final medidos nos testes. Pode-se observar que no intervalo de pH inicial de 11 a 6, o processo de adsorção foi acompanhado de um decréscimo substancial do pH do meio.

A tendência que mostra a curva de adsorção em função do pH é típica de solutos que são adsorvidos através de pelo menos duas contribuições. Estas duas contribuições seriam uma eletrostática e outra do tipo químico ou de ligações de hidrogênio (ou ambas). Para valores menores do que o ponto isoelétrico da hematita (que corresponde a um valor próximo do pH 6,7 conforme os estudos eletrocinéticos da amostra) a adsorção é significativa, mostrando claramente a contribuição à adsorção através de interações do tipo eletrostático. O fato da adsorção se mostrar provavelmente ainda significativa para valores de pH acima do ponto isoelétrico, mostra que uma contribuição extra, provavelmente química e portanto envolvendo uma energia superior à da repulsão estabelecida pelo mecanismo eletrostático. Conforme vários autores já citados, a adsorção da amilopectina sobre a hematita apresenta um mecanismo que pode ser explicado através de três tipos de interações, uma do tipo químico que envolve a ligação de grupos fosfato esterificados com cátions ferro da superfície mineral, uma do tipo pontes de H entre os grupos OH da superfície mineral e os hidrogênios das oxidrilas nas posições

