

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**SEPARAÇÃO CAULINITA-DIÓXIDO DE TITÂNIO POR FLOCULAÇÃO SELETIVA:  
MECANISMO, SELETIVIDADE E APLICAÇÃO NO CAULIM DO RIO JARI (AP)**

Fábio Larroyd

Tese para obtenção do título de Doutor  
em Engenharia

Porto Alegre

2001

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**SEPARAÇÃO CAULINITA-DIÓXIDO DE TITÂNIO POR FLOCULAÇÃO SELETIVA:  
MECANISMO, SELETIVIDADE E APLICAÇÃO NO CAULIM DO RIO JARI (AP)**

Fábio Larroyd

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre

2001

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adelir José Strieder - PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Maurício Leonardo Torem - PUC - RIO

Dr. Rubens Muller Kautzmann - DNPM - MME

Prof. Dr. Washington Aliaga Pizarro - PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, outubro de 2001

Dedico à minha esposa Fabiane e ao  
meu filho Guilherme

## **AGRADECIMENTOS**

Expresso aqui o meu reconhecimento a todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio, meu orientador, pela oportunidade e pela confiança depositada.

Ao Prof. Dr. Carlos Otávio Petter pelo seu grandioso empenho na valorização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Ali Benhassaine pelas valiosas sugestões e apoio durante o estágio na École des Mines d'Alès - França.

Desejo agradecer também a todos alunos do Pós-Graduação pela agradável convivência e ajuda mútua, em especial aos colegas Edson Pacheco, Edson Petter Filho, Eduardo Santana, Gerson Luis Miltzarek, Giovani Dalpiaz, Hamilcar Tavares Vieira Júnior, Irineu Antônio Schadach de Brum, Isabela Lagreca, James José Varela, Lorenza Alberici, Luiz Carlos Bosi Tubino, Marcela Juliana Silva Costa, Paulo Nunes Conceição, Roberto Gliese, Rubens Kautzmann, Sydney Sabedot e Vlândia Cristina Gonçalves de Souza.

Ficam aqui, também, meus sinceros agradecimentos à CADAM, em especial ao Eng. Sérgio Cabo pelo apoio concedido.

Não poderia deixar de mencionar também meus agradecimentos ao programa de PósGraduação – PPGEM pelo acolhimento, pessoal de apoio e pela utilização da infra-estrutura.

Finalmente, agradeço enormemente ao CNPq pela bolsa de estudos concedida e à Capes pelo financiamento do meu estágio no exterior.

# SUMÁRIO

|                                                                                               |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Lista de Figuras                                                                              | i        |
| Lista de Tabelas                                                                              | iii      |
| Lista de abreviaturas e símbolos                                                              | iv       |
| <b>Resumo</b>                                                                                 |          |
| <b>Abstract</b>                                                                               |          |
| <b>1. Introdução</b>                                                                          | <b>1</b> |
| 1.1. Caracterização do problema                                                               | 1        |
| 1.2. Objetivos                                                                                | 2        |
| 1.3. Estruturação do assunto                                                                  | 2        |
| <b>2. Revisão bibliográfica</b>                                                               | <b>4</b> |
| 2.1. Flocculação seletiva como um processo de separação sólido-sólido                         | 4        |
| 2.2. Aplicações da flocculação seletiva                                                       | 5        |
| 2.3. Configuração da flocculação seletiva e dificuldades técnicas para a aplicação industrial | 5        |
| 2.4. Dispersão do minério                                                                     | 6        |
| 2.4.1. Dispersantes seletivos                                                                 | 8        |
| 2.5. Floclantes seletivos                                                                     | 8        |
| 2.6. Heteroflocculação                                                                        | 10       |
| 2.6.1. Minimização da heteroflocculação                                                       | 11       |

|          |                                                                                          |    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.6.2.   | Conceito de “site blocking agent” (SBA)                                                  | 12 |
| 2.6.2.1. | Eficiência de colisão na presença de SBA                                                 | 13 |
| 2.6.2.2. | Seleção do SBA                                                                           | 14 |
| 2.7.     | Mecanismos de adsorção de floculantes na interface sólido-líquido                        | 16 |
| 2.7.1.   | Adsorção devido às diferenças na carga superficial                                       | 16 |
| 2.7.2.   | Adsorção baseada nas ligações de hidrogênio                                              | 17 |
| 2.7.3.   | Adsorção baseada nas interações específicas                                              | 18 |
| 2.8.     | Influência do polímero nas características dos flocos                                    | 19 |
| 2.9.     | Separação e purificação de argilas por floculação seletiva                               | 19 |
| 2.10.    | Beneficiamento de caulim – remoção das impurezas titaníferas                             | 22 |
| 2.11.    | Associação caulinita-dióxido de titânio em sistemas naturais e dificuldades de separação | 24 |
| 2.12.    | Estrutura da caulinita e origem da carga superficial em sistema aquoso                   | 26 |
| 2.13.    | Estabilidade de suspensões cauliníticas                                                  | 29 |
| 3.       | <b>Metodologia e materiais</b>                                                           | 31 |
| 3.1.     | Procedimentos laboratoriais                                                              | 31 |
| 3.1.1.   | Caracterização das fases minerais presentes no sistema                                   | 31 |
| 3.1.1.1. | Obtenção de concentrados de rejeito                                                      | 32 |
| 3.1.2.   | Comportamento dos sistemas dispersos                                                     | 32 |
| 3.1.3.   | Floculação seletiva                                                                      | 32 |

|          |                                                    |    |
|----------|----------------------------------------------------|----|
| 3.1.3.1. | Preparação da suspensão caulinítica                | 33 |
| 3.1.1.2. | Desenvolvimento dos ensaios de floculação seletiva | 33 |
| 3.2.     | Procedimentos analíticos                           | 34 |
| 3.2.1.   | Difração de raios-X (DRX)                          | 34 |
| 3.2.2.   | Microscopia eletrônica de transmissão              | 35 |
| 3.2.3.   | Fluorescência de raios-X                           | 35 |
| 3.2.4.   | Reologia                                           | 36 |
| 3.2.5.   | Potencial zeta                                     | 36 |
| 3.2.6.   | ICP- AES                                           | 37 |
| 3.2.7.   | Determinação da alvura                             | 37 |
| 3.2.8.   | Turbiscan                                          | 38 |
| 4.       | <b>Resultados e discussão</b>                      | 39 |
| 4.1.     | Caracterização do minério                          | 39 |
| 4.1.1.   | Análises químicas                                  | 39 |
| 4.1.1.1. | Análises químicas para elementos maiores           | 39 |
| 4.1.1.2  | Análises químicas para elementos traços            | 43 |
| 4.1.2.   | Análise mineralógica                               | 43 |
| 4.1.3.   | Análise microscópica                               | 45 |
| 4.1.4.   | Determinação da alvura                             | 48 |



|          |                                                                                                      |    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.5.   | Considerações sobre a caracterização do minério                                                      | 49 |
| 4.2.     | Floculação seletiva                                                                                  | 50 |
| 4.2.1.   | Dispersão do caulim                                                                                  | 50 |
| 4.2.2.   | Funcionalidade do processo de floculação seletiva (escolha do pH e do polímero aniônico)             | 53 |
| 4.2.3.   | Seletividade/rendimento do processo de floculação seletiva em função do ambiente iônico da suspensão | 55 |
| 4.2.4.   | Comportamento eletrocinético das partículas em suspensão                                             | 58 |
| 4.2.4.1. | Comportamento eletrocinético de suspensões cauliníticas puras                                        | 59 |
| 4.2.4.2. | Comportamento eletrocinético de suspensões cauliníticas na presença de dispersantes químicos         | 60 |
| 4.2.5.   | Influência da intensidade da carga aniônica do polímero na seletividade do processo                  | 63 |
| 4.2.6.   | Influência das condições iônicas do meio na cinética de sedimentação dos flocos contaminantes        | 64 |
| 4.2.7.   | Considerações sobre os mecanismos e fenômenos envolvidos na interação polímero-anatásio.             | 67 |
| 4.2.8.   | Considerações sobre a seletividade do método de floculação seletiva na separação caulim-anatásio     | 69 |
| 5.       | <b>Conclusões</b>                                                                                    | 72 |
| 6.       | <b>Referências bibliográficas</b>                                                                    | 74 |

## LISTA DE FIGURAS

|     |                                                                                                                      |    |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1   | Esquema ilustrativo do processo de floculação seletiva                                                               | 1  |
| 2.  | Esquema ilustrativo do conceito de heterofloculação                                                                  | 10 |
| 3.  | Apresentação esquemática do conceito de SBA                                                                          | 13 |
| 4.  | Floculação de dolomita com PEO                                                                                       | 15 |
| 5.  | Recuperação de apatita na presença de SBA                                                                            | 16 |
| 6.  | Densidade de adsorção de PEO em diferentes óxidos                                                                    | 18 |
| 7.  | Diagrama ilustrativo da adsorção por complexação binuclear do “starch” com os sítios de Fe na superfície da hematita | 20 |
| 8.  | Representação esquemática da condição do meio onde a separação caulinita-anatásio é possível                         | 25 |
| 9.  | PZ de partículas de $\text{TiO}_2$ , na presença de cátions e em função do pH                                        | 26 |
| 10. | Distribuição esquemática da célula unitária da caulinita                                                             | 27 |
| 11. | Modelo esquemático da adsorção do ânion polimetafosfato-Na nos sítios $\text{Al}^{3+}$ da superfície da caulinita    | 30 |
| 12. | Comportamento do ferro frente às sucessivas etapas de beneficiamento de caulim                                       | 41 |
| 13. | Comportamento do titânio frente às operações de beneficiamento de caulim                                             | 42 |
| 14. | Resultado da DRX do concentrado de rejeito da coagulação seletiva                                                    | 44 |
| 15. | Resultado da DRX do concentrado de rejeito, após calcinação                                                          | 44 |
| 16. | Fotomicrografia obtida no MET, mostrando as plaquetas euédricas de caulinita                                         | 45 |
| 17. | Feixe de EDS disparado na região central de uma placa de caulim                                                      | 46 |
| 18. | Fotomicrografia obtida no MET mostrando um mineral titanífero                                                        | 47 |

