

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO – ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS

INTERFERÊNCIA DE CÁTIIONS Ca^{2+} NAS ETAPAS DE DESLAMAGEM E FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

AUTOR: MAURO RODRIGUES DE CARVALHO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antônio Eduardo Clark Peres

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral. Área de concentração: Tratamento de Minérios.

Ouro Preto, julho de 2003.

A meu pai Gilberto (“in
memoriam”), minha mãe
Judith, minha esposa Beatriz
e meus filhos Daniel e Lucas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Antônio Eduardo Clark Peres, meu orientador, pelo suporte técnico, sugestões, dedicação, amizade e estima;

À Samarco Mineração S.A. pela oportunidade de crescimento e desenvolvimento profissional. Em especial ao Maury de Souza Júnior, pela amizade, apoio e estímulo na conclusão desse trabalho;

Aos colegas dos laboratórios da Samarco, aqui representados por João Miranda, Márcio Cruz e Valdiney Chaves, que tanto colaboraram no desenvolvimento dos ensaios realizados;

Aos colegas do Projeto Integra da Samarco, em especial a Alécia P. Silva, Terezinha Oliveira e Wendel Silva, pelo apoio e contribuição na preparação desse trabalho;

E a todos os demais que, direta ou indiretamente, participaram e contribuíram no desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

As interferências que os cátions Ca^{2+} presentes na água recuperada podem gerar nos processos de deslamagem e flotação foram analisadas através de ensaios de laboratório realizados com uma amostra de um minério de ferro proveniente das minas do complexo de Alegria da Samarco Mineração S.A. Esses ensaios de deslamagem e flotação, que retratam as condições existentes na usina de concentração da Samarco, foram realizados variando-se as dosagens de cal hidratada em função do pH da polpa. O valor alvo de pH foi aquele necessário para atender ao controle da reologia da polpa durante o bombeamento pelo mineroduto (pH=11,4). O objetivo principal desse estudo foi determinar a possibilidade de alterar o ponto de dosagem da cal hidratada dos tanques de estocagem de polpa do mineroduto para a alimentação dos espessadores de concentrado, uma vez que a água proveniente desse espessamento retorna ao processo produtivo, sem afetar os processos citados acima. Os resultados mostraram ser possível essa alteração desde que ocorra um acompanhamento da performance da etapa de deslamagem, pois quando as dosagens de cal hidratada aumentam significativamente, a ponto de aumentar o pH da solução para valores acima de 10,5, os cátions Ca^{2+} iniciam um processo de desestabilização termodinâmica da suspensão, passando a atuar como coagulantes, o que vem a afetar a sua performance. Se a performance da deslamagem não for controlada pode vir a prejudicar a etapa subsequente, a flotação, dificultando a obtenção de teores de SiO_2 no concentrado atendendo às especificações.

ABSTRACT

This study evaluates the possibility to change the level of hydrated lime added to the slurry stocking tanks of the pipeline of Samarco Mineração SA, without producing any effect on the desliming and flotation processes. This slurry feeds the concentration thickeners and the water removed from these thickeners returns to the production process. By assuming the change is possible, the study would indicate the maximum addition level before negative effects can be observed. Experiments with iron ore samples collected from mines of Samarco Mineração S.A. Alegria complex supported the evaluation of the interference generated by the Ca^{2+} cations present in the recovered water on the desliming and flotation processes. These experiments reproducing existing conditions of Samarco's concentration plant considered different levels of hydrated lime for different pH levels. The pH targeted level was chosen to better comply with the slurry reology control during the pumping process (pH=11,4). The results pointed the change as possible, given the performance of the desliming process receive a continuous control. If the increase in the level of the hydrated lime added is enough to increase the pH level to values above 10,5, the Ca^{2+} cations start a thermodynamic destabilization process of the solution, therefore acting as coagulants, promoting a negative effect on its own performance. Without a performance control of the desliming process, the following flotation process can be affected, making it difficult to obtain the desired SiO_2 levels in the concentrate.

Sumário

1. Introdução -----	1
2. Objetivos -----	3
3. Processo Samarco -----	4
4. Revisão bibliográfica -----	9
4.1 - Cal no mineroduto -----	9
4.2 - Deslamagem -----	10
4.3 - Flotação -----	14
5. Metodologia -----	30
5.1 - Amostra padrão -----	30
5.2 - Caracterização da amostra-----	31
5.2.1 - Análises granulométrica e química -----	31
5.2.2 - Análise mineralógica-----	31
5.3 – Reagentes -----	32
5.4 - Seqüência de ensaios -----	33
5.4.1 - Deslamagem -----	36
5.4.2 - Flotação -----	38
6. Resultados e discussão-----	40
6.1 - Caracterização-----	40
6.2 - Dispersão -----	42
6.3 - Deslamagem-----	43
6.4 - Flotação -----	47
6.5- Sedimentação -----	51
7. Conclusões -----	53

8. Sugestões para trabalhos futuros	54
9. Referências bibliográficas	55

Lista de figuras

Figura 3.1 - Fluxograma da usina de concentração da Samarco-----	5
Figura 4.1 - Estrutura da dupla camada elétrica -----	17
Figura 4.2 - Estrutura da dupla camada elétrica (adsorção não específica) -----	18
Figura 4.3 - Potencial elétrico em relação ao potencial da solução (adsorção não específica) -----	19
Figura 4.4 - Variação da concentração de íons contrários e de co-íons na interface (adsorção não específica) -----	19
Figura 4.5 - Estrutura da dupla camada elétrica (adsorção específica superequivalente)	20
Figura 4.6 - Potencial elétrico em relação ao potencial da solução (adsorção específica)	21
Figura 4.7 - Variação da concentração de íons contrários e de co-íons na interface (adsorção específica) -----	22
Figura 4.8 - Potencial zeta da hematita como função do pH na presença de 10^{-3} moles/litro de NaCl -----	23
Figura 4.9 - Potencial zeta do quartzo como função do pH -----	24
Figura 4.10 - Curva de potencial zeta x pH para o quartzo na presença de 10^{-4} M de $PbCl_2$ -----	25
Figura 4.11 - Diagrama de concentração logarítmica para 10^{-4} M de Pb^{2+} -----	26
Figura 4.12 - Diagrama de concentração logarítmica para 10^{-4} M de Ca^{2+} -----	28
Figura 5.1 - Circuito da pré-moagem e moagem primária da usina de concentração da Samarco -----	34
Figura 6.1 - Ensaio de determinação do pH ótimo de deslamagem -----	42
Figura 6.2 - Grau de dispersão para dosagem de 1064g/TMS de cal hidratada -----	43

Figura 6.3 - Recuperação mássica na deslamagem em função da dosagem de cal hidratada -----	44
Figura 6.4 - Recuperação metálica na deslamagem em função da dosagem de cal hidratada -----	45
Figura 6.5 - Curva de cinética de flotação da amostra padrão -----	47
Figura 6.6 - Recuperação mássica na flotação em função da dosagem de cal hidratada-----	48
Figura 6.7 - Recuperação metálica na flotação em função da dosagem de cal hidratada-----	49
Figura 6.8 - Teor de SiO ₂ no concentrado da flotação em função da dosagem de cal hidratada -----	49
Figura 6.9 - Ensaio de sedimentação com 25% de dosagem de cal hidratada -----	51
Figura 6.10 - Ensaio de sedimentação com 100% de dosagem de cal hidratada -----	52
Figura 6.11 - Ensaio de sedimentação com 200% de dosagem de cal hidratada -----	52

Lista de tabelas

Tabela V.1 - Análise química da amostra padrão -----	30
Tabela V.2 - Valores das dosagens de cal hidratada -----	35
Tabela VI.1 - Distribuição granulométrica e química por fração -----	40
Tabela VI.2 - Análise mineralógica -----	41
Tabela VI.3 - Dureza da água preparada para os ensaios de moagem e deslamagem --	45
Tabela VI.4 - Dureza da água preparada para os ensaios de flotação -----	50

1. INTRODUÇÃO

Após a expansão ocorrida na usina de concentração da Samarco Mineração em 1997, a capacidade de bombeamento pelo mineroduto tornou-se, algumas vezes, o limitador da capacidade de produção da usina.

Após os trabalhos de melhoria realizados no processo e operação do mineroduto, aumentou-se a sua capacidade instalada de 12×10^6 TMS/ano (toneladas métricas secas por ano) para $15,0 \times 10^6$ TMS/ano. Dentre as melhorias obtidas no processo, viu-se a necessidade da utilização de cal hidratada para minimizar a formação de “plug” durante o bombeamento favorecendo, assim, em caso de parada, uma melhor condição da polpa para o reinício do bombeamento. “Plug” é o entupimento do mineroduto causado pela sedimentação e compactação da polpa, formando um sedimento bastante compacto, que dificulta o reinício do bombeamento em caso de interrupção no mesmo.

Durante os trabalhos realizados, chegou-se à conclusão que o melhor ponto para a adição da cal hidratada, controlando o pH da polpa, seria na alimentação dos espessadores de concentrado, evitando a diluição da polpa e, conseqüentemente, a redução na capacidade de bombeamento do mineroduto.

Porém, aproximadamente 70% da água utilizada no processo da usina de concentração é água recuperada no espessamento do concentrado e da lama. Para que a dosagem de cal hidratada não interfira nos processos de deslamagem e flotação da usina de concentração, a adição está sendo feita nos tanques de estocagem do mineroduto, condição essa que impede a recirculação dos cátions Ca^{2+} .

Vale ressaltar que a cal hidratada já é adicionada para coagular a lama dispersa antes da alimentação dos espessadores de lama, e que provavelmente recircula alguma quantidade desses cátions na água recuperada no processo.

Dessa forma, propôs-se estudar a possibilidade da adição da cal hidratada no espessamento de concentrado, determinando-se a dosagem limite de modo a não afetar os processos de deslamagem e flotação da usina de concentração.

O desenvolvimento foi feito através da realização de ensaios padrão de deslamagem e flotação em bancada, desenvolvidos na Samarco, variando-se as dosagens de cátions Ca^{2+} e comparando os resultados do desempenho metalúrgico (recuperação mássica e metálica) obtidas nessas etapas nos diversos testes. Para a realização desses testes, foi coletada uma amostra padrão considerando-se a pior situação do minério alimentado na usina de concentração, ou seja, um minério com alto teor de lama que, conseqüentemente, necessitará de altas dosagens de cal hidratada para a coagulação, provocando uma maior recirculação de cátions Ca^{2+} .

Determinando-se os limites máximos de dosagem dos cátions Ca^{2+} , que não afetam as etapas citadas, verifica-se a possibilidade da dosagem da cal hidratada no espessamento de concentrado, o que melhorará o controle do pH da polpa bombeada e a não diluição da polpa espessada, nos tanques de estocagem do mineroduto, o que acarretará um aumento da quantidade bombeada e, ainda, uma redução nos custos de produção, devido à não utilização de amido nos espessadores de concentrado, substituindo-o pela cal hidratada.

2. OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho foram:

- i. verificar se a dosagem de cal hidratada, atualmente praticada nas operações de espessamento de lama e controle da reologia da polpa bombeada pelo mineroduto, afeta os índices de recuperação das etapas de deslamagem e flotação da usina de concentração;
- ii. verificar a possibilidade de alterar o ponto de adição da cal hidratada, utilizada para o controle da reologia da polpa bombeada, dos tanques de estocagem do mineroduto para o espessamento de concentrado, sem afetar os índices de recuperação das etapas de deslamagem e flotação da usina de concentração;
- iii. determinar os limites de dosagem de cal hidratada que afetam os índices de recuperação das etapas de deslamagem e flotação da usina de concentração.

3. PROCESSO SAMARCO

O processo de beneficiamento da usina de concentração da Samarco Mineração S.A. é realizado em forma de polpa desde a alimentação da pré-moagem até a transferência para os tanques do mineroduto, conforme mostra o fluxograma da figura 3.1.

O minério lavrado passa por uma instalação de peneiramento e britagem, a seco, sendo reduzido a 100% menor que 12,5mm. Esse minério é estocado numa pilha de capacidade de até 20.000TMN (toneladas métricas naturais), de onde é retomado por quatro alimentadores rotativos.

Cada par de alimentadores rotativos alimenta um pré-moinho. Na alimentação dos pré-moinhos ocorre a primeira adição de água no processo, de forma que esses moinhos trabalhem com uma polpa com 80% sólidos. Esses moinhos operam em circuito aberto e a água de diluição adicionada é, usualmente, água recuperada. Essa água recuperada é chamada de água de processo a partir deste ponto e a água captada na barragem de Santarém é chamada de água reciclada (água sem cátions Ca^{2+}).

Na caixa de descarga dos pré-moinhos existe adição de água de processo para controle de nível. Dessa caixa a polpa é bombeada para um distribuidor estático, que divide o produto de cada pré-moinho para a caixa de descarga de dois moinhos primários. Nessas caixas, também, existe adição de água de processo para controle de nível e diluição da polpa.

Os moinhos primários operam em circuito fechado com baterias contendo seis hidrociclones de 26" de diâmetro. O produto dessa moagem fornece uma polpa com até 10% de minério acima de 149 μm (100 #). Dessa forma, as espécies minerais encontram-se bem liberadas e no tamanho adequado para o processo de flotação.

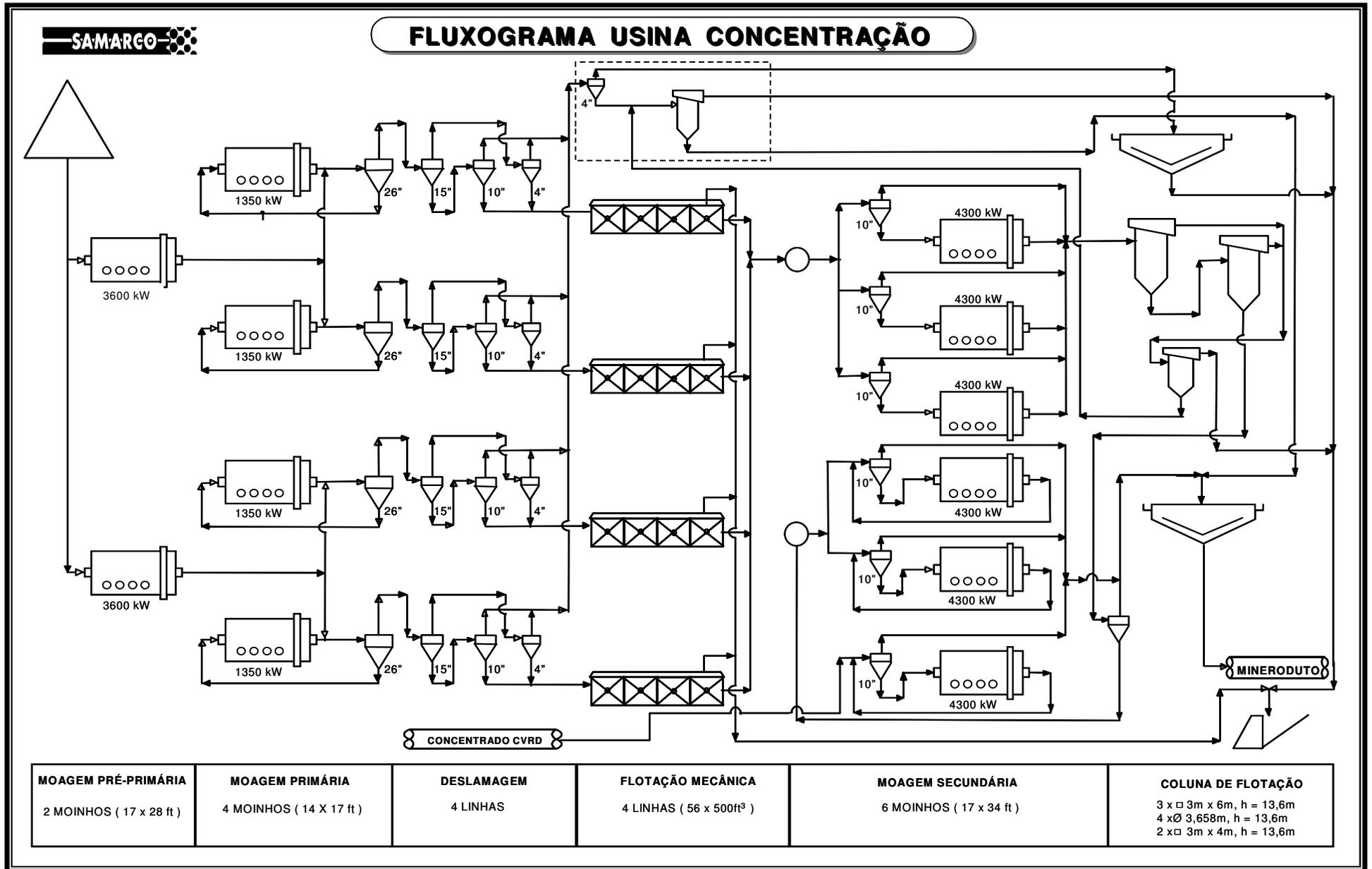


Figura 3.1 – Fluxograma da usina de concentração da Samarco

Esse produto é deslamado em três estágios de ciclonagem. Em cada caixa de alimentação desses estágios existe adição de água de processo para controle de nível e diluição da polpa. Para uma operação eficaz desses hidrociclones controla-se o pH da polpa com adição de hidróxido de sódio de forma a atingir-se uma boa dispersão de suas espécies constituintes.