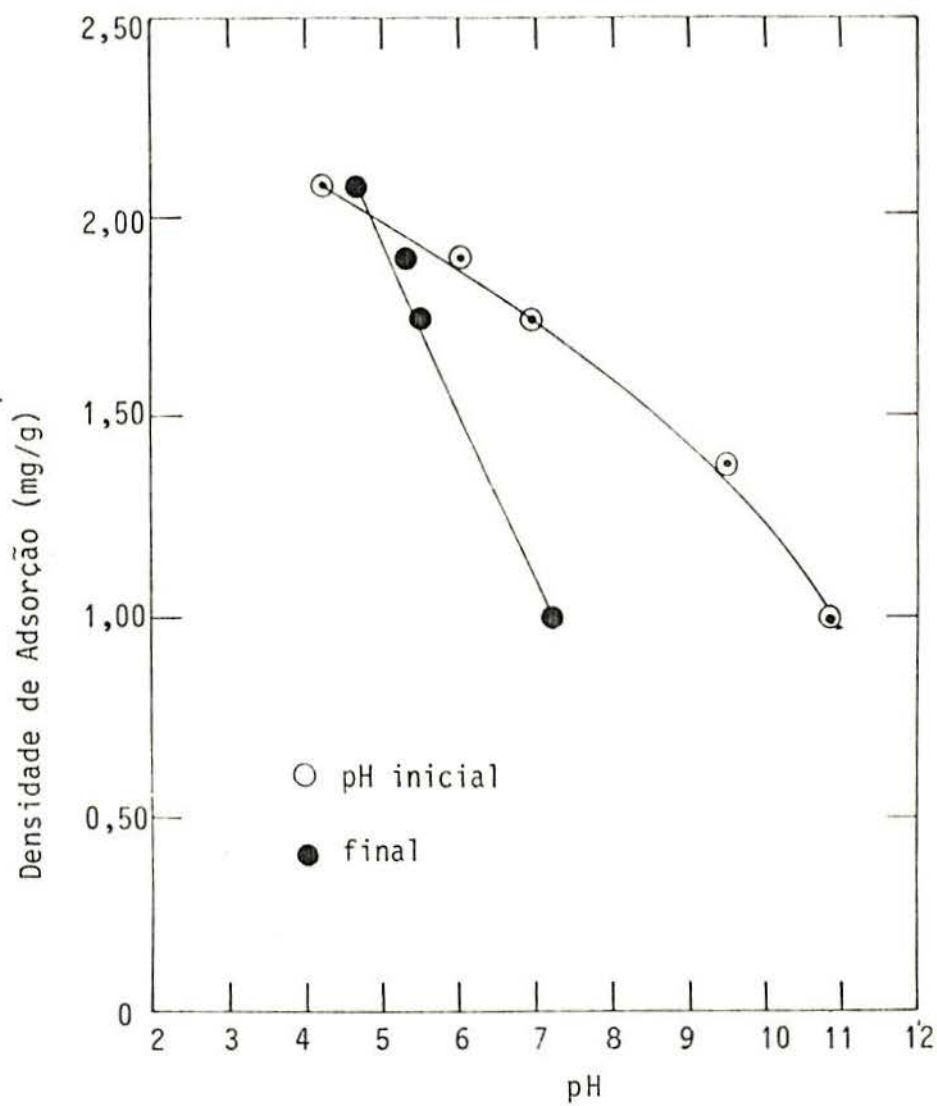


Figura 22 — Efeito do pH (expresso em valores finais e iniciais) na Adsorção da Amilopectina sobre a Hematita. Condições: concentração inicial de amilopectina 76,7 ppm, 15°C.

2, 3 e 6 e uma do tipo eletrostático. Com o aumento do pH a superfície das partículas tornar-se-á gradativamente negativa, assim como a amilopectina ⁴, aumentando o valor da contribuição negativa da componente eletrostática da adsorção.

A tabela 8 mostra os resultados de densidade de adsorção em mg/m², que foram calculados a partir dos resultados em mg/g obtidos a pH 7. A área considerada para os cálculos foi a determinada por adsorção de kriptônio (BET) e a área superficial geométrica baseada no valor do tamanho médio das partículas. (coulter counter)

Tabela 8 — Densidade de Adsorção da Amilopectina sobre a hematita em função da concentração de equilíbrio de amilopectina

Concentração de equilíbrio (mg/l)	22,1	33,5	76,7	154,4	300
Densidade de adsorção (mg/g)	2,01	1,74	2,33	2,68	1,70
Densidade de adsorção (mg/m ²) *	0,43	0,38	0,50	0,58	0,37
Densidade de adsorção (mg/m ²) **	10,53	9,12	12,21	14,05	8,91

Condições: pH 7, 1 h e 30 min de condicionamento, * calculado a partir da área BET, ** calculado a partir da área superficial geométrica considerando um diâmetro médio das partículas de 7 A⁰.

Os valores encontrados na literatura para um sistema similar amilopectina/hematita quando expressos em mg de amilo -

pectina adsorvida por grama de mineral, variam, de acordo com Lara ⁶⁷, entre 0,63 e 1,03 mg/g para concentrações de equilíbrio entre 10 e 150 ppm e uma hora de condicionamento a pH inicial 7. Em seu trabalho não se encontram especificadas determinações de área superficial da amostra, tornando difícil a comparação.

Khosla ⁷⁸ apresenta os maiores valores em mg/g para as mesmas condições (3,9 a 5,3) se comparados aos resultados de Lara e do presente trabalho. Devido a estas diferenças nos valores encontrados pode-se tentar uma comparação entre as quantidades adsorvidas por unidade de superfície das amostras. A maioria dos autores consultados utiliza o método de adsorção de kriptônio ou nitrogênio para determinação de área superficial. Este fato traz de um modo geral resultados em área superficial maiores do que aqueles que seriam acessíveis às macromoléculas, causando valores muito baixos de adsorção por unidade de superfície.

Schulz e Cooke ⁴ obtiveram valores de densidade de adsorção de até 2,7 mg/m² utilizando como amostra uma hematita brasileira e o mesmo polímero amilopectina, nas condições anteriormente citadas, usando nos cálculos a área BET. Seus resultados são maiores do que os do presente trabalho, em condições semelhantes (0 a 0,6 mg/m²) o que indicaria uma capacidade adsortiva (afinidade) maior para o sistema em questão. Khosla e colaboradores ⁷⁸, por outro lado obtiveram resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho.

