

## **CORRELAÇÃO ENTRE TIPOS TEXTURAIIS, MORFOLOGIA DE PARTÍCULAS, POTENCIAL ZETA E FLOTABILIDADE DA HEMATITA**

**SILVA, G.R.<sup>1</sup>, HENRIQUES, A.B.<sup>2</sup>, PERES, A.E.C.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais. gilbertors@hotmail.com.br

<sup>2</sup>Universidade Federal de Minas Gerais. abicalho@demet.ufmg.br

<sup>3</sup>Universidade Federal de Minas Gerais. aecperes@demet.ufmg.br

### **RESUMO**

Os depósitos ferríferos brasileiros apresentam hematitas com diferentes tipos texturais, tais como o martítico, especular, granular e criptocristalino. Diante dessa variedade morfológica, uma possível correlação entre o tipo textural do mineral e seu comportamento na flotação é esperada. Neste trabalho, objetivou-se o estudo da correlação entre flotabilidade, potencial zeta, formato de partícula e os tipos texturais de hematitas compacta, martítica e especular. As amostras foram investigadas em termos de caracterização de fases (DRX), estudo eletrocinético (potencial zeta), microscopia óptica de luz refletida (MORL), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e flotabilidade (microflotação em tubo de Hallimond modificado). Os resultados da análise por MEV evidenciaram uma relação entre o tipo textural e o formato das partículas após cominuição. A amostra de hematita especular gerou partículas lamelares e lisas, a de hematita compacta gerou partículas irregulares rugosas e a de hematita martítica gerou partículas irregulares lisas e rugosas. Nos testes de microflotação com amina Flotigam EDA-3B (5mg/L), obteve-se flotabilidade de 87,76% para uma amostra de quartzo, 33,70% para hematita especular, 16,53% para hematita martítica e 4,27% para hematita compacta. Assim, observou-se que o tipo textural lamelar influenciou positivamente na flotabilidade das partículas.

**PALAVRAS-CHAVE:** hematita; tipo textural; formato de partícula; potencial zeta; flotação.

### **ABSTRACT**

The Brazilian iron deposits present hematites with different texture types such as martitic, specular, granular and cryptocrystalline. Due to this morphologic variety, it is likely to exist a correlation between the texture types of the mineral and its behavior in flotation processes. This paper is aimed at studying the correlation between floatability, zeta potential, particle shape and the texture types of compact, martitic and specular hematite. Samples were investigated in terms of phases characterization (XRD), electrokinetic study (zeta potential), Reflected Light Microscopy (RLM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and floatability (microflotation in modified Hallimond tube). The results of the SEM analyses indicated a correlation between texture type and particle shape after comminution. The specular hematite sample generated smooth and lamellar particles, the compact hematite generated rough and irregular particles and the martitic hematite generated smooth and rough irregular particles. In the microflotation tests conducted with 5mg/L amine Flotigam EDA-3B, it was achieved 87.76% floatability for a quartz sample, 33.70% for the specular hematite, 16.53% for the martitic hematite and 4.27% for the compact hematite. Thus, it was observed that the texture type influenced the floatability of the particles positively.

**KEYWORDS:** hematite; texture type; particle shape; zeta potential; flotation.

## 1. INTRODUÇÃO

Os depósitos ferríferos brasileiros têm a hematita como seu principal mineral-minério e o quartzo como principal mineral de ganga. De acordo com as condições de gênese desses depósitos, a hematita pode apresentar diferentes tramas e texturas. A trama trata da distribuição e formato de grãos em um agregado cristalino e a textura é caracterizada pela distribuição da estrutura cristalina (orientação preferencial cristalográfica) dos seus componentes (ROSIÈRE *et al.*, 1996). Quanto à textura, as hematitas brasileiras são classificadas em hematita martítica, nos minérios porosos, e hematita especular, lamelar, granular e criptocristalina, nos minérios compactos (QUEIROZ *et al.*, 2003). Essa característica possui grande importância no beneficiamento mineral por constituir um dos fatores que, juntamente com tipo de cominuição empregada, determinam o formato das partículas produzidas (YEKELER *et al.*, 2004). De acordo com King e Schneider (1998), as características morfológicas de uma amostra mineral influenciam no processo de cominuição uma vez que o fenômeno de quebra diferencial é função da textura microestrutural e da composição do material. Ainda segundo os autores, as partículas totalmente liberadas no processo não podem possuir granulometria menor que o maior grão mineral presente na amostra inicial, fato diretamente relacionado ao tipo textural do material.

