

# **Avaliação da recirculação da água de processo e potencial redução de coletor catiônico na flotação reversa de minério de ferro**

## **Assessment of Process Water Recirculation and Potential Reduction of Cationic Collector in Reverse Flotation of Iron Ore**

**Filipe Vasconcelos de Oliveira**  
Bolsista PCI, Químico, UNIGRANRIO

**Marisa Bezerra de Mello Monte**  
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

### **Resumo**

A água reciclada proveniente das bacias de rejeitos, dos espessadores, das operações de filtragem empregadas nas usinas de concentração, pode reduzir de forma significativa, a necessidade de água nova ou a adição de reagentes nos processos de flotação. Neste trabalho foi realizada a avaliação do potencial de recirculação da água visando reduzir o consumo de coletor catiônico na flotação, identificando a influência do acúmulo de amina e dos íons dissociados em solução na recuperação metalúrgica e no teor no concentrado de minério de ferro. Ao longo dos ciclos foi observado um ganho percentual de recuperação de Fe na hematita, partindo de 76,06% no primeiro ciclo, chegando a 87,00% no sexto ciclo. O teor de SiO<sub>2</sub>, por sua vez, apresentou variações ao longo dos ciclos, atingindo uma concentração mais elevada no quinto ciclo (7,50%) e um valor médio de 3,98% ao final dos 6 ciclos. O monitoramento da concentração de amina residual indicou que ocorreu um acúmulo ao longo dos ciclos de flotação, podendo ser reaproveitada nos ciclos subsequentes. Esse resultado nos direciona a uma redução potencial no consumo do coletor, gerando uma economia no processo, sem prejudicar sua eficiência.

**Palavras-chave:** coletor catiônico; flotação reversa; reúso de água de processo.

### **Abstract**

The recycled water from tailings ponds, thickeners, and filtration operations used in concentration plants can significantly reduce the need for fresh water or the addition of reagents in flotation processes. In this study, the potential for water recirculation was evaluated to decrease the consumption of cationic collector in flotation, identifying the influence of amine accumulation and dissociated ions in solution on metallurgical recovery and iron ore concentrate grade. Over the cycles, a percentage gain in Fe recovery in hematite was observed, starting from 76,06% in the first cycle and reaching 87,00% in the sixth cycle. The SiO<sub>2</sub> content, on the other hand, varied over the cycles, reaching a higher concentration in the fifth cycle (7,50%) and an average value of 3,98% at the end of the 6 cycles. Monitoring of residual amine concentration indicated an accumulation over the flotation cycles, suggesting potential reuse in subsequent cycles. This result points to a potential reduction in collector consumption, leading to process cost savings without compromising efficiency.

**Keywords:** cationic collector; reverse flotation; reuse of process water.

## 1. Introdução

A água doce, um recurso inestimável, é finita e possui grande valor econômico. Na América Latina, o estresse hídrico gera conflitos devido à competição por recursos limitados, agravados por regulação deficiente e falta de investimento. Apesar disso, muitas empresas e indústrias têm estudado seus processos focando cada vez mais na sustentabilidade.

Nesse sentido, algumas mineradoras, por exemplo, já estudam recuperar e reutilizar as águas oriundas dos seus processos para minimizar os custos operacionais e diminuir a quantidade de rejeitos descartados no meio ambiente. A água reciclada proveniente das bacias de rejeitos, dos espessadores, das operações de filtração empregadas nas usinas de concentração, pode reduzir de forma significativa, a necessidade de água nova nos processos de flotação (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

O método de flotação catiônica reversa é um processo de beneficiamento de minério de ferro altamente eficiente no mercado brasileiro (LIANG; ZHAO; LIU; DU *et al.*, 2021). Nesse método, a eteramina parcialmente neutralizada é comumente usada como coletora de quartzo, enquanto o amido atua como depressor dos óxidos/hidróxidos de ferro. Após o processo de flotação, a água resultante pode conter resíduos do coletor, do depressor e ainda íons dissociados na fase aquosa da flotação.

De acordo com Batisteli e Peres (2008), no circuito de flotação industrial da Samarco, a maior parte da amina adicionada é descartada em rejeitos, absorvida pelas partículas de quartzo ou permanece na fase aquosa na forma iônica/molecular. Em experimentos de flotação em escala de bancada realizados pelos autores, com a amina residual da água do circuito industrial, como única fonte de coletor, demonstrou que os concentrados finais de minério de ferro continham teores de sílica inversamente proporcionais à quantidade de amina presente no circuito. Os pesquisadores então concluíram que a amina residual na polpa do rejeito pode ser reutilizada, desde que sua viabilidade seja avaliada com base na concentração residual de amina e na qualidade da água.