|     |                                                                                                         |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 19. | Fotomicrografia obtida no MET mostrando um mineral titanífero                                           | 47 |
| 20. | Feixe de EDS disparado na região central do mineral titanífero                                          | 47 |
| 21. | Correlação entre o índice de alvura (ISO) e o teor de $\text{TiO}_2$ contido no caulim do Rio Jari (AP) | 48 |
| 22. | Comportamento reológico da polpa de caulim em função da concentração de dispersante químico             | 51 |
| 23. | Resultado da influência da carga aniônica do polímero e do pH na remoção de $\text{TiO}_2$ do caulim    | 54 |
| 24. | Curvas de rendimento da floculação seletiva em função do ambiente                                       | 55 |
| 25. | Remoção de $\text{TiO}_2$ frente ao consumo de polímero para cada ambiente                              | 57 |
| 26. | Recuperação frente ao consumo de polímero para cada ambiente iônico                                     | 57 |
| 27. | Variação do PZ em função da conc. de sólidos da suspensão                                               | 59 |
| 28. | Curvas de rendimento em função da carga aniônica (-) do polímero                                        | 63 |
| 29. | Medidas de retrodifusão da polpa tratada com 2,8 g/kg de hexametáfosfato                                | 64 |
| 30. | Medidas de retrodifusão da polpa tratada com 3,8 g/kg de hexametáfosfato                                | 64 |
| 31. | Medidas de retrodifusão da polpa tratada com 4,8 g/kg de hexametáfosfato                                | 65 |
| 32. | Medidas de retrodifusão da polpa tratada com 2,8 g/kg de hexametáfosfato + 1g/kg de poliacrilato        | 65 |
| 33. | Medidas de retrodifusão da polpa tratada com 2,8 g/kg de hexametáfosfato + 2g/kg de poliacrilato        | 65 |
| 34. | Cinética de sedimentação dos flocos contaminantes para diferentes condições iônicas do meio             | 66 |
| 35. | Configuração esquemática de uma poliacrilamida hidrolizável                                             | 68 |

## LISTA DE TABELAS

|       |                                                                                                                                         |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.    | Análises químicas de três tipos principais de caulins do Rio Jari (AP) e dos respectivos subprodutos do beneficiamento                  | 40 |
| II.   | Teor (em ppm) dos elementos traços contidos no caulim do Rio Jari (AP)                                                                  | 43 |
| III.  | Eficiência do método de remoção do $\text{TiO}_2$ contido no caulim, em função carga aniônica do floculante e do pH do meio             | 53 |
| IV.   | Caracterização dos ambientes iônicos em função do tipo/concentração de dispersantes químicos e, apresentação dos resultados do processo | 56 |
| V.    | Magnitude do PZ de suspensões cauliníticas e de $\text{TiO}_2$ no estado puro                                                           | 60 |
| VI.   | Magnitude do PZ do $\text{TiO}_2$ , antes e após a adição de íons                                                                       | 61 |
| VII.  | Ensaio para avaliação da influência da carga aniônica do polímero                                                                       | 63 |
| VIII. | Velocidade de sedimentação dos flocos contaminantes no interior da polpa, tratada sob diferentes concentrações de dispersantes químicos | 66 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|         |                                                             |
|---------|-------------------------------------------------------------|
| g       | grama                                                       |
| mg      | miligrama                                                   |
| l       | litro                                                       |
| mg/l    | miligrama por litro                                         |
| °C      | graus Celsius                                               |
| g/kg    | gramas por kilo                                             |
| PZ      | potencial zeta                                              |
| pH      | potencial de hidrogênio                                     |
| ppm     | partes por milhão                                           |
| μm      | micrômetro                                                  |
| Å       | angstron                                                    |
| nm      | nanômetro                                                   |
| SBA     | “site blocking agent”                                       |
| mm      | milímetro                                                   |
| MET     | microscopia eletrônica de transmissão                       |
| DRX     | difração de raios-X                                         |
| ICP-AES | “inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry” |
| mV      | milivolts                                                   |
| pzc     | ponto de zero carga                                         |
| NMR     | ressonância magnética nuclear                               |
| PMA     | poliacrilamida                                              |
| PEO     | polióxido de etileno                                        |
| PAA     | ácido poliacrílico                                          |
| EDS     | espectroscopia dispersiva de raios-X                        |
| ROM     | “run of mine”                                               |

## RESUMO

No presente trabalho, é investigado um método alternativo para remover as impurezas coloridas contidas no caulim ultrafino do Rio Jari (AP), mediante a adsorção seletiva com polímeros aquosolúveis. Apesar desse método (floculação seletiva) ser considerado inovador no tratamento de minérios ultrafinos, problemas como a alta sensibilidade do meio e o baixo rendimento, freqüentemente comprometem a sua aplicação em sistemas naturais. Nesse contexto, o presente trabalho enfatiza questões envolvendo a seletividade do processo, bem como os mecanismos e os fenômenos envolvidos na adsorção seletiva de uma das fases minerais.

A caracterização do minério define o tipo de contaminante (anatásio) e as suas relações de contato com a caulinita (ausência de adesão física). Tal informação é útil na avaliação do rendimento ativo do processo.

A eficiência na remoção do anatásio, frente ao ambiente específico do meio e em combinação com a intensidade de carga aniônica do polímero floculante, define a condição mais favorável em termos de adsorção e seletividade. Tal condição prevê a utilização de poliacrilamidas fracamente aniônicas em meio alcalino ( $\text{pH} = 10$ ).

O aumento da concentração de hexametáfosfato-Na (dispersante de atividade eletrostática) provoca uma redução nos níveis de adsorção da caulinita, pelo aumento da sua carga superficial. A seletividade do processo atinge o seu nível máximo com a adição de poliacrilato-Na (dispersante que combina a atividade eletrostática com o efeito estérico). Nessas condições, remoções consideráveis de anatásio são obtidas, fazendo com que o teor de  $\text{TiO}_2$  contido no caulim caia de 1,3% para 0,2% e com que a recuperação permaneça em níveis satisfatórios (57%).

O nível de adição química do meio também condiciona o grau de consistência dos flocos gerados, aumentando a cinética de sedimentação. Nos ambientes considerados altamente seletivos, a sedimentação dos flocos chega a atingir uma velocidade de 18 mm/minuto em polpa com 30% de sólidos.

## ABSTRACT

This work investigates a new method for removing the coloured impurities contained into ultrafine kaolin of Jari River (AP). The investigated method is the selective flocculation with soluble polymers. Despite of the that selective flocculation appears as a promising technique for treatment of ultrafine minerals, problems such as high sensibility of media and low efficiency of the process often constrain its application in natural systems. In that context, this work emphasises questions involving the process selectivity, as well as the mechanisms and phenomena involved in the selective adsorption on one mineral phase.

The mineral characterisation defines the type of contaminant (anatase) and its attachment relation with kaolinite (absence of physical adherence). Such information is useful in the evaluation of the active process efficiency. The efficiency in removing anatase, regarding the specific media environment and the combination with the intensity of anionic charge of the flocculant polymer, defines the most favourable condition in terms of adsorption and selectivity. Such a condition is achieved only by weakly anionic polyacrylamide in alkaline environment (pH = 10).

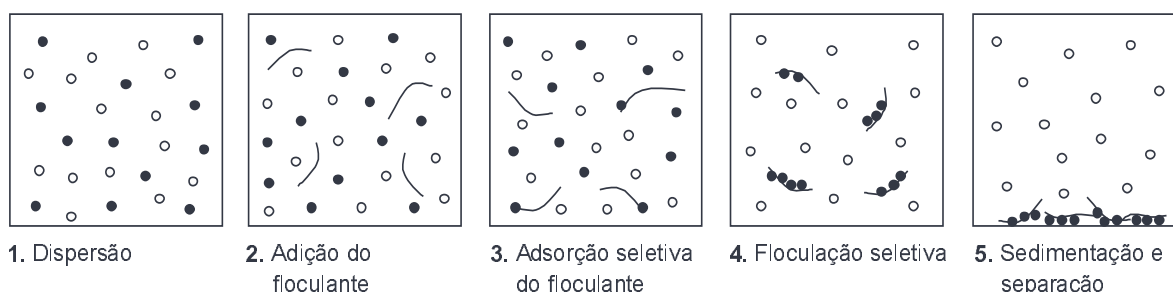
The increment in the concentration of hexametaphosphate-Na (dispersant of electrostatic activity) induces the decreasing kaolinite adsorption levels due to the increase of kaolinite surface charges. The process selectivity achieves its maximum level with the addition of polyacrylate-Na (dispersant that combines the electrostatic activity with the steric effect). On this condition, considerable removal of anatase is obtained and the  $\text{TiO}_2$  grade in kaolin drops from 1,3% to 0,2%, while keeping satisfactory levels for recovery (57%).

The level of chemical addition also induces the grade of consistency of the generated flocs, which increase the sedimentation kinetics. In the highly selective environments, the flocs sedimentation increases its velocity up to 18 mm/minute in 30% solids pulp.

## 1. Introdução

### 1.1. Caracterização do problema

A floculação seletiva tem sido apresentada como uma técnica promissora para o beneficiamento de minerais de granulometria fina (Somasundaran, 1980; Yarar e Kitchener, 1970; Attia, 1987). Basicamente, o processo envolve a adsorção seletiva de um floculante polimérico em uma das fases minerais (mineral de valor ou ganga) para formar flocos. Posteriormente, esses flocos são separados da suspensão por sedimentação, por elutriação, ou por flotação. Como pré-requisito, é necessária a obtenção prévia de uma suspensão homogênea e estável, onde as



fases minerais apresentem-se completamente liberadas e dispersas (Figura 1).