Segundo Ahmed (2010), o formato de partícula e a rugosidade superficial são considerados importantes variáveis na predição do comportamento de partículas. Na flotação, textura microestrutural e formato de partícula têm se revelado parâmetros decisivos durante o processo, tendo o autor concluído ser a rugosidade superficial um fator responsável pelo processo de desacoplamento entre partícula e bolha e que o formato de partícula não controla claramente a recuperação. Contudo, Yekeler *et al.* (2004) observaram que, para partículas de talco, o aumento do alongamento e achatamento das partículas leva a um aumento da hidrofobicidade e que partículas arredondadas apresentam maior hidrofiliabilidade. Tal observação indica que, para um mesmo material, partículas lamelares apresentarão maior flotabilidade.

O principal método utilizado na concentração de minérios de ferro finos e ultrafinos consiste na flotação reversa em células ou colunas. Tradicionalmente, a amina é o reagente coletor da ganga silicática e o amido é o agente depressor da hematita (PERES e ARAUJO, 2009). Em laboratório, a avaliação da flotabilidade dos minerais constituintes dos minérios pode ser realizada através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond. Nesses ensaios, a recuperação está intimamente ligada à distribuição de cargas na superfície das partículas em suspensão aquosa. O estudo das propriedades elétricas de uma partícula em solução pode ser realizado pela análise do fenômeno de eletroforese, que permite a obtenção do potencial elétrico na região onde ocorre o movimento relativo entre a partícula e o seio da suspensão, conhecida como plano de cisalhamento. Esse potencial é denominado potencial zeta. O ponto isoelétrico (PIE) da hematita, valor de pH no qual o mineral apresenta potencial zeta nulo quando em suspensão aquosa, foi encontrado em torno do pH 7,0 para testes com NaCl  $1 \times 10^{-3}$  M (CHIBOWSKI e WISNIEWSKA, 2002). Bergman e Langrish (1972) encontraram o PIE em torno de pH 2,5 para o quartzo em NaCl 0,1M. Contudo, assim como Rao *et al.* (2009) em testes com NaCl  $5 \times 10^{-3}$  M, os autores não encontraram o PIE em pH superior a 2,0 para NaCl  $1 \times 10^{-3}$  M.

O presente trabalho busca analisar a correlação entre os tipos texturais de amostras de hematitas compacta, martítica e especular, o formato das partículas geradas pela cominuição dessas amostras, o potencial zeta das mesmas e sua flotabilidade em ensaios com amina Flotigam EDA-3B 5 mg/L. Para atingir tal objetivo, as amostras foram investigadas em termos de suas fases constituintes, suas propriedades eletrocinéticas, tipos texturais, morfologia das partículas e flotabilidade.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

A origem das amostras investigadas neste trabalho é mostrada na tabela I.

Tabela I. Identificação e local de coleta das amostras.

Amostra	Local de coleta	Gênese
Hematita compacta	Mina Casa de Pedra Congonha/MG	Quadrilátero Ferrífero
Hematita martítica	Mina de Alegria Mariana/MG	Quadrilátero Ferrífero
Hematita especular	Mina do Andrade João Monlevade/MG	Quadrilátero Ferrífero
Quartzo	Belo Horizonte/MG	Quadrilátero Ferrífero

Para a execução dos experimentos, foram utilizados gral de ágata, peneiras série Tyler, tubo de Hallimond com extensor, vidro de relógio, provetas de 250mL, béqueres de 120mL e pipetas de 10mL. Os equipamentos utilizados foram pHmetro Digimed, difratômetro de raios X (marca PANalytical, modelo EMPYREAN com tubo de anodo de cobre), microscópio ótico de luz refletida (marca Leitz/Leica, modelo Orthoplan Pol, com câmara digital Canon Powershot S80), microscópio eletrônico de varredura/MEV (marca FEI, modelo INSPECT S50) e medidor de potencial zeta (modelo ZM3-D-G, Zeta Meter systems 3.0+). Os reagentes empregados foram eteramina Flotigam EDA-3B, HCl, NaOH e NaCl.