No primeiro estágio da deslamagem, utiliza-se uma bateria, por linha, de oito hidrociclones de 15” de diâmetro. O “underflow” desses hidrociclones alimenta o segundo estágio. Nesse estágio utiliza-se uma bateria, por linha, de treze hidrociclones de 10” de diâmetro. O “underflow” do segundo estágio vai para os tanques condicionadores de alimentação da flotação convencional. O “overflow” do segundo estágio é lama e vai alimentar a planta de recuperação do ferro fino da lama.

O “overflow” do primeiro estágio alimenta o terceiro estágio de deslamagem. Nessa terceira etapa utilizam-se quatro baterias de dezoito hidrociclones, por linha, de 4” de diâmetro. O “underflow” desses hidrociclones alimenta os tanques condicionadores da flotação convencional, juntamente com o “underflow” do segundo estágio, bem como o “overflow” une-se ao “overflow” do segundo estágio.

Na planta de recuperação do ferro fino da lama, a polpa passa por seis baterias de hidrociclones e cada bateria possui sessenta hidrociclones de 4” de diâmetro. O “overflow” desses hidrociclones é lama final e vai alimentar os dois espessadores de lama. O “underflow” vai para um tanque condicionador, onde é adicionado amido, e então alimenta dois estágios de flotação em coluna (“rougher” e “cleaner”). O rejeito do primeiro estágio é rejeito final e o concentrado do segundo estágio alimenta os espessadores de concentrado.

Antes da alimentação dos espessadores de lama, adiciona-se cal hidratada para efetuar-se a coagulação dessa lama, que se encontra dispersa. Após a adição da cal, adiciona-se floculante para aumentar a taxa de sedimentação das partículas. A água recuperada no “overflow” desses espessadores é recolhida e bombeada para o tanque de água de processo.

O processo de flotação realizado na usina de concentração é catiônico reverso e toda água utilizada para diluição da polpa nas etapas da flotação é água captada na barragem de Santarém (água reciclada), ou seja, não se utiliza água de processo na flotação convencional, a não ser a água proveniente do “by pass” da deslamagem. Essa água é adicionada no tanque condicionador primário e na alimentação da flotação. O “by pass” da etapa de cicloneamento significa, basicamente, a quantidade de água que deveria sair pelo “overflow” dos hidrociclones, mas sai pelo “underflow” acompanhando a fração grosseira do produto.

A polpa a ser flotada é condicionada com o amido (depressor das partículas de minerais de ferro) nos tanques condicionadores primário e secundário. O transbordo do condicionador secundário alimenta a etapa “rougher” da flotação convencional. Nesse ponto é adicionada a amina (coletor das partículas de quartzo).

O “underflow” das células “rougher” alimenta a etapa “cleaner”. O “underflow” das células “cleaner” é concentrado final da flotação convencional.

O “overflow” das etapas anteriores se junta para alimentar a etapa “scavenger”. O concentrado da etapa “scavenger” retorna na alimentação da etapa “rougher” e o “overflow” é rejeito final.

O concentrado das quatro linhas de flotação é dividido para alimentar três baterias de hidrociclones, cada bateria com dez hidrociclones de 10” de diâmetro. O “underflow” de cada bateria alimenta um moinho secundário, que opera em circuito aberto. Após a moagem, a descarga desses moinhos se junta ao “overflow” dos hidrociclones para alimentar o circuito de flotação em coluna.

Nas caixas que alimentam essas baterias de hidrociclones e nas caixas de descarga dos moinhos é adicionada água de processo para controle de nível e diluição da polpa.

O circuito de flotação em coluna também possui três etapas (“rougher”, “cleaner” e “scavenger”) e toda água utilizada é água reciclada. Adiciona-se amido na caixa que alimenta as colunas “rougher”, objetivando ganhos na recuperação, numa malha de

controle em função do pH. A amina utilizada é somente a residual dosada na flotação convencional.

O circuito da flotação em coluna é aberto, sendo o concentrado da etapa “scavenger” alimentado nas colunas da planta de recuperação do ferro fino da lama.

O concentrado da etapa “cleaner” alimenta três baterias de hidrociclones, cada bateria com 16 hidrociclones de 10” de diâmetro. O “overflow” dessa ciclonagem é concentrado final e vai alimentar os espessadores de concentrado. O “underflow” é dividido para duas caixas que alimentam outras duas baterias de hidrociclones, cada bateria com dez hidrociclones de 10” de diâmetro, que fecham o circuito com dois moinhos secundários. O “overflow” é concentrado final e o “underflow” alimenta o respectivo moinho secundário.

A usina de concentração recebe ainda um concentrado que a Samarco compra da CVRD-Alegria para ser remoído. Esse concentrado chega numa caixa que alimenta uma bateria com dez hidrociclones de 10” de diâmetro que opera em circuito fechado com um moinho secundário. O “overflow” dessa ciclonagem é concentrado final e o “underflow” alimenta o moinho.

Toda água utilizada no circuito da moagem secundária é água de processo.

A polpa que alimenta os espessadores de concentrado está com aproximadamente 45% sólidos. Adiciona-se amido e também floculante sintético na alimentação dos espessadores para aumentar a taxa de sedimentação das partículas. A polpa transferida para os tanques de estocagem do mineroduto possui entre 71 e 72% de sólidos e toda água do “overflow” é recirculada para o processo.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 - Cal no mineroduto

Na operação do mineroduto, um dos principais parâmetros controlados é a caracterização reológica da polpa. A reologia é a parte da física que investiga as propriedades e o comportamento dos fluidos e os parâmetros reológicos considerados de grande importância na operação do mineroduto são a viscosidade e a tensão de escoamento. A viscosidade é a resistência ao escoamento e a tensão de escoamento é a força mínima necessária para iniciar-se o movimento do fluido.

Na rotina operacional do mineroduto são feitos, diariamente, testes de sedimentação, ângulo de repouso e teste de penetração para avaliar-se o estado de compactação da polpa. Esse acompanhamento faz-se necessário para verificar se a polpa bombeada possui tendência à formação de “plug”, para o caso de ocorrer uma interrupção qualquer no bombeamento.

Com o início de operação da mina de Alegria 9, observou-se o aumento da ocorrência de “plug” nos testes de ângulo de repouso realizados diariamente com o composto do “batch”. “Batch” é a quantidade de polpa bombeada pelo mineroduto num determinado período de tempo que, usualmente, é de 24 horas. Para o minério da mina de Alegria 1-6, a ocorrência de “plug” era explicada pela baixa percentagem de sólidos no bombeamento.

Souza e Sampaio (1998) estudaram a adição dos reagentes cal, amido e floculante sintético, puros e combinados entre eles, e concluíram que a adição de cal e floculante sintético é a melhor opção para minimizar a ocorrência de “plugs”, uma vez que a dispersão da polpa causada por agitação é reduzida pela ação dos cátions Ca^{2+} , que agem acelerando o mecanismo de agregação resistindo às turbulências geradas pela agitação da polpa. Outra conclusão foi que o melhor ponto para a adição desses reagentes seria na alimentação dos espessadores de concentrado, desde que não afetasse outra etapa do processo da usina de concentração.

4.2 - Deslamagem

A usina de concentração da Samarco Mineração S.A. possui duas etapas de moagem para adequar a granulometria do minério para a etapa de flotação, liberando as espécies minerais a serem separadas.

Nessas moagens utilizam-se moinhos de bolas, cuja característica operacional é a geração de grande quantidade de partículas muito finas que podem prejudicar etapas subsequentes do processo de concentração, que no caso da Samarco seriam as de flotação.

Apesar de haver discordâncias entre autores, para a definição do tamanho de partículas, Somasundaran (1980) classificou as partículas, com base em seu tamanho e comportamento em meio aquoso, da seguinte forma:

- a) finos - partículas que não são facilmente separáveis por processos gravitacionais e cujo tamanho médio está compreendido entre $10\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$;
- b) ultrafinos - partículas que não são facilmente separadas por processos não gravitacionais convencionais, inclusive a flotação, e cujo tamanho médio está compreendido entre $1\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$;
- c) colóides - partículas cujo tamanho médio é inferior a $1\mu\text{m}$;
- d) lamas - mistura de colóides e ultrafinos naturais e aqueles gerados em processos de cominuição. Uma característica das lamas é ter uma sedimentação bastante lenta.

Essa classificação, sugerida por Somasundaran, será a adotada nesse trabalho.

A faixa granulométrica de controle para uma eficiente liberação das espécies a serem separadas encontra-se compreendida próxima ao tamanho de finos para minério de ferro.

Como visto no fluxograma da figura 3.1, os pré-moinhos da usina de concentração da Samarco operam um circuito aberto, fato esse que contribui para a geração de lamas, pois não existe classificação antes de sua alimentação.

A deslamagem, remoção das lamas, na Samarco é realizada em três estágios. Para uma operação eficiente na deslamagem, o principal parâmetro a ser controlado é o grau de dispersão das espécies minerais contidas na polpa.

Dispersão é o termo utilizado quando as partículas contidas no meio aquoso são colóides. Coelho (1984) também utiliza essa terminologia em se tratando de sistemas contendo partículas maiores que 1 μ m (finos e ultrafinos), uma vez que o comportamento de dispersões coloidais e suspensões de partículas minerais muito pequenas é semelhante.

A deslamagem torna-se importante e fundamental antes da flotação de minérios de ferro, para evitar que as lamas recubram as partículas liberadas e flotáveis prejudicando a sua flotabilidade. Esse fenômeno é denominado “slimes coating” e ocorre devido à atração eletrostática entre as partículas da lama e a partícula a ser flotada. Pode também ocorrer, se não houver repulsão entre essas partículas, apenas por efeito das forças de van der Waals.

Para se obter um bom desempenho na etapa de deslamagem, a dispersão das partículas finas é obtida adicionando-se hidróxido de sódio na alimentação dos hidrociclones que operam em circuito fechado com os moinhos primários, para elevar o nível de estabilidade do sistema. O controle da dispersão é feito monitorando-se o pH da polpa que alimenta os hidrociclones.

Estudos de Souza Jr. (1994) mostraram que, para o minério de ferro tratado na usina de concentração da Samarco, o grau de dispersão das partículas contidas na lama varia com o pH, ou seja, aumentando-se o pH aumenta-se a estabilidade do sistema. Para valores de pH até 8,2 observa-se uma constância no grau de dispersão e, para valores de pH na faixa de 8,2 até 8,7 tem-se um aumento súbito no grau de dispersão e, a partir desse valor, o grau de dispersão mantém-se praticamente estável para qualquer acréscimo do valor do pH da polpa.

A estabilidade de um sistema é devida, principalmente, a interações químicas entre os íons da superfície dos colóides e as moléculas de água. As partículas coloidais hidrofílicas dispersam-se espontaneamente na presença de água formando um sistema

termodinamicamente estável. Já as dispersões de colóides hidrofóbicos e partículas minerais não hidrofóbicas, mas suficientemente pequenas (menores que $100\mu\text{m}$), representam estados termodinamicamente instáveis, cuja estabilização é obtida pela ativação de cargas elétricas na superfície das partículas.

A estabilização do sistema é obtida com a adição de eletrólitos inorgânicos, denominados dispersantes, uma vez que os íons desses dispersantes adsorvem-se especificamente na interface mineral/solução aquosa alterando sua carga elétrica de forma a aumentar a repulsão eletrostática entre as partículas das espécies minerais.

Na Samarco, a lama retirada na etapa de deslamagem alimenta dois espessadores para recuperar parte da água nela contida. Para uma operação eficiente dos espessadores de lama, ou seja, obtenção de água sem sólidos no “overflow”, é necessário desestabilizar o sistema disperso formado.

O início dessa operação de desestabilização é feito através da adição de eletrólitos inorgânicos para reduzir a repulsão eletrostática entre as partículas dispersas, favorecendo a formação de pequenos coágulos.

Kan et alii (2002) estudaram o impacto do tempo de associação na neutralização da carga de superfície da argila em tratamento de água, usando cloreto de alumínio polimérico e alume. Um teste de jarro (“Jar test”) padrão foi realizado para determinar o grau de desestabilização das partículas e um analisador de difração fotométrico foi usado para monitorar a coagulação da argila. O estudo dos mecanismos de coagulação para vários tempos de associação indicaram que esse tempo tem um impacto significativo sobre a neutralização da carga e o alcance da coagulação.

Di Feoa et alii (2001) estudaram as possíveis interações em um sistema esfalerita e sílica como função do pH, na ausência e presença de cátions Ca^{2+} , usando medidas de potencial zeta e taxa de sedimentação, e observaram que:

a) na ausência de cátion Ca^{2+} três estados foram identificados. Na faixa de pH entre 3 e 7, o sistema estava heteroagregado, em pH acima de 9,5 o sistema encontrava-se

disperso e, na faixa de pH entre 2 e 8,5, a esfalerita estava homoagregada e a sílica dispersa;

b) na presença de cátions Ca^{2+} , dois estados foram observados, um em pH acima de 7, onde o sistema estava heteroagregado e outro em pH abaixo de 7, onde a esfalerita estava homoagregada e a sílica estava dispersa.

Esse estudo foi realizado para verificar possíveis influências dos cátions Ca^{2+} na flotação da esfalerita, que é realizada na faixa de pH entre 8 e 11.

4.3 - Flotação

A flotação é um processo de separação de partículas sólidas baseada na reatividade de superfície dessas partículas, que necessitam ter características diferenciadas.

Em algumas situações, as partículas a serem separadas podem ter a sua carga de superfície alterada devido à ação de algum reagente.

O processo de flotação é realizado em forma de polpa e a fase líquida é sempre a água. Esse processo utiliza o fato de que a superfície de diferentes espécies minerais pode apresentar diferentes graus de hidrofobicidade.

Uma partícula hidrofóbica pode ser caracterizada como aquela cuja superfície tem maior afinidade com o ar. O conceito de hidrofobicidade das partículas minerais em uma polpa está relacionado com a molhabilidade das mesmas pela água. Poucas espécies minerais são naturalmente hidrofóbicas. Na maioria dos casos a hidrofobicidade é induzida pela adsorção de coletores seletivos. Assim sendo, uma partícula hidrofóbica não é ávida por água e é, então, pouco molhável. Em contrapartida, uma partícula hidrofílica é ávida por água sendo mais molhável (Peres, 1999-I).