Como podemos observar na tabela 8 os resultados calcu

lados utilizando-se a área superficial específica geométrica calculada com base na distribuição granulométrica da amostra ⁹¹ mostrou resultados aproximadamente 10 vezes maiores. Estes resultados comparativos são também colocados para efeitos de ilustração da impossibilidade de estabelecer conclusões em termos de valores de adsorção. Muitos autores, Fuerstenau, Laskowski ^{92,93}, utilizam estes valores para cálculos de energias livres de adsorção baseados no tipo de adsorção Langmuiriana que melhor representa os valores de adsorção de solutos menores, íons ou tensoativos, os quais não apresentam uma conformação e configuração tipo laços, trens e caudas como os polímeros. De fato, estes valores deveriam ser considerados qualitativamente para mostrar efeitos de fenômenos eletroquímicos interfaciais ou efeitos do meio nas propriedades de difusão, solubilidade e configuração dos polímeros em solução. Nestas condições o parâmetro mais importante seria a diferencial em valores de adsorção e a afinidade da curva em soluções diluídas. Portanto, todos estes fatos tornam difíceis conclusões definidas e levam à necessidade de trabalhos posteriores na tentativa de aprimorar ao máximo os valores quantitativos de adsorção, buscando outros novos métodos que minimizem os erros de análise.

4.3.2 — Análise espectroquímica do sistema hematita/amilopectina

No intuito de caracterizar melhor a interação políme-

ro-superfície (a possível interação ferro/amilopectina) estudaram-se estas interações através de algumas técnicas espectroscópicas de transmissão na região do infravermelho.

a) Análise da Amilopectina no estado sólido, na região do Infra-vermelho

A figura 23 apresenta o espectro na região do infravermelho da amilopectina sólida, onde foi utilizada a técnica de pastilhas de KBr. O espectro apresenta um comportamento típico da amilopectina já registrado por vários autores^{73,78}. Uma banda característica em 3350 cm^{-1} que ocorre em todos os espectros de amidos e seus derivados e é resultante do estiramento das ligações O-H. A 2920 cm^{-1} uma banda de média intensidade indicando o estiramento da ligação C-H de grupos CH_2 ligados à macromolécula. Uma banda que indica a presença de moléculas de água de hidratação está em 1635 cm^{-1} . Não foram observadas neste espectro as bandas que caracterizam a presença de proteínas na forma de impurezas, tão comum nos derivados de amido. Estas proteínas ficam entrelaçadas na estrutura helicoidal da amilose, resistindo aos processos de separação e desta forma é possível que a fração amilopectina, que é objeto deste estudo, não apresente proteínas em proporções que o aparelho, nas condições de trabalho consiga detectar. Entre 1400 e 1280 cm^{-1} observamos as vibrações de deformação no plano dos grupos OH e de estiramento das ligações C-H,

