



ELETROFLOTAÇÃO DO REJEITO DA FLOTAÇÃO REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO

André Gonçalves de Freitas

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Rio de Janeiro
Setembro de 2017



Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola Politécnica

ELETROFLOTAÇÃO DO REJEITO DA FLOTAÇÃO REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO

André Gonçalves de Freitas

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinada por:

Achilles Dutra

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Iranildes Santos

Dra. Iranildes Daniel dos Santos, D.Sc.

Marcelo Borges Mansur

Prof. Marcelo Borges Mansur, D.Sc.

Maria Cecília de Souza Nóbrega

Profª Maria Cecília de Souza Nóbrega, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

Setembro de 2017

Freitas, André Gonçalves

Eletroflotação do rejeito da flotação reversa de minério de ferro/ André Gonçalves de Freitas. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2017.

X, 53 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2017.

Referencias Bibliográficas: p. 49-53.

1. Eletroflotação. 2. Eletro-oxidação. 3. Minério de Ferro. 4. Finos e Ultrafinos. I. Achilles Junqueira Bourdot, Dutra. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Eletro-oxidação do rejeito da flotação reversa de minério de ferro.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Eletro-oxidação do Rejeito da Flotação Reversa de Minério de Ferro

André Gonçalves de Freitas

Setembro/2017

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Curso: Engenharia Metalúrgica

Um sistema de eletroflotação/eletro-oxidação foi avaliado para a oxidação de reagentes presentes no rejeito da flotação reversa de minério de ferro e para recuperação do ferro em diferentes condições operacionais. Foram avaliadas a influência da densidade de corrente e oxidação dos reagentes na recuperação do ferro. Para realização dos ensaios foi utilizada uma célula de eletroflotação com volume total de 80mL preenchida integralmente com a polpa mineral. Uma fonte de energia ligada aos eletrodos foi responsável pelo fornecimento da corrente elétrica. Os materiais utilizados nos eletrodos foram uma chapa de aço inox como catodo e no anodo uma malha confeccionada com Ti/RuO₂. Finalmente para permitir a passagem de corrente na solução, foi adicionado à polpa 0,1g de NaCl como eletrólito.

Os resultados experimentais indicaram que, em todas as correntes utilizadas, não foi possível obter massa flotada após 5 min de eletroflotação, que a recuperação metalúrgica foi máxima ($R_m = 84,16\%$) em corrente intermediária (0,9A) e que a recuperação de massa no flotado foi reduzida com o aumento da corrente, chegando

ao mínimo ($R_p = 17,20\%$) em 0,9A. Ensaio de DQO (demanda química de oxigênio) e MO (matéria orgânica) por titulação mostraram que o aumento da corrente provocou oxidação e dessorção da matéria orgânica inicial levando à queda no enriquecimento do concentra (afundado), que passou de $E = 1,09$ para $E = 1,02$ entre as correntes 0,6 e 1,5A.

Palavras-chave: Eletroflotação, Eletro-oxidação, Minério de Ferro, Finos e Ultrafinos.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

ELETROFLOTATION OF REJECT OF REVERSE IRON ORE FLOTATION

André Gonçalves de Freitas

September/2017

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Iranildes Daniel dos Santos

Course: Metallurgical Engineering

An electroflotation / electro-oxidation system was evaluated for the oxidation of reactants present in the reverse reject of iron ore and recovery of iron under different operating conditions. The influence of the current density and oxidation of the reactants on iron recovery was evaluated. For the accomplishment of the tests an electroflotation cell with total volume of 80 mL filled with the mineral pulp was used. A source of energy attached to the electrodes was responsible for supplying the electric current. The materials used in the electrodes were a stainless steel plate as cathode and in the anode a mesh made with Ti / RuO₂. Finally to allow the passage of current in the solution, 0.1 g of NaCl was added to the pulp as electrolyte.

The experimental results indicated that in all the currents used it was not possible to obtain float mass after 5 min of electroflotation, that the metallurgical recovery was maximum ($R_m = 84.16\%$) in intermediate current (0.9A) and that mass recovery was reduced with increasing current reaching the minimum ($R_p = 17.20\%$) in 0.9A. COD (chemical oxygen demand) and OM (organic matter) tests showed that the increase of the current caused oxidation and desorption of the initial organic matter,

leading to a decrease in enrichment of the (sunken) concentration from $E = 1.09$ to $E = 1.02$ between the currents 0.6 and 1.5A.

Keywords: Electro-flotation, Electro-oxidation, Iron Ore, Fine and Ultrafine.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVO	14
3.	REVISÃO DA LITERATURA	15
3.1.	FERRO	15
3.2.	MINÉRIOS DE FERRO	16
3.3.	MINÉRIO DE ITABIRITO	16
3.3.1	<i>Hematita</i>	18
3.3.2	<i>Magnetita</i>	18
3.3.3	<i>Quartzo</i>	18
3.4.	CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS PARTÍCULAS	19
3.5.	FLOTAÇÃO	21
3.3.3	<i>Reagentes</i>	21
3.4.	CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS	23
3.5.	EFEITO DA GRANULOMETRIA DAS PARTÍCULAS NA FLOTAÇÃO	25
3.6.	ELETROFLOTAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO	28
3.6.1	<i>pH do meio</i>	30
3.6.2	<i>Material dos eletrodos</i>	30
3.6.3	<i>Densidade de corrente</i>	31
3.7.	ELETRO-OXIDAÇÃO	31
4.	METODOLOGIA	33
4.1.	ELETROFLOTAÇÃO/ELETRO-OXIDAÇÃO	34
4.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	37
4.3.	CÁLCULO DA RECUPERAÇÃO METALÚRGICA	38
4.4.	CONCENTRAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1.	AMOSTRA	40

5.2.	ELETRO-FLOTAÇÃO/ELETRO-OXIDAÇÃO.....	40
5.3.	ANÁLISE DA DQO	46
6.	CONCLUSÃO	48
7.	BIBLIOGRAFIA.....	49

Lista de Figuras

Figura 1. Principais elementos presentes na crosta terrestre. Adaptado de (PRESS, 2003).	15
Figura 2. Diagrama esquemático mostrando a relação entre propriedades físicas e químicas das partículas finas e seu comportamento na flotação. Adaptado de (MOKROUSOV e KLASSEN, 1963).	26
Figura 3. Recuperação de processos de flotação em várias frações granulométricas.	27
Figura 4. Figura esquemática de uma célula de flotação. (1. Célula; 2. Catodo; 3. Anodo; 4. Amperímetro; 5. Fonte). Adaptado de (KHELIFA, et al., 2013).	29
Figura 5. Principais materiais utilizados como eletrodos e sua influência no tamanho das bolhas. Adaptado de (VENKATACHALAM, 1992).	31
Figura 6. Fluxograma que mostra a seqüência de experimentos realizados. Fonte: Autor.	34
Figura 7. Anodo em malha confeccionada com Ti/RuO_2	34
Figura 8. Medidas para o cálculo da área útil da malha de Ti/RuO_2	35
Figura 9. Seqüência de eventos da eletroflotação. As figuras na seqüência são: 8.a, 8.b, 8.c, 8.d e 8.e.	36
Figura 10. Recuperação em massa de ferro no afundado em todas as correntes ensaiadas.	41
Figura 11. Correlação entre recuperação de massa e recuperação metalúrgica no afundado (concentrado).	42
Figura 12. Enriquecimento das amostras no afundado.	43
Figura 13. Recuperação em massa de ferro no flotado em função da corrente.	44
Figura 14. Correlação da recuperação em massa e metalúrgica no flotado com a corrente elétrica.	45
Figura 15. Enriquecimento do flotado.	46

Lista de Tabelas

Tabela 1. Classes de minérios de ferro encontrados na natureza. Adaptado de (ALECRIM, 1982)	16
Tabela 2. Minérios de Itabirito, seus principais componentes e alguns componentes acessórios.	17
Tabela 3. Classificação das partículas quanto ao seu tamanho e comportamento em meio aquoso. Adaptado de (SOMASUNDARAN, 1980).	20
Tabela 4. Análise química inicial da amostra em 80 mL de polpa (rejeito da flotação reversa do minério de ferro).	40
Tabela 5. Teor de ferro em cada amostra determinado por absorção atômica.	40
Tabela 6. Análise da recuperação metalúrgica no afundado.	41
Tabela 7. Análise da recuperação metalúrgica no flotado.	44
Tabela 8. Resultados de matéria orgânica realizada na parte sólida do afundado.	46
Tabela 9. Resultados da análise de DQO da parte líquida.	47

1. Introdução

A demanda por minério de ferro não é adequadamente suprida pela produção mundial. Estudos recentes indicam que o déficit na produção do minério pode girar em torno de 90 milhões de toneladas/ano, mostrando que o quadro de escassez do metal pode ocorrer num futuro próximo (UNCTAD, 2011).

As reservas mundiais de minério de ferro estão na ordem de 310 bilhões de toneladas. O Brasil possui 6,8% dessas reservas (21,0 bilhões de toneladas) e está em 5º lugar entre os países detentores de maiores volumes de minério. Porém, o alto teor de ferro em seus minérios (60,0 a 67,0% nas hematitas e 50,0 a 60,0% nos itabiritos) leva o Brasil a ocupar lugar de destaque no cenário mundial, em termos de ferro contido no minério (UNCTAD, 2011).

O minério de ferro brasileiro apresenta teor de ferro bastante elevado, exemplo é a recém descoberta mina S11D localizada no sudoeste do Pará, com aproximadamente 66,7% de teor de ferro (VALE, 2017). Apesar disso, num futuro próximo a tendência é que haja escassez do metal devido ao esgotamento das reservas. Neste sentido volumes consideráveis de investimentos vêm sendo feitos de forma a encontrar alternativas que viabilizem a continuidade da produção. Devido à exploração indiscriminada das reservas minerais, o minério obtido é cada vez mais pobre e a quantidade de descarte de material “estéril” sem destinação adequada aumenta nas plantas industriais (IBRAM, 2011).