A polaridade dos compostos químicos resulta da presença de dipolos permanentes em sua molécula. Daí, compostos que apresentam dipolos permanentes são ditos polares e os que não apresentam são chamados apolares. Sabe-se ainda que existe afinidade entre compostos polares e, também, entre compostos apolares e não existe afinidade entre um composto polar e outro apolar.

Como dito anteriormente, no processo de flotação a fase líquida é sempre a água, uma substância polar. A outra fase existente no processo de flotação é a fase gasosa. Essa fase gasosa é quase sempre o ar, uma substância apolar.

Outro conceito utilizado no processo de flotação é o de interface, que pode ser designada como a região compreendida entre duas fases. Pode-se dizer que toda interface é tridimensional e heterogênea e, considerando-se os três estados da matéria, sólido, líquido e gasoso, que existem cinco tipos de interface: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás. Todos esses cinco tipos de

interfaces estão presentes no processo de flotação sendo importantes para o mesmo (Peres, 1999-II).

A espessura das interfaces é muito pequena inviabilizando qualquer observação direta de fenômenos interfaciais. Desta forma, o conceito dos fenômenos interfaciais é baseado em modelos empíricos sendo possível realizar medidas experimentais de três grandezas: adsorção, tensão superficial e potencial zeta.

Adsorção pode ser definida como a concentração de entidades químicas numa interface.

Pode-se classificar a adsorção de diversas maneiras, porém duas são mais utilizadas. A primeira foi desenvolvida para a adsorção de gases em sólidos e utiliza a natureza da interação entre o adsorvato, aquele que se adsorve, e o adsorvente, aquele sobre o qual ocorre a adsorção. É classificada em adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção.

A adsorção física ocorre devido a interações envolvendo ligações de van der Waals entre adsorvato e adsorvente podendo ocorrer em multicamadas, sendo de fácil dessorção. A adsorção devida a interações de caráter puramente eletrostático também é classificada como física.

A adsorção química ocorre devido a ligações químicas entre adsorvato e adsorvente se restringindo à formação de monocamadas, uma vez que seu mecanismo envolve transferência ou compartilhamento de elétrons. A dessorção nesse caso é mais difícil.

A outra classificação é baseada na importância das interações eletrostáticas no processo de flotação, especialmente os oxi-minerais, e utiliza a especificidade entre o adsorvato e o adsorvente. É classificada como adsorção não-específica quando ocorre devido à predominância de forças eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente. A maioria dos sólidos em meio aquoso estão carregados eletricamente e a atração eletrostática entre íons do adsorvato e íons do adsorvente, com carga de natureza contrária, certamente ocorre. Essa adsorção é rápida e reversível, não podendo reverter o sinal da carga original da superfície mineral. É classificada como adsorção específica quando ocorre devido à predominância de mecanismos que independem da atração eletrostática como,

por exemplo, ligações covalentes, de van der Waals ou ligação de hidrogênio entre o adsorvato e o sólido. Essa adsorção é lenta e irreversível, sendo que os íons adsorvidos especificamente podem aumentar, reduzir, neutralizar ou reverter a carga elétrica da superfície mineral.

A segunda grandeza interfacial mensurável, que na flotação manifesta-se na interface líquido/gás, é a tensão superficial. A tensão superficial de uma solução é, geralmente, afetada pela concentração do soluto sendo que a presença de sais e bases, exceção para o hidróxido de amônio, eleva a tensão superficial em relação à água, e a maioria dos surfatantes reduzem a tensão superficial.

A terceira grandeza interfacial mensurável é uma propriedade elétrica definida como potencial zeta. As propriedades elétricas das interfaces são estudadas pelo modelo da dupla camada elétrica, que será discutido a seguir.

A dupla camada elétrica resulta da interação entre a superfície eletricamente carregada dos minerais e a fase aquosa, ou seja, a carga de superfície do mineral atrai uma quantidade de íons de carga oposta, chamada de íons contrários.

A dupla camada elétrica é o conjunto de todas as cargas presentes nessa interface e pode ser representada conforme a figura 4.1 (Parks, 1975).

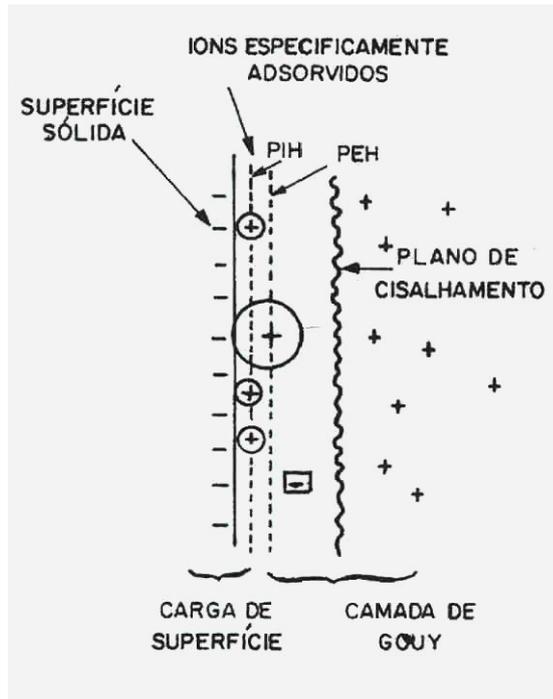


Figura 4.1 - Estrutura da dupla camada elétrica (Parks, 1975)

onde:

PIH = plano interno de Helmholtz

PEH = plano externo de Helmholtz

⊕ = íon contrário adsorvido especificamente

⊕ = íon contrário adsorvido não especificamente

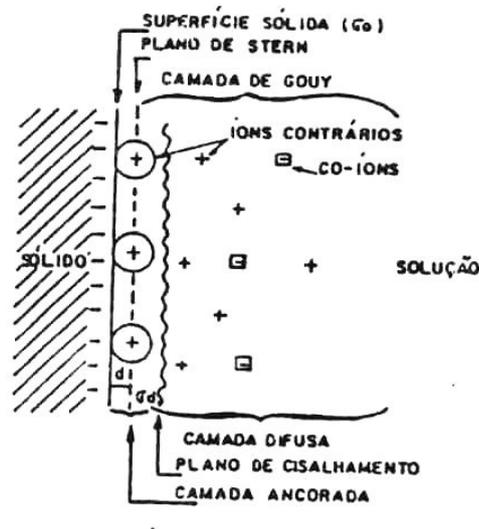
+ = íon contrário

⊖ = co-íon

Nessa figura pode-se caracterizar a carga superficial da partícula limitada à superfície e devida aos íons determinadores de potencial, os íons contrários adsorvidos especificamente, os íons contrários adsorvidos não especificamente e a camada difusa formada pelos íons da fase aquosa mais afastados da superfície.

A dupla camada elétrica pode, também, ser visualizada de acordo com a presença ou ausência de adsorção específica.

Se as forças envolvidas na adsorção são de caráter puramente eletrostático (adsorção não específica), visualizam-se apenas duas zonas de cargas distintas na dupla camada elétrica, conforme representado na figura 4.2 (Parks, 1975). Uma é a carga de superfície σ_0 e a outra é a carga na camada difusa σ_c . Os íons de carga contrária, próximos à superfície, estão totalmente hidratados e por esta razão não conseguem aproximar-se mais que seus raios de hidratação. Observa-se, ainda, que o plano de Stern (constituído pela camada de íons contrários em contato com a superfície) é o lugar geométrico por onde passam os centros dos íons hidratados adsorvidos não-especificamente.



**Figura 4.2 - Estrutura da dupla camada elétrica (adsorção não específica)
(Parks, 1975)**

Na figura 4.3 (Parks, 1975) observa-se a distribuição do potencial elétrico próximo ao sólido. O potencial medido no plano de cisalhamento é denominado potencial zeta.

Na figura 4.4 (Parks, 1975) observa-se a distribuição dos co-íons (íons que apresentam carga de sinal igual à da superfície do sólido) e dos íons contrários na dupla camada elétrica.

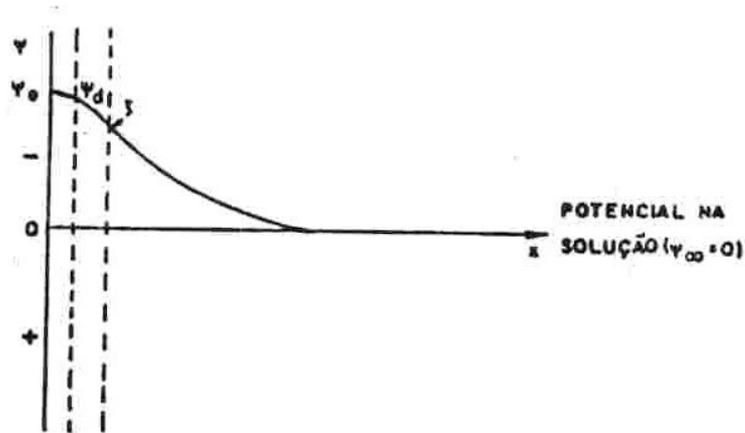


Figura 4.3 - Potencial elétrico em relação ao potencial da solução (adsorção não específica) (Parks, 1975)

onde:

ψ = potencial elétrico

ψ_d = potencial no plano de Stern

ψ_ξ = potencial zeta

x = distância da superfície

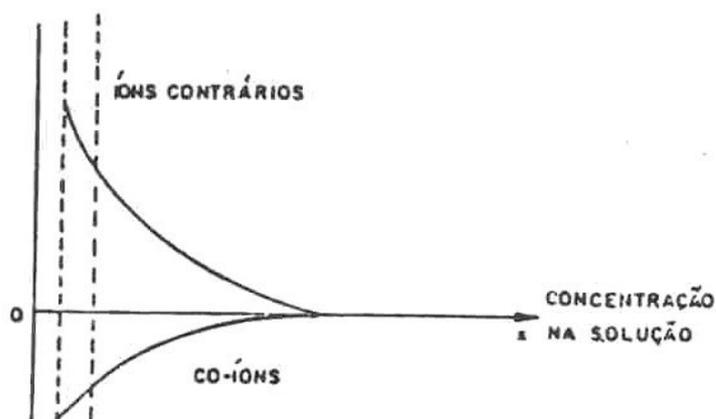


Figura 4.4 - Variação da concentração de íons contrários e de co-íons na interface (adsorção não específica) (Parks, 1975)

onde:

x = distância da superfície

Como mencionado anteriormente, se as forças predominantes na adsorção independem da atração eletrostática, a adsorção é denominada específica e a dupla camada elétrica possui três zonas de carga, as quais são a carga da superfície do sólido, a carga correspondente aos íons adsorvidos especificamente e a carga correspondente aos íons adsorvidos eletrostaticamente na camada de Gouy, conforme representado na figura 4.5 (Parks, 1975). Nessa figura, destaca-se a existência de dois outros planos que são o Plano Interno de Helmholtz (PIH), definido como o lugar geométrico dos centros dos íons adsorvidos especificamente, e o Plano Externo de Helmholtz (PEH), definido como o lugar geométrico dos centros dos íons adsorvidos não especificamente.

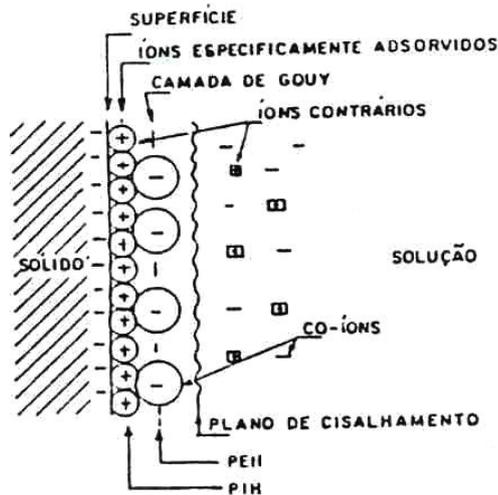


Figura 4.5 - Estrutura da dupla camada elétrica (adsorção específica superequivalente) (Parks, 1975)

Nas figuras 4.6 e 4.7 (Parks, 1975), valem as mesmas observações das figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.

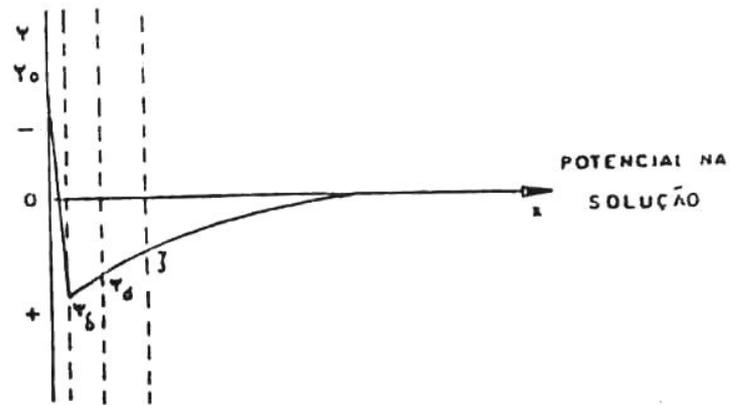


Figura 4.6 - Potencial elétrico em relação ao potencial da solução (adsorção específica) (Parks, 1975)

onde:

ψ = potencial elétrico

ψ_{δ} = potencial no plano interno de Helmholtz

ψ_d = potencial no plano externo de Helmholtz

ψ_{ξ} = potencial zeta

x = distância da superfície

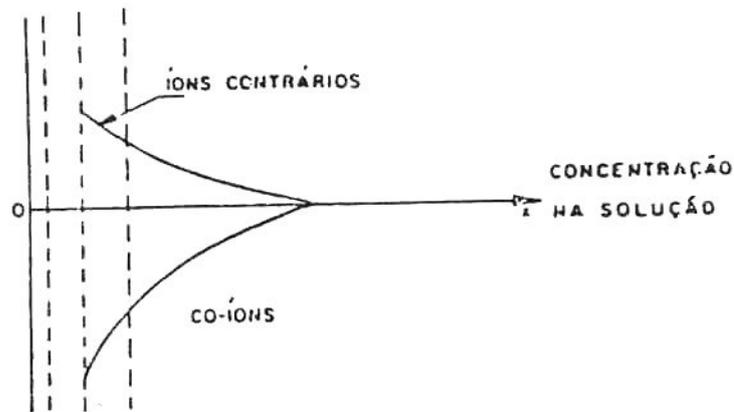


Figura 4.7 - Variação da concentração de íons contrários e de co-íons na interface (adsorção específica) (Parks, 1975)

onde:

x = distância da superfície

Sempre que os íons adsorvidos especificamente reverterem o sinal da carga original da superfície sólida, diz-se que ocorreu uma adsorção superequivalente.

Quando as partículas de uma polpa deslocam-se em relação ao fluido, ou vice-versa, surge um plano no qual a dupla camada elétrica se parte. Esse plano não tem localização definida, mas pertence à camada de Gouy e deve estar próximo ao plano externo de Helmholtz, e é definido como Plano de Cisalhamento. Esse deslocamento diferencial entre o sólido e o fluido leva ao aparecimento de um potencial elétrico correspondente ao potencial do conjunto, que é denominado de potencial zeta. Existem técnicas baseadas em fenômenos eletrocinéticos (eletroforese, eletroosmose, potencial de escoamento e potencial de sedimentação) que possibilitam a medida do potencial zeta.

Existe um ponto onde a carga líquida do plano de cisalhamento se anula, ou seja, o potencial zeta é zero. Esse ponto é denominado ponto isoelétrico e é definido como sendo o logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial que anula o potencial zeta.

A figura 4.8 (Vieira, 1994) mostra a curva do potencial zeta da hematita como função do pH na presença de 10^{-3} moles/litro de NaCl (eletrólito indiferente). Observa-se que a carga líquida superficial da hematita é positiva para valores de pH menores que, aproximadamente, 6,7 e negativa para valores de pH superiores a esse valor. O valor de pH para o qual o potencial zeta se anula, o ponto isoelétrico, é 6,7.