Entretanto, há a presença dos cátions polivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) que agem como depressores sobre a flotação do quartzo, que está relacionado à atração eletrostática destes pelos sítios negativos presentes na superfície desse mineral, impedindo a adsorção da amina pela competição entre as espécies catiônicas provenientes da hidrólise dos íons positivos polivalentes e da amina protonada pela superfície do quartzo, além da formação de ligações de hidrogênio entre os grupos  $\text{NH}_2$  com  $\text{SiOH}$  na superfície do quartzo, e precipitação do reagente na interface sólido/líquido (CRUZ; GONÇALVES; LELIS; LIMA, 2021).

Neste trabalho foi feita a avaliação do potencial de recirculação da água visando reduzir o consumo de coletor catiônico na flotação, identificando a influência do acúmulo de amina e dos íons dissociados em solução na recuperação metalúrgica e no teor no concentrado de minério de ferro.

## 2. Objetivos

Investigar a potencial recirculação das águas geradas dos processos de flotação reversa de ferro visando à redução do consumo de coletor catiônico e o efeito dos íons deletérios ao processo.

### **3. Materiais e Métodos**

#### **3.1. Materiais e Métodos**

A amostra de minério de ferro utilizada neste estudo, proveniente do circuito industrial da mina de Conceição I, pertencente ao Complexo de Itabira, MG, foi coletada no underflow dos ciclones da unidade de deslamagem. Uma blendagem foi realizada para a seguinte composição: 75% da massa proveniente do fluxo do primeiro ciclone (UF1-CE-I) e; 25% do segundo, denominado UF2-CE-I. A composição mineralógica quantitativa da amostra de minério de ferro deslamada foi obtida a partir dos resultados de Difractometria de Raios-X e dos cálculos de quantificação de fases obtidos pelo método de Rietveld. A amostra global consiste em composição mineralógica da amostra que apresenta 53,9% de hematita, 38,1% de quartzo, 2,4% de talco, 2,4% de pirolusita e 2,9% de ankerita e 0,3% de chamosita (em teores de óxido 32,1% de SiO<sub>2</sub>, 66,2% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,35% de CaO, 0,37% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,28% de MgO, 0,13% de MnO e 0,54% de PPC).

#### **3.2. Reagentes e Preparação das Soluções**

Para realização dos ciclos de flotação, foram utilizados o coletor acetato de eteramina comercial (Flotigam 7100) na concentração de 1% (m/v), o amido comercial (Flokkit 335) gelatinizado a 2% (m/v) (hidrolisado pelo uso de uma solução de 10% (m/v) de hidróxido de sódio na proporção 1:4 (m/v)), além dos reagentes hidróxido de sódio e ácido acético a 1% (m/v), ambos de grau analítico, como reguladores de pH.

Para a determinação da concentração de amina em soluções aquosas, foram utilizados reagentes de grau analítico: corante de verde bromocresol; biftalato de potássio; clorofórmio e; além de soluções de hidróxido de sódio.

A solução do eluente catiônico (ácido dipinólico PA - C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>, ácido nítrico PA - HNO<sub>3</sub>) foi preparada para a determinação de cátions, pela técnica de cromatografia de íons.

#### **3.3. Ensaios de Flotação em Bancada Utilizando a Água do Reciclo e Completando a Concentração da Amina para 120 g/t (make-up).**

Os ensaios foram realizados em célula de flotação Denver, modelo D12, com controle de vazão de ar, em cuba de aço inox de 3,0 L. Nesta etapa do estudo, foi avaliado o reúso da água contendo amina residual na recuperação de ferro e remoção de sílica. O primeiro ciclo da flotação foi realizado com água destilada e 2,0 kg de minério de ferro. Após a formação da polpa com 900 mL de água (70% m/m), procedeu-se a adição de 35 mL da solução de amido gelatinizado (dosagem 350 g t<sup>-1</sup>), condicionando-o por 6 minutos. O pH foi então ajustado para 9,8 e 24 mL do coletor foram adicionados para uma dosagem de amina correspondente a 120 g t<sup>-1</sup>. Após 1 minuto de condicionamento, 700 mL de água destilada foram adicionados (55% m/m), completando-se o volume total da cuba. Imediatamente, a célula de flotação foi aerada a uma vazão de 3 mL min<sup>-1</sup>. O tempo de flotação da etapa rougher foi de 2 minutos e após este tempo, foi iniciada a etapa de flotação cleaner, na mesma célula de flotação, até a completa exaustão da espuma (entre 4 e 6 minutos).