Minérios “pobres”, formados por grande quantidade de partículas finas, são em muitas plantas tratados como estéreis, pois a recuperação do metal por meio de processos convencionais não apresenta viabilidade econômica. É nesse sentido que cresce a necessidade de desenvolver novas técnicas de recuperação mineral, principalmente do minério de ferro devido à sua grande importância no cenário econômico nacional (ARAUJO, 2003).

A concentração de minério de ferro por flotação reversa faz uso de amido, que atua como agente depressor de hematita, e amina que atua como agente tensoativo para flotação do quartzo. Este processo gera grande quantidade de rejeito contendo, basicamente, quartzo e partículas finas e ultrafinas de ferro que foram arrastadas pelas bolhas de ar e/ou pelas partículas de quartzo durante a flotação (SIVAMOHAN, 1990).

O desenvolvimento de novas técnicas de flotação, que visam recuperar partículas perdidas em processos convencionais, pode conduzir a uma nova realidade de aproveitamento de rejeitos. Neste sentido a eletroflotação surge como alternativa para recuperação das partículas finas e ultrafinas dos rejeitos. Além da capacidade de recuperar partículas com tamanho bastante reduzido, durante a eletroflotação os reagentes da flotação catiônica reversa podem sofrer oxidação possibilitando a flotação direta do ferro.

O estudo da recuperação das partículas de ferro resultantes da flotação reversa do minério de ferro é relevante do ponto de vista econômico e ambiental sendo portanto investigado neste trabalho.

2. Objetivo

Recuperar material fino do rejeito da flotação reversa de minério de ferro por eletroflotação.

3. Revisão da Literatura

3.1. Ferro

A maior parte em massa da crosta terrestre é formada por apenas quatro elementos conforme mostra a figura 1. Em ordem decrescente de volume estão: oxigênio, silício, alumínio e ferro (PRESS, 2003).

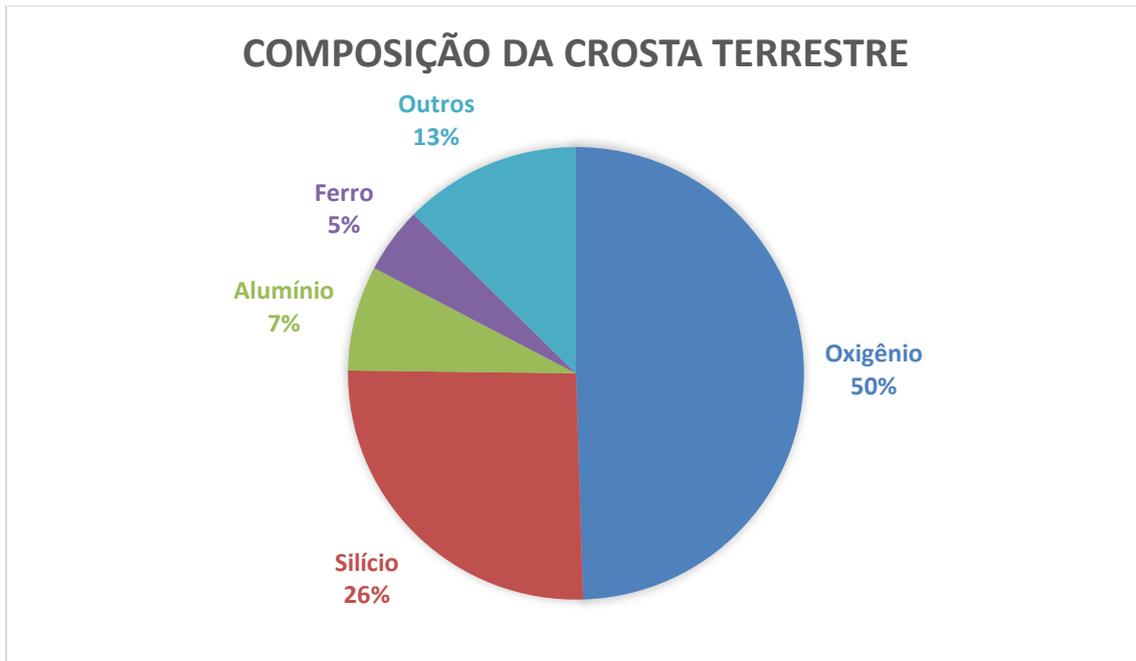


Figura 1. Principais elementos presentes na crosta terrestre. Adaptado de (PRESS, 2003).

Ocupando a quarta posição aparece o ferro, que representa aproximadamente 5% do volume em massa da crosta terrestre, figurando assim como segundo metal mais abundante, atrás apenas do alumínio (PRESS, 2003).

O ferro (Fe) é um metal de transição de massa atômica 56, que à temperatura ambiente encontra-se no estado sólido e com características ferromagnéticas. O ferro é largamente utilizado na produção de aços e ligas metálicas, além de ser elemento fundamental na confecção de ferramentas, máquinas, veículos de transporte (automóveis, navios, etc.), como elemento estrutural (de pontes, edifícios, etc.) e uma infinidade de outras aplicações (ROE, 1957).

3.2. Minérios de ferro

Na natureza o ferro é encontrado em diversos tipos de minerais tais como óxidos, silicatos, sulfetos e fosfatos, sendo os óxidos os mais utilizados em mineração (ALECRIM, 1982; ABM, 2012).

Associados aos minerais de interesse são encontrados impurezas, material com pouco interesse econômico para exploração que acaba sendo descartado. As principais impurezas presentes nos minérios de ferro são a sílica (Quartzo), a alumina e compostos de enxofre e fósforo (ALECRIM, 1982).

Na tabela 1 estão listados os mais importantes minérios de ferro encontrados na natureza e suas respectivas composições químicas. No Brasil a hematita e a magnetita são os mais explorados.

Tabela 1. Classes de minérios de ferro encontrados na natureza. Adaptado de (ALECRIM, 1982)

Minério	Hematita	Magnetita	Goethita	Siderita	Pirita	Ilmenita
Fórmula	$\alpha(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	Fe_3O_4	$\alpha(\text{FeOOH})$	FeCO_3	FeS_2	FeTiO_3

3.3. Minério de Itabirito

O itabirito é uma rocha metamórfica química de origem vulcânica finamente estratificada que é um importante minério de ferro (tem seu teor de ferro entre 50% e 55%). É composta majoritariamente por sílica e ferro e possui estrutura de bandas alternadas por silicatos (geralmente quartzo) e óxidos de ferro como a hematita e a magnetita (ALECRIM, 1982).

O quartzo é o elemento com maior teor em massa dos minérios de Itabirito, além dele ainda estão presentes em menor quantidade óxidos de ferro associados a carbonatos e silicatos (ALECRIM, 1982).

A tabela 2 mostra a composição mineralógica dos principais tipos de minérios de ferro encontrados no Quadrilátero Ferrífero (MG). Dentre eles destacam-se a

hematita como principal e mais abundante e a magnetita como minério secundário. Além disso, é possível extrair da tabela que os Fosfatos de Ferro podem ocorrer em todos os tipos de minérios, já os sulfetos estão apenas ocasionalmente presentes.

Tabela 2. Minérios de Itabirito, seus principais componentes e alguns componentes acessórios.

Adaptado de (ALECRIM, 1982).

Itabirito	Componentes principais	Acessórios
Comum	Bandas claras	Quartzo
	Bandas escuras	Óxido de Fe
Dolomítico	Bandas claras	Dolomita
	Bandas escuras	Óxido de Fe
Anfibolítico	Bandas claras	Tremolita/actinolita, hornblenda, grunerita.
	Bandas escuras	Óxidos de ferro
Minério de alto teor	Hematita	

3.3.1 Hematita

Hematita é um óxido de ferro III que em sua composição apresenta 70% de ferro. Pode ser encontrado em rochas de várias idades, sendo muito abundante na natureza. Apresenta em sua estrutura o titânio e o magnésio. Sua cor varia do preto ao castanho avermelhado e quando terrosa apresenta-se avermelhada. A hematita tem densidade de 4,9 a 5,3 g/cm³. É comumente encontrada na forma isolada (mineral) em agregados com partículas distintas. O caso mais clássico é com a partícula do quartzo, ou em associação com a goethita (FeO(OH)) e também com limonitas (FeO(OH).nH₂O) (UNESP, 2017).

3.3.2 Magnetita

A magnetita é um óxido de ferro de fórmula Fe₃O₄ que contém 72,4% de ferro em sua composição. Forma estrutura tanto com Fe bivalente quanto com Fe trivalente, ocupando sítios octaédricos e/ou sítios tetraédricos, o que as difere de outros óxidos de ferro. Apresenta-se na cor preta, às vezes com reflexos azulados, brilho que varia de metálico a submetálico opaco e traços de preto na porcelana. Sua densidade vai de 4,9 a 5,18 g/cm³ e apresenta elevado magnetismo (CORNELL e SCHWERTMANN, 2004) (UNESP, 2017).

3.3.3. Quartzo

O quartzo é um dos minerais mais fartamente encontrados na crosta terrestre. Ocorre na natureza em forma de cristais com brilho e cores variadas. Existem diversas variedades de quartzo sendo algumas consideradas pedras semipreciosas. Muito resistente ao intemperismo sobrevive à erosão em grãos que formam a maior parte das areias de praias e de desertos. Apresenta densidade aparente de 2,65 g/cm³ estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício) onde cada oxigênio fica dividido entre dois tetraedros (UNESP, 2017).

3.4. Classificação granulométrica das partículas

Em processos de classificação, o tamanho e a uniformidade das partículas são condições essenciais para uma separação eficiente entre minério e ganga. Assim, conhecer a granulometria das partículas que alimentam as células de flotação é fator determinante para a eficácia do processo (SIVAMOHAN, 1990).