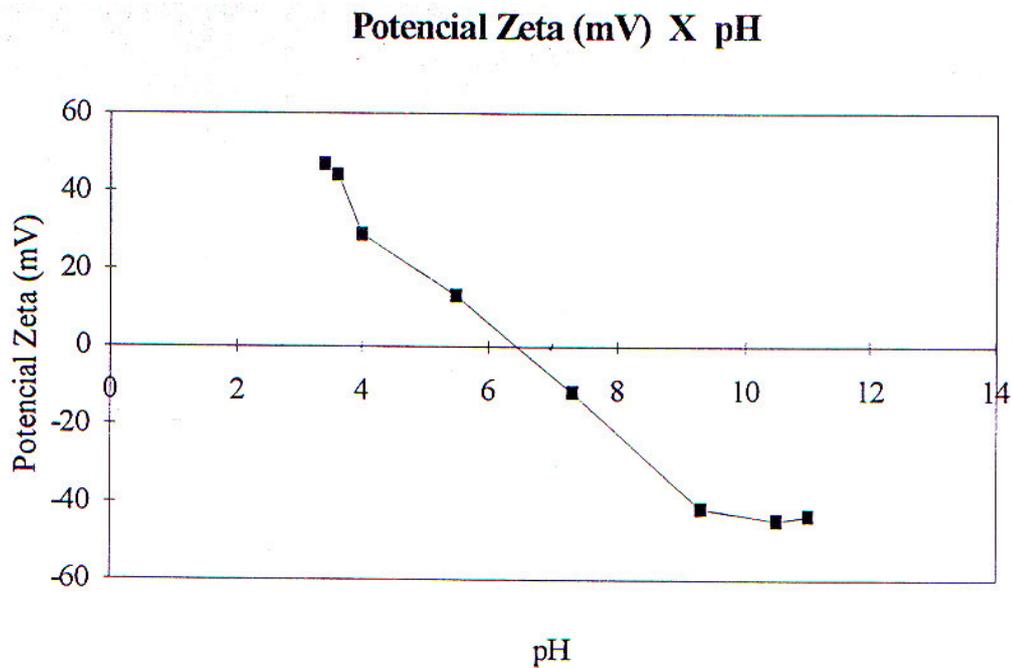


Figura 4.8 - Potencial zeta da hematita como função do pH na presença de 10^{-3} moles/litro de NaCl (Vieira, 1994)

A figura 4.9 (Coelho et alii, 1979) mostra a curva do potencial zeta do quartzo em função do pH, na presença de um eletrólito indiferente. A tendência decrescente da curva deve-se ao fato de que apenas os íons H^+ e OH^- se adsorvem especificamente. Observa-se que o ponto isoelétrico do quartzo está em pH próximo a 2,5.

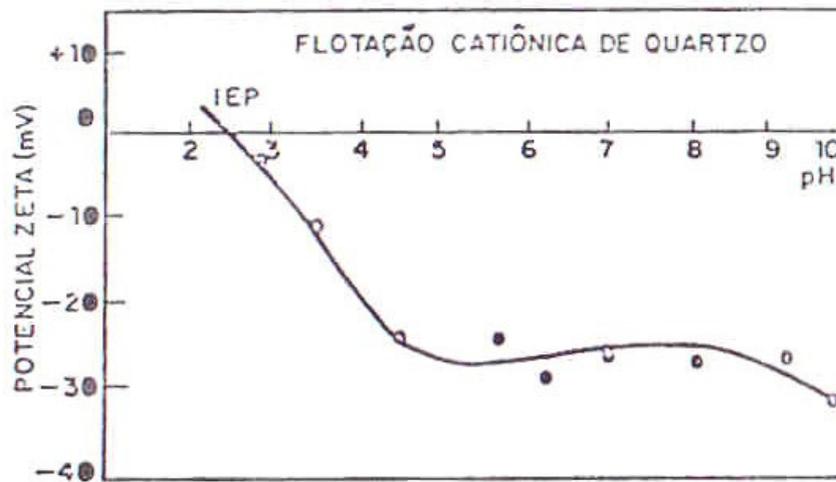


Figura 4.9 - Potencial zeta do quartzo como função do pH (Coelho et alii, 1979)

Vale salientar que quando se diz que a superfície de uma espécie está carregada positivamente ou negativamente, essa carga é um valor médio estatístico. Sempre existirão sítios superficiais com cargas positivas e negativas devido à heterogeneidade da superfície sólida, e o predomínio de uma ou outra é a diferença entre as cargas positivas e negativas.

A carga elétrica que surge nos sólidos suspensos em meio aquoso pode ter várias origens. Para os oxi-minerais (caso do minério de ferro) os íons H^+ e OH^- são, geralmente, os íons determinadores de potencial. Isso porque a carga de superfície desses minerais é atribuída à dissociação anfotérica segundo as seguintes reações:



M representa os cátions metálicos presentes na superfície dos óxidos e o sentido da reação vai depender da concentração de H^+ e OH^- (pH do sistema) segundo o princípio de Le Chatelier.

Os estudos de flotação utilizam os diagramas de concentração logarítmica (diagramas de estabilidade nos quais são lançados os logaritmos das concentrações das diversas

espécies presentes no sistema como função do pH), uma vez que eles indicam quais os complexos formados que, caso adsorvidos na superfície do mineral, modificam sua curva de potencial zeta e alteram sua flotabilidade (Brandão, 1985).

Os diagramas de concentração, que indicam a distribuição das diversas espécies possíveis quando um cátion metálico é introduzido no sistema, permitem prever o efeito do cátion na carga de superfície dos minerais presentes no sistema.

A figura 4.10 (Fuerstenau e Palmer, 1976) mostra como a curva do potencial zeta do quartzo se modifica quando se adiciona ao sistema 10^{-4} M de cátions Pb^{2+} , sob a forma de $PbCl_2$.

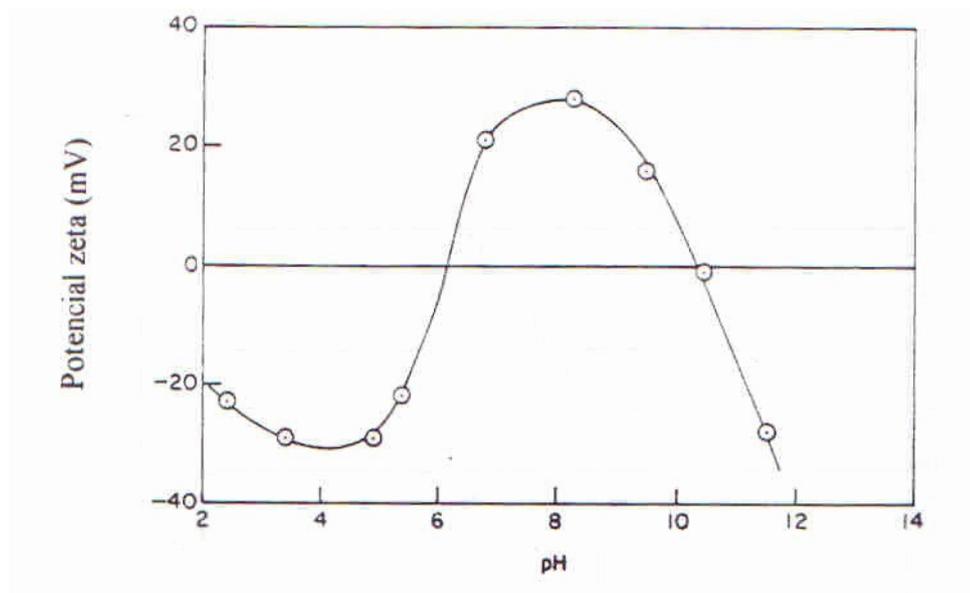
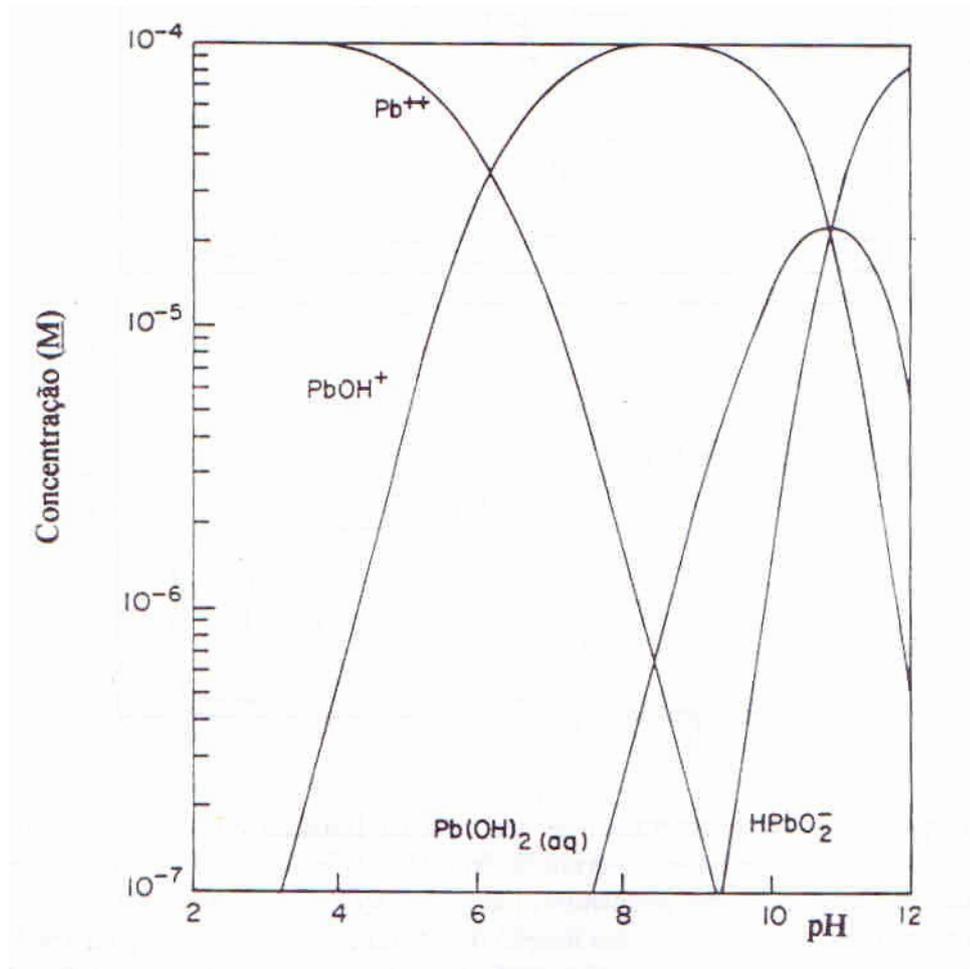


Figura 4.10 - Curva de potencial zeta x pH para o quartzo na presença de 10^{-4} M de $PbCl_2$ (Fuerstenau e Palmer, 1976)

O Pb^{2+} reage com os íons H^+ e OH^- formando hidróxido-complexos. Dessa forma, os principais íons presentes na solução serão o Pb^{2+} , $PbOH^+$, $HPbO_2^-$, $Pb(OH)_2(aq)$, H^+ e OH^- . A figura 4.11 (Peres, 1999) exemplifica um diagrama de concentração logarítmica para as espécies chumbo em função do pH e evidencia a correlação entre a predominância do primeiro hidróxido-complexo formado ($PbOH^+$) e a reversão do

potencial zeta do quartzo, na faixa de pH compreendida entre 6 e 10. Observa-se que, nessa faixa de pH, tem-se as maiores concentrações destes hidróxido-complexos formados.



**Figura 4.11 - Diagrama de concentração logarítmica para 10^{-4} M de Pb^{2+}
(Fuerstenau e Palmer, 1976)**

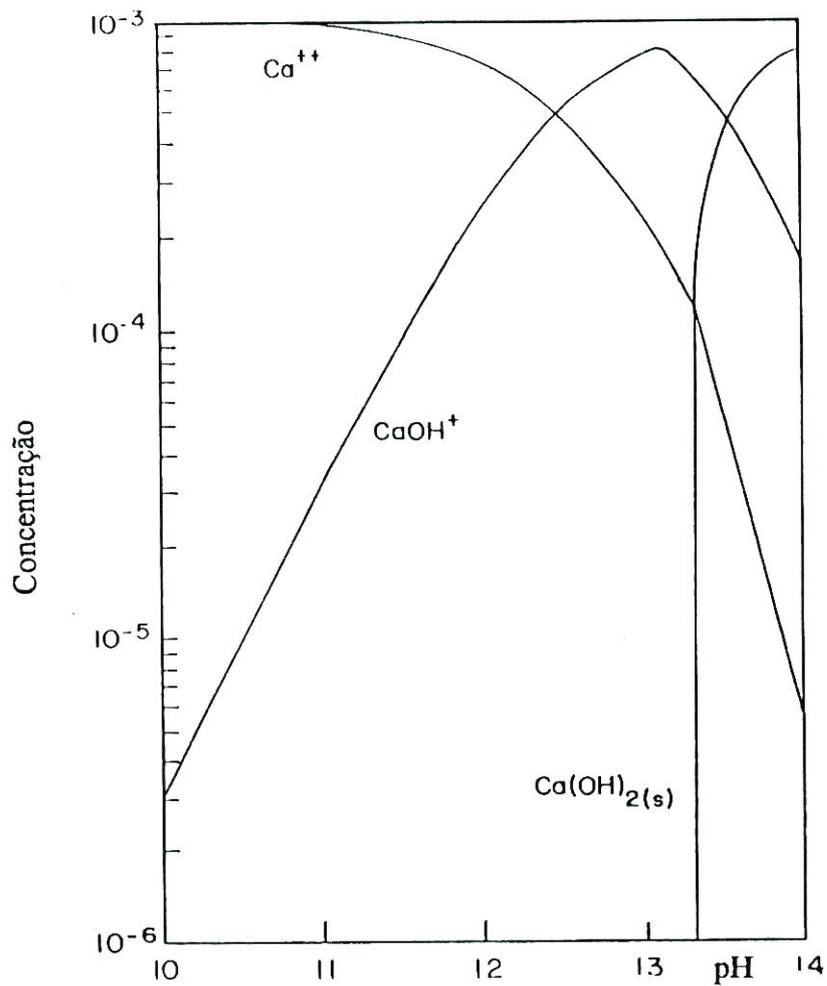
Vale ressaltar que os diagramas de concentração logarítmica são construídos partindo-se de soluções com concentrações definidas, exemplo da figura 4.11 com concentração de 10^{-4} M de Pb^{2+} (Fuerstenau e Palmer, 1976), de um sal totalmente solúvel e na ausência de outra fase portadora desse cátion metálico ou de outras espécies que possam influir no sistema.

Os íons complexos de metais polivalentes são ativos em relação à interface sólido-líquido de muitos oxi-minerais. O primeiro hidroxocomplexo resultante da hidrólise do cátion metálico simples é excepcionalmente importante e, para os metais divalentes, esse íon possui a fórmula geral MOH^+ . Sendo um cátion, esse complexo é atraído pelas interfaces com carga negativa, onde se adsorve especificamente. A importância desses complexos deve-se à possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre si, devido às oxidrilas, num processo de polimerização após a adsorção. Haverá a formação de uma rede de sítios reativos cobrindo trechos da interface sólido-líquido, o que promoverá mudança de estrutura drástica na dupla camada elétrica. Essa mudança resulta no estabelecimento de um novo plano interno de Helmholtz onde se localizam os novos sítios ativos em relação aos íons coletores, que podem adsorver-se especificamente.

Esse modo de adsorção é muito típico em casos de ativação, ocorrendo em sistemas originalmente inativos e que, por esse mecanismo, tornam-se reativos.

Lecture (1983), estudando os fenômenos interfaciais no processamento mineral de partículas finas, e examinando as características em um sistema de separação calcita-apatita, afirma que o pH na região interfacial pode ser diferente do pH da solução e a concentração das espécies surfatantes nessa região pode ser, também, diferente da concentração na solução. Dessa forma, a precipitação na região interfacial pode ocorrer abaixo das condições de precipitação na solução, o que comandaria o processo de flotação.