Os rejeitos e o concentrado foram filtrados em um sistema de filtração a vácuo composto por funil de Büchner, kitassato e papel de filtro qualitativo da marca Unifil. O material sólido retido em cada filtração foi identificado e levado para a secagem em estufa a 105 °C por 12 h. Após a secagem, os produtos obtidos foram pesados, para o cálculo da recuperação mássica, e alíquotas de 5 g dessas amostras foram separadas para a análise química por FRX, a fim de determinar os teores e permitir o cálculo das recuperações metalúrgicas. Este primeiro ciclo serviu como base de comparação para os ciclos que se sucederam reutilizando todo o volume de água coletado, proveniente do ciclo anterior, simulando uma recirculação considerando o teor de amina residual, ajustando a concentração de amina na polpa até completar a dosagem adotada de 120 g/t.

### **3.4. Determinação Colorimétrica da Concentração de Amina em Água de Processo**

A concentração de amina na água de recirculação foi determinada por meio de uma adaptação da metodologia descrita por Monte (1990) e Araújo et al.(2009). A formação de um composto amarelado resultante da interação entre o corante verde de bromocresol e a eteramina, seguida de extração desse composto para a fase orgânica usando clorofórmio, permite estabelecer uma relação entre coloração amarelada do composto e à quantidade de amina presente.

O indicador foi preparado dissolvendo 200 mg do reagente verde de bromocresol em 50 mL de biftalato de potássio (0,2 mol L<sup>-1</sup>) e 22,5 mL de hidróxido de sódio (0,2 mol L<sup>-1</sup>), resultando em uma solução tampão com pH 5 avolumada para 200 mL com água deionizada. Para a curva de calibração, foi preparada uma solução estoque de Flotigam 7100, com concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>, utilizada para criar padrões de eteramina na faixa de 4 a 50 mg.L<sup>-1</sup>. Cada padrão foi diluído a 10 mL com água deionizada e, em seguida, transferido para um funil de separação de 60 mL, ao qual foram adicionados 1 mL de solução tampão de verde de bromocresol e 5 mL de clorofórmio. Após agitação vigorosa por 30 segundos, uma solução amarela estável se formou na fase orgânica. As fases foram separadas por decantação durante 15 minutos. A fase orgânica foi coletada, e as medidas de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro AJX-1000 da marca AJ Micronal, com um comprimento de onda de absorvância máxima de 418 nm após uma varredura no equipamento de 320 a 600 nm.

### **3.5. Determinação de Cátions na Água de Reuso**

Para determinação dos Cátions (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) foi utilizado um cromatógrafo de íons com detector de condutividade modelo 930 Compact IC Flex da Metrohm. As colunas utilizadas para determinação do cátion foram a Metrosep C6. Foram preparadas soluções do eluente catiônico contendo 1,7 mmol L<sup>-1</sup> de C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub> e de 1,7 mmol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> (PA). As curvas de calibração foram preparadas a partir de soluções padrões multi-cátions com concentrações de 1000 mg L<sup>-1</sup> do fabricante SpecSol. Uma alíquota de 15 mL de cada água de reuso, proveniente de cada etapa (rejeito rougher, rejeito cleaner, concentrado cleaner e mistura) foram previamente filtradas em filtros de seringa Chromafil Xtra com porosidade de 0,45 µm e diâmetro de 25 mm, sendo posteriormente levadas para a leitura no cromatógrafo.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Teores e Recuperações de Fe e SiO<sub>2</sub> no Concentrado

Ao longo dos ciclos foi observado um ganho percentual de recuperação de Fe na hematita, partindo de 76,06% no primeiro ciclo, chegando a 87% no sexto ciclo, como apresentado na tabela 1. O teor de SiO<sub>2</sub>, por sua vez, apresentou variações ao longo dos ciclos, atingindo uma concentração mais elevada no quarto ciclo (7,5%) e um valor médio de 3,98% ao final dos 6 ciclos.