### 2.2. Métodos

As amostras de foram cominuídas no gral de ágata e o material classificado por faixas de tamanho. As partículas com tamanho inferior a 38µm foram utilizadas na caracterização de fases e nos ensaios de microeletroforese. Para a primeira análise, empregou-se o difratômetro de raios X e, para a segunda, o medidor de potencial zeta Zeta Meter system 3.0+. A segunda análise foi realizada em suspensão aquosa com NaCl  $1 \times 10^{-3} M$ . Partículas na faixa de 75-150µm foram utilizadas nos testes de microflotação em tudo de Hallimond modificado com extensor. Os ensaios de análise textural e morfológica foram realizados em microscópio ótico de luz refletida (MOLR) e microscópio eletrônico de varredura (MEV), respectivamente. Foram investigadas partículas na faixa de 1-10 µm, para análise textural, e partículas na faixa de 75-150µm, para análise de formato de partícula.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Caracterização de fases

Os difratogramas das amostras de hematita compacta, hematita especular e hematita martítica são mostrados na figura 1. Como pode ser observado, as amostras não apresentam fase amorfa, devido a ausência de domo de amorfização. As fases identificadas nas amostras de hematita especular e martítica foram hematita, fase majoritária, e quartzo, em pequena quantidade. Na amostra de hematita compacta foi identificada apenas a fase hematita. Tais resultados indicam a possibilidade de interferência do quartzo na flotabilidade das amostras.

