

ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE ULTRAFINOS DE MINÉRIO DE FERRO PELA APLICAÇÃO DA TEORIA DLVO

INTERACTION STUDY BETWEEN ULTRAFINE FROM IRON ORE BY MEANS OF DLVO THEORY

João Paschoal Duarte Porto

Aluno de Graduação da Nanotecnologia, 8º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: agosto 2020 a julho de 2021

joapaschoal99@gmail.com

Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque

Orientadora, Eng. Metalúrgica e de Materiais, D.Sc.

mduarte@cetem.gov.br

RESUMO

O desperdício gerado durante a flotação catiônica do minério de ferro tem causado complicações socioecológicas, e por isso, trata-se de um importante tema de estudo principalmente no Brasil. A perda em recuperação dos ultrafinos de minerais de ferro potencializa o volume de rejeito gerado acumulado nas barragens. A aplicação da Teoria DLVO foi utilizada neste estudo para quantificar as interações entre ultrafinos de partículas minerais (goethita, caulinita, hematita e quartzo) constituintes do minério de ferro em suspensão aquosa e em meio alcalino. O parâmetro principal relacionado à barreira energética entre as partículas é o potencial zeta, responsável pela força repulsiva eletrostática. Ou seja, o aumento do valor do potencial zeta promove a repulsão entre as partículas. Além disso, a energia de superfície dos minerais aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, facilitando o processo de coagulação mesmo que o valor de potencial zeta seja negativo.

Palavras chave: ultrafinos, teoria DLVO, flotação.

ABSTRACT

The waste generated by the cationic flotation of iron ore has been caused socio-ecological complications, and for this reason, this is an important topic of study, especially in Brazil. The loss in iron recovery potentializes the volume of tailings generated cumulated in the dams. The application of DLVO theory was applied in this study to quantify the interactions between ultrafines mineral particles (goethite, caulinite, hematite and quartz) constituents of iron ore in aqueous suspension and alkaline medium. The mainly parameter related to the energy barrier between particles is the zeta potential, responsible for electrostatic repulsive force. That is, the increased of negative value of zeta potential promotes the repulsion between the particles. Furthermore, the surface energy of minerals increases with the decreasing of particle size, facilitating the coagulation process even if the zeta potential value is negative.

Keywords: ultrafines, DLVO theory, flotation.

1. INTRODUÇÃO

Na flotação do minério de ferro, a presença de partículas ultrafinas dificulta a seletividade e a recuperação metalúrgica do processo. Dito isso, um processo de deslamagem, com o objetivo de remover partículas ultrafinas do sistema, antecede a flotação. É justamente essa lama retirada do minério que implica no grande desperdício gerado e também na perda de minerais de valor comercial. A teoria DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*) que descreve as forças de interação entre partículas em meio aquoso, forças atrativas de van der Waals (G_{vdW}) e repulsivas eletrostáticas (G_{Ele}), em função da distância, levando em consideração propriedades de superfície dos materiais, pH e a constante de Hamaker, foi utilizada nesse estudo para simular e prever as interações das partículas ultrafinas dos minerais em um sistema de flotação e em pH de 10,5.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi a avaliação da interação inter-partículas (quartzo, hematita, goethita e caulinita), em um sistema de flotação, por meio de um estudo teórico, utilizando-se a teoria de DLVO.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Nessa pesquisa foram utilizadas amostras de ultrafinos dos minerais quartzo, hematita, caulinita e goethita. As amostras primeiramente foram cominuídas e posteriormente classificadas com auxílio de um cyclosizer, para a obtenção de partículas ultrafinas (<10 µm).

3.2. Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no Malvern-Zetasizer (modelo Nanosizer ZS) para a caulinita numa faixa de pH entre 2 e 12. O eletrólito utilizado foi o KNO_3 na concentração de 1×10^{-4} mol. L^{-1} . O pH da amostra foi ajustado com soluções de KOH e HNO_3 diluídas em diferentes concentrações.