Tabela 1. Recuperação e Teor de Fe e SiO<sub>2</sub> nos ciclos de flotação.

Ciclos	Fe (%)		SiO <sub>2</sub> (%)	
	Teor	Recuperação	Teor	Recuperação
1	67,76	76,06	1,60	2,59
2	67,83	76,16	1,50	2,43
3	68,32	82,86	0,94	1,64
4	67,97	83,55	1,30	2,3
5	66,01	85,83	4,00	7,5
6	66,08	87,00	3,90	7,41
Média	67,33	81,91	2,21	3,98

### 4.2. Concentração de Amina nas Águas de Processo

Ao longo dos ciclos de flotação, foi feito um acompanhamento da concentração de amina residual presente na água recirculada. Na figura 1, temos a relação entre o que é consumido da amina, e a que permanece na fase aquosa, após cada ciclo de flotação. Após 6 ciclos, atingimos um valor de concentração residual de 40%.

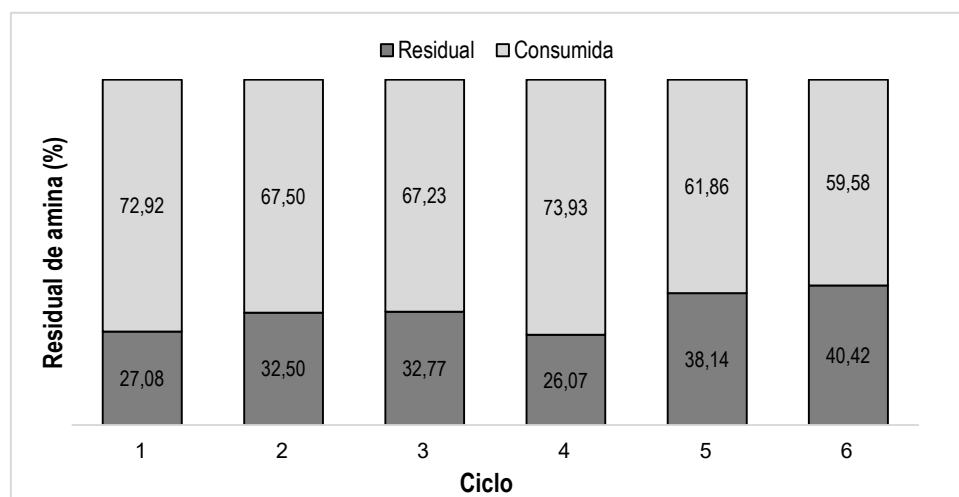


Figura 1. Recuperação de amina residual e consumida em função dos ciclos de recirculação de água.

### 4.3. Íons Dissolvidos, pH e Condutividade

Visando compreender os efeitos da recirculação da água no processo de flotação do minério de ferro, alguns marcadores foram analisados ao longo dos ciclos; sendo eles, pH, condutividade e os íons dissolvidos. Dentre os íons quantificados, estão o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (tabela 2). Embora tenha sido constatado um acúmulo expressivo de  $\text{Na}^+$ , não foi observado nenhum efeito negativo na recuperação e teor de Ferro no concentrado. Já as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  estiveram abaixo de 8 mg/L e 3 mg/L, respectivamente. Esses resultados corroboram com o estudo realizado por Tang e Wen (2019) no qual descrevem uma baixa influência desses íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  na flotação. Em contrapartida, os mesmos autores relatam que o íon  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  possui influência significativa para a flotação de minério de ferro em altas concentrações ( $\geq 200$  mg/L), superiores aos valores obtidos como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2. Concentração de íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em função dos ciclos de recirculação de água.

Elementos (mg.L <sup>-1</sup> )	Ciclos					
	1	2	3	4	5	6
$\text{Na}^+$	51,47	83,60	117,60	120,89	156,44	175,79
$\text{K}^+$	2,21	3,00	6,17	10,04	16,82	15,46
$\text{Ca}^{2+}$	2,24	6,16	6,33	7,70	7,96	7,42
$\text{Mg}^{2+}$	0,74	1,98	2,05	2,56	2,54	2,20