Durante a mineração, nas etapas de cominuição, a rocha sofre sucessivas fragmentações visando liberar as partes do mineral a recuperar. Esse processo leva à formação de grande número de partículas com tamanho reduzido, o que contribui para a perda de eficiência na separação. Além disso, outras etapas da mineração são igualmente críticas para a formação de partículas finas. A fragmentação e o transporte das rochas nas plantas de mineração geram, da mesma forma, grande quantidade de finos e ultrafinos (SOUZA e ARAUJO, 1999).

Quando em solução as partículas são classificadas de acordo com seu tamanho e comportamento em meio aquoso (tabela 3) (SOMASUNDARAN, 1980).

Tabela 3. Classificação das partículas quanto ao seu tamanho e comportamento em meio aquoso. Adaptado de (SOMASUNDARAN, 1980).

Classificação	Tamanho (μm)	Característica
Finos	10 a 100	As partículas podem ser separadas do meio líquido por processos físicos simples.
Ultrafinos	0,1 a 10	Separáveis por processos de concentração convencionais, como a flotação.
Colóides	> 0,1	Separáveis por processos de concentração especializados.
Lamas		Partículas em suspensão no meio líquido, sua separação se torna extremamente difícil.

Uma parte considerável do material que alimenta as usinas de flotação é perdida na forma de lama, em alguns casos a perda pode chegar a 45% do total alimentado. As lamas são formadas por partículas finas e ultrafinas (tanto de minério quanto de ganga) e têm origem durante as etapas de cominuição e transporte ou durante as etapas iniciais de fragmentação da rocha na lavra. É importante observar que os minerais não geram essas partículas de forma uniforme, cada classe de minerais dá origem à partículas finas e ultrafinas em quantidades específicas que variam de acordo com suas características físicas e químicas (SOUZA e ARAUJO, 1999).

3.5. Flotação

A flotação é uma técnica de separação de misturas que consiste na introdução de bolhas de ar/gás em uma suspensão de partículas visando separá-las do meio líquido (RABOCKAI, 1979).

A adição de reagentes deixa a superfície das partículas hidrofóbica, tornando possível sua captura por meio de bolhas de gás/ar. As bolhas são responsáveis por arrastar as partículas através do meio líquido até a superfície. Alguns dos métodos mais utilizados para formar bolhas são a agitação, geração química mediante adição de reagentes, injeção de ar/gás e a geração eletroquímica (RABOCKAI, 1979).

A flotação requer ainda a produção de espuma responsável por criar uma interface ar-líquido estável e de grande área. Para a formação da espuma são utilizados reagentes conhecidos como espumantes e outros aditivos com finalidades diversas (RABOCKAI, 1979).

3.3.3. Reagentes

Os principais reagentes utilizados na flotação são os coletores, depressores, espumantes, agentes reguladores e modificadores.

3.3.3.1. Coletores

Surfactantes que se adsorvem seletivamente na interface sólido/líquido tornando as partículas hidrofóbicas. A classificação dos coletores leva em conta a carga elétrica associada ao grupo polar podendo ser, neste caso, aniônicos, catiônicos ou não-iônicos. Outras classificações dizem respeito à estrutura do hidrocarboneto e ao tipo específico do grupo polar na molécula do coletor (BULATOVIC, 2007).

Coletores catiônicos:

Coletores catiônicos são usados para flotar minerais que tem a carga superficial negativa. Os coletores catiônicos mais utilizados são as aminas e seus derivados (PRASAD, 1992).

Coletores aniônicos:

Os principais coletores aniônicos utilizados na flotação de óxidos e quartzo são carboxilato, sulfonato, alquil-sulfato e hidroxamato. Estes são utilizados na flotação seletiva do minério de ferro. São mais efetivos como coletores de oxi-minerais como a goethita, hematita, limonita, magnetita e siderita (PRASAD, 1992).

3.3.3.2. Depressores

Os depressores são compostos que melhoram a interação entre a superfície do mineral e as moléculas de água, além de evitar a adsorção do coletor. Os depressores podem ser do tipo orgânico ou inorgânico. Os orgânicos são compostos como os polissacarídeos (amidos, dextrinas e seu derivados) comumente usados como depressores orgânicos no processo de flotação. Outros reagentes usados como depressores são os taninos e seus derivados, como o quebracho. Já os depressores inorgânicos são compostos químicos adicionados à flotação para manter a superfície de um ou mais minerais hidrofílica (PRASAD, 1992).

3.3.3.3. Espumantes

Espumantes são compostos tensoativos que têm a capacidade de se adsorverem na interface ar/água. Possuem como principal função a redução da tensão superficial, o que aumenta a resistência das bolhas tornando-as mais dispersas e estáveis, melhorando as condições para coleta das partículas do mineral hidrofobizado (BULATOVIC, 2007).

3.3.3.4. Modificadores

Modificadores são reagentes orgânicos ou inorgânicos que tem por finalidade melhorar a seletividade e/ou recuperação na flotação. As principais funções dos

modificadores incluem: o favorecimento ou inibição da ação de um coletor sobre a superfície de um mineral, a regulação do pH da polpa mineral e a dispersão de partículas (CHAVES, LEAL FILHO e BRAGA, 2010).

3.4. Concentração de minerais

Devido a sua operacionalidade e versatilidade aliado a altos índices de recuperação, a flotação figura como método de concentração mais utilizado na indústria mineral. Sua principal característica é promover a separação das partículas com base em suas propriedades superficiais (WILLS, 2006).

A concentração do minério de ferro pode ocorrer pela combinação de vários métodos, sendo a escolha função das características mineralógicas, químicas e físicas da rocha. Além disso, é necessário observar que a separação do minério obedece a uma relação de custo empregado na separação e valor agregado ao produto final (SOUZA e ARAUJO, 1999).

Os principais métodos de concentração mineral são a flotação, a concentração gravítica e a concentração magnética. A escolha da melhor rota é feita de acordo com o tamanho e a distribuição granulométrica das partículas e com o teor de ferro na polpa de alimentação (SOUZA e ARAUJO, 1999; ARAUJO, 2003).

Para minérios com alto teor a rota de processamento passa necessariamente pelas etapas de cominuição, deslamagem e classificação. Já quando o minério é de baixo teor torna-se necessário a introdução de operações de concentração, como a flotação, a fim de aumentar a fração de ferro e minimizar as de SiO_2 e Al_2O_3 no concentrado (ARAUJO, 2003).

A análise da composição da polpa de alimentação permite uma escolha mais adequada do processo de concentração a ser utilizado. A presença de quartzo liberado como mineral de ganga indica que a operação de concentração mais indicada deve ser flotação. Por outro lado, a presença de magnetita, mesmo que na forma de

cristais inter-crescidos em grãos de hematita, sugere que a concentração deve ser feita por meio de separação magnética ou mediante a combinação de separação magnética e flotação (ARAUJO, 2003).

A flotação dos minérios de ferro pode ser realizada por duas vias, direta ou reversa. Na flotação direta os oxi-hidroxidos de ferro são flotados enquanto os minerais de quartzo decantados, na flotação reversa ocorre justamente o contrário. (MOREIRA, 2012).

Existem diferentes rotas de flotação de ganga quando o mineral de ganga é o quartzo:

1. Flotação catiônica reversa do quartzo;
2. Flotação aniônica direta do óxido de ferro;
3. Flotação aniônica reversa do quartzo ativado.

A mais comum é a flotação catiônica reversa que é realizada com o emprego de aminas neutralizadas com a função de coletor/espumante e amido de milho como agente depressor dos óxidos de ferro. (ARAUJO, PERES, *et al.*, 2006) (HOUOT, 1983) (PERES, SALUM, *et al.*, 2012)

3.5. Efeito da granulometria das partículas na flotação

A flotação é o processo de concentração mais apropriado quando a alimentação é formada por minerais de baixo teor e com grande número de partículas com granulometria fina.

A separação de partículas minerais de acordo com sua granulometria é importante na medida em que a presença de grande quantidade de partículas finas e ultrafinas (lamas) interfere diretamente na recuperação metálica e na qualidade dos rejeitos. Um exemplo é o fenômeno conhecido como *slime coating*, observado quando a superfície das partículas liberadas é recoberta, impedindo assim a ação efetiva dos coletores (VIEIRA, 2005).

Na figura 2 estão relacionados os principais problemas associados à flotação de partículas finas e ultrafinas. Além dos fenômenos *slime coating*, observa-se que a presença de lama leva à formação de espuma rígida, arraste hidrodinâmico para o rejeito, baixa probabilidade de colisão, entre outros efeitos deletérios (MOKROUSOV e KLASSEN, 1963) (LANGE, SKINNER e SMART, 1997).

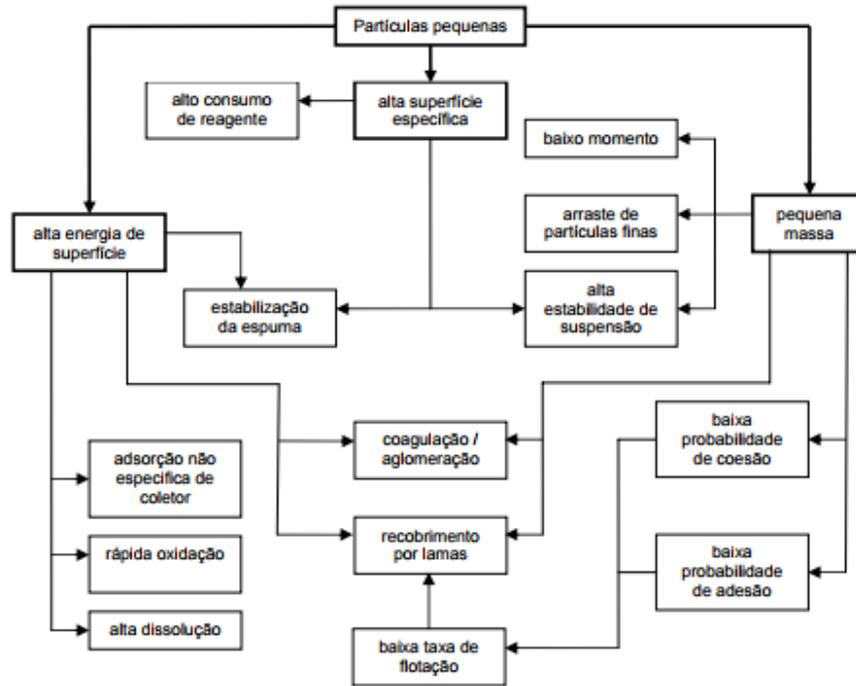


Figura 2. Diagrama esquemático mostrando a relação entre propriedades físicas e químicas das partículas finas e seu comportamento na flotação. Adaptado de (MOKROUSOV e KLASSEN, 1963).