O diagrama de concentração logarítmica (no equilíbrio) para 1×10^{-3} molar de Ca^{2+} mostra uma predominância do hidroxocomplexo CaOH^+ para valores de pH entre 12,0 e 13,0, conforme ilustrado na figura 4.12 (Fuerstenau e Palmer, 1976). O parágrafo anterior pode ser uma explicação para a aparente concentração significativa do hidroxocomplexo, observada na prática, em valores de pH inferiores àqueles da faixa citada.



**Figura 4.12 - Diagrama de concentração logarítmica para 10^{-3} M de Ca^{2+}
(Fuerstenau e Palmer, 1976)**

Scott e Smith (1993) estudaram o efeito dos cátions Ca^{2+} , na flotação de quartzo e magnetita usando diamina, e constataram que para concentrações de CaCl_2 acima de 0,1mol/L a recuperação na flotação, tanto para o quartzo como para a magnetita, diminui. Isso pode ser atribuído à adsorção de cátions Ca^{2+} na dupla camada das duas espécies minerais.

Iwasaki et alii (1980) estudaram os efeitos dos cátions cálcio e magnésio na flotação catiônica do quartzo de minério de ferro e verificaram que os íons cálcio, adsorvidos como CaOH^+ , e os íons magnésio, unidos pela heterocoagulação como Mg(OH)_2

precipitado, foram responsáveis pela floculação do quartzo em suspensão e, conseqüentemente, depressão na flotação catiônica da sílica em soluções alcalinas.

Kirjavainen et alii (2002) estudaram o efeito dos íons cálcio e tiosulfato na flotação de minério de níquel e cobre e os resultados mostraram que esses íons melhoram a flotação desse minério, em pH natural, após moagem em moinho de aço devido à ativação pelos íons cálcio, especialmente nos sulfetos de níquel e cobre quando o efeito galvânico do ferro for efetivo.

Schreithofer et alii (2000) estudaram o efeito dos íons Ca^{2+} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ na flotação da pentlandita em ambientes de moagem metálico e cerâmico para determinar a natureza das interações entre sulfetos e íons. Os íons ativaram os sulfetos quando moídos em moinhos metálicos, mas os deprimiram quando do uso de moinhos cerâmicos. Após moagem em moinhos cerâmicos, os íons Ca^{2+} competem com X^- para adsorção na superfície mineral. Nesse caso, o efeito do tiosulfato não foi muito forte. Pode-se concluir que os íons Ca^{2+} e $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ interagem com a superfície mineral e impedem a formação de uma camada de hidróxido de ferro sobre a superfície do sulfeto, a qual deveria torná-lo hidrofílico.

5. METODOLOGIA

Nesta seção são apresentados os recursos utilizados para o desenvolvimento experimental desse trabalho.

5.1 - Amostra padrão

A amostra de minério utilizada para a realização dos ensaios foi coletada na alimentação da usina de concentração em campanha para a produção de “pellet feed” CNS (concentrado sílica normal, para alto forno). Esse minério possuindo alto teor de PPC (perda por calcinação) e Al_2O_3 , elementos característicos de minérios de ferro possuidores de grande quantidade de lama “in natura”, requer altas dosagens de cal hidratada para a sua coagulação antes da etapa de espessamento de lama. A análise química dessa amostra, realizada pelo laboratório da Samarco, é apresentada na tabela V.1.

Tabela V.1 - Análise química da amostra padrão

Amostra padrão	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	PPC	MnO ₂
	50,59	24,40	0,45	0,033	2,73	0,010

Essa amostra foi coletada antes da alimentação da usina de concentração, ou seja, sem nenhum contato com a água de processo, uma vez que o processo de peneiramento e britagem da Samarco é executado a seco.

Para a preparação dessa amostra, fez-se uma pilha tipo “chevron” com todo o material coletado e foram retiradas alíquotas de aproximadamente 3kg para a realização de ensaios de moagem, deslamagem e flotação.

5.2 - Caracterização da amostra

5.2.1 - Análises granulométrica e química

Para a realização da análise granulométrica utilizou-se a seqüência de peneiras da série Tyler, em aparelhagem ROTAP, sendo o peneiramento realizado a seco. A análise química foi realizada no aparelho ICP da marca SPECTRO, modelo spectroflame P tipo Favo-02E.

5.2.2 - Análise mineralógica

Uma alíquota representativa da amostra original foi separada em quatro faixas granulométricas para a determinação de seus componentes mineralógicos. Essa determinação mineralógica foi obtida através da análise de seções polidas em microscópio com luz refletida.

5.3 – Reagentes

Os reagentes utilizados foram os seguintes:

- a) coletor Flotigam 2835-2L (alquilpropylendiamina), fornecedor Clariant, com grau de neutralização entre 18,0 e 22,0%, índice de acidez (AV) entre 53,5 e 71,5 e índice de aminas totais (TAV) entre 298,0 e 324,5.
- b) coletor Flotigam EDA 3 (alquilamina), fornecedor Clariant, com grau de neutralização entre 28 e 32%, índice de acidez (AV) entre 58,9 e 72,7 e índice de aminas totais (TAV) entre 210,0 e 227,5.
- c) depressor amido de milho Promoflot, fornecedor GEM, com teor de óleo máximo de 2,0%, umidade máxima de 13,5%, peso específico entre 500 e 600g/L e granulometria de 99,0% passante em 1mm.
- d) floculante Flonex 9031, fornecedor SNF do Brasil Ltda, não-iônico, densidade de carga neutra, peso molecular muito alto, granulometria de 10,0% passante em 0,149mm e densidade bruta aproximada de 0,60.

5.4 - Seqüência de ensaios

Para analisar o efeito dos cátions Ca^{2+} nas etapas de deslamagem e flotação da usina de concentração, para cada variação de dosagem de cal, uma alíquota da amostra padrão foi moída, deslamada e flotada, simulando essas operações unitárias existentes na usina de concentração.

Inicialmente, para simular as condições operacionais do circuito de pré-moagem e moagem primária, conforme mostra a figura 5.1, fez-se necessária a determinação do tempo de moagem para a obtenção de 10%, máximo, retido em 0,149mm. A descrição desse ensaio, no qual utilizou-se água nova, é feita a seguir.

A amostra foi britada abaixo de 3,36mm. Em seguida a mesma foi homogeneizada e quarteada em alíquotas de 1700g e analisada granulometricamente para conhecer-se a alimentação da moagem.

A moagem foi feita em um moinho de 203mm (8”) de diâmetro por 305mm (12”) de comprimento, com uma rotação de 67rpm e com percentual de sólidos de 70%. Fez-se uma moagem com o tempo de 7min, e este material foi descarregado juntamente com os corpos moedores em um balde, lavando-se o moinho e os corpos moedores. Essa polpa moída foi passada em uma peneira de 0,595mm. O retido foi secado e triturado em uma panela metálica a menos 0,595mm.

O retido triturado foi combinado com o passante que ficou no balde, filtrado e secado.

Depois de secada, essa amostra foi desagregada, homogeneizada e quarteada para análise granulométrica e determinação do passante em 0,149mm.

O percentual passante em 0,149mm da alimentação e da moagem (ordenada) foi lançado em um gráfico em função do tempo de moagem (abscissa). De posse destes resultados, determinou-se o tempo ideal de moagem, traçando-se uma reta que liga os dois pontos do gráfico.

A moagem foi executada no tempo determinado no gráfico para obtenção de um produto com 10% máximo retido em 0,149mm. O tempo de moagem foi definido em 7min e 40s.

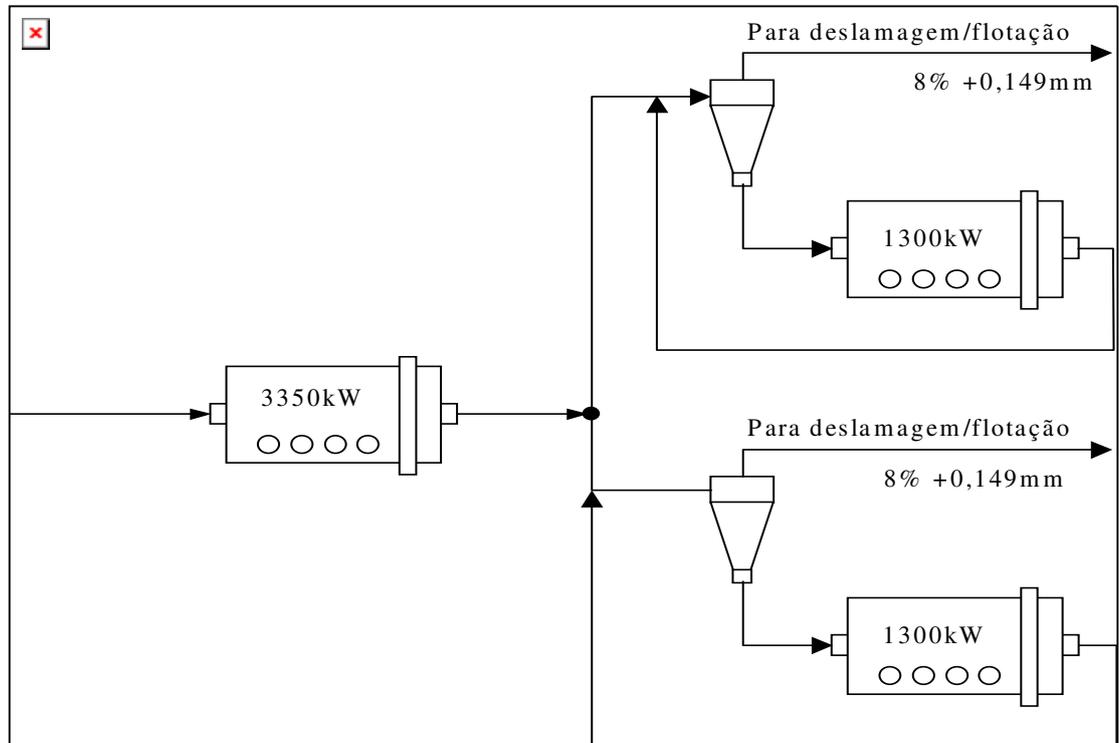


Figura 5.1 - Circuito da pré-moagem e moagem primária da usina de concentração da Samarco

Para a determinação da dosagem necessária de cal hidratada para elevar o pH da polpa até 11,4 (valor de pH necessário para o controle da reologia da polpa durante o bombeamento pelo mineroduto) foi coletada uma amostra característica da polpa alimentada nos espessadores de concentrado, sem adição de amido, e dosada cal hidratada até essa polpa atingir pH = 11,4. Essa dosagem foi considerada como sendo a ideal (100%).

Definida a dosagem ideal (1064g/TMS de cal hidratada para atingir-se pH = 11,4) considerou-se esse valor como sendo 100% e definiram-se as demais faixas variando-se a dosagem a cada 25% para mais, até 200%, e para menos, até 0% que seria a utilização de água deionizada, como mostra a tabela V.2.

Tabela V.2 - Valores das dosagens de cal hidratada

DOSAGEM DE CAL HIDRATADA (g/TMS)	PERCENTUAL DA DOSAGEM
0	0%
266	25%
532	50%
798	75%
1064	100%
1330	125%
1596	150%
1862	175%
2128	200%

Baseando-se no balanço atual de água da usina de concentração sabe-se que a contribuição de água gerada no “overflow” dos espessadores de concentrado e lama é, respectivamente, 25% e 75%, para a formação da água de processo.

Dessa forma, para gerar água para a realização dos ensaios de moagem, deslamagem e flotação foi coletada uma amostra da polpa alimentada nos espessadores de concentrado, sem dosagem de amido, e dosaram-se os percentuais variados de cal hidratada e 5g/TMS de flocculante sintético (dosagem praticada atualmente na operação de espessamento da usina de concentração). Deixou-se essa polpa sedimentar por 10min e sifonou-se essa água.

Foi realizado, ainda, um ensaio de sedimentação com uma alíquota da amostra acima citada, apenas para verificar as possíveis interferências no processo de espessamento.

Para a formação da água a ser utilizada nos ensaios de moagem e deslamagem, coletou-se água no “overflow” dos espessadores de lama, no dia de realização de cada ensaio para evitar o seu envelhecimento e possíveis interferências causadas por esse fenômeno, a qual foi misturada com a água sifonada, na proporção citada (75% e 25%). Foi retirada uma alíquota dessa água para a medição de sua dureza.

Para os testes de flotação, utilizou-se 95% de água reciclada e 5% da água gerada no “overflow” dos testes de deslamagem, representando o percentual do “by pass” da deslamagem. Foi retirada uma alíquota dessa água para a medição de sua dureza.

5.4.1 - Deslamagem

Para a realização dos ensaios de deslamagem, inicialmente, determinou-se o pH ótimo de dispersão da amostra padrão para obter-se a melhor eficiência nessa etapa (Silva, 1994). Para tanto, foi construída a curva do grau de dispersão em função do pH, partindo-se do pH natural do minério moído com água deionizada, até um pH igual a 10,5, da seguinte forma.

O produto da moagem foi peneirado em 0,595mm e, havendo “oversize”, este foi moído manualmente. Em seguida, o minério foi levado a uma proveta de 2000mL, agitado manualmente e deixado sedimentando por 5min.

O material foi deslamado em 3 etapas, sempre completando a proveta com água deionizada até o volume de 2000mL e deixado sedimentar por 5min. A lama foi colocada em uma cuba de PVC e levada à célula de flotação. O nível da cuba foi acertado com água deionizada até o volume de 4500mL com a célula de flotação desligada. Com a célula em funcionamento, buscou-se uma boa homogeneidade da polpa.

Utilizaram-se 7 provetas de 500mL, sendo uma para cada teste. O pH da polpa foi ajustado utilizando-se hidróxido de sódio.

Com a polpa homogênea, anotou-se o pH inicial (pH natural=6,59) e sifonou-se a polpa para a primeira proveta devidamente identificada. Ajustou-se o pH da polpa para 7,5 e sifonou-se para a segunda proveta. Ajustou-se o pH da polpa para 8,0 e sifonou-se para a terceira proveta. Ajustou-se o pH da polpa para 8,5 e sifonou-se para a quarta proveta. Ajustou-se o pH para 9,0 e sifonou-se para a quinta proveta. Ajustou-se o pH para 9,6 e sifonou-se para a sexta proveta e, finalmente, ajustou-se o pH da polpa para 10,5 e sifonou-se para a sétima proveta.

Agitou-se a lama presente nas provetas em um agitador magnético, durante 2min e o material foi deixado sedimentar por 5min.

Foram coletados, através de sifonamento, os produtos “overflow”, que foram floculados, filtrados a vácuo, secados e pesados, anotando-se os respectivos pesos obtidos.

O “underflow” foi coletado, filtrado, secado e pesado, anotando-se também os pesos obtidos.

O grau de dispersão foi calculado através da fórmula abaixo:

$$\text{GD}(\%) = (M_{\text{“overflow”}} / M_{\text{total}}) \times 100$$

onde, $M_{\text{total}} = M_{\text{“overflow”}} + M_{\text{“underflow”}}$

A partir dos valores dos graus de dispersão e dos valores de pH levantou-se o gráfico grau de dispersão em função do pH. O ponto a partir do qual a curva tende a um valor constante de grau de dispersão será o valor de pH considerado ideal.

Definido o pH ótimo de dispersão (pH=9,6 a 10,0), efetuaram-se os ensaios de deslamagem, com as águas preparadas com as diversas dosagens de cal hidratada. Sempre que necessário, ajustava-se o pH da polpa com hidróxido de sódio para 10,0.

O procedimento para a realização desses ensaios é descrito a seguir.

A amostra moída, pesando 1700g, foi condicionada em uma cuba de PVC de 4000mL, completando-se seu volume com a água preparada. O pH da polpa foi acertado para o valor determinado anteriormente, utilizando-se um pHmetro digital, e a polpa foi agitada por 5min. O material foi deixado sedimentar por 5min.