3.3. Constante de Hamaker

A constante de Hamaker é um parâmetro importante descrito a partir das interações de van der Waals, o qual pode ser calculado tanto individualmente, pela Equação 1, quanto para um sistema de materiais 1 e 2 em um meio 3, Equação 2 (LINS, 1995). Valores para a constante de Hamaker dos minerais estudados já são conhecidos pela literatura. Os valores utilizados nesse estudo foram: $8,8 \times 10^{-20}$ J (quartzo), $25,0 \times 10^{-20}$ J (hematita), $6,8 \times 10^{-20}$ J (caulinita) e $2,29 \times 10^{-20}$ J (goethita) (PEÇANHA et al., 2017, MÉDOUT-MARÈRE, 2000, LI e XU, 2015).

$$A_{11} = \frac{3}{4} k_b T \frac{(\epsilon-1)^2}{(\epsilon+1)^2} + \frac{3h\nu_{UV}(n^2-1)^2}{16\sqrt{2}(n^2+1)^{3/2}} \quad (1)$$

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (2)$$

onde k_b é a constante de boltzmann, T a temperatura, ϵ a constante dielétrica do meio, para água 79, h a constante de Planck, ν_{UV} é a principal frequência de absorção eletrônica na região do ultravioleta e n é o índice de refração do material na região do visível.

3.4. Teoria DLVO

As curvas de energia de interação entre os minerais analisados foram estimadas pela teoria DLVO, a qual depende tanto de forças atrativas de van der Waals, Equação 3, quanto da eletrostática repulsiva, Equação 4 (BOTARI et al., 2012).

$$\Delta G_{vdW} = -\frac{A_{132}a_1a_2}{6(a_1+a_2)H_0} \quad (3)$$

$$\Delta G_{ELE} = 32\pi\epsilon_a \left[\frac{a_1 a_2}{2(a_1 + a_2)} \right] \left(\frac{k_b T}{Ze} \right)^2 \tanh\left(\frac{Ze\gamma_1}{4k_b T}\right) \tanh\left(\frac{Ze\gamma_2}{4k_b T}\right) e^{-kH_0} \quad (4)$$

onde ϵ_a é o produto da permissividade do vácuo com a constante dielétrica do meio, a é o raio da partícula, Z é a valência do íon, γ o potencial zeta, k é o comprimento de Debye-Huckel e H_0 é a distância entre as partículas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram escolhidos oito sistemas diferentes com os minerais citados. O tamanho para a partícula de quartzo grosso foi igual a 150 μm , enquanto os finos foram de 10 μm , com exceção da caulinita que foi igual a 6 μm . O pH utilizado para a construção dos sistemas foi de 10,5 e os valores de potencial zeta utilizados foram: quartzo (-55 mV), hematita (-29 mV) e goethita (-47 mV) (LOPES e LIMA, 2009, LI e XU, 2015). No caso da caulinita o valor de potencial zeta foi obtido experimentalmente (-45mV).

Por meio da Figura 1 (a) pode-se observar que existe uma grande barreira energética a ser vencida quando as partículas se encontram a aproximadamente 0,5 nm de distância, para que as mesmas se coagulem. Essa vasta barreira energética de $8,25 \times 10^{-17}$ J se deve principalmente a energia repulsiva eletrostática, a qual leva em consideração o potencial zeta das partículas, que nesse caso é significativamente negativo, -55 mV. A Figura 1 (b) se assemelha a Figura 1 (a), pois a composição do sistema é a mesma.