Em alguns casos como na concentração de óxidos de ferro, visando evitar os problemas associados às lamas é comum que antes da concentração a polpa seja deslamada. A deslamagem evita em parte os fenômenos prejudiciais durante a concentração (OLIVEIRA, 2006).

A perda de frações minerais finas e ultrafinas pode variar entre 5% e 45% do metal presente na alimentação. Estima-se que as operações de deslamagem e concentração de minérios de ferro produzam dezenas de milhões de toneladas de rejeitos por ano. No Brasil esse número chega a 10 milhões de toneladas de rejeito/ano (OLIVEIRA, 2006).

Pode-se ver na figura 3 que as melhores condições para a flotação ocorrem em uma faixa granulométrica que vai de aproximadamente 30 a 150µm. Além disso, quanto mais homogênea a polpa, melhor para a flotação (FUERSTENAU, *et al.*, 2007).

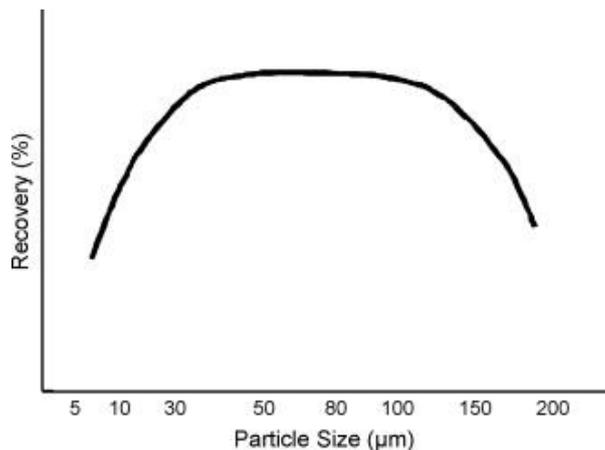


Figura 3. Recuperação de processos de flotação em várias frações granulométricas.

Fonte: (SANTANA, *et al.*, 2008)

Em virtude dos efeitos deletérios observados na flotação de partículas com granulometria heterogênea, é necessária a individualização destas partículas a fim de aumentar a eficiência da separação (PEASE, *et al.*, 2002). Atualmente a tendência das usinas de concentração é de separar e tratar o alimentado em faixas granulométricas distintas (SALES, 2012).

No que concerne a flotação dos finos, visando melhorar a captura, faz-se necessário reduzir o diâmetro das bolhas ao nível das partículas. Bolhas que apresentam granulometria semelhante à das partículas são mais eficientes na recuperação. Para uma ampla distribuição granulométrica necessita-se de uma distribuição de bolhas com tamanho correspondente. Entretanto, não é isso que é observado na maioria das plantas de tratamento mineral, o que explica a redução da recuperação de partículas minerais finas e ultrafinas (RUBIO, *et al.*, 2004).

Células de flotação convencionais são capazes de gerar bolhas da ordem de 600 a 2000 µm de diâmetro, ao passo que alguns difusores podem reduzir o tamanho médio das bolhas de 100 a 600 µm, ainda assim as bolhas são muito grandes para

capturar partículas que muitas vezes chegam a medir menos de 10 μm de diâmetro (YOON, 1993).

Atualmente as técnicas utilizadas para aumentar a recuperação de finos e ultrafinos são baseadas em novos conceitos de “captura” de partículas por bolhas. Com intuito de aumentar a probabilidade de colisão bolha-partícula, bolhas médias (100 a 600 μm) ou pequenas ($< 100 \mu\text{m}$) são injetadas aumentando as taxas de recuperação (SONG, 2001; RUBIO, *et al.*, 2003).

Estudos reportam que a recuperação de partículas com diâmetro entre 1 e 10 μm aumenta com a redução das bolhas, neste caso é observado um ganho significativo na eficiência de colisão (NGUYEN, *et al.*, 2006; SARROT, *et al.*, 2007)

3.6. Eletroflotação e Eletro-oxidação

A eletroflotação utiliza a eletrólise da água no interior de células de flotação para gerar bolhas de ar/gás e separar as partículas. Essas bolhas aderem na superfície das partículas reduzindo sua densidade aparente, desta forma o agregado (bolha/partícula) ascende até superfície onde pode ser coletado. Os principais gases formados no interior das células de eletroflotação são hidrogênio e o oxigênio (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004).

Uma célula de eletroflotação (figura 4) é formada por um par de eletrodos (catodo e anodo) que são mergulhados em um tanque contendo a polpa a ser flotada, nela é adicionado um eletrólito (geralmente algum tipo de sal) responsável por tornar o meio condutor. Para que as reações se processem, os eletrodos são ligados a uma fonte externa responsável pelo fornecimento de energia. A figura mostra uma célula de eletroflotação convencional.

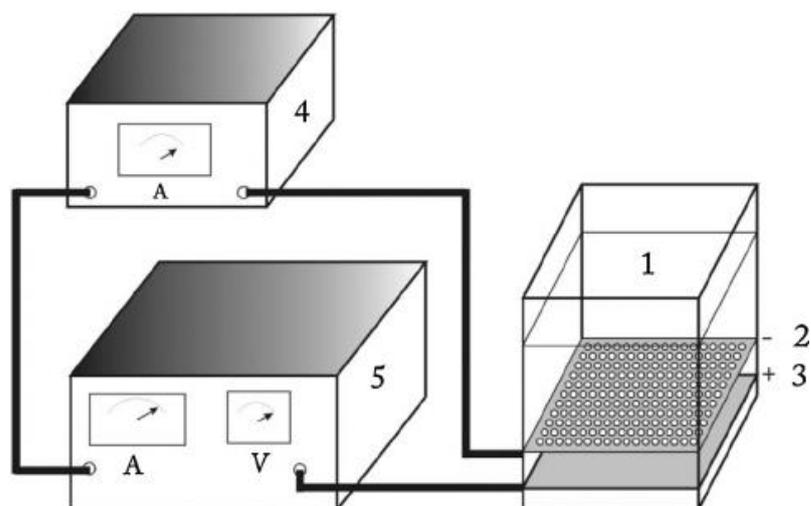


Figura 4. Figura esquemática de uma célula de flotação. (1. Célula; 2. Catodo; 3. Anodo; 4. Amperímetro; 5. Fonte). Adaptado de (KHELIFA, *et al.*, 2013).

A etapa que caracteriza a eletroflotação é a geração eletroquímica, que corresponde ao surgimento das bolhas de gás no interior da célula. Quando a fonte externa aplica uma diferença de potencial, no interior da célula a água sofre eletrólise dando origem a bolhas de hidrogênio na superfície do catodo e oxigênio na superfície do anodo (KYZAS e MATIS, 2016), segundo as reações:

Anódica (evolução do oxigênio):



Catódica (evolução do hidrogênio):



Analisando a estequiometria da reação podemos deduzir que a quantidade de gás hidrogênio é o dobro da quantidade de oxigênio, entretanto, o que se observa é um volume ainda maior de bolhas de hidrogênio, isso ocorre em virtude da alta solubilidade do oxigênio na água (KYZAS e MATIS, 2016).

A capacidade de formar bolhas extremamente finas sem introduzir turbulência no meio é uma das grandes vantagens deste método e o que explica sua capacidade de separar partículas tão finas. Já entre as desvantagens estão a necessidade de substituição periódica dos eletrodos, custo elevado da eletricidade e menor capacidade de processamento. (TOREM, *et al.*, 2006).

A granulometria das bolhas geradas na eletroflotação mantém estrita relação com algumas variáveis do processo. Densidade de corrente, material dos eletrodos e pH do meio exercem significativa influência no resultado final, pois, interferem na quantidade e no tamanho das bolhas geradas.

3.6.1. pH do meio

Estudos mostram que a formação das bolhas de hidrogênio na superfície do catodo sofre maior influência quando em meio ácido, reduzindo à medida que a solução se torna mais alcalina. Em meio neutro a influência é nula (VENKATACHALAM, 1992).

Bolhas de hidrogênio pequenas são formadas em polpas com pH que varia de neutro a levemente alcalino. Já as bolhas de oxigênio são menores em pH levemente ácido aumentando seu tamanho com o aumento do pH (VENKATACHALAM, 1992; BEN MANSOUR, *et al.*, 2007).

Em meio alcalino são formadas bolhas de hidrogênio da ordem de 20 μ m, nas mesmas condições as bolhas de oxigênio obtidas chegam a 200 μ m, mostrando a correlação existente entre o pH do meio e o diâmetro das bolhas (VENKATACHALAM, 1992).

3.6.2. Material dos eletrodos

Os eletrodos não devem reagir com os elementos da polpa, desta forma, os principais materiais utilizados são inertes, alguns deles são: platina, grafite, titânio, aço inox, etc.

Apesar de inertes os eletrodos têm grande influência sobre o diâmetro das bolhas que se formam na eletroflotação, como mostrado esquematicamente na figura 5 (CHEN, 2004; CRESPILO, *et al.*, 2004; BHASKAR, *et al.*, 1984).