Figura 1 - Esquema ilustrativo do processo de floculação seletiva

O baixo desempenho, para partículas finas, de técnicas convencionais de separação, como flotação e sedimentação, impulsionou, nos anos 60 e 70, o desenvolvimento de pesquisas visando o aproveitamento do método de floculação seletiva. Essa técnica foi comercializada para o tratamento de taconita (Colombo, 1980), de depósitos de potássio (Banks, 1979) e de caulim (Shi, 1986).

O avanço das pesquisas para aproveitamento da floculação seletiva como técnica de tratamento de minério foi muito lento. Geralmente, em laboratório e para misturas minerais sintéticas o processo funciona perfeitamente; porém, no momento da aplicação para a escala industrial, o desempenho fica muito aquém. Os problemas mais freqüentemente observados são: i) Alta sensibilidade do meio, ii)



baixa seletividade e iii) pouco conhecimento dos mecanismos reinantes na adsorção mineral-floculante.

No aproveitamento tecnológico do caulim, a alvura constitui uma das mais importantes propriedades físicas, definindo, na maioria das vezes, o valor comercial do produto. O índice de alvura representa o grau de pureza do minério e é afetado pela presença de minerais acessórios (contaminantes coloridos), compostos essencialmente por ferro e titânio.

Na área objeto desse estudo (jazida do Rio Jari-AP) a purificação do caulim envolve o uso das técnicas de: i) ultra-centrifugação, ii) separação magnética de alto gradiente e, iii) alvejamento químico. Apesar do alto grau de sofisticação dos processos de beneficiamento empregados, quantidades significativas de impurezas ultrafinas permanecem retidas no caulim e geram produtos com alvura limitada (igual ou inferior a 90% - escala TAPPI) .

## **1.2. Objetivos**

O objetivo do presente trabalho consiste em investigar o uso da floculação seletiva como um método alternativo de purificação do caulim ultrafino do Rio Jari (AP), removendo a maior parte das impurezas coloridas e, conseqüentemente, melhorando a qualidade do produto via aumento de alvura.

Considerando que o depósito do Rio Jari (AP) é constituído por caulins de granulometria extremamente fina e que a técnica de purificação com polímeros encontra-se em fase inicial de implantação industrial, esse trabalho procura dar um suporte mais científico para o método, buscando esclarecer a maior parte dos mecanismos envolvidos na adsorção mineral-floculante e, também, os problemas relacionados com a baixa seletividade do processo.

## **1.3. Estruturação do assunto**

Na primeira parte do trabalho, são revisados conceitos sobre a floculação seletiva, envolvendo princípios fundamentais da técnica, aplicações, dispersão de minérios, adsorção de floculantes poliméricos, seletividade, mecanismos e avanços recentes. O comportamento físico-químico das fases minerais constituintes do

caulim e os problemas gerais enfrentados na separação caulim-dióxido de titânio são igualmente abordados.

Em capítulo seguinte, são apresentadas as metodologias empregadas no desenvolvimento dos ensaios de floculação seletiva, bem como as técnicas analíticas utilizadas na caracterização das fases minerais constituintes do caulim.

Por fim, são apresentados e discutidos os resultados. A caracterização do minério é importante na definição do tipo de mineral contaminante, bem como suas relações morfo-estruturais e de contato com as partículas de caulinita. A possível existência de incrustações ou de aderência física entre as duas fases minerais (estado de liberação) baliza o grau de separação (rendimento) do método de separação por floculação seletiva.

Com relação à floculação seletiva propriamente dita, os ensaios de otimização definem os fatores que afetam o método, como: i) pH da suspensão caulinítica, ii) intensidade/concentração da carga aniônica do polímero e iii) tipo/concentração de dispersante empregado. A otimização de ensaios e a determinação do respectivo teor de  $\text{TiO}_2$  nos produtos obtidos levam ao estabelecimento da condição mais apropriada, em termos de funcionalidade da técnica de purificação, com obtenção do ambiente iônico mais eficaz e mais seletivo possível.

Para cada condição do meio, também é estudada a atividade eletrocinética das partículas em suspensão, o comportamento reológico e a velocidade de sedimentação dos flocos. Ainda nesse capítulo, são discutidos, com ênfase, os mecanismos reinantes na adsorção preferencial floculante-dióxido de titânio, bem como os fatores que afetam a seletividade do processo, baseado em conceitos recentes como heterofloculação e SBA (“site blocking agent”).

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1. Floculação seletiva como um processo de separação sólido-sólido**

Um dos mais significativos avanços em processamento mineral nos anos recentes tem sido o desenvolvimento da técnica de floculação seletiva. Os princípios e aspectos fundamentais do método foram revisados por autores como Yazar e Kitchener (1970), Friend e Kitchener (1973), Attia e Kitchener (1975), Attia e Fuerstenau (1978), Sresty et al. (1978), Somasundaran (1980), Attia (1987), Yu e Attia (1987), Moudgil et al. (1993) e Marthur et al. (2000).

O princípio fundamental da técnica consiste na obtenção de um mineral de valor, a partir de suspensões ultrafinas de um mineral impuro. A separação de determinada fase mineral da suspensão é possível, graças ao aumento de tamanho gerado pela agregação seletiva das partículas minerais em questão.

O processo de floculação seletiva utiliza as diferenças nas propriedades físico-químicas da mistura de dois ou mais componentes em suspensão, com geração de flocos por adsorção preferencial de um polímero floculante num sólido particular, enquanto as demais fases minerais permanecem em suspensão no estado disperso.

O processo de floculação seletiva pode ser dividido em 4 etapas principais: 1) Dispersão do minério. Tem-se uma transformação do material para a forma de suspensão estável, onde as partículas se apresentam distribuídas de modo individual e uniforme. Tipicamente é necessário nessa etapa um condicionamento com alta taxa de cisalhamento, na presença de água e de dispersantes químicos; 2) Adsorção seletiva de polímeros floculantes. Nessa etapa, polímeros solúveis em água são adicionados à suspensão, os quais vão interagir preferencialmente com as partículas a serem separadas; 3) Formação e crescimento de flocos. Imediatamente após a adsorção do mineral pelo polímero, flocos de tamanho e consistência variável são gerados por condicionamento da suspensão à baixa taxa de cisalhamento; 4) Separação dos flocos da suspensão. Tipicamente a separação é feita por sedimentação, elutriação ou flotação.

## **2.2. Aplicações da floculação seletiva**

Inúmeras aplicações da floculação seletiva têm sido demonstradas com êxito em laboratórios e plantas pilotos, entretanto, são conhecidos no momento apenas três casos de aplicações comerciais. São eles: 1) Beneficiamento de minério de ferro. Nesse caso, partículas de hematita são seletivamente adsorvidas por floculantes a base de amido “starch” para formar flocos, permitindo a separação da sílica; 2) floculação seletiva de argila contida em minério de potássio (silvinita). Planta operada pela empresa Cominco em Saskatchewan - Canadá; 3) remoção das impurezas titaníferas e outros minerais opacos contidos nos depósitos de caulim. Plantas operadas pelas empresas Theile Kaolin Company e Engelhard Corporation na Geórgia - EUA.

Apesar da floculação seletiva ter sido aplicada inicialmente na indústria de processamento mineral existem, também, outras utilizações potenciais em sistemas biológicos e coloidais. Esses incluem a purificação de particulados cerâmicos, separação de sólidos nocivos em rejeitos químicos e remoção de componentes indesejáveis da polpa de papel.

## **2.3. Configuração da floculação seletiva e dificuldades técnicas para a aplicação industrial**

A primeira e também a mais importante decisão para o estabelecimento da configuração ideal do processo de floculação seletiva, consiste em definir quais são os componentes da mistura mineral em suspensão que podem ser seletivamente adsorvidos por polímeros. Assim, a separação das fases minerais pode ser feita, tanto por adsorção preferencial do polímero floculante ao mineral de valor, ou ainda por adsorção à ganga.

O estabelecimento da rota mais eficientemente técnica e economicamente viável no “design” do processo de floculação seletiva depende das diferenças de propriedades físico-químicas dos componentes do minério, bem como da interdependência com os demais métodos empregados no tratamento do minério em questão (Attia, 1987).

Os procedimentos gerais de “design” adotados para a floculação seletiva são similares aqueles empregados na flotação. Geralmente, a escolha da rota de

processamento é influenciada pelas condições de superfície e pelo comportamento da floculação de cada componente, em condições específicas de adição química do meio. A rota mais adequada deve contemplar um baixo consumo de reagentes, maior eficiência na separação e baixo custo de equipamentos. Essa decisão requer, usualmente, um considerável número de testes em escala de bancada e de planta piloto.

Com relação à aplicação comercial da floculação seletiva, as maiores dificuldades técnicas consistem em se estender o sucesso obtido nas escalas de bancada e piloto, usando-se componentes simples e sintéticos, para a escala industrial, com uso de sistemas naturais formados pela mistura de múltiplos componentes.

A seletividade observada nos sistemas complexos (naturais) é inferior aos sistemas simples (sintéticos), devido a interferência de um ou mais dos seguintes fatores: heterocoagulação, neutralização de cargas residuais, presença de íons dissolvidos, “slime-coating”, “entrapment” (aprisionamento físico), “entrainment” (arraste físico), heterofloculação e contaminação durante o processo de cominuição (Moudgil et al. 1987, Attia e Yu, 1988, Moudgil et al., 1993, Marthur et al., 2000).

É importante distinguir-se heterofloculação dos efeitos de “entrapment” e “entrainment”. Esses últimos são devidos a fatores mecânicos e podem ser minimizados por lavagem, removendo-se as partículas de ganga ou minério que estão aprisionadas nos flocos. Por outro lado, a heterofloculação é consequência do baixo nível de adsorção seletiva do polímero floculante, que pode ter origem na presença de íons ativadores em excesso ou pelo efeito do “slime-coating” (Marthur et al., 2000).