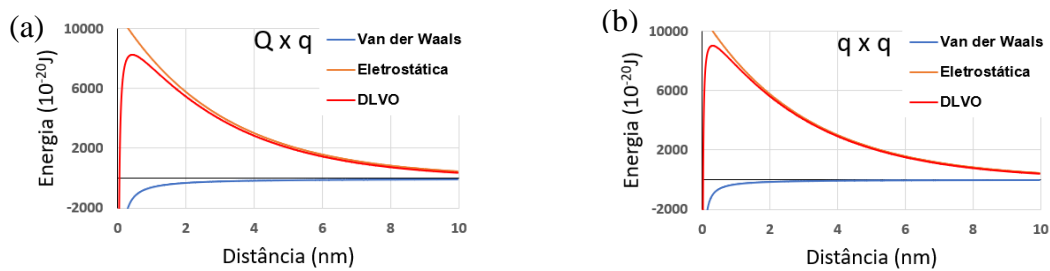


Figura 1. Curvas de interação entre os sistemas: (a) quartzo grosso e quartzo fino e (b) partículas de quartzo fino.

A Figura 2 (a e b) apresenta as interações feitas com hematita. Neste caso, para que ocorra a coagulação entre as partículas (Q x h) é preciso que a barreira de $2,5 \times 10^{-17}$ J em uma aproximação de 0,5 nm seja vencida. Em pH 10,5 a hematita, dentre os três minerais estudados, possui o potencial zeta menos negativo (-29 mV), por isso a barreira energética para a coagulação dessas partículas de hematita é de apenas $1,29 \times 10^{-18}$ J em uma distância de 2,3 nm.

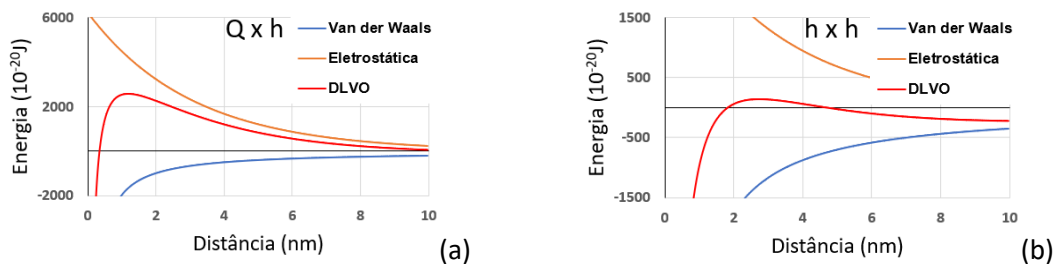


Figura 2. Curvas de interação entre os sistemas: (a) quartzo grosso e hematita fina e (b) partículas de hematita fina.

No sistema quartzo x caulinita (Figura 3(a)), o resultado apresentado segue o esperado de acordo com as análises dos gráficos anteriores. Uma barreira energética alta, de $4,65 \times 10^{-17}$ J. Na Figura 3 (b) observa-se que a interação entre partículas de caulinita possui uma barreira energética considerável para a coagulação ($4,16 \times 10^{-17}$ J).

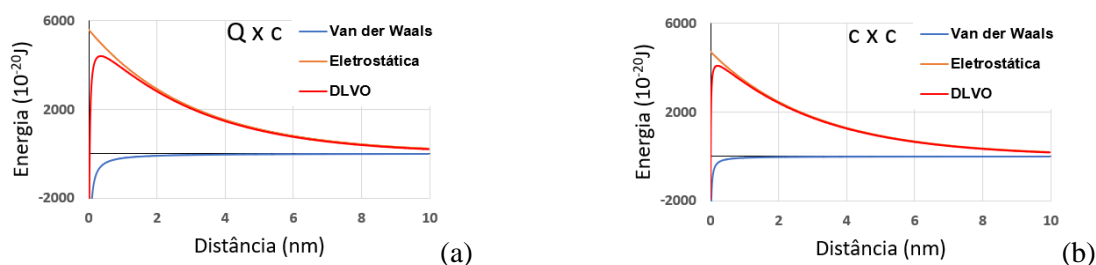


Figura 3. Curvas de interação entre os sistemas: (a) quartzo grosso e caulinita fina e (b) partículas de caulinita fina.