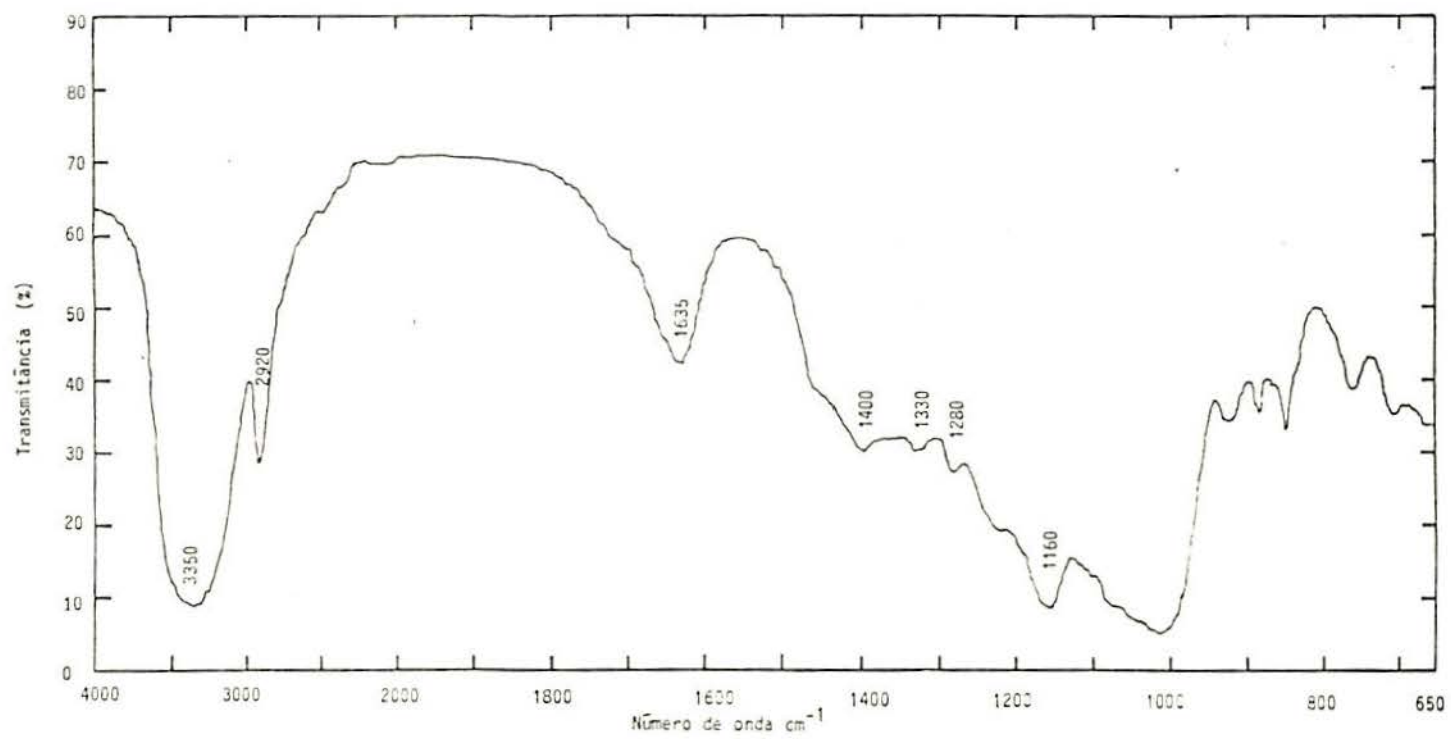


Figura 23 — Espectro infravermelho da Amilopectina sólida

esta banda larga e centrada em aproximadamente 1330 é típica para todos os amidos. A 1160 cm^{-1} está o pico indicativo dos grupos alcoólicos ligados aos carbonos 2 e 3. Uma banda de alta intensidade se estende desde 990 a 1090 cm^{-1} centrada em 1020 cm^{-1} . Esta banda, segundo Colombo⁷³ representa deformação de O-H juntamente com vibrações do anel, ou pode também indicar as vibrações de estiramento das ligações do fósforo (P-OH, P-O-C) que segundo Bellamy⁹⁴ e Colthup e outros⁹⁵ se encontram nesta mesma região do espectro. A última hipótese é reforçada por Kohsla⁷⁸ que em seus trabalhos encontrou picos mais pronunciados nesta região para os amidos fosforilados e para a amilopectina (fração rica em fósforo).

b) Análise no estado sólido da Amilopectina adsorvida sobre partículas de hematita

A análise "in situ" da amilopectina adsorvida sobre partículas de hematita foi tentada através de vários métodos sem que se conseguisse obter resultados reprodutíveis. O método que utiliza pastilhas de KBr foi tentado colocando-se no aparelho uma só pastilha e também com uma pastilha de referência com o objetivo de cancelar a absorbância do mineral⁹⁶. Como os espectros que resultaram dos dois métodos anteriormente citados não foram considerados satisfatórios, tentou-se a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Esta técnica é especialmente indicada para o estudo de efeitos superficiais ou quando o material a ser estudado está presente em concentrações muito baixas, normalmente de uma forma difícil de isolar do meio líquido ou sob

a forma de partículas microscópicas ^{97,95}. Os espectros obtidos foram considerados inadequados para uma interpretação conclusiva, indicando uma forte interferência do mineral e uma resolução muito baixa o que pode significar que a concentração de amilopectina adsorvida não era suficiente para a detecção de diferenças significativas em relação aos espectros iniciais. Não foi encontrada, no decorrer do trabalho uma solução para estes problemas. Na revisão bibliográfica de sistemas similares, o único trabalho publicado é o de Khosla e outros ⁷⁸ para diversas frações de amido, basicamente amilose e amilopectina (modificadas ou não) na superfície da hematita. Estes autores concluem que há evidências da existência de quimisorção da amilose e da amilopectina nas superfícies da hematita e da calcita. Entretanto, é de opinião de alguns autores ⁹⁸ que estes espectros não são suficientemente claros e definitivos porque apresentam-se em condições semelhantes e com os mesmos problemas anteriormente citados neste trabalho. Por esta razão os espectros obtidos neste estudo empregando a mesma técnica (pastilhas de KBr) e apresentando resolução semelhante foram consideradas insuficientes e de difícil interpretação, não permitindo conclusões seguras. Conclui-se que o baixo poder de resolução do sistema amilopectina-hematita pode ser possivelmente explicado pelos pequenos valores de adsorção da amilopectina sobre o mineral, entre 1 e 2 mg/g de Fe_2O_3 ⁹⁸ e que persiste a necessidade de novos trabalhos nesta área, através de outras técnicas espectroscópicas, que possibilitem a análise qualitativa mais definitiva da amilopectina adsorvida se o objetivo for estabelecer o real mecanismo responsável pela adsorção química na superfície da hematita.