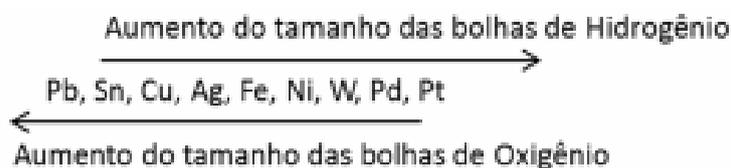


Figura 5. Principais materiais utilizados como eletrodos e sua influência no tamanho das bolhas. Adaptado de (VENKATACHALAM, 1992).

3.6.3. Densidade de corrente

O aumento na densidade de corrente está relacionado com o aumento na geração de bolhas (VENKATACHALAM, 1992). Entretanto, a relação entre densidade de corrente e tamanho das bolhas não é admitida de forma unânime. Alguns autores observaram que o incremento na densidade de corrente leva ao aumento no tamanho das bolhas de hidrogênio, no entanto, o resultado não é conclusivo, principalmente quando o fenômeno de coalescência é levado em consideração (JANSSEN e HOOGLAND, 1970; LANDOLT, *et al.*, 1970; BEN MANSOUR, *et al.*, 2007). Por outro lado, outros estudos mostraram que o aumento da densidade de corrente reduz o diâmetro médio das bolhas tanto de hidrogênio quanto de oxigênio (SARKAR, *et al.*, 2010).

3.7. Eletro-oxidação

Na eletro-oxidação, em virtude da corrente presente na polpa, os reagentes acabam sofrendo oxidação. Existem duas formas pelas quais a matéria orgânica pode ser oxidada. No processo direto, os poluentes são adsorvidos na superfície anódica e depois oxidados por reações provocadas pela transferência de elétrons. No processo indireto, são gerados eletroquimicamente oxidantes fortes, como o hipoclorito e o

cloro, os quais oxidam os contaminantes através de reações de oxidação. As reações que representam este fenômeno e que mostram a formação dos oxidantes estão representadas a seguir (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004):



4. Metodologia

A amostra utilizada neste trabalho foi obtida da flotação reversa do minério de ferro originário da região sul do Estado de Minas Gerais. Todos os estudos foram realizados em escala de bancada.

Foram realizadas duas frentes de investigação, a primeira diz respeito a avaliação da eficiência da eletroflotação em diferentes densidades de corrente. Com base nos resultados de recuperação de massa do flotado, recuperação metalúrgica do afundado e enriquecimento da amostra foi possível determinar a melhor condição de recuperação. Para determinação da matéria orgânica foram realizados ensaio de DQO (demanda química de oxigênio) e MO (massa orgânica) por titulometria.

Para analisar a eficiência da eletroflotação tanto o flotado quanto o afundado foram submetidos a análises a fim de determinar as frações de Fe e SiO₂. De posse dessa informação foram então realizados balanços de massa para determinar a recuperação de ferro em cada um dos produtos da eletroflotação e em cada uma das densidades de corrente analisadas. Já na análise do efeito da eletro-oxidação sobre a cinética de flotação foram realizados ensaios de DQO e MO para investigar a oxidação da matéria orgânica durante os ensaios. Na figura 6 vê-se um fluxograma detalhando o passo a passo deste trabalho.

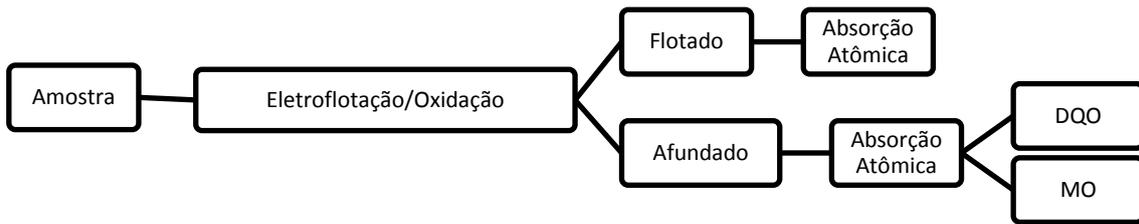


Figura 6. Fluxograma que mostra a seqüência de experimentos realizados. Fonte: Autor.

4.1. Eletroflotação/Eletro-oxidação

Os ensaios de eletroflotação/oxidação foram conduzidos no laboratório de Eletroquímica Aplicada do PEMM/UFRJ Para determinação das condições de máxima recuperação foram feitos quatro ensaios nos quais se buscou variar a densidade de corrente e o tempo de flotação.

Foi utilizada uma célula de eletroflotação com volume total de 80cm³ preenchida integralmente com a polpa mineral. Uma fonte de energia ligada aos eletrodos foi responsável pelo fornecimento da corrente elétrica. Os materiais utilizados nos eletrodos foram uma chapa de aço inox como catodo e no anodo uma malha confeccionada com Ti/RuO₂ (figura 7). Finalmente para permitir a passagem de corrente na solução, foi adicionado à polpa 0,1g de NaCl como eletrólito.

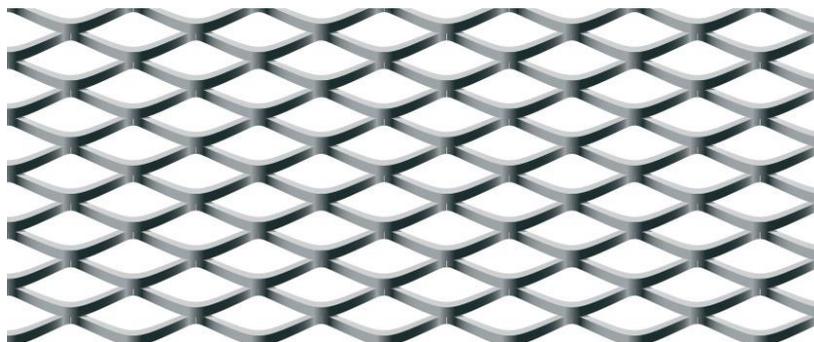


Figura 7. Anodo em malha confeccionada com Ti/RuO₂.

Para determinar a corrente de alimentação da foi necessário calcular a área da malha de Ti/RuO₂ (figura 8). Com auxílio de um paquímetro foram medidos o diâmetro

dos fios e a altura (H) e largura (L) dos losangos (vazios). Abaixo estão demonstrados os cálculos realizados para determinação da área útil do eletrodo.

Área circular total do eletrodo:

$$A_c = \pi r^2 \quad (6)$$

Área dos losangos:

$$A_l = n \cdot \frac{D \cdot H}{2}, \text{ onde } n = \text{número de losangos.}$$

(7)

Cálculo da área útil:

$$A = A_c - A_l \quad (8)$$

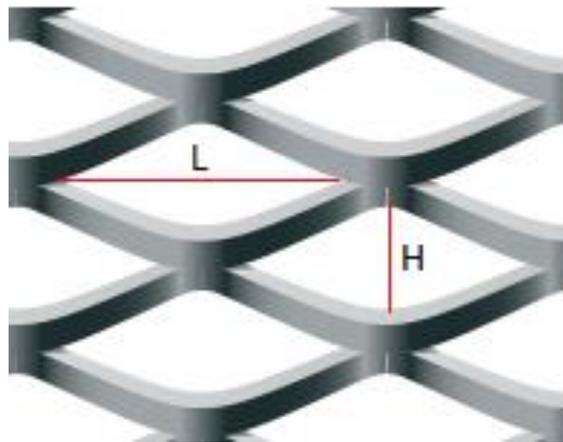


Figura 8. Medidas para o cálculo da área útil da malha de Ti/RuO₂.

De posse do valor da área útil do eletrodo em malha foi possível então calcular a densidade de corrente do ensaio através da equação:

$$j = \frac{i}{A} \quad (9)$$

A área do eletrodo em malha foi calculada em $2,89 \text{ cm}^2$ e a densidade de corrente utilizada foi de $103,8 \text{ mA/cm}^2$. Aplicando ambos os valores na fórmula foi encontrado $0,3\text{A}$ para ser usado como corrente inicial.

A princípio seria investigada a influência do tempo na recuperação do ferro, no entanto, ao iniciar o experimento percebeu-se que em todas as correntes utilizadas a influência do tempo não foi significativa, pois, decorridos 5 minutos já não foi possível obter produto flotado. Desta forma, a investigação foi concentrada na recuperação do ferro em diferentes correntes de alimentação e no efeito da oxidação da matéria orgânica sobre a recuperação.



Figura 9. Seqüência de eventos da eletroflotação. As figuras na seqüência são: 8.a, 8.b, 8.c, 8.d e 8.e.

A figura 9.a mostra o início do experimento, antes da passagem de corrente observa-se uma espessa camada de espuma formada no interior da célula de flotação. Essa espuma é fruto da adição de reagentes (amido como depressor do ferro e amina como espumante/coletor da sílica) na etapa de flotação reversa do minério de ferro. Quando a corrente começa a circular nos eletrodos (figura 9. b), pode-se observar o surgimento das bolhas responsáveis pela formação da camada nova de espuma. Essa camada “nova” empurra a camada inicial em direção ao topo da célula. Devido à

presença de reagentes oriundos da flotação reversa, é esperado que na eletroflotação o ferro seja afundado e a sílica flotada. Na figura 9.c observa-se a camada “nova” rompendo a camada inicial e alcançando a zona de coleta, chama à atenção sua coloração levemente mais escura em relação à espuma inicial. Do meio para o fim do experimento (figura 9. d) a espuma “nova” passa a ser coletada. Perto do fim do experimento (figura 9. e) a espuma se mostra frágil, formada por bolhas coalescidas e sem capacidade de ascender até a zona de coleta. Nesse momento já não é possível obter recuperação de massa. Observou-se que em todas as faixas de corrente, devido ao que se vê na figura, acima dos cinco minutos não fazia sentido continuar o experimento.

Nos ensaios foram obtidos um produto flotado e um afundado em cada uma das densidades de corrente utilizadas. As amostras foram então secadas e pesadas para determinação da massa dos produtos obtidos.