## **2.4. Dispersão do minério**

Na floculação seletiva, a obtenção prévia de uma dispersão estável da mistura mineral constitui o ponto de partida para o sucesso do processo de separação. Tal dispersão pode ser obtida mecanicamente, ou ainda por intermédio de forças químicas de superfície. Essa última é mais amplamente empregada no processamento de minério, uma vez que requer menor energia, em comparação com a dispersão por forças mecânicas.

As condições ideais de dispersão podem ser estabelecidas mediante a manipulação das cargas superficiais e determinação do potencial zeta de cada componente mineral. Tipicamente o pH selecionado deve ser tal que o potencial zeta das partículas apresente o mesmo sinal para todos os componentes da mistura. Aliado a isto, a magnitude dos potenciais deve preferencialmente exceder em 25 mV, visando a eliminação das instabilidades da solução. Alternativamente são empregados dispersantes, os quais contêm íons que vão atuar como adsorvatos específicos, levando a uma modificação do sinal e incremento das cargas superficiais de um ou mais componentes da mistura (Moudgil e Behl, 1993).

Em tecnologia de separação sólido-sólido por floculação seletiva, a dispersão do minério pode ser classificada segundo três maneiras distintas: 1) Dispersão homogênea, obtida pela distribuição homogênea das partículas dentro do recipiente; 2) Dispersão liberada, que é definida como sendo a condição onde todas as partículas em suspensão estão completamente separadas umas das outras, deixando de existir pequenos agregados ou “slime coating”; 3) Dispersão estável, que refere-se à condição onde a sedimentação das partículas sofre uma inibição respeitável.

Segundo Attia (1987) uma liberação total é muito difícil de se obter por dispersão devendo-se, em primeiro lugar, buscar a individualização das partículas por estabilização e homogeneização da suspensão.

A correta escolha de agentes dispersantes constitui um pré-requisito importante para o desenvolvimento, com sucesso, do processo de separação por floculação seletiva. Uma dispersão estável de partículas num sistema aquoso pode ser obtida por estabilização eletrostática, estérica ou ainda eletrostérica.

A estabilização eletrostática de suspensões é obtida com uso de dispersantes dos tipos silicatos de sódio e polifosfatos de sódio, os quais induzem uma carga negativa na superfície das partículas. Certos dispersantes poliméricos de baixo peso molecular tais como polióxido de etileno (PEO) e polivinil-pirrolidona (PVP), adsorvem na interface e previnem a coagulação devido a forças entrópicas e interações mistas (Tadros, 1982). Esses dispersantes são chamados de estabilizadores estéricos. Em alguns casos, quando os aditivos poliméricos possuem cargas, como é o caso dos poliacrilatos, o processo de estabilização é chamado

eletrostático. Assim, têm-se os mecanismos de repulsão eletrostática (*coulombic*) e estérico operando simultaneamente (Marthur, et al., 2000).

#### **2.4.1. Dispersantes seletivos**

O principal motivo da baixa seletividade da floculação seletiva em misturas minerais complexas (sistemas naturais) deve-se a presença de *slime coating* e ou de íons de metais solúveis. Esses últimos atuam como ativadores das partículas minerais (Moudgil et al., 1987, 1993). Tais fenômenos resultam na formação de superfícies quimicamente similares nas partículas, levando a uma adsorção heterogênea por parte do polímero. A função do dispersante seletivo é prevenir o “*slime coating*”, assim como, bloquear os sítios ativos (passíveis de adsorção) presentes na superfície dos minerais inertes e cuja floculação deve ser evitada.

Nos sistemas de separação por flotação, a função dos ativadores e depressantes é auxiliar a adsorção seletiva do coletor no componente mineral a ser flotado. Os dispersantes seletivos podem, similarmente, atuar como agentes de “envenenamento”, bloqueando os sítios de adsorção que estão presentes na superfície de minerais não floculáveis (inertes).

Essa denominação tem sido proposta para designar dispersantes que possuem grupos funcionais seletivos, para um constituinte particular da mistura/minério (Attia e Kitchener, 1975; Attia et al. 1987). Polímeros de baixo peso molecular, que atuam como dispersantes, têm uma atuação comprovada na introdução/aumento da seletividade em determinados sistemas de particulados em suspensão (Attia, 1977; Rinelli e Marabini, 1980; Attia e Fuerstenau, 1982; Barbucci et al., 1986; Parsonage e Marsden, 1987; Attia et al., 1988; Pradip et al., 1993).

#### **2.5. Floculantes seletivos**

No processo de floculação seletiva, o polímero ideal capaz de induzir a separação entre fases minerais deve, necessariamente, apresentar um grupo funcional específico para o componente a ser floculado, bem como, possuir uma cadeia forte capaz de gerar flocos consistentes e resistentes ao cisalhamento.

Os floculantes poliméricos são formados, geralmente, por cadeias de moléculas de alto peso molecular (superior a  $10^6$ ), contíguas (lineares), ou ainda apresentando ramificações. Tais polímeros (solúveis em água), incluem-se produtos

naturais (amido, proteínas, resinas, etc.), derivados de produtos naturais (dextrin, alginato de sódio, etc.), e produtos sintéticos, como polímeros não iônicos (PEO, PVA) e polieletrólitos (poliacrilamidas iônicas – PAM, e ácidos poliacrílicos – PAA).

Tipicamente são selecionados flocculantes que são capazes de adsorverem na interface sólido-líquido e, ao mesmo tempo, induzirem a floculação das partículas por interações do tipo pontes. O estado floculado é obtido quando os extensos fios e laços do polímero adsorvem simultaneamente em duas ou mais partículas, formando articulações intercruzadas entre si.

As diferenças nas propriedades superficiais, entre as partículas floculáveis e os componentes inertes, constituem a base para a seleção do tipo de flocculante. Também uma seleção apropriada do flocculante requer um conhecimento dos mecanismos de adsorção do polímero na interface sólido-líquido.

A adsorção do flocculante polimérico é governada pela atuação de forças químicas ou físicas, ou ainda, pela combinação de ambas. As forças físicas, tais como forças atrativas de van der Waals, forças hidrofóbicas e atração eletrostática, são geralmente não seletivas. Contrariamente, as forças químicas são altamente específicas. Essas podem ser covalentes, complexos coordenados e ligações de hidrogênio com alta energia de adsorção (Marthur, et al., 2000).

A adsorção do flocculante na interface sólido-líquido pressupõe um processo irreversível, como é o caso de polímeros e macromoléculas adsorvidas nas superfícies sólidas (Singer et al., 1973).

Devido a uma floculação quase que instantânea observada com a utilização de polímeros de alto peso molecular, Wagberg e Lindstron (1987) concluíram que a adsorção do polímero em partículas é um processo rápido. Também eles sugeriram, que a turbulência produzida na suspensão incrementa a taxa de adsorção do polímero, pelo aumento na colisão entre as moléculas do flocculante e as partículas.

Assumindo-se que a adsorção do polímero como sendo resultado da colisão partícula-polímero (molécula), a taxa de adsorção seria ao menos uma ordem de magnitude tão alta como a taxa de colisão partícula-partícula. Por exemplo, a uma dosagem típica de 0,1 mg de polímero por grama de sólido (sobre  $10^{14}$  moléculas de polímeros por  $10^8$  de partículas), o número de moléculas poliméricas é  $10^3 - 10^7$  vezes maior que o número partículas.



Considerando que os polímeros empregados na floculação seletiva possuem, geralmente, um peso molecular elevado, é extremamente difícil que a adsorção seletiva ocorra em somente um componente, devido a um número enorme de forças e mecanismos atuando simultaneamente. Se uma pequena quantidade de floculante adsorver no material inerte (indesejável), essas partículas são capazes de formarem pontes com as partículas ativas (floculáveis). Nesse caso, os heteroflocos formados levam necessariamente a uma diminuição da seletividade.

## 2.6. Heterofloculação

Alguns autores como Moudgil et al. (1987), Moudgil e Vasudevam (1988), Moudgil e Behl (1991) e Marthur et al. (2000) sugeriram que a adsorção do polímero nos componentes inertes (não floculáveis) produziria, possivelmente, uma co-floculação com os componentes ativos (floculáveis), ocasionando uma queda na seletividade. Esses mesmos autores, considerando as ligações do tipo ponte como sendo o mecanismo da floculação, defenderam que o polímero adsorvido nos componentes inertes se ligaria com as partículas ativas para formar flocos, conduzindo a heterofloculação. Esse fenômeno é ilustrado na Figura 2, abaixo.