V — CONCLUSÕES

É possível concluir, através dos resultados obtidos neste estudo, que:

1)- A amilopectina pode ser usada com alta eficiência como flocculante de suspensões de hematita. A flocculação depende da concentração deste flocculante e do pH do meio. A utilização do dispersante metasilicato de sódio não impede a flocculação da hematita. Por outro lado, suspensões de quartzo não são flocculadas pela amilopectina nas condições experimentais deste trabalho, sugerindo a possibilidade de utilização da amilopectina como flocculante seletivo da hematita.

2)- Os resultados conclusivos descritos em 1 foram comprovados em suspensões mistas, hematita-quartzo onde a hematita foi seletivamente flocculada pela Amilopectina.

3)- Os concentrados podem ser separados com eficiência semelhante pelos dois processos estudados. Múltiplas etapas de flocculação e sedimentação podem ser utilizadas para a obtenção de altos valores de teor se altos valores de recuperação não forem exigidos, pois a recuperação descrece com a seqüên-

cia das etapas.

Na elutriação, a recuperação mostrou-se independente do tempo de lavagem e dependente da vazão de modo que resultados mais satisfatórios são obtidos com baixos valores de vazão que garantem uma recuperação mais alta e maiores tempos de lavagem que elevam o teor.

4)- Considerando a influência de alguns fatores sobre o processo de floculação seletiva conclui-se que: Esta é possível, apresentando alta eficiência, em polpas de 0 a 15% de sólidos e mantém valores aceitáveis de eficiência para polpas de até 20% de sólidos.

O enriquecimento é independente do teor de hematita na alimentação ao passo que a recuperação de Fe_2O_3 aumenta quase que linearmente com o Teor de Fe_2O_3 na alimentação.

5)- A seletividade do processo é prejudicada pela moagem conjunta das espécies minerais, seja na moagem a seco ou por via úmida.

A perda de seletividade pode ser explicada pela formação de partículas mistas que ao serem floculadas causam abaixamento do Teor de Fe_2O_3 . O tipo de partículas mistas formadas depende da intensidade da moagem e do tempo de moagem a úmido, isto é, para moagem mais intensa e maiores tempos de moagem a úmido (3h) as partículas de hematita ficam cobertas por outras mais finas de quartzo tornando-se não floculáveis e portanto causan-

do quedas na Recuperação.

6)- Os agentes quelantes testados no sentido de diminuir a contaminação não mostraram alta eficiência. O EDTA causou pequena melhora na eficiência em concentração 10^{-3} M e o Desferal não influenciou a eficiência do processo nesta mesma concentração sendo que não poderão ser utilizados para este tipo de contaminação.

7)- A afinidade do polímero floculante pela superfície da hematita é dependente do pH e maiores valores de adsorção são obtidos abaixo e nas proximidades do ponto isoelétrico evidenciando a existência de uma componente eletrostática. A adsorção existente para valores de pH maiores que os do ponto isoelétrico indica a existência de um mecanismo do tipo químico.