4.2. Espectroscopia de Absorção Atômica

Depois de pesadas as amostras foram enviadas para o Laboratório de Caracterização de Materiais/PEMM para serem submetidas à análises de absorção atômica a fim de determinar quantitativamente o teor de Fe presente. O ensaio foi realizado no espectrômetro modelo Shimadzu / AA6800 no comprimento de onda 248,3 nm. Os gases utilizados foram o ar e o acetileno e a abertura de 1g de amostra foi realizada com água régia.

Todos os produtos obtidos na eletroflotação/eletro-oxidação (flotado e afundado em cada uma das densidades de corrente utilizadas) foram submetidos à análise, e os resultados estão apresentados no capítulo de resultados.

4.3. Cálculo da recuperação metalúrgica

Para o cálculo da recuperação metalúrgica foram utilizadas as equações de balanço de massa. Adotando respectivamente para a massa de alimentação, concentrados e rejeito as letras maiúsculas (A,C,R) e minúsculas (a,c,r) para teores de ferro.

Recuperação de massa (R_p):

$$R_p = 100 \left(\frac{C}{A} \right) \quad (10)$$

Recuperação metalúrgica (R_m):

$$R_m = R_p \left(\frac{c}{a} \right) \quad (11)$$

Enriquecimento (E):

$$E = \frac{c}{a} \quad (12)$$

4.4. Concentração de matéria orgânica

A demanda química de oxigênio é um parâmetro que serve como indicador do teor de matéria orgânica de soluções líquidas, sendo bastante utilizado no tratamento de efluentes.

A DQO pode ser calculada pelo método colorimétrico. O teor de matéria orgânica presente na fase sólida foi analisado por titulometria. A principal vantagem do método titulométrico é a possibilidade de ser usado em amostras em amostras sólidas. Entretanto, exige certa habilidade do executor, já que envolve uma etapa de titulação. Do ponto de vista da execução o método colorimétrico é mais simples.

Realizados os ensaios de eletroflotação/eletro-oxidação o afundado e o material na forma recebida foram submetidos aos ensaios para determinação de matéria orgânica.

Para analisar o sólido inicialmente foram adicionados cerca de 10 mL de dicromato de potássio e 20 mL de ácido sulfúrico em um frasco contendo 1g de amostra. A solução contendo a amostra foi então mantida em repouso por 30 min. Em seguida, foram adicionados à mistura 200 mL de H₂O, 10 mL de H₃PO₄ e 0,2g de NaF além do corante difenilamina. Por fim a solução foi titulada com sulfato de ferro amoniacal até alcançar o ponto de virada. A medição da matéria orgânica diz respeito ao volume de dicromato de potássio não oxidado. Após a preparação das amostras foi utilizado o método de *Walkley e Black* (Jackson, 1950) cujo resultado pode ser obtido pela fórmula abaixo (expressa em ppm quando multiplicado por 10.000):

$$MO(\%) = 10 \left(1 - \frac{V_B}{V_A} \right) \times X \quad (13)$$

$$X = \frac{0,67}{P_a} \quad (14)$$

Para o cálculo da matéria orgânica presente na parte líquida foram utilizados 2 mL da amostra transferidos para um frasco tipo Hatch. Em seguida foram adicionados ao frasco 2 mL de dicromato de potássio e 3,5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Após a adição dos reagentes os tubos de reação foram tampados e levados para a digestão por duas horas em um termo reator, onde foram mantidos a 150°C. Por último as amostras foram levadas para medir o índice de absorvância da luz utilizando o UV-Vis, Shimadzu, modelo X no comprimento de onda de 600nm.

. De posse dos resultados é possível correlacionar através de uma curva de calibração padrão os índices de absorvância e a DQO. A análise da DQO foi realizada

5. Resultados e Discussão

5.1. Amostra

A tabela 4 mostra a análise química da amostra como recebida, onde podem ser vistas o teor de ferro, a massa total da amostra e a massa de ferro inicial.

Tabela 4. Análise química inicial da amostra em 80 mL de polpa (rejeito da flotação reversa do minério de ferro).

Amostra	Fe (%)	Massa (g)	Fe (g)
Polpa como recebida	3,2	33,4	1,07

Como se trata de uma polpa de rejeito da flotação pode-se observar que a concentração de ferro é significativamente menor que o esperado para rochas similares encontradas na mesma região. Itabiritos encontrados naquela região normalmente têm entre 45 e 55% de teor de ferro.

5.2. Eletro-Flotação/Eletro-Oxidação

A tabela 5 mostra os resultados das análises do teor de ferro nas amostras em todas as correntes investigadas.

Tabela 5. Teor de ferro em cada amostra determinado por absorção atômica.

	Corrente (A)	Fe (%)
Afundado	0,3	3,3
	0,6	3,7
	0,9	3,2
	1,5	2,8
Flotado	0,3	2,6
	0,6	2,5
	0,9	2,9
	1,5	2,8

A tabela 6 mostra a análise da recuperação metalúrgica do concentrado (afundado). Com base na massa recuperada em cada ensaio e os respectivos teores

de Fe, foram calculadas a massa total de ferro, a recuperação de massa (Rp), o enriquecimento da amostra (E) e a recuperação metalúrgica (Rm).

Tabela 6. Análise da recuperação metalúrgica no afundado.

Corrente (A)	Massa (g)	Teor (%Fe)	Fe (g)	Rp (%)	E	Rm (%)
0,3	19,77	3,3	0,65	61,41	1,09	66,88
0,6	25,11	3,7	0,93	73,58	1,09	80,47
0,9	27,11	3,2	0,87	82,80	1,02	84,16
1,5	27,69	2,8	0,78	80,48	1,00	80,48

*Rp – Recuperação de massa; Rm – Recuperação metalúrgica.

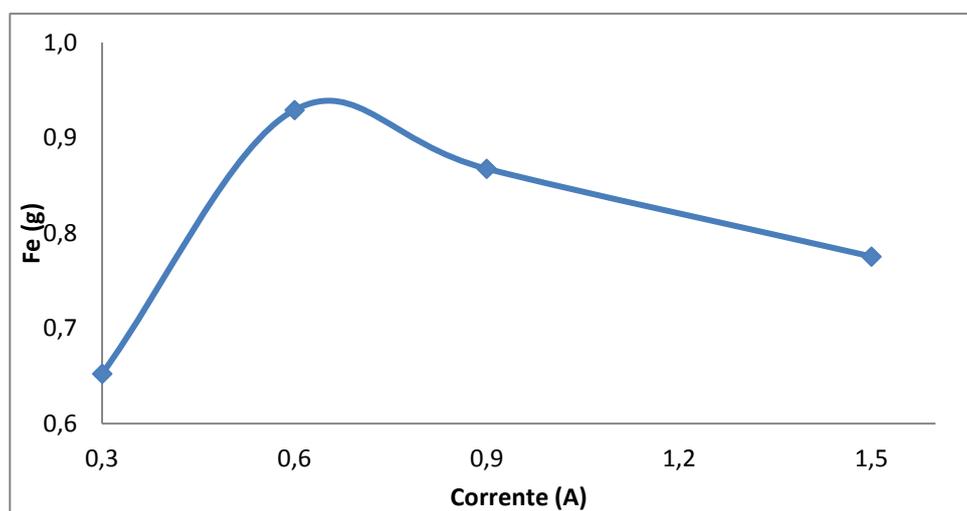


Figura 10. Recuperação em massa de ferro no afundado em todas as correntes ensaiadas.

Observa-se na figura 11 que no afundado a tendência é o aumento da recuperação do ferro com a elevação da corrente até alcançar o ponto máximo em (0,6A).

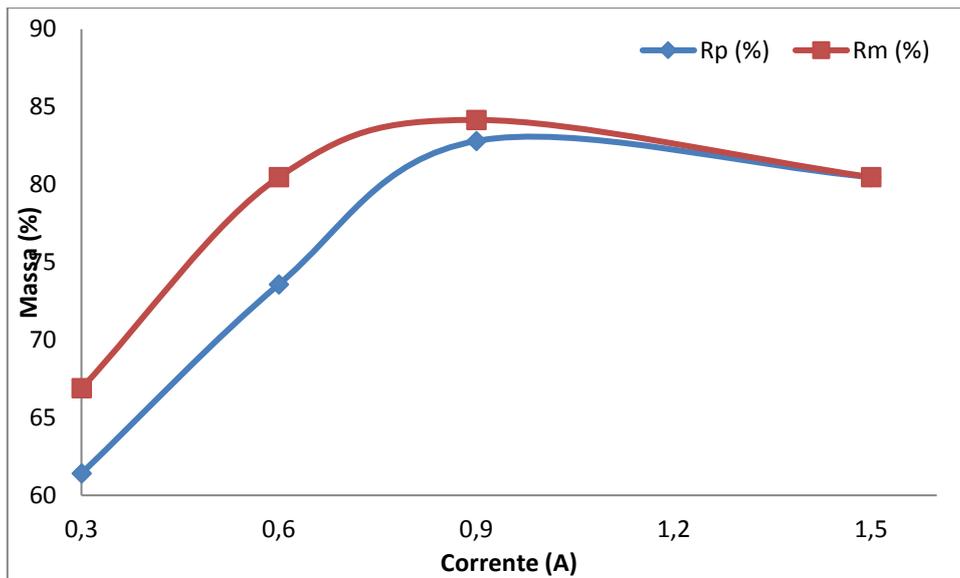


Figura 11. Correlação entre recuperação de massa e recuperação metalúrgica no afundado (concentrado).

Segundo a literatura o aumento da cinética de flotação está relacionado com a elevação da densidade de corrente o que leva ao aumento na geração de bolhas. Além disso, em densidades elevadas as bolhas são menores, o que também contribui para o aumento da cinética de flotação de partículas finas e ultrafinas (VENKATACHALAM, 1992). Observa-se que a recuperação metalúrgica aumenta no afundado com a elevação da corrente até alcançar o máximo em (0,9A), ou seja, a captura das partículas de sílica foi otimizada com o aumento da corrente até o ponto máximo a partir do qual passa a decair (figura 11). Isso pode ser explicado pela ocorrência de oxidação dos reagentes.