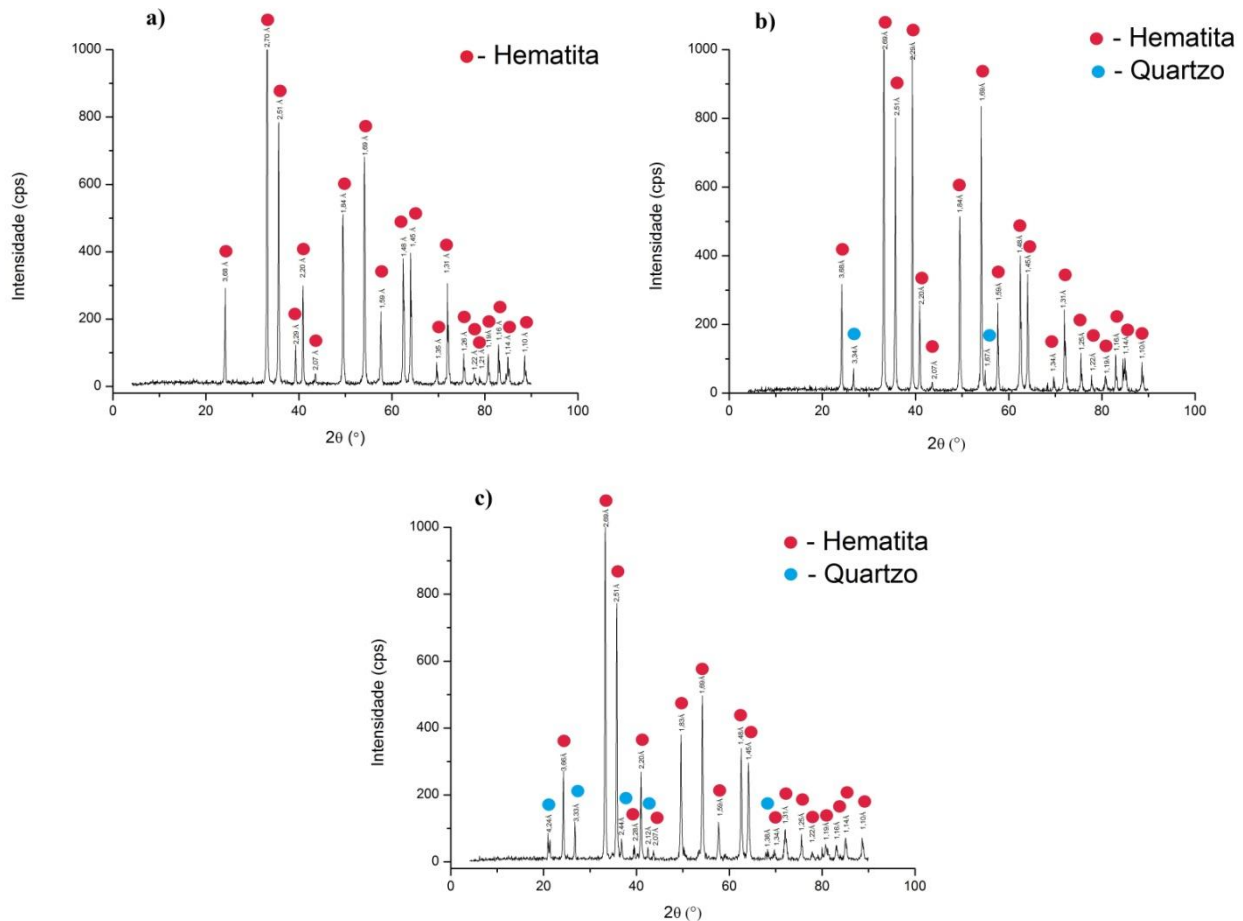


Figura 1. Difratoograma de raios X das amostras de hematita compacta (a), hematita especular (b) e hematita martítica (c) ( $\lambda K\alpha_1$  Cu=0,154060nm).

### 3.2. Caracterização morfológica e textural

Os resultados da análise por MOLR podem ser visualizados na figura 2. É possível observar que a amostra de hematita compacta possui cristais granulares com presença de poros e em associação compacta. Observa-se, também, arrancamento de grãos devido ao processo de polimento. A amostra de hematita especular apresenta predominância de cristais lamelares de hematita (1), indicando a presença de orientação preferencial de tensões durante a gênese, e pequena presença de quartzo (3). A amostra de hematita martítica exibiu grãos lamelares de hematita (1), presença de quartzo (3) e fenocristais de hematita martítica (2) com fibras de recristalização no habitus da magnetita. Rosière *et al.* (1996) observaram a presença predominante dos cristais lamelares em amostras de hematita provenientes da mina do Andrade e concluíram ser a magnitude de deformação e a temperatura os principais fatores no desenvolvimento dos cristais lamelares. Ainda segundo os autores, as diferenças de trama e textura entre amostras de hematita provenientes das regiões oeste (mina Casa de Pedra) e leste (mina do Andrade) do Quadrilátero Ferrífero são claramente influenciadas pelo metamorfismo e deformação. Rocha (2001) encontrou associação semelhante entre grãos lamelares de hematita especular e fenocristais de hematita martítica. Tal observação pode ser explicada considerando que dentro de um mesmo corpo mineralizado podem ocorrer minérios de diferentes características mineralógicas devido às variações regionais das condições de deformação (ROSIÈRE *et al.*, 1996).