VI — BIBLIOGRAFIA

1. SOMASUNDARAN, P. In: Fine Particles Processing, Somasundaram, P. (editor), AIME, New York, pp.947-976, 1980.
2. KITCHENER, J.A. In: The Scientific Basis of Flocculation, Ives, K.J. (editor), Sijthoff and Noordhoff, Netherlands, pp.283-327, 1978.
3. SOMASUNDARAN, P. Selective Flocculation of Fines, Presented at Symposium on the Physical Chemistry of Mineral-Reagents Interaction in Sulfide Flotation, College Park, April 6-7, 1978.
4. SCHULZ, N.F. and COOKE, S.R.B. Industrial and Engineering Chemistry, 45, p.2767, 1953.
5. COOKE, S.R.B.; SCHULZ, N.F. e LINDROOS, E.W. Trans. AIME, 193, p.697, 1952.
6. FROMMER, D.W. Mining Engineering, 16, p.67, 1964.
7. FROMMER, D.W. and COLOMBO, A.F. U.S. Patent Nº 3, 292, 780, December 20, 1966.
8. FROMMER, D.W. Preparation of Nonmagnetic Taconites For Flotation By Selective Flocculation, VIII International Mineral Processing Congress, Leningrad, 1968.
9. READ, A.D. Trans. Inst. Min. Metall, 80, p.24, 1971.

10. LIEN, O.H. and MORROW, G.J. C.I.M. Bulletin, October, p. 109, 1978.
11. COELHO, E.M.; BRETAS, M.A. e SCHMELING, U.F.M. Avaliação de Possibilidades na Maximização da Recuperação de Finos na Mina de Águas Claras, Congresso ILAFA Ferromineira, Belo Horizonte, 1979.
12. YARAR, B. and KITCHENER, J.A. Trans. Inst. Min. Metall, (Sect. C: Mineral Process, Extr. Metall.) 79, p.23, 1970.
13. SILBERBERG, A. J. Polymer Sci., Part. C Polymer Symposia, 30, p.393, 1970.
14. SIMHA, R.; FRISH, H.L. and EIRICH, F.R. J. Phys. Chem., 57, p.584, 1953.
15. FRISH, H.L. and SIMHA, R. J. Phys. Chem., 58, p.507, 1954.
16. FRISH, H.L. J. Phys. Chem., 59, p.633, 1955.
17. FRISH, H.L. and SIMHA, R. J. Chem. Phys., 27, p.502, 1957.
18. KRAUS, G. and DUGONE, J. Ind. Eng. Chem., 47, p.1809, 1955.
19. GILLILAND, E.R. and GUTOFF, E.B. J. Phys. Chem., 64, p. 407, 1960.
20. HIGUCHI, W.I. J. Phys. Chem., 65, p.487, 1961.
21. FONTANA, B.J. and THOMAS, J.R. J. Phys. Chem., 65, p.480, 1961.
22. SILBERBERG, A. J. Phys. Chem., 66, p.1872, 1962.
23. SHEPPARD, S.E.; O'BRIEN, A.S. and BEYER, G.L. J. Collid Sci., 1, p.213, 1946.

24. ASH, S.G. Chemical Society Specialist Periodical Report. Collid Sci., 1, p.103, London, 1973.
25. HOB DEN, J.F. and JELLINEK, H.H.G. J. Polymer Science, 11, p.365, 1953.
26. KOLTHOFF, I.M.; GUTMACHER, R.E. and KAHN, A. J.Phys.Chim., 55, p.1240, 1951.
27. HOWARD, G.J. and MC CONELL, P. J. Phys. Chem., 71, p.2974, 1970.
28. HARA, K.; MIZUHARA, I. and IMOTO, T. Kolloid Z. 238, p. 438, 1970.
29. KORAL, J.; ULLLMANN, R. and EIRICH, F.R. J. Phys. Chem., 62, p.541, 1958.
30. THIES, C. J. Polymer Science, Part C. Polymer Symposia, 34, p.201, 1971.
31. GREGORY, J. Trans. Faraday Soc., 65, p.2260, 1969.
32. SRESTY, G.C.; RAJA, A. e SOMASUNDARAN, P. Selective Flocculation of Mineral Slimes Using Polymer, Recent Advances in Separation Science, vol. IV, C.A.C. Press, 1978.
33. SLATER, R.W.; CLARK, J.P. e KITCHENER, J.A. Proc. Brit. Ceram. Soc., 13, p.1, 1969.
34. FRIEND, J.P. and KITCHENER, J.A. Chemical Engineering Science, 28, p.1071, 1973.
35. KITCHENER, J.A. and RUBIO, J. J. Colloid Interface Sci. 57, p.132, 1976.