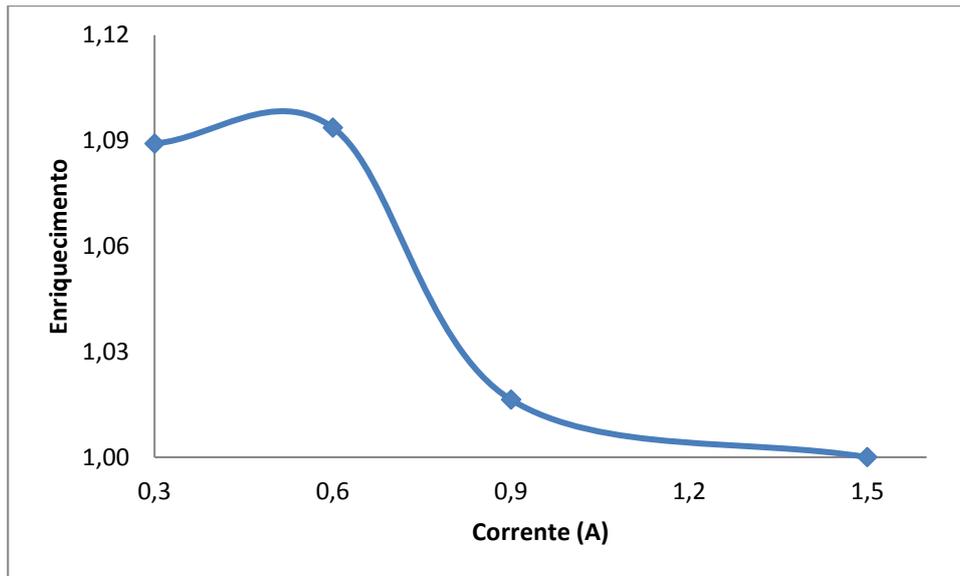


Figura 12. Enriquecimento das amostras no afundado.

Na figura (12) fica mais fácil observar o efeito da oxidação na recuperação do ferro. Nota-se que a partir da corrente (0,6A) ocorre inversão na tendência do gráfico de enriquecimento motivada pela perda de seletividade devido à oxidação. A perda da seletividade pode estar relacionada com a dessorção da amina na superfície das partículas de SiO_2 mediante a elevação da corrente (CHAVES e LEAL FILHO, 2002).

A tabela 7 mostra os cálculos de recuperação no flotado (rejeito), nela pode-se ver a quantidade de ferro flotado, a recuperação de massa, o enriquecimento da amostra e a recuperação metalúrgica.

Tabela 7. Análise da recuperação metalúrgica no flotado.

Corrente (A)	Massa (g)	Teor (%Fe)	Fe (g)	Rp (%)	E	Rm (%)
0,3	12,42	2,6	0,32	38,59	0,86	33,12
0,6	9,02	2,5	0,23	26,42	0,74	19,53
0,9	5,63	2,9	0,16	17,20	0,92	15,84
1,5	6,72	2,8	0,19	19,52	1,00	19,52

*Rp – Recuperação de massa; Rm – Recuperação metalúrgica.

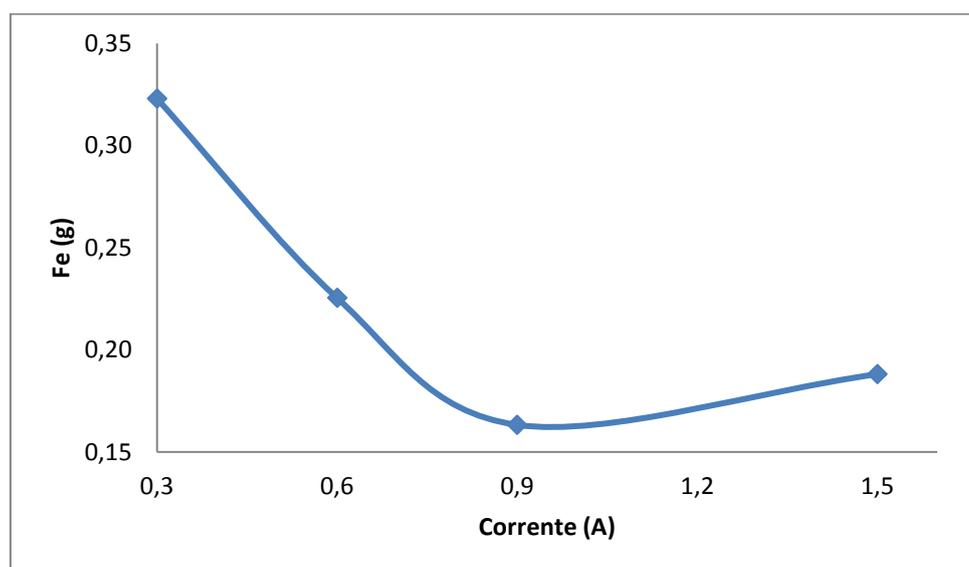


Figura 13. Recuperação em massa de ferro no flotado em função da corrente.

No flotado ocorre o oposto do que foi visto no afundado (figura). A maior quantidade de ferro é recuperada em baixa corrente (0,3A), à medida que a corrente aumenta vemos a redução da quantidade de ferro até o ponto mínimo (0,9A).

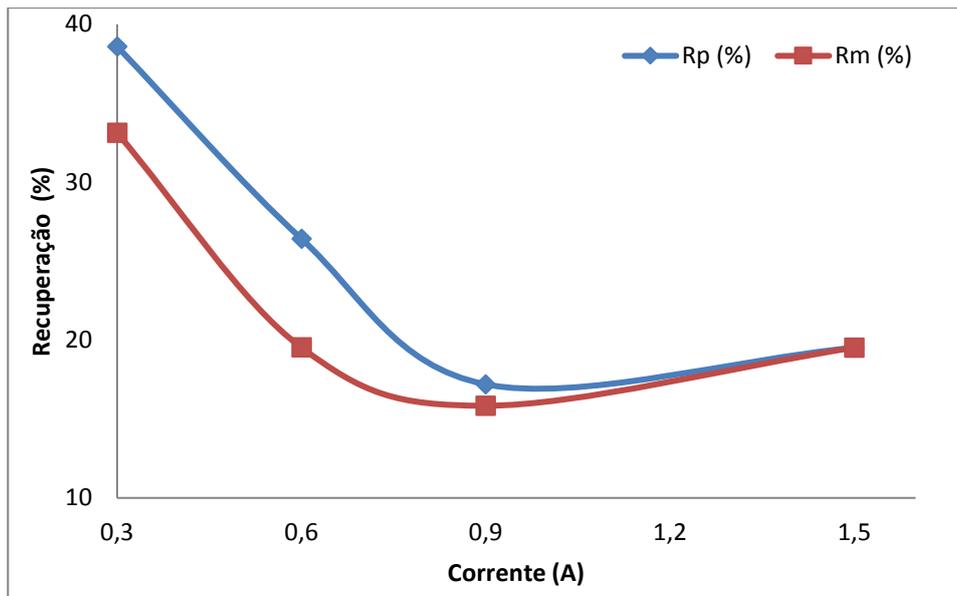


Figura 14. Correlação da recuperação em massa e metalúrgica no flotado com a corrente elétrica.

A figura (14) mostra que o aumento da corrente reduziu a cinética de flotação até o ponto mínimo de recuperação de massa em 0,9A. A queda da Rp pode estar relacionada à oxidação da amina que neste caso age como coletor da sílica, reduzindo assim captura das partículas pelas bolhas. Outra função desempenhada pela amina é a de espumante, sua oxidação pode desestabilizar a espuma favorecendo a coalescência das bolhas mediante aumento da corrente, o que também contribui para redução da cinética de flotação (BEN MANSOUR, *et al.*, 2007; SARKAR, *et al.*, 2010).

Na figura 15 a inversão na tendência do gráfico está relacionada com a oxidação dos reagentes responsáveis pela flotação da sílica e depressão do ferro. Nas condições do ensaio o enriquecimento do flotado representa perda de seletividade da eletroflotação.

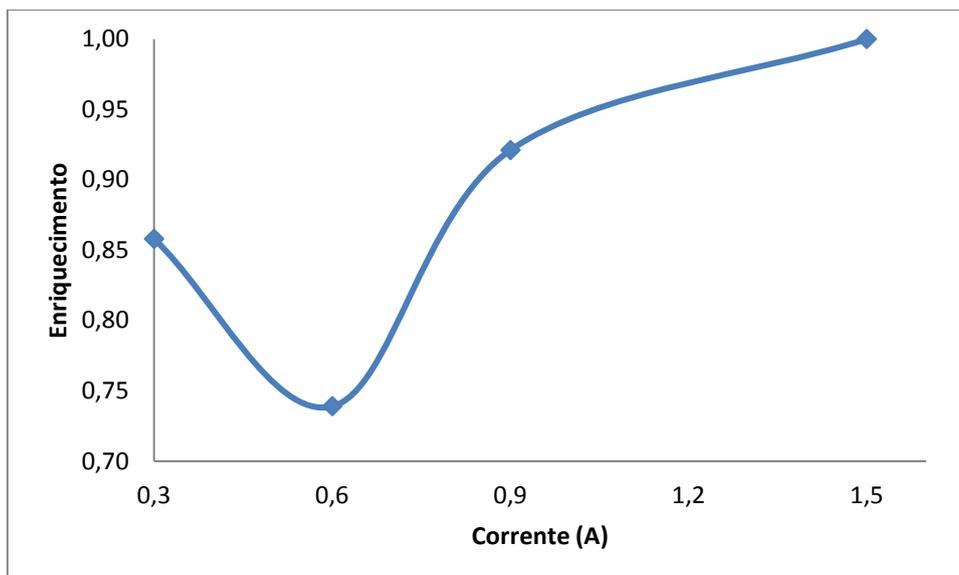


Figura 15. Enriquecimento do flotado.