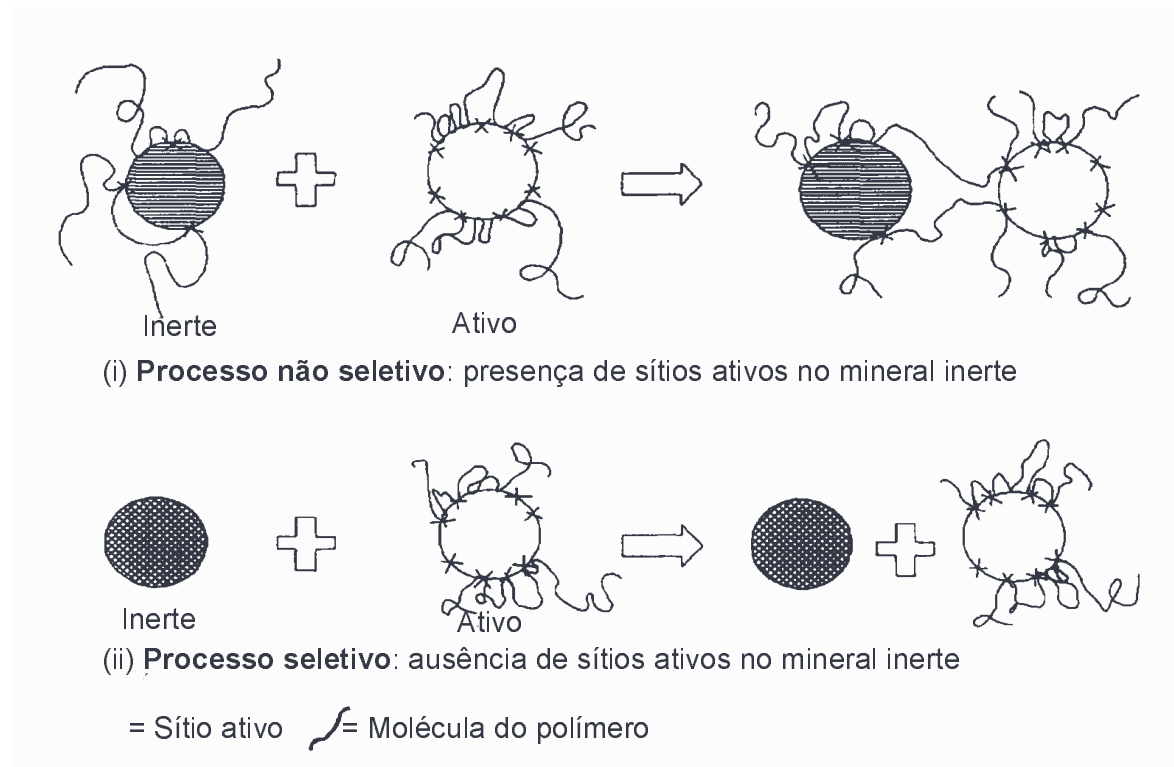


Figura 2 - Esquema ilustrativo do conceito de heterofloculação (Moudgil e Behl, 1991)

A razão para a adsorção dos polímeros nos componentes inertes deve-se a heterogeneidade superficial. Como resultado tem-se uma adsorção fraca do polímero na superfície inerte. Esse nível de adsorção é insuficiente para induzir a floculação do material inerte em testes com componentes isolados, porém em misturas com minerais ativos a heterofloculação se manifesta.

Conforme anteriormente mencionado, a adsorção no componente inerte pode ocorrer em consequência dos efeitos da cominuição (exposição de sítios ativos), como também na presença de íons ativadores e *slime coating*. A heterofloculação, a qual requer somente uma adsorção mínima no material inerte, pode se manifestar em tais sistemas, entretanto esses efeitos são minimizados com uso de dispersantes seletivos (Marthur, et al., 2000).

### **2.6.1. Minimização da heterofloculação**

Um modelo matemático para descrever a heterofloculação foi desenvolvido por Moudgil e Vasudevam (1988) e Moudgil e Behl (1991), o qual pressupõe duas condições para a sua minimização, dentro de um sistema formado pela mistura de componentes ativos e inertes. São elas:

- 1) Alta seletividade na adsorção do polímero;
- 2) Ajuste adequado na dosagem do polímero, visando manter uma baixa superfície de cobertura no componente inerte.

A agregação de partículas recobertas com polímeros é governada simultaneamente pela frequência e eficiência na colisão das partículas. Considerando que os mecanismos de adsorção do polímero nos diversos constituintes da mistura são similares, a probabilidade de adesão pode ser governada pela eficiência na colisão entre a superfície coberta de floculante e os sítios expostos (não cobertos), nas inúmeras partículas.

Algumas expressões sugeridas para formação de flocos superestimam ou subestimam o fator de eficiência da colisão, exceto para determinadas condições específicas (Moudgil et al., 1987, Moudgil e Vasudevan, 1988, Moudgil e Behl, 1991). As expressões definidas por Hogg (1984), Moudgil et al. (1987), Moudgil e Vasudevan (1988) e Moudgil e Behl (1991) consideram a heterofloculação, enquanto que as outras foram desenvolvidas para a floculação de um modo geral. Contudo, a

eficiência de colisão é superestimada por Hogg (1984) para alguma fração da superfície recoberta ( $\theta$ ), exceto 0 (zero) e 1 (um). Isso foi atribuído em função da grande quantidade de sítios presentes na superfície do mineral, para qual a molécula do polímero é atacada. Em outras palavras, todos os sítios da superfície são implicitamente considerados por serem capazes de adsorver as moléculas do polímero. A expressão proposta por Moudgil et al. (1987), Moudgil e Vasudavam (1988) e Moudgil e Behl (1991), que é baseada no conceito de sítios ativos equivalentes, parece melhor correlacionar-se com a técnica de floculação seletiva.

Por fim, a expressão reduzida de Moudgil, para a eficiência de colisão abaixo determinada, equivale corretamente à versão sugerida por Smellie e la Mer (1957).

Equação 1:  $E_{ij} = \phi_i \phi_j [ \theta_i(1 - \theta_j) + \theta_j(1 - \theta_i) ]$

Onde  $\phi_i$  e  $\phi_j$  correspondem à fração de sítios em  $i$  e  $j$ , que são ativos para adsorção do polímero.  $\theta_i$  e  $\theta_j$ , por sua vez, equivalem a cobertura da superfície equivalente (de sítios ativos) a uma determinada dosagem de polímero.

Nota-se que a floculação pode não ser observada num sistema mineral simples para pequenos valores de  $\theta$  ou  $\phi$ , o qual conduziria  $E_{ij}$  para próximo de zero. Além disso, a eficiência na colisão é apresentada como sendo uma função fortemente atrelada à  $\phi$  e de fraca relação com  $\theta$  (Moudgil e Behl, 1991). Também esses mesmos autores propuseram um fator de eficiência crítica ( $E_{ij}$ ) e sugeriram que abaixo do valor crítico de  $E_{ij}$ , uma floculação insignificante pode ser detectada.

### 2.6.2. Conceito de “site blocking agent” (SBA)

Sabe-se que a eficiência na colisão de uma floculação mineral simples  $E_{ij}$ , decresce com o peso molecular do floculante (Behl et al., 1993a). Assim, foi demonstrado por esses mesmos autores, que uma fração de baixo peso molecular do mesmo floculante ou similar, o qual é reconhecidamente incapaz de induzir a floculação dos componentes ativos, pode ser usado como um agente bloqueador de sítios (SBA), para minimizar a heterofloculação no processo de floculação seletiva.

Um modelo esquemático do SBA, usado para incrementar a adsorção seletiva do polímero floculante nos componentes ativos, é apresentado na Figura 3 abaixo (Behl et al., 1993a).

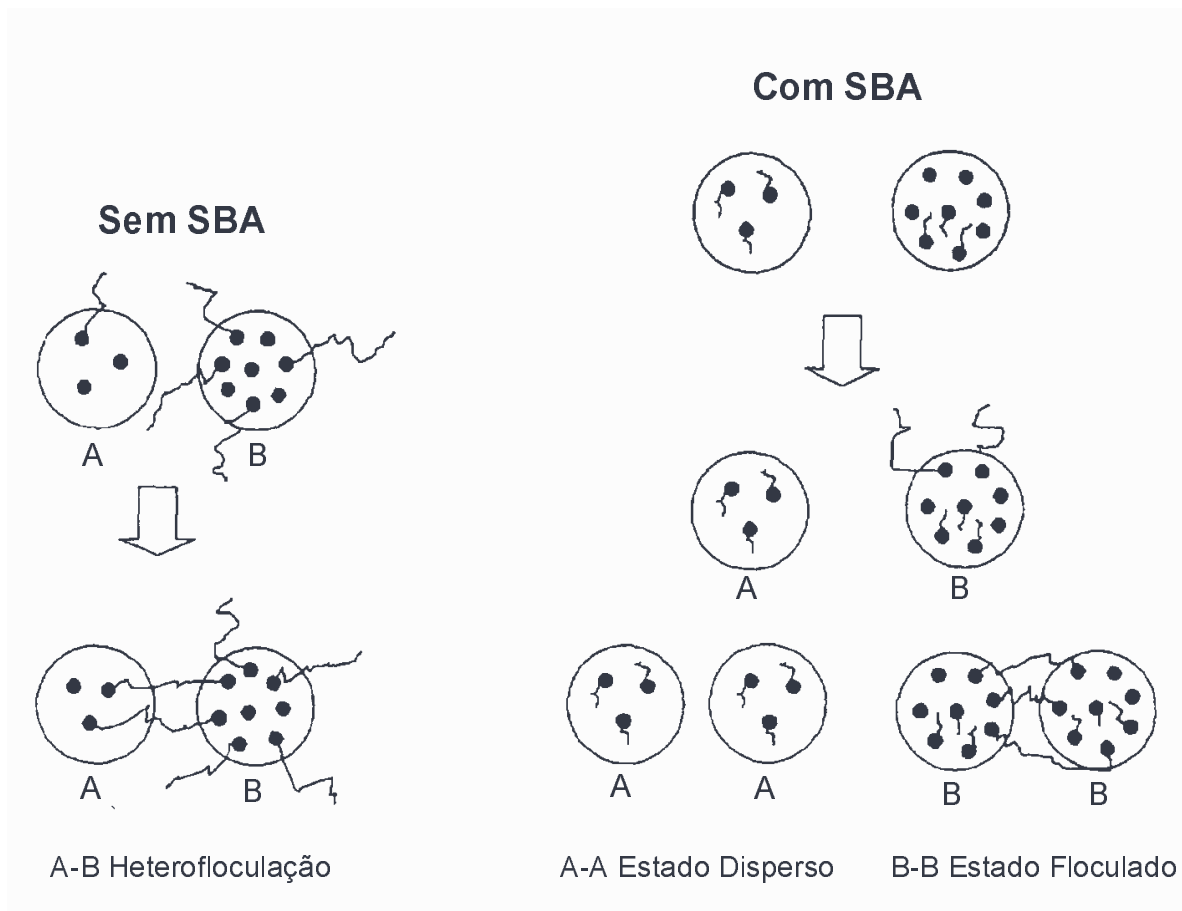


Figura 3 - Apresentação esquemática do conceito de SBA (Behl et al., 1993a).