O gráfico da Figura 4 (a) apresenta uma barreira energética com um valor de $5,19 \times 10^{-17}$ J, onde este valor foi maior que o valor encontrado para o sistema Q x h. Com um valor de $3,22 \times 10^{-17}$ J, a quantidade de energia necessária para que, em torno de 1,2 nm de aproximação, as partículas se coagulem torna esse evento provável dentro do sistema (Figura 4 (b)).

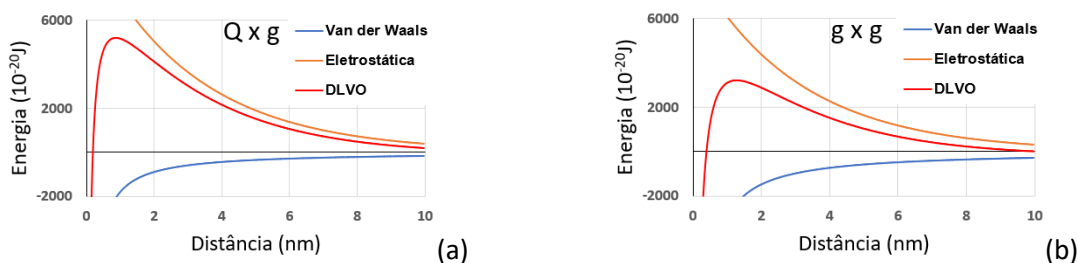


Figura 4. Curvas de interação entre os sistemas: (a) quartzo grosso e goethita fina e (b) partículas de goethita fina.

5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que em todos os gráficos existem barreiras energéticas a serem vencidas para que ocorra a coagulação das partículas. Para os sistemas nos quais o intuito é manter as partículas dispersas, deve-se observar as barreiras energéticas mais altas, que seriam Q x q, Q x c, c x c e Q x g. No caso dos sistemas h x h, Q x h e g x g, a probabilidade de encontrar partículas coaguladas é maior justamente pelo fato das barreiras energéticas terem valores menores. Pode-se perceber, também, que o parâmetro principal na interferência do tamanho da barreira é o potencial zeta, que é utilizado no cálculo da força repulsiva eletrostática. Ou seja, quanto mais negativo for o potencial zeta, mais repulsão vai existir entre as partículas quando aproximadas. Outro aspecto bastante importante é a influência do tamanho das partículas nas curvas obtidas. Quanto menor for a partícula, maior é sua energia superficial e mais facilidade ela terá de se aglutinar a outras, mesmo que o potencial zeta seja negativo.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Marta Albuquerque e à Marisa B. M. Monte pela oportunidade de fazer uma Iniciação Científica no CETEM e por toda a ajuda. Gostaria de agradecer também a todos os integrantes do Laboratório de Química de Superfícies do CETEM. Meu agradecimento é extensivo ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica a mim concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOTARI, A.; BERNARDO, L.D.; DANTAS, A.D.B. Análise e modelação matemática da interação entre partículas na filtração direta utilizando a teoria coloidal. **Eng Sanit Ambient**, v.17, n.1, p.81-94, 2012.

LI, J., XU, R.K. Impact of environmental conditions on aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**. 17:394, p. 1-13, 2015.

LINS, FF. **Uma metodologia para cálculo da constante de Hamaker de minerais e aplicação da teoria X-DLVO à agregação e flotação de talco**. 1995. Tese (Doutorado). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro (Brasil).

LOPES, G.M.; LIMA, R.M.F. Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio. **Rem: Rev. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 62, n. 3, p. 323-329, 2009.

MÉDOUT-MARÈRE, V. A Simple Experimental Way of Measuring the Hamaker Constant A_{11} of Divided Solids by Immersion Calorimetry in Apolar Liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 228(2), 434-437, 2000.

PEÇANHA, E.R., ALBUQUERQUE, M.D.F., SCHNEIDER, C.L., LEAL FILHO, L.S., MONTE, M.B.M. Estudos das forças que envolvem a interação de amido em quartzo e em hematita pela teoria DLVO. **XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belém-PA**, 23 a 27 de Outubro 2017.