O “overflow” foi sifonado até aproximadamente 1600mL (ou 20mm acima da interface “overflow” e “underflow”) para um balde.

O volume da cuba foi completado com água preparada até 4000mL e repetiu-se o procedimento acima por mais 2 vezes.

O “overflow” e o “underflow” foram filtrados, secados e pesados, anotando-se os respectivos pesos.

De posse desses resultados e usando-se os teores de ferro dos produtos obtidos, calculou-se o desempenho metalúrgico dessa etapa com as diferentes dosagens de cal hidratada na água utilizada.

O produto de cada ensaio da deslamagem foi utilizado para a realização dos ensaios de flotação.

5.4.2 - Flotação

Antes de se iniciar os ensaios de flotação, foi determinada a cinética de flotação da amostra padrão, utilizando-se os produtos das etapas anteriores (moagem e deslamagem) realizados com água deionizada.

A seguir, realizaram-se os ensaios de flotação, utilizando-se célula de flotação em bancada WENCO, usando-se as águas preparadas com as diversas dosagens de cal hidratada, de acordo com o procedimento descrito a seguir, dosando-se 400g de amido/TMS (depressor das partículas dos minerais de ferro) e 33g/TMS de amina (coletor das partículas de sílica).

A amostra deslamada foi quarteada para obter-se uma alíquota de 1500g. O minério foi colocado em uma cuba de vidro e acertado o volume de polpa para 1800mL, usando-se a água preparada anteriormente. A cuba foi colocada na célula de flotação para, então, ser ligado o motor da mesma, colocando a polpa em suspensão e medindo o valor de seu pH.

O amido foi adicionado a uma concentração de 1%. Em seguida, ligou-se o motor da célula deixando-o condicionar com a polpa durante 5min.

O motor da célula foi desligado e medido o pH da polpa. O volume da polpa foi acertado, com a água preparada, para 2400mL e corrigido o pH da polpa para 10,0 adicionando-se hidróxido de sódio a 3% de concentração.

A amina foi adicionada a uma concentração de 1%. Em seguida, foi ligado o motor da célula deixando-a condicionar com a polpa por 1min.

A válvula de aeração foi aberta e flotou-se durante 3min, coletando-se em uma segunda cuba, com paletas apropriadas, o flotado (rejeito). O afundado é o concentrado. Em seguida, o motor da célula de flotação foi desligado.

O concentrado e o rejeito foram filtrados e colocados na estufa para secar. Depois de secados, eles foram pesados, quarteados e pulverizados para serem enviados para análise química.

Usando os pesos dos produtos obtidos e de posse dos resultados da análise química, utilizando-se os teores de ferro desses produtos, calculou-se o desempenho metalúrgico dessa etapa com as diferentes dosagens de cal hidratada na água utilizada.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios realizados na fase experimental desse estudo são apresentados a seguir.

6.1 – Caracterização

Os resultados da distribuição granulométrica e química, por fração, são apresentados na tabela VI.1.

Tabela VI.1 - Distribuição granulométrica e química por fração

Peneiramento		Distribuição Granulométrica				Química					
Malha Tyler	Abertura micrômetros	Massa (g)	% Ret. Simples	% Ret. Acumul.	% Passante	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	PPC	MnO ₂
3/4"	19.100	0,00	0,00	0,00	100,00						
5/8	15.875	141,10	0,61	0,61	99,39	56,85	15,04	0,10	0,034	3,48	0,020
1/2	12.700	212,90	0,92	1,53	98,47	59,52	9,96	0,24	0,049	4,57	0,020
3/8	9.525	523,60	2,26	3,78	96,22	60,31	9,22	0,30	0,046	4,13	0,020
5/16	7.938	648,80	2,80	6,58	93,42	60,34	9,47	0,35	0,042	3,79	0,030
1/4	6.350	823,00	3,55	10,12	89,88	60,40	9,46	0,31	0,042	3,76	0,020
4	4.750	54,60	3,45	13,57	86,43	60,79	8,40	0,32	0,046	4,24	0,020
6	3.360	74,90	4,73	18,30	81,70	60,76	8,94	0,36	0,042	3,72	0,020
8	2.380	66,00	4,17	22,47	77,53	60,97	8,92	0,38	0,040	3,42	0,020
10	1.680	66,50	4,20	26,67	73,33	61,74	7,77	0,37	0,048	3,45	0,030
14	1.190	33,30	2,10	28,78	71,22	61,48	7,96	0,41	0,049	3,59	0,030
16	1.000	25,50	1,61	30,39	69,61	61,50	7,95	0,39	0,049	3,59	0,030
20	840	3,33	1,86	32,25	67,75	61,69	7,62	0,44	0,051	3,6	0,020
28	595	3,33	1,86	34,10	65,90	61,61	7,74	0,44	0,049	3,6	0,020
35	420	4,81	2,68	36,78	63,22	60,71	8,99	0,47	0,048	3,6	0,030
48	297	4,36	2,43	39,21	60,79	57,02	14,53	0,54	0,043	3,28	0,030
65	210	4,36	2,43	41,64	58,36	48,46	27,44	0,34	0,034	2,83	0,030
100	149	12,72	7,09	48,73	51,27	34,74	48,16	0,23	0,024	1,87	0,020
150	105	9,36	5,21	53,94	46,06	28,15	58,14	0,17	0,019	1,38	0,020
200	74	18,44	10,28	64,22	35,78	29,86	55,73	0,17	0,019	1,35	0,020
270	53	13,82	7,70	71,92	28,08	38,32	43,55	0,19	0,020	1,41	0,020
325	44	10,69	5,96	77,88	22,12	47,74	29,94	0,20	0,021	1,54	0,020
400	37	3,95	2,20	80,08	19,92	54,31	20,44	0,22	0,022	1,62	0,020
-400	-37	35,74	19,92	100,00		59,98	9,99	1,21	0,043	2,92	0,030
Amostra Calculada						50,89	23,99	0,47	0,035	2,68	0,022
Amostra Analisada						50,59	24,40	0,45	0,033	2,73	0,010

Dessa distribuição granulométrica, observou-se que 48,73% do material fica retido na malha de 0,149mm, necessitando de moagem para liberação das partículas das espécies

minerais, e que 19,92% desse material encontra-se abaixo de 0,037mm, o que vem comprovar a hipótese de que essa amostra já possui, antes de alimentar a usina de concentração, uma grande quantidade de partículas classificadas como lamas.

Os resultados da caracterização mineralógica são apresentados na tabela VI.2.

Tabela VI.2 – Análise mineralógica

	HE		HP		G		MA		QI		QM		OT		TOTAL	
	VOL.	PESO	VOL.	PESO												
+100#	1,6	1,9	3,5	4,1	3,8	3,7	0,5	0,5	2,1	1,3	0,1	0,1	0,0	0,0	11,6	11,6
+200#	3,8	4,9	8,7	11,1	5,6	6,0	0,7	0,9	11,2	7,3	0,2	0,1	0,1	0,1	30,4	30,4
-325#	2,9	3,7	5,5	7,0	2,4	2,5	0,2	0,3	6,8	4,4	0,0	0,0	0,0	0,0	17,9	17,9
+325#	13,9	15,7	12,5	14,1	6,6	6,1	0,4	0,5	6,6	3,7	0,1	0,0	0,0	0,0	40,1	40,1
GLOBAL	22,3	26,2	30,2	36,3	18,3	18,3	1,8	2,2	26,8	16,6	0,5	0,3	0,1	0,1	100	100

onde:

HE = Hematita especular

HP = Hematita porosa

G = Goethita

MA = Magnetita

QI = Quartzo inteiro

QM = Quartzo misto

OT = Outros minerais

6.2 – Dispersão

A curva obtida nos ensaios de dispersão é mostrada na figura 6.1.

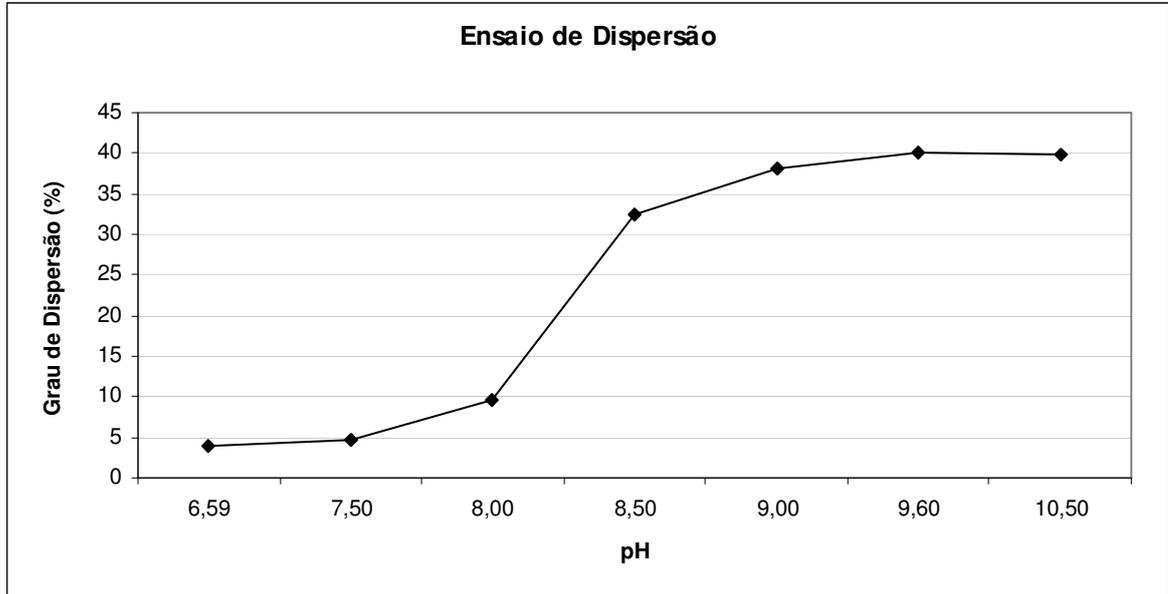


Figura 6.1 - Ensaio de determinação do pH ótimo de deslamagem

6.3 – Deslamagem

Os resultados da interferência dos cátions Ca^{2+} na dispersão das partículas finas é visualizado na figura 6.2, que mostra a curva do grau de dispersão em função do pH quando se dosam 1064g/TMS de cal hidratada na alimentação dos espessadores de concentrado.

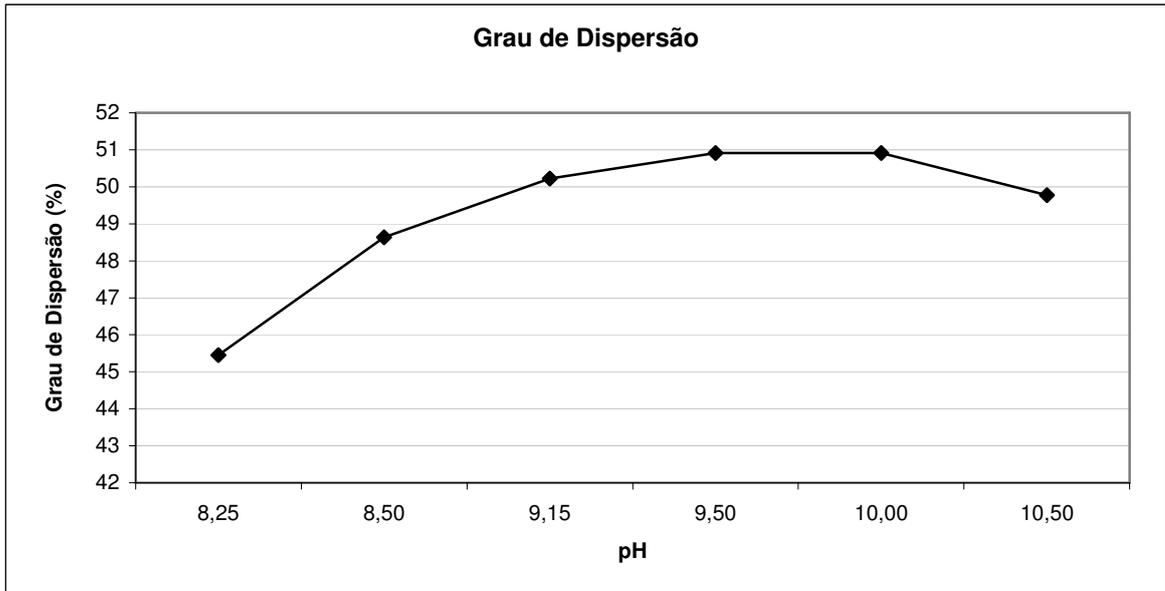


Figura 6.2 - Grau de dispersão para dosagem de 1064g/TMS de cal hidratada

Vale ressaltar que até a dosagem de 1064g/TMS foi necessário ajustar o pH da deslamagem para 10,0, valor ideal para obtenção de dispersão otimizada, utilizando hidróxido de sódio. Para valores acima dessa dosagem, o pH da polpa já se encontrava acima desse valor.

Comparando-se a figura 6.1 com a figura 6.2, observa-se que na figura 6.2, quando o pH ultrapassa o valor de 10,0, o grau de dispersão diminui, o que não acontece na figura 6.1.

Dessa forma, pode-se observar que, para valores de pH até 10,0, as dosagens de cátions Ca^{2+} na água utilizada na deslamagem não afetam a estabilidade termodinâmica da solução. Se as dosagens de cal hidratada aumentarem o pH da polpa para valores acima de 10,0 essa estabilidade diminui e não se obtém uma adequada remoção de lamas.

Esse efeito pode ser visualizado nas figuras 6.3 e 6.4 que apresentam as curvas do desempenho metalúrgico da deslamagem em função dos variados percentuais de cal hidratada na água recuperada.