36. KITCHENER, J.A. and GRIOT, O. Trans. Faraday Soc., 61, p.1026, 1965.
37. ATTIA, V.A.I. and KITCHENER, J.A. Development of complexing polymers for the selective flocculation of copper minerals, Proc. 11th Int. Mineral Proc. Congress, Cagliari, pp.1233-1249, 1975.
38. CLAUSS, C.R.A.; APPLETON, E.A. e VINK, J.J. Int. J. Min. Process, 3, pp.27-34, 1976.
39. ATTYA, Y.A. Int. J. of Min. Process., 4, pp.191-208, 1977.
40. OSMOND, D.W.J.; VINCENT, B. and WAITE, F.A. J. Colloid Interface Sci., 42, p.262, 1973.
41. NAPPER, D.H. J. Colloid Interface Sci., 58, p.390, 1977.
42. GREGORY, J. In: The Scientific Basis of Flocculation, Ives, K.J. (editor). Sijthoff e Noordhoff, Netherlands, 1978.
43. KITCHENER, J.A. Br. Polym. J., 4, pp.217-229, 1972.
44. RUEHRWEIN, R.A. and WARD, D.W. Soil Sci., 73, p.485, 1952.
45. MICHAELS, A.S. Ind. Eng. Chem., 46, p.1485, 1954.
46. AKERS, R.J. Flocculation. Inst. Chem. Engrs., London, 1972.
47. BRATBY, J. Coagulation and Flocculation. Upland Press, England, 1980.
48. LA MER, U.K. Disc. Faraday Soc., 42, p.248, 1966.

49. KASPER, D.R., Theoretical and experimental investigations of the flocculation of charged particles in aqueous solutions by polyelectrolytes of opposite charge, Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, 1971.
50. IVES, K.J. In: The Scientific Basis of Flocculation, Ives, K.J. (editor), Sijthoff and Noordhoff, Netherlands, 1978.
51. SMOLUCHOWSKI, M. von. Zeitschr. Phys. Chem., 92, p.129, 1917.
52. READ, A.D. and HOLLICK, C.T. Mineral Sci. Engng., 8, n^o 3, July, 1976.
53. READ, A.D. and COLLINS, D.N. The Treatment of Slimes. Minerals Science and Engineering, April, 1971.
54. READ, A.D. and WHITEHEAD, A. Treatment of mineral combinations by selective flocculation, 10th International Mineral Processing Congress, London, 1973.
55. CLIFFORD, K.G. Concentration Min. Engng., 27, p.57, 1975.
56. ANON. Tilden based on processing breakthrough. Engng.Min. J., 175, pp.140-142, 1974.
57. RUBIO, J. and KITCHENER, J.A. Trans Inst. Min. Met., 86, p.97, 1977.
58. KUZKIN, S.K. and NEBERA, U.P. Synthetic Flocculants in Dewatering Process. National Lending Library, Boston, 1966.
59. MELOY, T.P. In: FROTH Flotation 50th Anniversary Volume, Fuerstenau, D.W. (editor), The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, 1962.

60. COLOMBO, A.F. and FROMMER, D.W. In: Flotation, vol. 2, AIME, New York, 1976.
61. FROMMER, D.W. Preparation of Nonmagnetic Taconites for Flotation by Selective Flocculation, Proc. XIth Int.Min. Proc. Congress, Cagliari, Paper D-9, 1975.
62. COLOMBO, A.F. In: Fine Particles Processing, Somasundaran, P. (editor), (AIME), New York, p.1034-1056, 1980.
63. IWASAKI, I. e LAI, R.W. Transactions of AIME, 232.p.364, 1965.
64. HEEREMA, R.H. and IWASAKI, I. Mining Engineering, october, p.1510, 1980.
65. IWASAKI, I. Transactions AIME, 232, p.383, 1965.
66. IWASAKI, I.; SMITH, K.A.; LIPP, R.J. and SATO, H. In: Fine Particles Processing, Somasundaran, P. (editor), AIME, New York, pp.1057-1082, 1980.
67. LARA, J. Caracteristiques D'Adsorption Flocculation et Flotation Du System Amylopectine-Hematite-Quartz-Amine, Te se de Mestrado, Universite du Quebec, 1978.
68. COELHO, E.M. Anais do IV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, p.53. São José dos Campos, SP, 1976.
69. FUERSTENAU, D.W. e RUBIO, J. Metalurgia, ABM, 36, p.747. 1980.
70. FUERSTENAU, D.W. and DRZYMALA, J. Int. J. of Min. Proc., 8, nº 33, p.265, 1981.