5.3. Análise da DQO

As análises a seguir dizem respeito ao produto afundado resultado dos ensaios de eletroflotação/eletro-oxidação.

A tabela 8 mostra a análise de matéria orgânica (MO) da parte sólida, realizada por titulação. Entre 0,6 e 1,5A é observada redução significativa na quantidade de matéria orgânica não oxidada. Isso mostra que pode estar ocorrendo oxidação dos reagentes.

Tabela 8. Resultados de matéria orgânica realizada na parte sólida do afundado.

Amostra	MO (%)	MO (ppm)
Recebida	2,99	29879,78
Afundado (0,6 A)	2,65	26548,43
Afundado (1,5 A)	1,18	11849,21

MO – Matéria orgânica.

A tabela 9 mostra os resultados da análise de DQO pelo método colorimétrico.

O resultado a princípio contradiz o que seria esperado, já que ocorre aumento da matéria orgânica com a elevação da corrente. Uma explicação possível seria a ocorrência de dessorção dos reagentes na superfície dos sólidos passando para o meio líquido.

Tabela 9. Resultados da análise de DQO da parte líquida.

Amostra	ABS*	DQO (mg/L)*
Recebida	0,058	211,27
Afundado (0,6A)	0,0645	232,17
Afundado (1,5A)	0,099	294,86

*ABS – Índice de absorvância; DQO – Demanda química de oxigênio.

Os resultados mostram a ocorrência de dois fenômenos que contribuem paralelamente para a perda de eficiência e seletividade da eletroflotação/eletro-oxidação. O primeiro diz respeito à dessorção dos reagentes da superfície das partículas sólidas, estas migram para o líquido mediante aplicação de correntes acima de 0,6A, isso explica o aumento de 27% da matéria não oxidada presente no líquido. O outro é a oxidação observada no resultado da MO por titulação que mostra redução de 45% da matéria orgânica não oxidada no sólido. Desta forma fica demonstrado que de fato ocorreu oxidação dos reagentes adsorvidos na superfície das partículas levando à queda na recuperação.

6. Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. A eletroflotação de partículas finas e ultrafinas em polpas contendo reagentes da flotação reversa de minério de ferro foi mais eficiente em corrente intermediária ($i = 0,9A$), onde foi obtida a máxima recuperação metalúrgica no afundado ($R_m = 84,16\%$ de ferro).
2. Nas condições do experimento em nenhuma das correntes utilizadas foi possível recuperar massa depois de 5min de ensaio.
3. A eletro-oxidação que ocorreu entre 0,6 e 1,5A provocou queda no enriquecimento da amostra que passou de $E = 1,09$ para $E = 1,00$, o que denota perda de seletividade.
4. A eletro-oxidação dos reagentes que ocorreu entre 0,6 e 1,5A provocou queda na recuperação de massa do flotado que passou de $R_p = 26,42\%$ para $R_p = 19,52\%$.
5. O aumento da corrente provocou oxidação da matéria orgânica. Entre 0,6 e 1,5A foi observada redução de 55% da MO adsorvida no sólido (26548,43 para 11849,21 ppm).
6. O aumento da corrente provocou dessorção da matéria orgânica do sólido para o líquido. Entre 0,6 e 1,5A foi observado aumento de 27% da MO presente no líquido (232,17 para 294,86 mg/L).

7. Bibliografia

ABM. Metalurgia, Materiais e Mineração. **Revista ABM**, p. 2238, 2012.

ALECRIM, J. D. **Recursos Minerais do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: Metamig, 1982.

ARAUJO, A. C. Ore mineralogy and its relevance for selection of concentration methods of Brazilian iron ores. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, 2003. 54-64.

ARAUJO, A. C. et al. Flotação de minérios de ferro. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios; Flotação: O Estado da Arte no Brasil**, 2006. 317-331.

BEN MANSOUR, L.; KSENTINI, I.; ELLEUCH, B. Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation-electroflotation. **Desalination**, 2007. 34-41.

BHASKAR RAJU, G.; KHANGAOGKAR, P. R. Electroflotation of chalcopyrite fines with sodium diethyldithiocarbamate as collector. **International Journal of Mineral Processing**, 1984. 211-221.

BULATOVIC, S. M. Chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores. **Handbook of flotation reagents**, 2007. 446.

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. D. S.; BRAGA, P. F. A. **Flotação**. [S.l.]: CETEM/MCT, 2010.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment.. **Separation and Purification Technology**, 2004. 11-41.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. [S.l.]: Verlag GmbH & Co, 2004.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O.; SANTANA, C. G. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, 2004.

FUERSTENAU, M. C. et al. Froth Flotation: A Century of Innovation. **Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc**, 2007. 891.

HOUOT, R. Beneficiation of iron ore by flotation: review of industrial and potential applications. **International Journal of Mineral Processing**, 1983. 183-204.

IBRAM. Produção mineral brasileira, 2011. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001669.pdf>>. Acesso em: 2017.

JANSSEN, L. J. J.; HOOGLAND, J. G. The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer. **Electrochimica Acta**, 1970. 1013-1023.

KHELIFA, A. et al. A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.**, 2013. 110-116.

LANDOLT, D. et al. An optical study of cathodic hydrogen evolution in high rate electrolysis. **Journal of the Electrochemical Society**, 1970. 839-845.

LANGE, A. G.; SKINNER, W. M.; SMART, R. S. C. Fine: Coarse Particle Interactions and Aggregation in Spharelite Flotation. **Minerals Engineering**, 1997. 681-693.

MOKROUSOV; KLASSEN, V. A. **An Introduction to the Theory of Flotation**. [S.l.]: Hardcover, 1963.

MOREIRA, W. R. **Fontes de amido aplicáveis à flotação de minério de ferro**. UFMG. 2012.

NGUYEN, A. V.; GEORGE, P.; JAMESON, G. J. Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: theory and experiment. **Chemical Engineering Science**, 2006. 2494-2509.

OLIVEIRA, P. S. **Rotas para recuperação de ferro fino contido no underflowdoespessador de lama da usina de Conceição.** [S.I.]: UFMG, 2006.

PEASE, J. D.; CURRY, D. C.; YOUNG, M. F. Designing Flotation Circuits forHigh Fines Recovery. **Minerals Engineering**, 2002. 303.

PERES, A. E. C. et al. Métodos de Concentração. **Introdução ao tratamento de minérios.**, 2012. 105-139.

PRASAD, M. S. Reagents in the mineral industry — recent trends and applications. **Minerals Engineering**, 1992. 279-294.

PRESS, F. **Understanding Earth Fourth Edition.** [S.I.]: Freeman and Company, 2003. 486-489 p.

RABOCKAI, T. **Físico química de superfícies.** São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1979.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of hazardous materials 113.1**, 2004. 123-129.

ROE, L. A. **Iron Ore Beneficiation.** [S.I.]: Minerals Publishing Company, 1957.

RUBIO, J. et al. Advances in flotation of mineral fines. **Proceedings XXII International Mineral Processing Congress**, 2003. 1014-1022.

RUBIO, J. et al. Avanços na flotação de finos de minérios sulfetados de cobre e molibdênio. **XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa.**, p. 69-78, 2004.

SALES, C. G. **Rotas de beneficiamento para recuperação de minerais portadores de ferro do underflowdo espessador de lamas da usina de Brucutu.** [S.I.]: UFMG, 2012.

SANTANA, R. C. et al. Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**, 2008. 8-15.

SARKAR, M. S. K. A.; DONNE, S. W.; EVANS, G. M. Hydrogen bubble flotation of silica. **Advanced Powder Technology**, 2010. 412-418.

SARROT, V. et al. Experimental determination of particles capture efficiency in flotation. **Chemical Engineering Science**, 2007. 7359-7369.

SIVAMOCHAN, R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing – A review. **International Journal of Mineral Processing**, p. 247-288, 1990.

SOMASUNDARAN, P. Principles of flocculation, dispersion, and selective flocculation. **Fine particles processing**, 1980. 947-976.

SONG, S. Flocculation of galena and sphalerite fines. **Minerals Engineering**, 2001. 87-98.

SOUZA, C. C.; ARAUJO, A. C. A Influência do Tamanho da Partícula de Lama na Flotação de Minério de Ferro. **Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro: Caracterização, Beneficiamento e Pelotização**, 1999. 73-88.

TOREM, M. L.; CASQUEIRA, R. G.; KOLER, H. M. The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. **Minerals Engineering**, 2006. 1388-1392.

UNCTAD. **Trust fund on iron ore information iron ore market 2010-2012**. Genebra: [s.n.]. 2011. p. 126.

UNESP. Atlas dos minerais, 2017. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/quartzo.html>>.

Acesso em: Agosto 2017.

UNESP. MUSEU DE MINERAIS E ROCHAS "HEINZ EBERT". **Atlas de minerais e rochas**, 2017. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/grm.html>>. Acesso em: Agosto 2017.

UNESP. MUSEU DE MINERAIS E ROCHAS "HEINZ EBERT". **Atlas de minerais e rochas**, 2017. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/grm.html>>. Acesso em: Agosto 2017.

VALE. Complexo S11D Eliezer Batista, 2017. Disponível em: <<http://www.vale.com/hotsite/PT/Paginas/Home.aspx>>. Acesso em: Agosto 2017.

VENKATACHALAM, S. Electrogenated Gas Bubbles in Flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, 1992. 47-55.

VIEIRA, A. M. **Efeito da Granulometria na Flotação de Quartzo**. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

WILLS, B. A. **Froth Flotation In: Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral**. [S.I.]: Elsevier Science & Technology, 2006.

YOON, R. H. Microbubble flotation. **Minerals Engineering**, 1993. 619-630.

Z.KYZAS, G.; MATIS, K. A. Electroflotation process: A review. **Journal of Molecular Liquids**, 2016. 657-664.