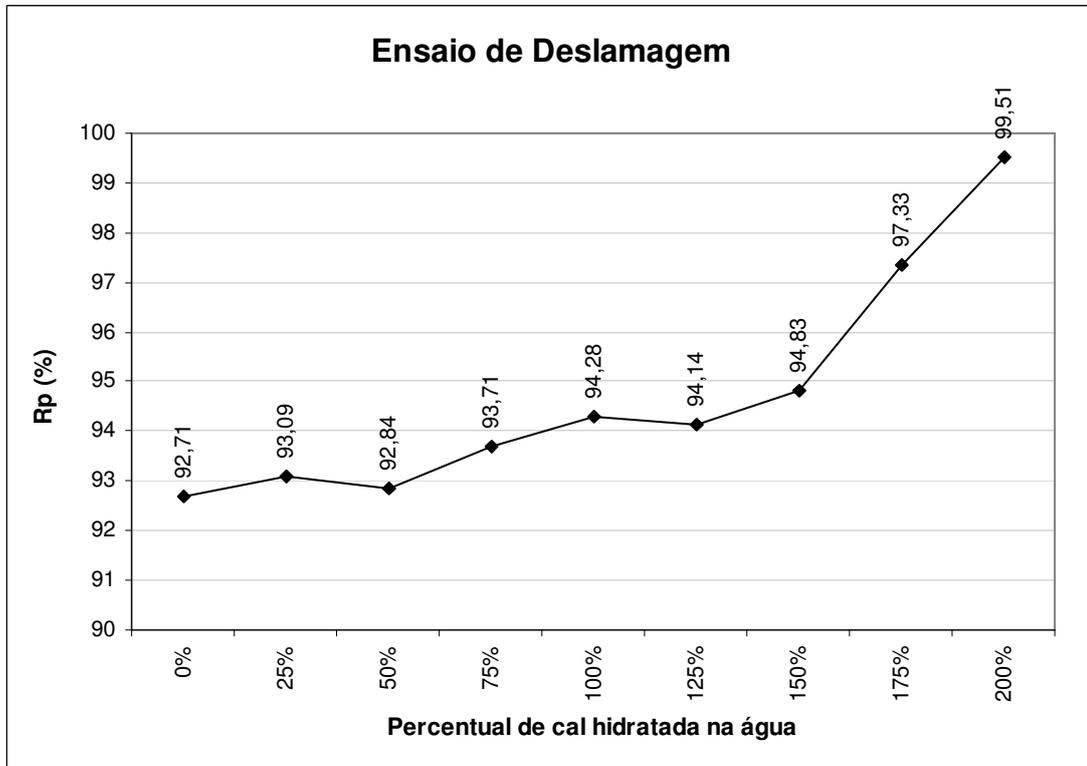


Figura 6.3 - Recuperação mássica na deslamagem em função da dosagem de cal hidratada (100% = 1064g/TMS)

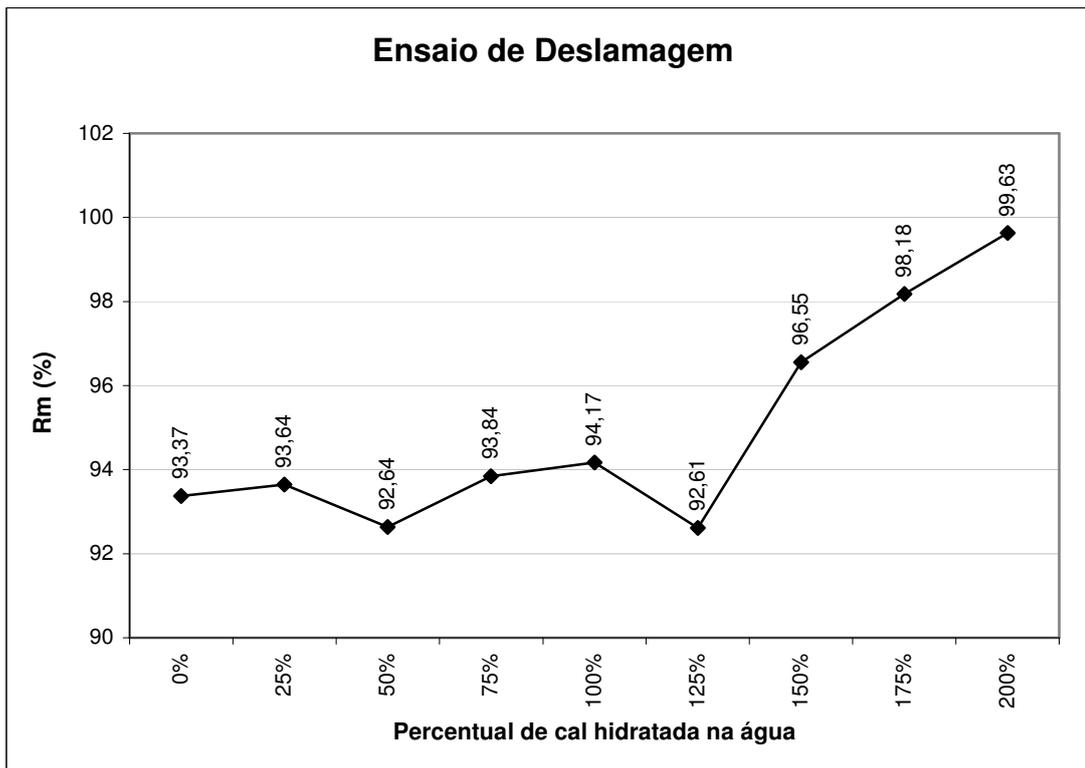


Figura 6.4 - Recuperação metálica na deslamagem em função da dosagem de cal hidratada (100% = 1064g/TMS)

A tabela VI.3 apresenta as medidas de dureza da água utilizada na realização dos ensaios de moagem e deslamagem.

Tabela VI.3 – Dureza da água preparada para os ensaios de moagem e deslamagem

% Dosagem de Cal Hidratada	Dureza de Cálcio	Dureza Total
	mg de CaCO ₃ /L	
0	2,60	10,70
25	8,50	13,80
50	8,50	41,10
75	3,40	4,40
100	22,70	24,70
125	11,30	17,20
150	48,50	54,00
175	16,20	21,40
200	56,60	63,20

Os resultados de dureza não revelam o comportamento esperado, que seria um aumento da dureza em função do aumento da dosagem de adição de cal hidratada. Especialmente

para as adições de 125 e 175% não existe uma explicação plausível para os baixos valores de dureza obtidos, a menos que tenha ocorrido alguma alteração significativa nas características da água de processo coletada no “overflow” dos espessadores de lama nos dias de realização desses ensaios.

6.4 – Flotação

O minério estudado apresentou uma boa cinética de flotação, conforme observado na figura 6.5. Essa figura mostra que o tempo necessário de flotação para a obtenção de baixos teores de SiO₂ no concentrado é próximo de 1min e que, após 2min, esse valor praticamente se estabiliza. O que aumenta é o teor de ferro no rejeito à medida que se aumenta o tempo de flotação. O principal objetivo da flotação é obter baixos teores de SiO₂ no concentrado, para depois, então, trabalhar para obter baixos teores de ferro no rejeito, otimizando a sua performance. Dessa forma, sempre se trabalha tratando os teores de SiO₂ obtidos no concentrado da flotação.

O resultado da cinética de flotação da amostra é apresentado na figura 6.5.

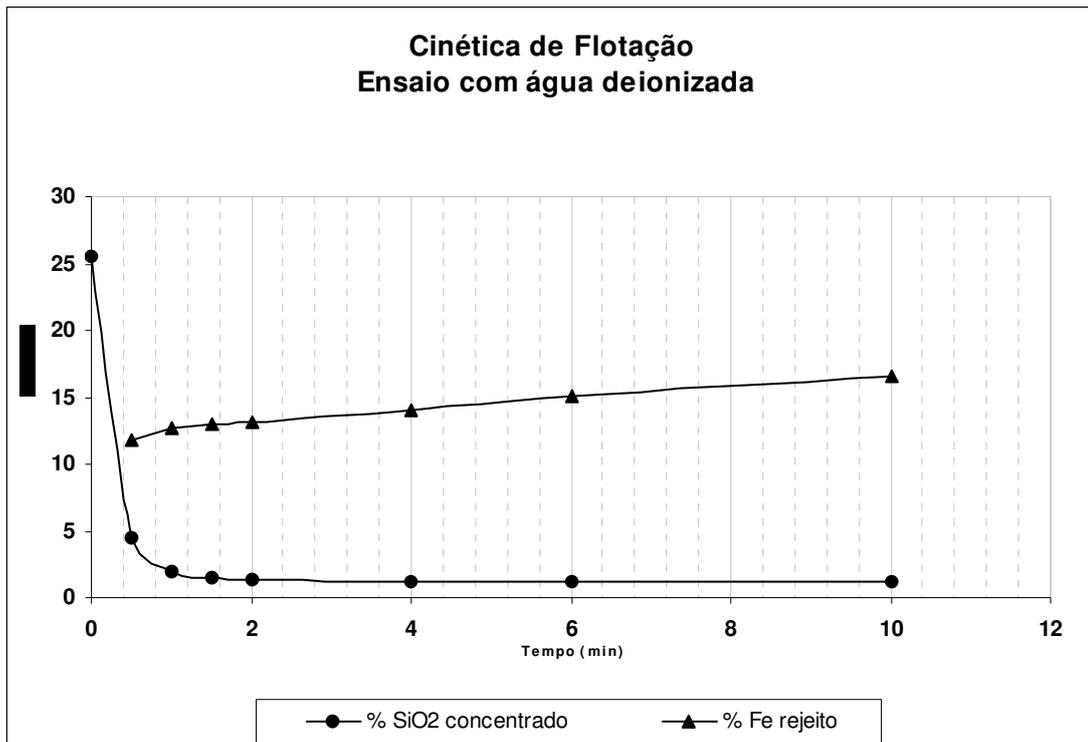


Figura 6.5 - Curva de cinética de flotação da amostra padrão

O desempenho metalúrgico na etapa de flotação em função dos variados percentuais de cal hidratada na água recuperada é apresentado nas figuras 6.6 e 6.7.

Os dados da figura 6.7 mostram uma tendência de estabilização da recuperação metálica na faixa de 50 a 175% de dosagem de cal hidratada, com essa recuperação sofrendo um aumento acentuado para a adição de 200%.

Na figura 6.8 são apresentados os teores de SiO₂ obtidos nos concentrados nos diversos ensaios de flotação em função dos diferentes percentuais de cal hidratada na água utilizada.

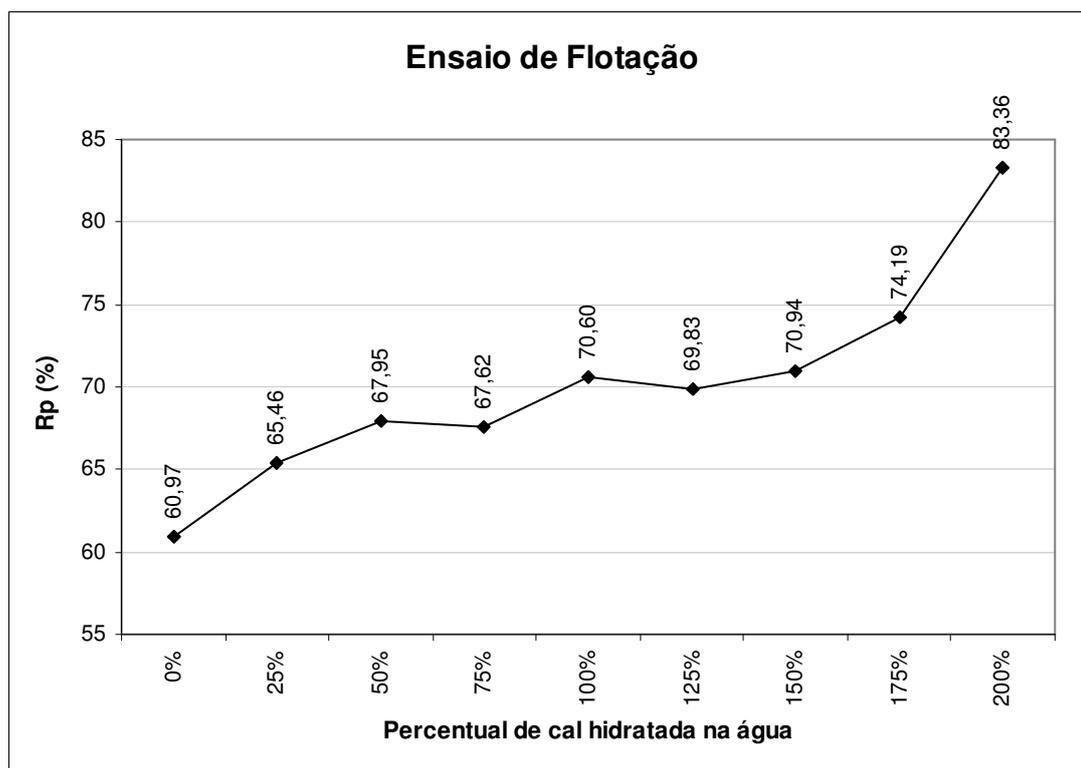


Figura 6.6 – Recuperação mássica na flotação em função da dosagem de cal hidratada (100% = 1064g/TMS)

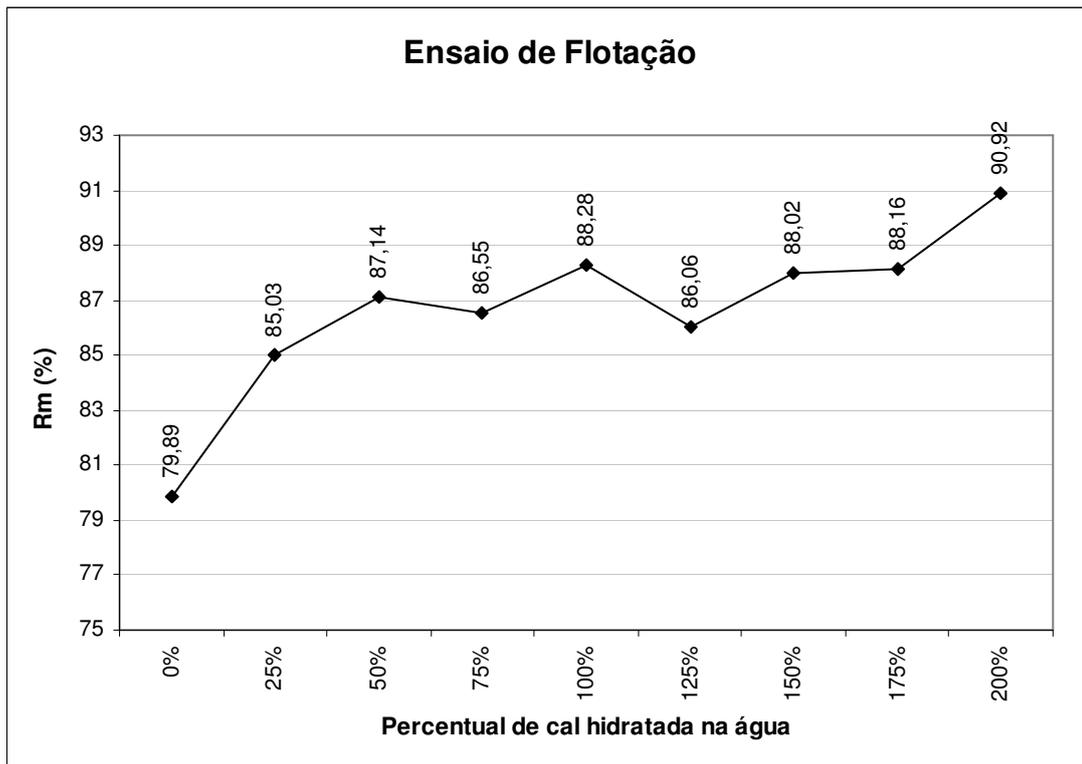


Figura 6.7 – Recuperação metálica na flotação em função da dosagem de cal hidratada (100% = 1064g/TMS)

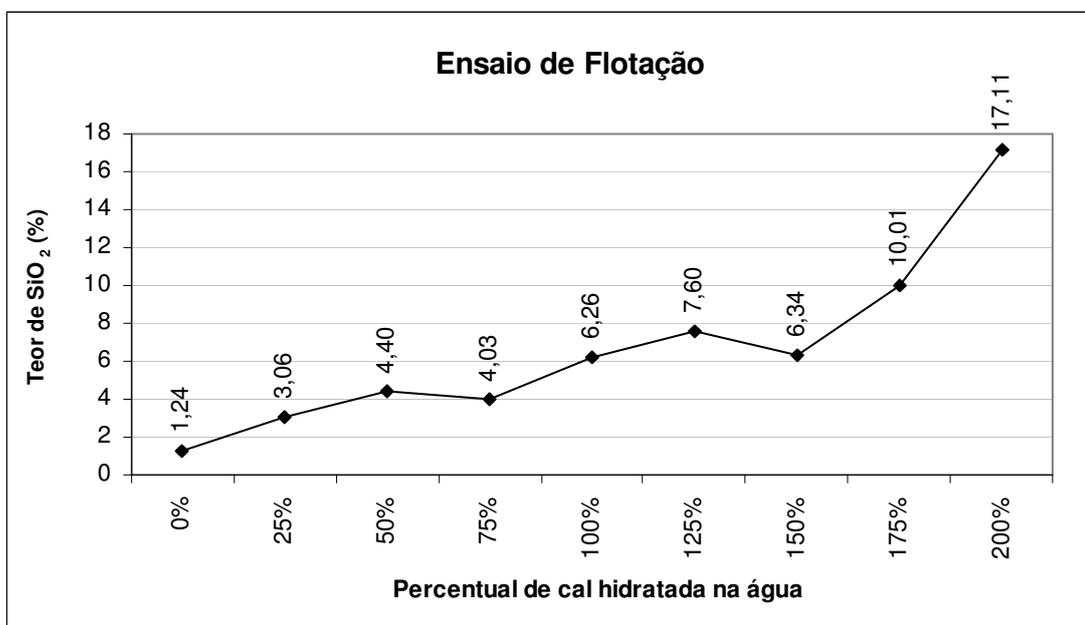


Figura 6.8 – Teor de SiO₂ no concentrado da flotação em função da dosagem de cal hidratada (100% = 1064g/TMS)

A figura 6.8 apresenta uma tendência à estabilização do teor de SiO₂ para adição de cal hidratada entre 100% e 150% com aumento acentuado do teor de SiO₂ a partir da adição de 175% de cal hidratada.