71. ZULETA, M.; GUTIERREZ, L.U.; MATAR, J.A. Anais do I Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral. IX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, p.313, 1982.
72. LANSKI, S.; KOOI, M. and SCHOCH, T.J. J. Am. Chem. Soc., 71, p.4066, 1949.
73. COLOMBO, A.F. and RULE, A.R. U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation 7306, 1969.
74. LAMPITT, L.H.; FULLER, C.H.M. and GOLDENBERG, N. Journal of Society of Chemical Industry, 67, April, 1948.
75. SAMEC, J. Journal of Polymer Sciences, 23, p.801, 1957.
76. BALAJEE, S.R. and IWASAKI, I. Transactions AIME, 244, p. 401, December, 1969.
77. LA MER, U.K. J. Collid Sci., 19, p.291, 1964.
78. KHOSLA, N.K.; BHAGAT, R.P.; GANDHI, K.S. and BISWAS, A.K. Colloids and Surfaces, 8, pp.321-326, 1984.
79. DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A. e SMITH, F. Analytical Chemistry, 28, p.350, 1956.
80. RUBIO, J.; GOLDFARB, J. Inst. Min. e Metall, Trans, sect. C, 84, C 123, 1975.
81. BERGMANN, C.P. Beneficiamento de Finos de carvão por aglomeração oleosa, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1982.
82. PARKS, G.A. and de BRUYN, P.L. Journal of Physical Chemistry, 66, p.967, 1962.

83. BAGSTER, D.F. International Journal of Mineral Processing, 14, pp.21-32, 1985.
84. RUBIO, J. e MARABINI, A.M. Factors affecting the selective flocculation by polymers. I. The hydroxiapatite/cal-cite/quartz system. Submetido para publicação no International Journal of Mineral Processing.
85. KINI, A.K. and LAVAL, L.A. Treatment of Slimes: Part I, The Mechanism of Selective Flocculation Using Starch, Relatório Interno do Warren Apring Laboratory, 1967.
86. RUBIO, J. and MATIJEVIC, E. J. Colloid e Int. Sci., 68, p. 408, 1979.
87. WINSTON, A. and MC LAUGHLIN, G.R. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 14, p.2155-2165, 1976.
88. EISENLAUER, J. and MATIJEVIC, E. Journal of Colloid and Interface Science, 75, nº 1, 1980.
89. SOLARI, J.A. Comunicação Pessoal.
90. SOLARI, J.A.; ARAUJO, A.C. and LASKOWSKI, J.S. The Effect of Carboximethyl Cellulose on the Flotation and Surface properties of grafite. Submetido para publicação no International Journal of Mineral Processing.
91. MC CABE, W.L. and SMITH, J.C. Unit Operations of Chemical Engineering, 3ª ed., Ma Graw-Hill, New York, 1976.
92. FUERSTENAU, D.W. and WIE, J.M. Int. Journal of Mineral Processing, 1, 17, 1974.
93. LASKOWSKI, J.S.; MILLER, J.D. and CHANG, S.S. Dextrin Adsorption by Oxidized Coal. 56th Colloid and Surface Science Symposium, Blacksburg, Virginia, June, 1982.

94. BELLAMY, J.L. The Infrared Spectra of Complex Molecules. Chapman Hall, London, 1975.
95. COLTHRUP, B.N.; DALY, L.H. and WIBERLY, S.E. Introductions to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, New York, 1975.
96. PECK, A.S.; RABY, L.H. and WADSWORTH, M.E. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 235. pp.301-307, 1966.
97. HANNAH, R.W. and DUYER, J.L. Anal. Chemistry, 36, nº 12, pp.2341-2344, 1964.
98. BAIBICH, I.M. Comunicação Pessoal.
99. STUMM, W. and MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry, Wiley Inter science, 1970, London.