#### 2.6.2.1. Eficiência de colisão na presença de SBA

Desenvolver uma expressão, que estime a eficiência de colisão das partículas na presença de SBA, implica em assumir-se que o polímero de baixo peso molecular utilizado como SBA seja introduzido no sistema, anteriormente à injeção do floculante. Isto conduziria a adsorção do SBA primeiramente, de modo que o floculante de alto peso molecular encontraria uma superfície parcial ou totalmente recoberta.

Os sítios de superfície podem ser definidos, conforme anteriormente sugerido por Hogg (1984) e Moudgil e Behl (1991), como sendo a área ocupada pela molécula de polímero adsorvida. A formação de flocos seria observada se um sítio recoberto colidisse com um sítio descoberto (ativo) ou vice-versa. Qualquer colisão de um sítio recoberto por floculante com um sítio recoberto por SBA, ou vice-versa, não induziria a floculação.

O fator de eficiência de colisão é dado pela probabilidade total de adesão, considerando a probabilidade de união da partícula *i* tendo um sítio ativo livre, e a partícula *j* com uma porção recoberta de polímero (Behl et al., 1993a). Isso pode ser expresso da seguinte forma:

Equação 2:  $E_{ij} = \phi_i \phi_j [ \theta_i(1 - \theta_j) + \theta_j(1 - \theta_i) ] - \phi_i \phi_j \theta_i \theta_j - \phi_i \phi_j \theta_i \theta_j$

Onde  $E_{ij}$  é a eficiência de colisão na presença de SBA, e  $\phi_i \phi_j$  correspondem a fração de sítios em *i* e *j*, que são ativos para a adsorção de SBA.  $\theta_i \theta_j$  são a fração da superfície recoberta (de sítios ativos) à determinada dosagem de SBA.

Fica claro na expressão acima que na ausência de SBA, a expressão reduz-se para a equação (1). A utilização da equação (1) e (2) é possível somente após o conhecimento dos parâmetros de adsorção ( $\phi$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ ,  $\theta$ ) e implica, também, na aceitação de que  $\phi$  seja igual a 1 (um) para a floculação do componente.

#### 2.6.2.2. Seleção do SBA

Numa suspensão mineral simples, a equação (2) fica reduzida para:

$E = 2\phi^2\theta(1 - \theta) - 2\phi\phi\theta\theta$  e também pode ser escrita como  $E = E - 2\phi\phi\theta\theta$

Onde  $E$  é a eficiência de colisão das partículas minerais simples na ausência de SBA. Isto indica um decréscimo da eficiência de colisão na presença de um SBA.

Como ilustrado na Figura 4, para o sistema polioxido de etileno (PEO)-dolomita, tem-se a depressão da floculação na presença de um polímero de baixo peso molecular e a amplitude da depressão incrementa com o peso molecular, até que a floculação tenha início, num peso molecular superior a 600.000. Esse valor corresponde ao mais alto peso molecular do polímero, que é incapaz de induzir a floculação por si própria ocasionando, porém, um decréscimo máximo da floculação na presença de um polímero floculante com peso molecular acima de 5.000.000 (Behl e Moudgil, 1993b).

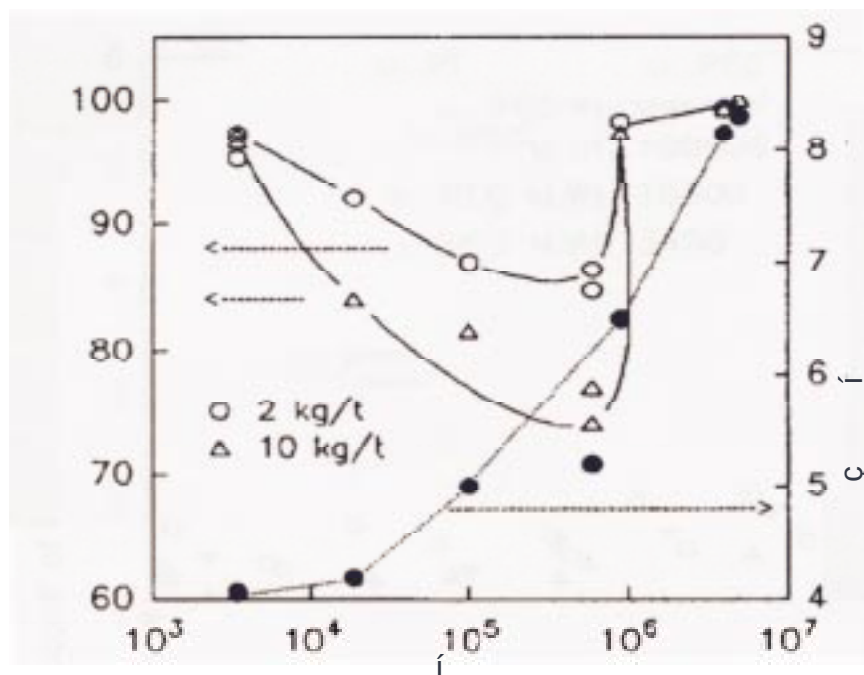


Figura 4 - Floculação de dolomita com PEO (Behl e Moudgil, 1993b)

Visto que, a redução na eficácia de colisão em sistemas minerais simples consiste num bom indicador para estimar a eficácia de colisão de um sistema mineral complexo, os autores Behl e Moudgil (1993b) utilizaram um polímero de baixo peso molecular (600.000) como SBA na separação apatita-dolomita por floculação seletiva. Adicionalmente, como apresentado na Figura 5, observa-se que a uma dada dosagem de floculante (PEO de peso molecular acima de  $5 \cdot 10^6$ ), incrementando-se a concentração de SBA (PEO com peso molecular de 600.000) tem-se uma alta recuperação de apatita (componente inerte), indicando uma redução na heterofloculação. Assim, a heterofloculação pode passar a ser controlada com uma seleção apropriada do peso molecular e da concentração de SBA.

O conceito de SBA foi utilizado com sucesso na redução da adsorção do floculante nas partículas inertes de apatita. Assim, para uma mistura de apatita-argila poligorsquita (80:20), obteve-se uma recuperação de mais de 80% do produto contendo 95% de apatita (Marthur e Moudgil, 1995).

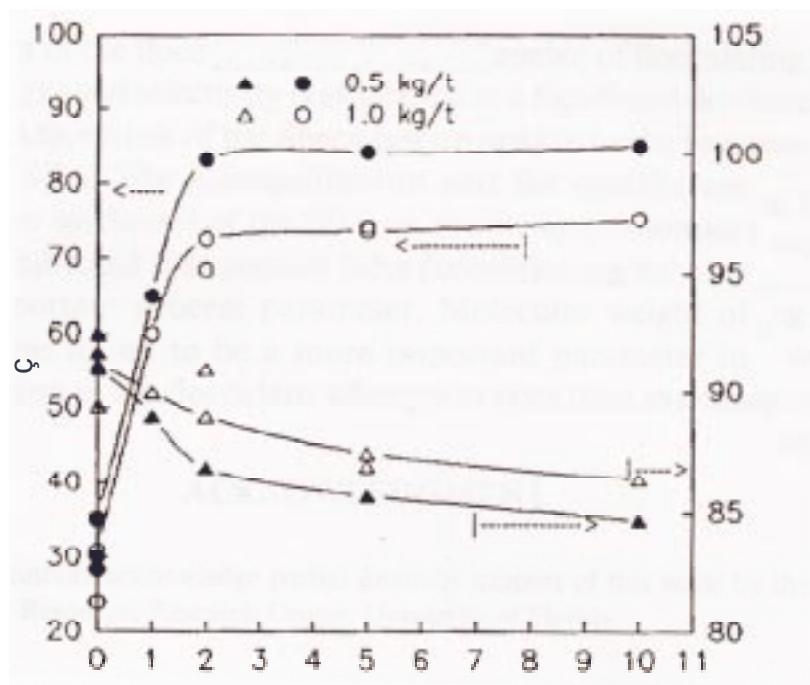


Figura 5 - Recuperação de apatita na presença de SBA (Marthur e Moudgil, 1995).

## 2.7. Mecanismos de adsorção de floclantes na interface sólido-líquido

A adsorção de floclante polimérico na interface sólido-líquido é um processo complexo, geralmente atribuído às forças intermoleculares. Ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, atração eletrostática "coulombic", ligações químicas e forças atrativas de van der Waals podem ser isoladamente ou conjuntamente responsáveis por esse mecanismo. A predominância de uma ou outra força depende essencialmente da carga superficial do mineral particular, do tipo de polímero empregado, bem como das características iônicas do meio (Orunwense, 1994; Shaning e Attia, 1987).

### 2.7.1. Adsorção devido às diferenças na carga superficial

Alguns trabalhos mais antigos reportados na literatura descreveram a adsorção seletiva de floclantes como sendo devido às diferenças na carga superficial das fases minerais. Essas diferenças de cargas podem ser naturalmente ou artificialmente induzidas, mediante um controle cuidadoso do pH e das condições iônicas da solução (Friend e Kitchener, 1973, Read e Hollick, 1976).

No sistema apatita-argila, devido a suas características de carga superficial (argila apresentando-se negativamente carregada numa faixa de pH entre 4 e 10 e a

apatita tendo seu ponto de zero carga (pzc) a pH 6,5), a floculação ocorre em função do pH e da natureza da carga do polímero. Assim, com uso de uma poliacrilamida parcialmente hidrolisada é possível obter-se a separação entre a apatita e a argila, mediante dosagem apropriada do polímero e sob condições específicas de pH. (Pradip, 1986).

Entretanto, fica limitada a possibilidade de se obter uma seletividade adequada baseada exclusivamente nas interações eletrostáticas, uma vez que os particulados envolvidos podem, muitas vezes, ter pontos isoelétricos similares (como ocorre no sistema apatita-dolomita), ou ainda devido à possibilidade de interações específicas ocorrerem, preferencialmente entre o polímero e a superfície mineral.