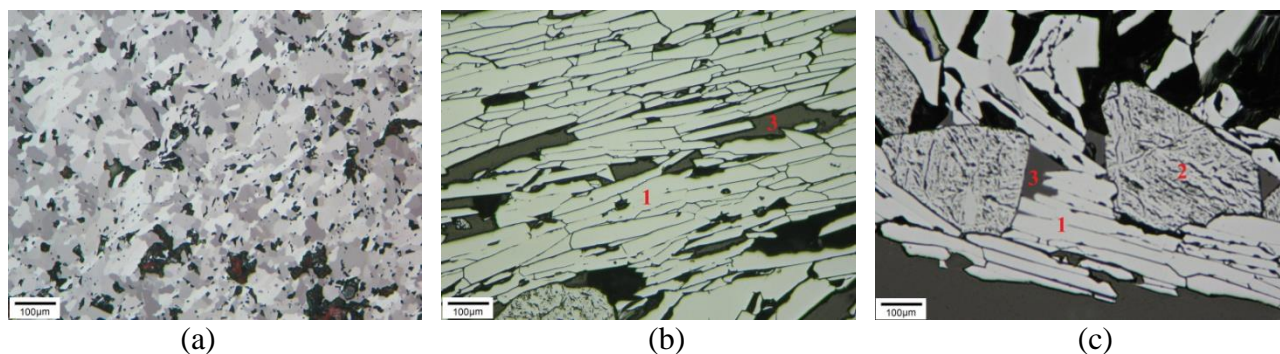


Figura 2. Imagem ótica das amostras de hematita compacta (a), hematita especular (b) e hematita martítica (c).

Os resultados do estudo da morfologia das partículas pelo MEV são mostrados na figura 3. As partículas obtidas pela cominuição da amostra de hematita compacta apresentaram formato irregular e superfície rugosa. No caso da amostra de hematita especular, foram obtidas partículas lamelares e lisas e, para a hematita martítica, obteve-se uma mistura de partículas irregulares e lisas e partículas irregulares e de superfície rugosa. Esses resultados são muito interessantes quando comparados com os resultados apresentados na figura 2. Tal comparação mostra uma clara correlação entre o tipo textural do material e a morfologia das partículas geradas na cominuição do mesmo, assim como defendido por Yekeler *et al.* (2004) e King e Schneider (1998).

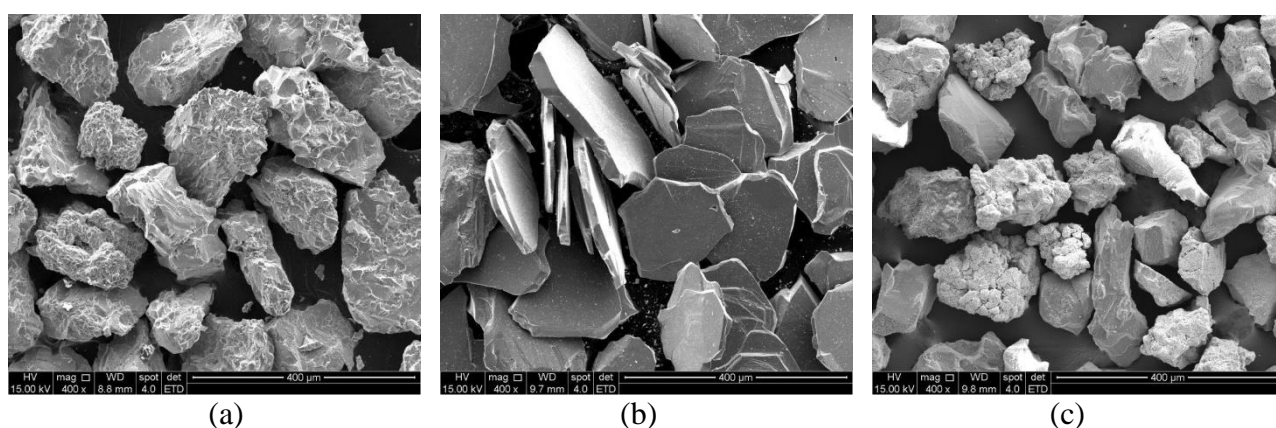


Figura 3. Imagem de elétrons retroespalhados (IER) das amostras de hematita compacta (a), hematita especular (b) e hematita martítica (c) (aumento de 400x).