A tabela VI.4 apresenta os dados de dureza da água utilizada nos ensaios de flotação. Como a água recuperada participa com apenas 5% nessa água, observa-se que o efeito da adição de cal hidratada é pouco significativo sobre a dureza.

Tabela VI.4 – Dureza da água preparada para os ensaios de flotação

% Dosagem de Cal Hidratada	Dureza de Cálcio	Dureza Total
	mg de CaCO ₃ /L	
0	2,60	10,70
25	15,40	22,30
50	19,40	26,30
75	22,70	24,70
100	14,90	17,40
125	8,90	15,50
150	13,70	19,70
175	16,60	22,80
200	13,70	21,10

A observação das figuras 6.5 e 6.6 e da tabela VI.4 sugere que os aumentos da recuperação metálica e dos teores de SiO₂ no concentrado não estão ligados à depressão causada pelo hidroxocomplexo de cálcio formado, mas talvez sejam devidos a uma deslamagem ineficiente, como consequência de um baixo nível de dispersão nessa etapa, devido à ação coagulante da cal.

Considerando-se que na usina de concentração da Samarco há dois estágios de flotação e que o percentual de redução de sílica no segundo estágio, para a produção de concentrado CNS (acumulado em 2003), é de 75%, pode-se afirmar que o percentual de sílica obtido para as dosagens de cal hidratada até 150% pode ser processado, pois atende aos limites de especificação dessa campanha.

6.5 - Sedimentação

Nos ensaios de sedimentação realizados não foi observado nenhum efeito significativo que contra indicasse a substituição do amido pela cal hidratada. Observa-se visualmente uma melhor clarificação da água do “overflow” sem prejuízo do percentual de sólidos obtido no “underflow”.

Deve-se, apenas, monitorar as condições operacionais das tubulações de adição da cal hidratada nos espessadores de concentrado, para prevenir a formação de incrustações na mesma, para que não ocorram variações excessivas nas dosagens. Arenas et alii (1995) propõem algumas ações para prevenir a formação dessas incrustações.

As figuras 6.9, 6.10 e 6.11 mostram os resultados dos ensaios de sedimentação realizados com os percentuais de 25%, 100% e 200% de cal hidratada.

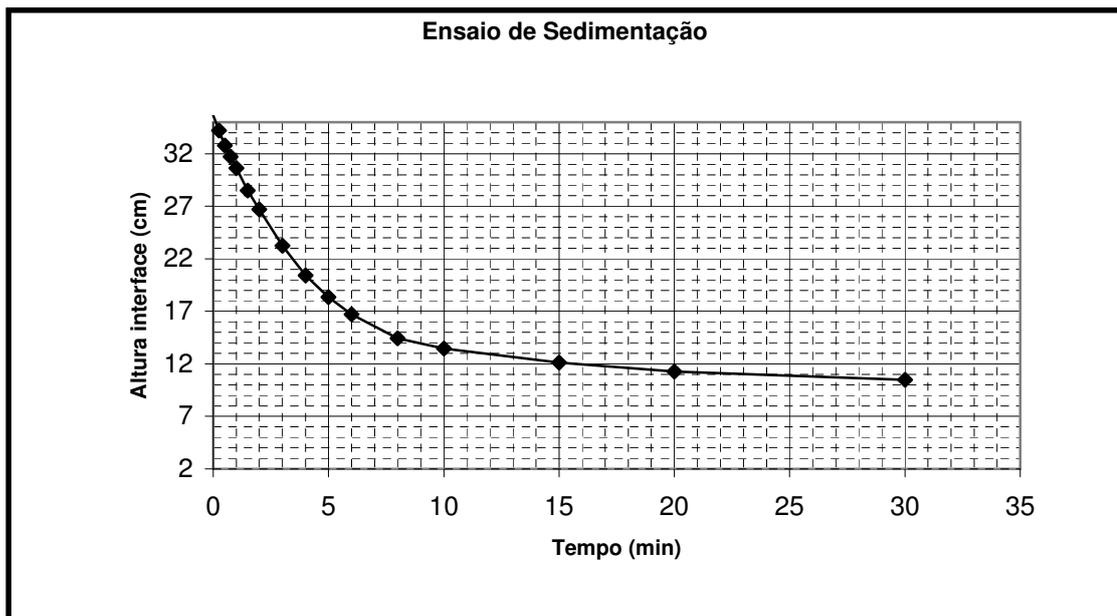


Figura 6.9 – Ensaio de sedimentação com 25% de dosagem de cal hidratada

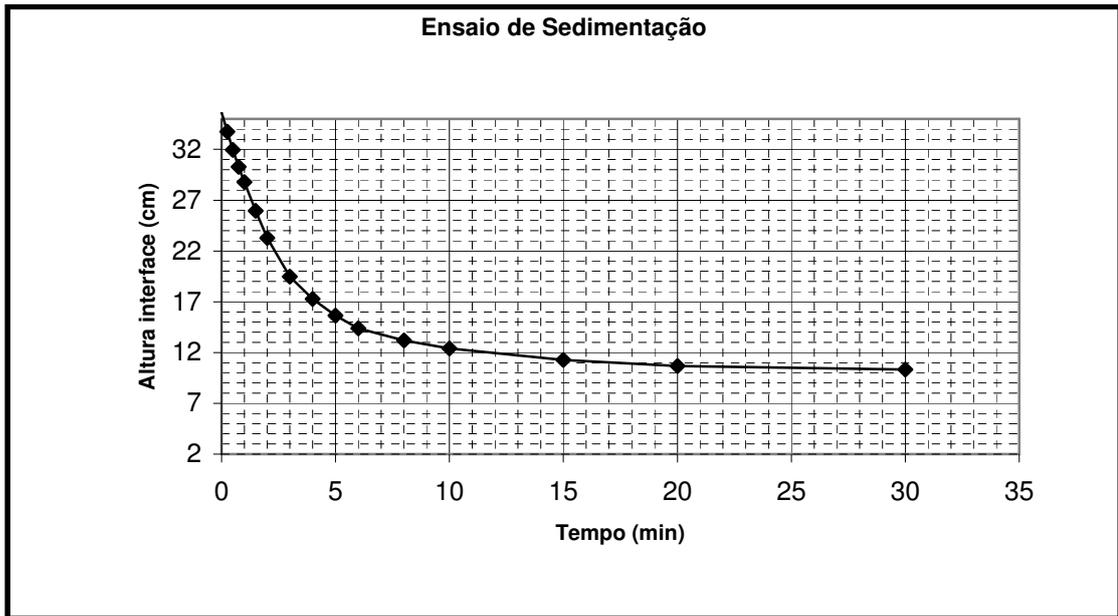


Figura 6.10 – Ensaio de sedimentação com 100% de dosagem de cal hidratada

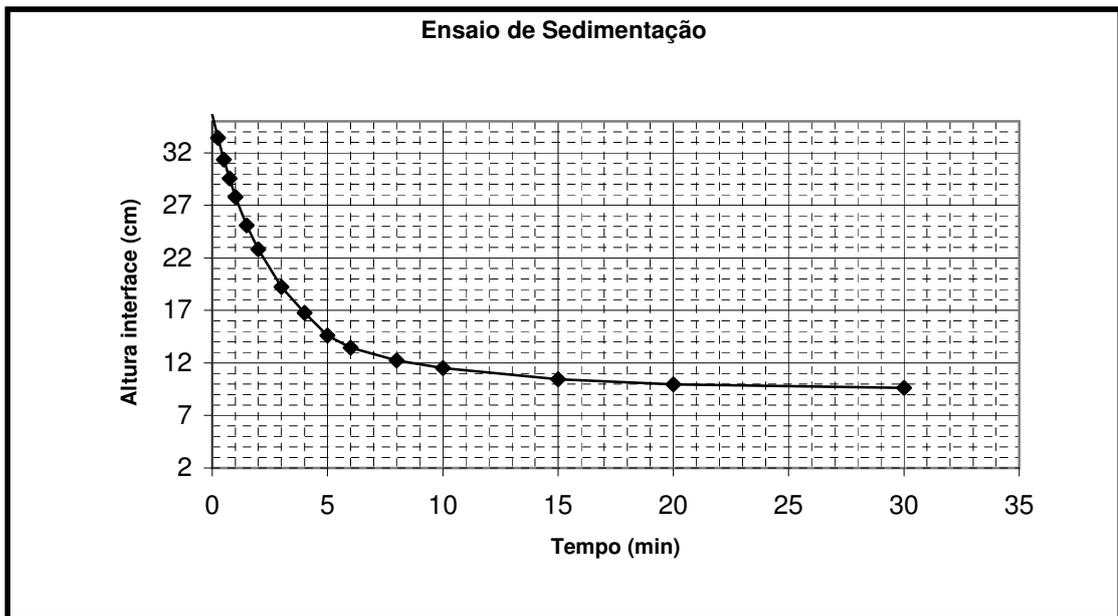


Figura 6.11 – Ensaio de sedimentação com 200% de dosagem de cal hidratada

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos em escala de laboratório mostraram ser possível alterar o ponto de adição da cal hidratada dos tanques de estocagem de polpa do mineroduto para a alimentação dos espessadores de concentrado.

Essa alteração pode vir a afetar a performance da etapa de deslamagem, se ocorrer uma dosagem excessiva, acima de 1596g/TMS (mais de 50% da dosagem necessária para o controle da reologia da polpa no bombeamento), gerando uma perda na sua eficiência pela desestabilização termodinâmica da suspensão. Essa desestabilização causada por essa dosagem excessiva de cátions Ca^{2+} , que passam a agir como coagulantes, a partir de valores de pH acima de 10,0, pode vir a afetar a etapa subsequente do processo da usina de concentração, a flotação, prejudicando a obtenção de valores de SiO_2 no concentrado atendendo às especificações.

Como a participação da água recuperada na etapa de flotação é pequena, em torno de 5%, essa etapa não é afetada pelas dosagens de cátions cálcio na água recuperada, haja vista os resultados de dureza da água obtidos nos ensaios realizados.

Dessa forma, ajustando-se o processo da deslamagem, quer seja por ajustes em ciclones (“ápex”, “vórtex”, etc) ou ajustes no processo (% de sólidos, controle pH, etc), é possível utilizar cal hidratada na alimentação dos espessadores de concentrado em substituição ao amido. Além de uma melhor clarificação da água do “overflow”, espera-se uma redução no consumo de amido em torno de 2250t/ano (considerando-se a média de consumo dos últimos 12 meses), resultando em um ganho significativo no resultado final da empresa.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Testar industrialmente a adição de cal hidratada na alimentação dos espessadores de concentrado. Efetuada essa alteração, deverá ser monitorada periodicamente, através da medição de dureza da água recuperada, a quantidade de cátions Ca^{2+} na mesma, a fim de verificar se com o decorrer do tempo não haverá um efeito cumulativo desses cátions na polpa de flotação.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alargova, R.G., Ivanova, V.P., Kralchevsk, P.A. e Broze, G. (1998). Growth of Rod-like Micelles in Anionic Surfactant Solutions in the Presence of Ca^{2+} Counterions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 142, Issues 2-3, p. 201-218.

Arenas, A.F., Carcamo, H.G., Coloma, G.A. (1993). *La Cal en el Beneficio de los Minerales*. Inacesa – Universidad Catolica del Norte – Soprocál , Segunda Edição, Antofogasta, p 18-23.

Brandão, P.R.G. (1985). Flotação de Oxi-minerais. In: Peres, A.E.C. (1999-II). *Flotação*.

Coelho, E.M. et alli (1979). Estudo de Flotação do Protominério Silicoso de Manganês. VI ENTMH, Rio de Janeiro, 13 p.

Coelho, E.M. (1984). Separação de Minerais de Rochas Fosfatáticas e de Minérios de Ferro por Flotação e Agregação Seletiva. Tese de Concurso para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFMG, Belo Horizonte, 232 p.

DiFeoa, A., Finch, J.A. e Xub, Z. (2001). Sphalerite-Silica Interactions: Effect of pH and Calcium Ions. *International Journal of Mineral Processing*, v. 61, Issue 1, p. 57-71.

Fuerstenau, M.C. e Palmer, B.R. (1976). Anionic Flotation of Oxides and Silicates. In Fuerstenau, M.C. ed. *Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume, V.1*, AIME, New York, p. 148-196.

Iwasaki, I., Smith, K.A., Lipp, R.J. e Sato, H. (1980). Fine Particles Processing. *Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing*, v. 2, Las Vegas, p. 1057-1080.

Kan, C., Huang, C. e Pan, J.R. (2002). Time Requirement for Rapid-Mixing in Coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 203, Issues 1-3, p. 1-9.

Kirjavainen, V., Schreithofer, N. e Heiskanen, K. (2002). Effect of Calcium and Thiosulfate Ions on Flotation Selectivity of Nickel-Copper Ores. *Minerals Engineering*, v. 15, Issues 1-2, p. 1-5.

Lecture, G. (1983). Role of Surface Phenomena in the Beneficiation of Fine Particles. SME-AIME Annual Meeting. Atlanta, GA.

Parks, G.A. (1975). Adsorption in the Marine Environment. In: Riley, J.P.; Skirrow, G, eds. *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, p. 241-308.

Peres, A.E.C. (1999-I). Flotação. Notas de Aula. Universidade Federal de Ouro Preto.

Peres, A.E.C. (1999-II). Propriedades das Interfaces. Notas de Aula. Universidade Federal de Ouro Preto.

Schreithofer, N., Kirjavainen, V., Heiskanen, K., e Ahveninen, R. (2000). Effect of Ca^{2+} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ on the Flotation of Pentlandite in Real Ore System. *Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress*, v. B, p. 40-46.

Scott, J.L. e Smith, R.W. (1993). *Minerals Engineering*, v. 6, p. 1245-1255.

Silva, G.M.A. (1994). Estudos Sobre o Estado de Agregação de Suspensões de um Minério de Ferro. Dissertação de Mestrado. EEUFMG, Belo Horizonte.

Somasudaran, P. (1980). Principles of Flocculation, Dispersion and Selective Flocculation. Fine Particles Processing. *Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing*. Society of Mining Engineers of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. v.2, p. 947-976.

Souza, C.C. e Sampaio, D.A. (1998). Testes Preliminares com Diferentes Reagentes para Minimizar a Formação de Plug no Mineroduto. Correspondência Interna GGMD-11 da Samarco Mineração S.A.

Souza Jr, M. (1994). Caracterização Mineralógica e Tecnológica do Minério de Ferro Itabirítico Anfibolítico da Jazida de Alegria, Mariana, MG. Dissertação de Mestrado. EEUFMG, Belo Horizonte.

Sugiyama, S., Matsumoto, H., Hayashi, H. E Moffat, J.B. (2000). Sorption and Ion-Exchange Properties of Barium Hydroxyapatite with Divalent Cations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 169, Issues 1-3, p. 17-26.

Vieira, A.M. (1994). Trabalho para a disciplina Métodos de Instrumentação e Análise. CPPGEM/UFMG.

Vreugd, C.H., Horst, J.H., Deuville, P.F.M., Witkamp, G.J. e Rosmalen, G.M. (1999). Adsorption Behaviour of Polyelectrolytes on Calcium Fluoride. Part I: Influence of the pH and the Ionic Strength on the Adsorption Isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 154, Issue 3, p. 259-271.