### **2.7.2. Adsorção baseada nas ligações de hidrogênio**

Os mecanismos específicos do tipo ligações de hidrogênio, entre flocculantes do tipo PEO e os sítios superficiais hidroxil, foram recentemente ilustrados por Marthur e Moudgil (1997; 1998). Nesses trabalhos determinou-se, a partir de um estudo sistemático desenvolvido para a adsorção de PEO em uma gama de óxidos e silicatos, que sítios de caráter altamente ácidos da superfície dos minerais interagem com o orbital oxigênio (Lewis base) do PEO para induzir a adsorção e, conseqüentemente, promover a floculação das partículas. O potencial de zero carga (pzc) seria uma medida de energia (intensidade) dos sítos ácidos (superfície hidroxil).

Pode-se observar na Figura 6 que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_3$  adsorvem fortemente no PEO, enquanto que os óxidos que possuem um pzc maior, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$  não exibem uma significativa adsorção de PEO. Assim, óxidos fortemente ácidos admitem uma adsorção e floculação seletiva por PEO. Dentre os silicatos, os filossilicatos acamadados (argilas) e os inossilicatos em cadeias (piroxênios e anfibólios) apresentam esse caráter ácido, facilitando, conseqüentemente, a adsorção e a floculação.



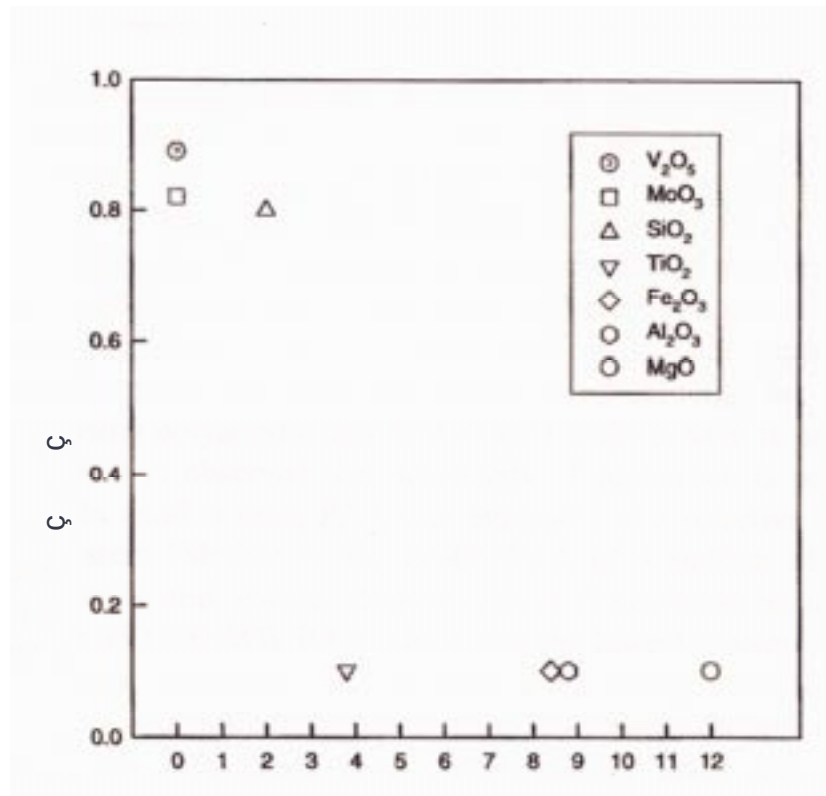


Figura 6 - Densidade de adsorção de PEO em diferentes óxidos (Mathur e Moudgil, 1997, 1998)

Assim, os trabalhos de Marthur (1996) e Marthur & Moudgil (1997, 1998) demonstraram que a presença de sítios hidroxil isolados não garante a adsorção de PEO na superfície de óxidos e silicatos, como acreditavam anteriormente Rubio e Kitchener, (1976), Behl e Moudgil (1993a), mas sim em função do caráter ácido dos sítios isolados, o qual pode ser quantificado pelo ponto de carga zero (pzc) dos respectivos óxidos.

Usando medidas de ressonância magnética nuclear (NMR), Bjelopavlic et al. (2000) investigaram que o tratamento térmico pode ser usado para alterar a acidez da superfície da sílica, e assim controlar a adsorção de polímeros tal como PEO.

### 2.7.3. Adsorção baseada nas interações específicas

Nos últimos anos, inúmeros flocculantes têm sido sintetizados e testados segundo a hipótese de interação específica, como base para a seletividade na separação sólido-sólido. A escolha do grupo funcional do polímero é baseada, geralmente, na literatura de flotação e/ou na coordenação química analítica. Entretanto, a escolha pode ser mal sucedida quando os cátions participantes nas reações de complexação na superfície são quimicamente iguais ou similares.

Assim, a poliacrilamida (PAM) que se caracteriza por interagir especificamente com íons de cálcio, atua igualmente na floculação da apatita e dolomita (Marthur et al. 1996). A seletividade pode ser introduzida, em tais sistemas, pela superposição de parâmetros físicos, como por exemplo o tamanho de partícula.

## **2.8. Influência do polímero nas características dos flocos**

As vantagens e desvantagens da geração de flocos com particularidades desejáveis como tamanho, consistência, resistência ao cisalhamento, densidade, etc., em relação ao método de separação específico, não foram muito bem exploradas no passado. Sabe-se que a natureza do polímero (natural ou sintético, linear ou ramificado, aniônico ou não iônico) exerce um efeito preponderante nas propriedades do floco.

Scheiner e Wilemon (1986) compararam o uso de dois tipos de polímeros (poliacrilamida e polioxido de etileno na floculação de uma ampla variedade de suspensões contendo particulados. Em termos gerais, para atingir o mesmo nível de eficiência de floculação, o PEO requer uma baixa dosagem de polímero, proporcionando um produto de deságue mais estável. Bons resultados de floculação foram, também, observados com uso de poliacrilamidas em polpas diluídas.

Ravishankar et al. (1989) estudaram a eficiência da floculação seletiva da mistura óxido de ferro-argila, mediante uma comparação detalhada do uso de ácido poliacrílico (PAA) e amido "starch". O floculante natural "starch" é muito mais seletivo na separação das fases minerais, porém essa seletividade é restrita a um valor de pH por volta de 10,5. A floculação com PAA, apesar de ser menos seletiva admite uma faixa mais ampla de pH (entre 6,5 e 9). Também, os flocos formados com PAA são maiores e apresentam-se mais compactos e mais resistentes ao cisalhamento, sendo conseqüentemente mais suscetíveis a lavagens sucessivas (remoção das partículas de ganga).

## **2.9. Separação e purificação de argilas por floculação seletiva**

As limitações de tamanho de grão da maioria dos argilominerais frente ao emprego de processos convencionais de tratamento, aliado à facilidade de se obterem suspensões estáveis em concentrações de sólidos desejáveis, faz da floculação seletiva uma promissora técnica para tratamento de minerais argilosos.

Comumente, as aplicações da floculação seletiva em argilas envolvem: 1) A separação de quartzo (fracionamento granulométrico); 2) A remoção de argilas aluminosas e materiais ultrafinos de minério de ferro (hematita); 3) A separação de minerais opacos e coloridos (contaminantes), tais como rutilo, anatásio, ilmenita, pirita e hematita de argilas cauliniticas, para obtenção de produtos de qualidade ótica superior (purificação de caulins).

A utilização da floculação seletiva para remoção de material argiloso e de outras impurezas finas contidas no minério de ferro são comumente reportadas na literatura (Nebo C, O, et al., 1995; Weissemborn P, K, et al., 1995; Ravishankar et al., 1988; Pradip, et al., 1993); Orumwense, F., F., O., 1994). Estudos comparativos da eficiência de floclantes à base de amido “starch”, PAA e PEO foram extensivamente testados por esses autores em misturas sintéticas, demonstrando-se que o “starch” é mais seletivo para adsorção no óxido de ferro, enquanto que a PAA e o PEO adsorvem preferencialmente na caulinita.

Segundo Pradip, et al. (1993), a elevada seletividade do “starch” deve-se ao mecanismo de adsorção via complexação binuclear entre os sítios de ferro na superfície da hematita (plano de clivagem da hematita) e o oxigênio do polímero (Figura 7).

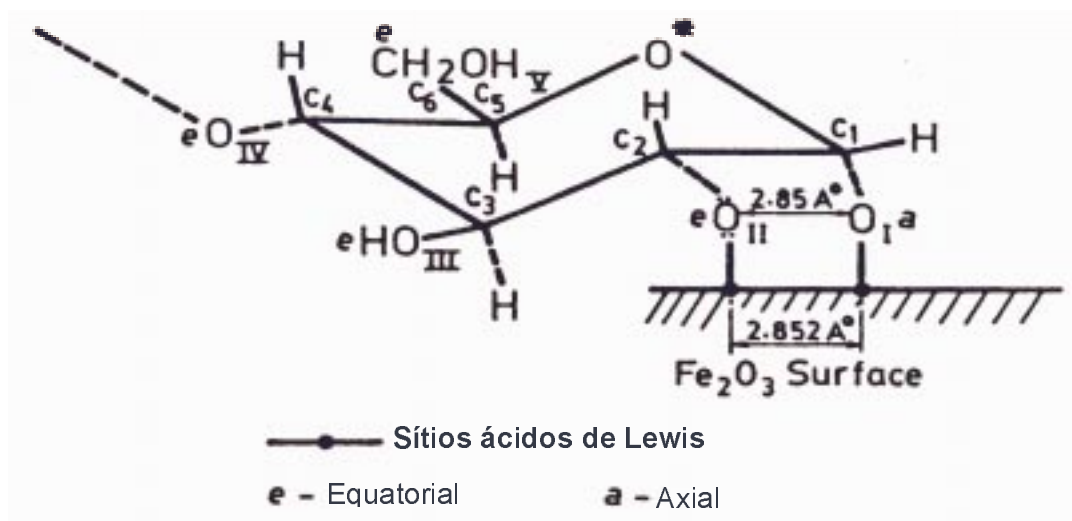


Figura 7 - Diagrama ilustrativo da adsorção por complexação binuclear do “starch” com os sítios de Fe na superfície da hematita (Ravishankar et al., 1988).