### 3.3. Estudo eletrocinético

As curvas de potencial zeta medido para as amostras de hematita compacta, especular e martítica e para uma amostra de quartzo encontram-se na figura 4. O PIE foi encontrado em torno de pH 6,0 para as amostras de hematita compacta, especular e martítica. Para o quartzo, não foi encontrado um valor de pH para o PIE, podendo ser inferido que esse valor está localizado em uma região de pH inferior a 1,5. Esses resultados são próximos aos resultados encontrados por Chibowski e Wisniewska (2002), que verificaram um PIE em torno de pH 7,0. No caso do quartzo, o resultado obtido é coerente com os valores encontrados por Rao *et al.* (2009) e Bergman e Langrish (1972), uma vez que tais autores não encontraram um valor de pH para o ponto isoelétrico do mineral para valores de pH maiores que 2,0. É importante notar a diferença do comportamento elétrico das partículas de hematita de quartzo. Enquanto o segundo mineral apresenta superfície altamente negativa em uma ampla faixa de pH, o primeiro apresenta superfície carregada tanto negativamente ( $\text{pH} > 6,0$ ) quanto positivamente ( $\text{pH} < 6,0$ ). Na comparação entre o comportamento eletrocinético das

amostras de hematita, pode-se observar que a hematita especular apresenta uma carga superficial de maior módulo que as demais hematitas. Isso pode ser bem observado em torno do pH 9,0, região na qual as partículas de hematita especular apresentam potencial zeta próximo de -40mV.

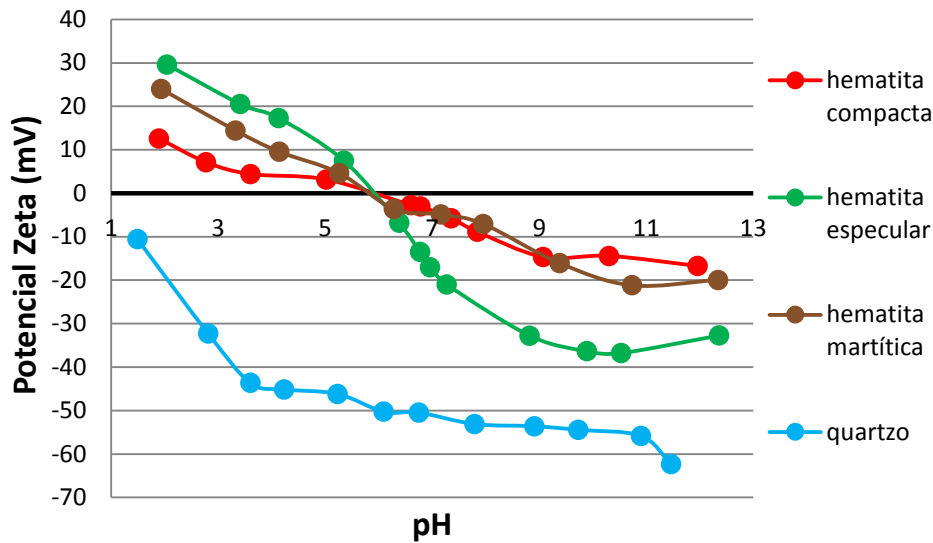


Figura 4. Potencial zeta das amostras de hematita compacta, hematita especular, hematita martítica e quartzo em NaCl  $10^{-3}$ M.

### 3.4. Estudo de flotabilidade

Os ensaios de microflotação têm seus resultados mostrados na figura 5. Como pode ser observado, a amostra de quartzo apresenta elevada flotabilidade (próximo de 90%) em torno do pH 9,0. Esse comportamento já era esperado tendo em vista a alta eficiência da amina como coletor da ganga silicática em minérios de ferro na faixa de pH em torno de 9,5. Tal fato pode ser explicado pelo mecanismo de coleta do reagente, de natureza eletrostática. A amina consiste em um coletor catiônico, cujas espécies desprotonizadas encontram-se em maior concentração na faixa de pH entre 9,0 e 10,5, exibindo assim um maior poder coletor nessa faixa de pH (PERES e ARAUJO, 2009). Uma vez que o quartzo apresenta elevada carga superficial negativa nesse intervalo de pH (figura 4) a interação entre o coletor e o mineral é máxima, resultando em elevada flotabilidade.