Na figura 2, estão apresentados os valores de pH e condutividade da água após cada ciclo de flotação. Constatou-se que existe uma tendência de aumento de ambos dentro dos ciclos analisados. Embora a quantidade de íons presentes na água não tenha afetado diretamente os teores e recuperações de Fe, a elevada concentração, principalmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , contribuíram para esse aumento considerável da condutividade. Isso porque as concentrações dos íons presentes no meio afetam diretamente sua força iônica e conseqüentemente a condutividade. Contudo, o pH, mantido em torno de 9,8 durante o procedimento de flotação para a introdução do coletor catiônico, revelou, após os ciclos, níveis próximos à neutralidade (pH 6,8 – 7,6). Isso sugere que os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) presentes na fase aquosa da flotação interagem durante o processo de flotação, para a formação de hidróxidos metálicos, como relatado por Tang e Wen (2019), que precipitam e impedem parcialmente a interação entre o coletor de amina e as superfícies minerais.

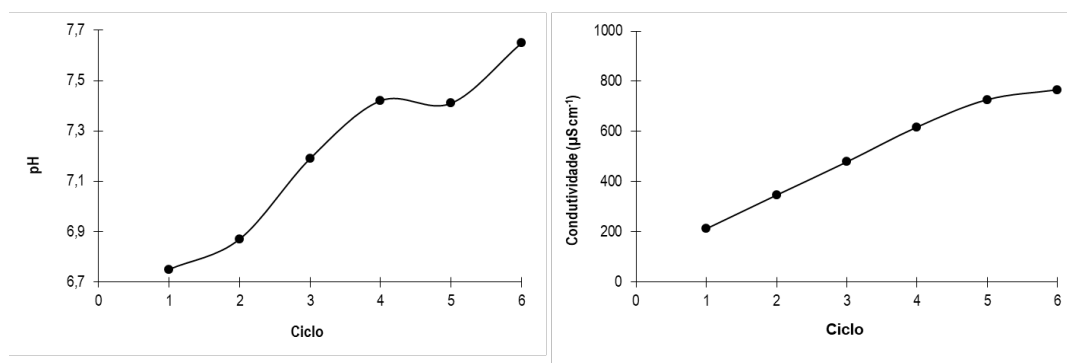


Figura 2. Gráficos de pH e Condutividade em função dos ciclos de recirculação de água

## 5. Conclusão

No presente estudo, a partir dos resultados obtidos, a recirculação da água de processo se mostrou possível e eficiente, não apresentando um impacto negativo na recuperação metalúrgica e no teor dos concentrados de minério de ferro obtido. O monitoramento de amina residual indicou que ocorre um acúmulo ao longo dos ciclos de flotação, podendo ser reaproveitada nos ciclos subsequentes de flotação. Esse resultado nos direciona a uma redução potencial no consumo do coletor, gerando uma economia no processo, sem prejudicar sua eficiência.

## 6. Agradecimentos

Quero estender meus agradecimentos ao MCTIC, ao CNPq pela concessão da bolsa, à Vale pela disponibilização de recursos, à pesquisadora Marisa Monte pela supervisão no projeto, aos companheiros de trabalho Cristiani Hertel, Maira Nogueira e Leonardo Bastos e, ao CETEM pela infraestrutura para a realização do projeto.

## 7. Referências Bibliográficas

ARAUJO, D.; YOSHIDA, M.; CARVALHO, C. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore. **Journal of Analytical Chemistry**, 64, p. 390-392, 2009.

BATISTELI, G. M.; PERES, A. E. Residual amine in iron ore flotation. **Minerals Engineering**, 21, n. 12-14, p. 873-876, 2008.

CRUZ, D. G. D.; GONÇALVES, P. S. M.; LELIS, D. F.; LIMA, R. M. F. Efeito dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na flotação catiônica reversa de minério de ferro itabirítico. 2021.

LIANG, G.; ZHAO, Q.; LIU, B.; DU, Z. *et al.* Treatment and reuse of process water with high suspended solids in low-grade iron ore dressing. **Journal of Cleaner Production**, 278, p. 123493, 2021.

LUZ, A. B. D.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Tratamento de minérios. CETEM/MCT 2010.

MONTE, M. B. D. M. **Interação de aminas e álcoois de cadeia longa na flotação de sais de potássio.** Orientador: OLIVEIRA, J. F. D. 1990. 83 f. (Mestre) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

TANG, M.; WEN, S. Effects of cations/anions in recycled tailing water on cationic reverse flotation of iron oxides. **Minerals**, 9, n. 3, p. 161, 2019.