As amostras de hematita apresentaram flotabilidade contrastante na faixa de pH entre 9,0 e 10,0. Enquanto a amostra de hematita especular apresentou flotabilidade mediana (próximo a 35%) nesse intervalo, a amostra de hematita martítica exibiu um menor valor (aproximadamente 16%) e a de hematita compacta apresentou um percentual flotado ainda menor (aproximadamente 5%). Rodrigues (2012) observou flotabilidade de próxima de 20% para testes com amina Flotigam EDA  $1 \times 10^{-5}$ M, ou seja, 2,16mg/L considerando a massa molar do reagente igual a 216g/mol (ARAUJO *et al.*, 2008). Esse resultado, embora encontrado para testes com menos da metade da concentração utilizada para os resultados da figura 5, mostram que a flotabilidade das amostras de hematita compacta e martítica encontram-se abaixo do esperado.

A discrepância na flotabilidade das amostras de hematita podem ter origem em três fatores distintos: presença da fase  $\text{SiO}_2$  nas amostras, morfologia das partículas e propriedades de superfície. A presença de  $\text{SiO}_2$  nas amostras de hematita especular e hematita martítica, fato que intuitivamente seria considerado um fator importante na maior flotabilidade dessas amostras comparadas à de hematita compacta, não explica essa diferença uma vez que, segundo a figura 1, a amostra de hematita martítica apresenta maior presença de quartzo, e assim, deveria exibir maior flotabilidade.

Ao comparar as figuras 3 e 5, constata-se, contudo, uma relação entre flotabilidade e a morfologia das partículas. Assim, como verificado por Ahmed (2010) e Yekeler *et al.* (2004), a maior flotabilidade das partículas de hematita especular e a pequena flotabilidade das partículas de hematita compacta sugerem que o formato lamelar e a superfície lisa favorecem a flotabilidade das partículas. Por fim, ao analisar as figuras 4 e 5, nota-se uma relação entre a maior carga negativa das partículas de hematita especular e a maior flotabilidade apresentada pelas mesmas em pH próximo a 9,5, sugerindo uma clara atuação das propriedades elétricas das partículas como fator influente na flotabilidade, uma vez que o reagente utilizado trata-se de um coletor catiônico. Como as partículas de hematita compacta e martítica também apresentam uma carga superficial negativa considerável (aproximadamente -17mV) na faixa de pH analisada e mesmo assim não têm sua flotabilidade aumentada devido a esse aspecto, pode-se deduzir que tanto a morfologia quanto as propriedades elétricas foram fatores chave na maior flotabilidade apresentada pela amostra de hematita especular.

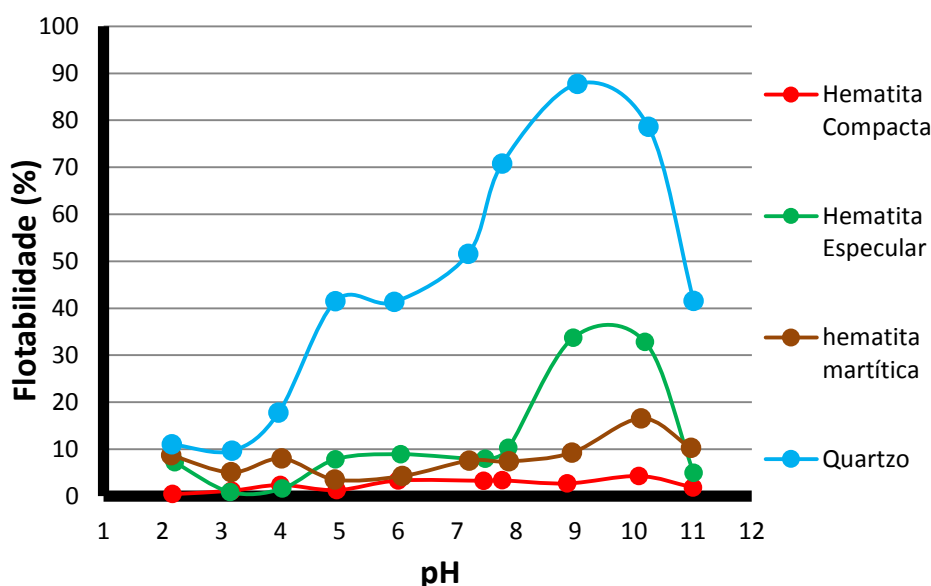


Figura 5. Flotabilidade das amostras de hematita compacta, hematita especular, hematita martítica e quartzo em eteramina Flotigam EDA-3B 5mg/L.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nesse trabalho sugerem existir uma relação direta entre tipos texturais e formato de partícula em amostras de hematita. Além desse aspecto, os dados obtidos sugerem uma atuação conjunta entre formato e rugosidade de partículas e propriedades elétricas na flotabilidade da hematita em sistemas com amina Flotigam EDA-3B, sendo as partículas de hematita especular beneficiadas na flotação devido a seu formato lamelar, superfície lisa e elevada carga elétrica negativa em torno de pH 9,5.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao MCT/CT-Mineral/VALE/CNPq.

## 6. REFERÊNCIAS

- AHMED, M. M. Effect of comminution on particle shape and surface roughness and their relation to flotation process. *International Journal of Mineral Processing*, v. 94, issue 3–4, p.180-191, 2010.
- ARAUJO, D. M.; YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, F.; STAPELFELDT F. Reciclagem de aminas na flotação de minério de ferro. *REM: Revista Escola de Minas*, v. 61, n. 4, p. 455-460, 2008.
- BERGMAN, I.; LANGRISH, B. Silica powders of respirable size: The effect of methods of comminution and pretreatment on electrophoretic mobility in solutions of varying ionic strength, acidity and metal-ion content. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 34, p. 203-310, 1972.
- CHIBOWSKI, S.; WISNIEWSKA, M. Study of electrokinetic properties and structure of adsorbed layers of polyacrylic acid and polyacrylamide at  $Fe_2O_3$  – polymer solution interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 208, p.131-145, 2002.
- KING, R. P.; SCHNEIDER, C. L. Mineral Liberation and Batch Comminution Equation. *Minerals Engineering*, v. 11, n. 12, p. 1143-1160, 1998.
- PERES, A. E. C. ARAUJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A.P. (Org.). *Teoria e prática do tratamento de minérios: A flotação no Brasil*. Signus. v. 4, 2ª ed., 484p., São Paulo, 2009.
- QUEIROZ, L. A.; FERREIRA, A. D.; PADOVEZI, A. D.; CÂNDIDO, M. H. Z. Análise mineralógica aplicada ao desenvolvimento de processos e produtos de minérios de ferro. In: III SEMINÁRIO DE LABORATÓRIOS DA CVRD, 2003.
- RAO, F.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Electrokinetic studies of minerals in aqueous solutions through electroacoustic measurement. *Surface Review and Letters*, v.16, n. 65, 2009.
- ROCHA, J. M. P. Caracterização de Minérios Goethíticos-limoníticos da Mina de Alegria. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 253p., Belo Horizonte, 2001.
- RODRIGUES, O. S. Flotação de caulinita em minérios de ferro e bauxítico. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 171p., Belo Horizonte, 2012.
- ROSIERE, C. A. ; QUADE, H. ; SIEMES, H. ; CHEMALE Jr, F. ; SOUZA, E. M. R. Um modelo para a evolução microestrutural dos minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero. Parte II - trama, textura e anisotropia de susceptibilidade magnética. *Geonomos*, v. 4, n.1, p. 61-75, 1996.
- YEKELER, M.; ULUSOY, U.; HIÇYILMAZ, C. Effect of particle shape and roughness of talc mineral ground by different mills on the wettability and floatability. *Powder Technology*, v. 140, issue 1-2, p. 68-78, 2004.