Segundo Orumwense (1994), a adsorção preferencial de polímeros não iônicos (PEO) e iônicos (PAM), em partículas de caulinita negativamente carregadas ( $\text{pH} > 9$ ), é atribuído a interações do tipo pontes de hidrogênio.

A remoção de contaminantes coloridos, presentes em argilas cauliníticas, constitui a principal utilização da floculação seletiva em argilominerais. O método foi inicialmente estudado na década de 70, para purificação dos caulins da Geórgia – EUA, como técnica alternativa para remoção das impurezas titaníferas, onde a flotação não era eficaz.

Inicialmente a técnica foi objeto de inúmeras investigações, dentre as quais podemos citar Maynard (1974), que desenvolveu um método de separação entre caulim e dióxido de titânio, pela adsorção seletiva de uma poliacrilamida fracamente aniônica nas partículas contaminantes. Nesse estudo, a seletividade ainda que satisfatória da suspensão foi obtida graças a uma superdosagem da mistura dos dispersantes hexametáfosfato e silicato de sódio, na presença de sais neutros (NaCl).

Em outra investigação, Maynard descreve um processo no qual as partículas de caulinita (produto) são seletivamente adsorvidas e floculadas com poliacrilamida fortemente aniônica, permanecendo as impurezas titaníferas (ganga) em suspensão. Esse processo recebeu a denominação de floculação reversa.

Mercade (1975), desenvolveu uma técnica na qual o mineral titanífero (anatásio) é ativado por cátions polivalentes do tipo  $\text{CaCl}_2$ , e floculado seletivamente pela adição de um polieletrólito de carga fracamente aniônica (Polyhall M-59®). Esse processo admite um pH na faixa de 8-9,5 e uma concentração de íons de cálcio entre 10 e 200 ppm.

Todas as técnicas estudadas foram satisfatoriamente eficazes na purificação do caulim ultrafino da Geórgia – EUA apresentando, no entanto, restrições em relação à concentração de sólidos da polpa (abaixo de 20%), recuperação e ao excesso de reagentes químicos.

A separação caulinita-dióxido de titânio por floculação seletiva teve sua viabilidade industrial alcançada somente na década de 80, em processo patenteado pela empresa Thiele Kaolin, GA – EUA). Esse processo utiliza o mesmo princípio de Mercade (1975), onde cátions polivalentes são empregados como ativadores do

mineral titanífero para posteriormente serem adsorvidos e floculados por polieletrólitos de baixa carga aniônica.

## **2.10. Beneficiamento de caulim – remoção das impurezas titaníferas**

O beneficiamento de argilas cauliniticas do tipo “coating” (usadas em pigmento para cobertura de papel) é iniciado pela etapa de dispersão. Aqui o minério é misturado com água na presença de dispersante químico e sob agitação mecânica. Nessa etapa, tem-se uma individualização das diversas fases minerais presentes no caulim, com a formação de uma suspensão argilosa de baixa viscosidade. Posteriormente, os minerais grosseiros ( $+44\ \mu\text{m}$ ) são extraídos da polpa via hidrosseparação e, em seguida, por meio de ultracentrífugas, o caulim é submetido a um fracionamento que serve para “afinar” a granulometria e remover a maior parte das impurezas coloridas.

Esses processos de classificação, juntamente com o branqueamento químico (lixiviação redutora em meio ácido), são eficazes para remover a maior parte dos compostos de ferro no estado livre. Entretanto, as impurezas titaníferas, presentes na forma de micro-cristais de rutilo e/ou anatásio, permanecem em quantidades significativas no caulim, gerando produtos com alvura limitada.

A técnica de separação magnética, introduzida na indústria Norte Americana de caulim na década de 70 e no Brasil no início dos anos 90, permitiu uma remoção mais eficaz das impurezas titaníferas e dos óxidos de ferro, gerando produtos com até 90% de alvura. Entretanto, apesar do elevado grau de sofisticação do separador magnético de alto gradiente (HGMS), operando com uma intensidade de campo de até 50.000 Gaus, existem limitações na remoção dos minerais ultrafinos de titânio, o que impossibilita a obtenção de índices maiores de alvura para o caulim (Yoon e SHI, 1986).

Maynard et al. (1969) desenvolveram um processo onde o anatásio é seletivamente separado das partículas ultrafinas de caulim, por adsorção com polímeros, a partir de diferenças nas propriedades eletrocinéticas existentes entre os dois minerais. Tal processo, denominado coagulação seletiva ou agregação eletrolítica, implica na adição à polpa de uma dosagem excessiva de dispersantes de ação eletrostática (polifosfatos ou silicatos), na presença de sais neutros (NaCl). O forte poder iônico do dispersante faz com que a suspensão se torne mais estável

devido à elevada força de repulsão eletrostática entre as partículas de caulinita. O eletrólito atua, nesse caso, como um compressor da dupla camada elétrica do anatásio, facilitando a formação de homoagregados.

Larroyd et al. (1996), estudando o uso da coagulação seletiva na purificação do caulim ultrafino do Rio Jari (AP), verificaram uma melhoria na eficácia e no rendimento da separação das impurezas titaníferas, com a incorporação de dispersantes de efeito estérico. Tais dispersantes (poliacrilatos) adsorvem nos sítios positivos da superfície lateral da caulinita, via adsorção química, minimizando a formação de homoagregados por interação face aresta e aumentando, conseqüentemente, a estabilidade da suspensão caulinítica. Apesar dos resultados promissores, a técnica não funciona bem em concentrações de sólidos da polpa superior a 20%. A elevada concentração de reagentes requerida também afeta a qualidade do produto.

O processo de flotação, particularmente flotação transportadora, constitui outra importante técnica de purificação do caulim. O princípio desta técnica baseia-se na utilização de um mineral “carrier” finamente micronizado ( $- 44 \mu\text{m}$ ), que possibilita aumentar consideravelmente o tamanho das partículas a serem flotadas. As partículas transportadoras são previamente tratadas com coletores à base de ácidos graxos e, depois, misturadas à polpa de caulim no circuito de flotação.

A polpa de caulim, previamente tratada com dispersantes, controladores de pH, coletores e na presença de cátions polivalentes, é submetida a uma intensa agitação mecânica (alta taxa de cisalhamento) com energia suficiente para remover a cobertura de coletor das partículas de caulinita, imprimindo assim uma seletividade ao processo. Nestas condições, as partículas titaníferas que permanecem recobertas pelo coletor formam heteroagregados por interação hidrofóbica com o mineral “carrier” e flutam (Wang e Somasundaram, 1980).

Pesquisas recentes têm revelado grandes avanços na flotação de caulim a partir da utilização de coletores do tipo alquil hidroxamato. As propriedades quelantes desse reagente tornam as impurezas titaníferas mais hidrofóbicas ao mesmo tempo em que não necessita de ativador, proporcionando um ligeiro aumento na eficácia e na recuperação do processo (Yoon et al. 1992).

Embora os processos de flotação acima descritos tenham sido empregados com sucesso na purificação dos caulins de granulometria média a fina da região central da Geórgia, com a geração de produtos de até 90% de alvura, existem limitações no processamento do caulim da região leste, constituídos por partículas ultrafinas. Usualmente, esse último contém mais de 95% de partículas abaixo de 2  $\mu\text{m}$  e 60% abaixo de 0,5  $\mu\text{m}$ . Esta faixa granulométrica muito se assemelha aos caulins do Rio Jari - AP (objeto do presente estudo).

Os tamanhos diminutos do caulim e das impurezas afetam drasticamente a seletividade e eficiência do processo de flotação, despendendo muito tempo. Desta forma, resta como alternativa para o seu tratamento, o desenvolvimento da floculação seletiva, com especial enfoque para a melhoria da seletividade.

### **2.11. Associação caulinita-dióxido de titânio em sistemas naturais e dificuldades de separação**

O emprego industrial do caulim geralmente está associado a propriedades inerentes da caulinita, oriundas do próprio jazimento de origem. Os depósitos secundários de caulim, na sua maioria, são formados por cristais de caulinita com morfologia euédrica, onde a gênese dos processos de alteração, geralmente, induz a formação de assembléias minerais de tamanho diminuto. Esses depósitos constituem as áreas de maior exploração mundial, localizados na Geórgia (EUA) e região Norte do Brasil. Por apresentarem bom comportamento reológico em altas concentrações de sólidos, aliados às características de alto brilho, esses caulins são empregados em sua maioria na cobertura de papel (“coating”).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) existe nas formas polimorfas de anatásio, rutilo e brooquita, os quais cristalizam-se no sistema tetragonal. Tais minerais possuem uma alta resistência ao intemperismo, fazendo com que estejam presentes na maior parte dos sedimentos, como constituintes acessórios. A ocorrência de minerais titaníferos, associados ao caulim, é assim típica de depósitos sedimentares.

Na maioria dos depósitos, o mineral anatásio predomina na fração mais fina do caulim, enquanto o rutilo, devido o seu maior diâmetro, é removido na sua quase totalidade durante o fracionamento granulométrico. O mineral brooquita, por sua vez, raramente encontra-se associado a depósitos de caulim (Sennett e Young 1978).

O efeito colorante dos minerais titaníferos é devido à incorporação de ferro na sua estrutura cristalina. Esse ferro, mesmo presente em quantidades muito pequenas (da ordem de ppm), é responsável pela forte coloração amarela ou marrom dos minerais titaníferos, reduzindo o índice de alvura do caulim.

Segundo Sennett e Young (1978), para que a separação caulim-TiO<sub>2</sub> seja efetiva por métodos físico-químicos, deve ocorrer, simultaneamente, a coagulação/floculação seletiva das partículas titaníferas, permanecendo a caulinita no estado disperso, conforme o esquema abaixo.

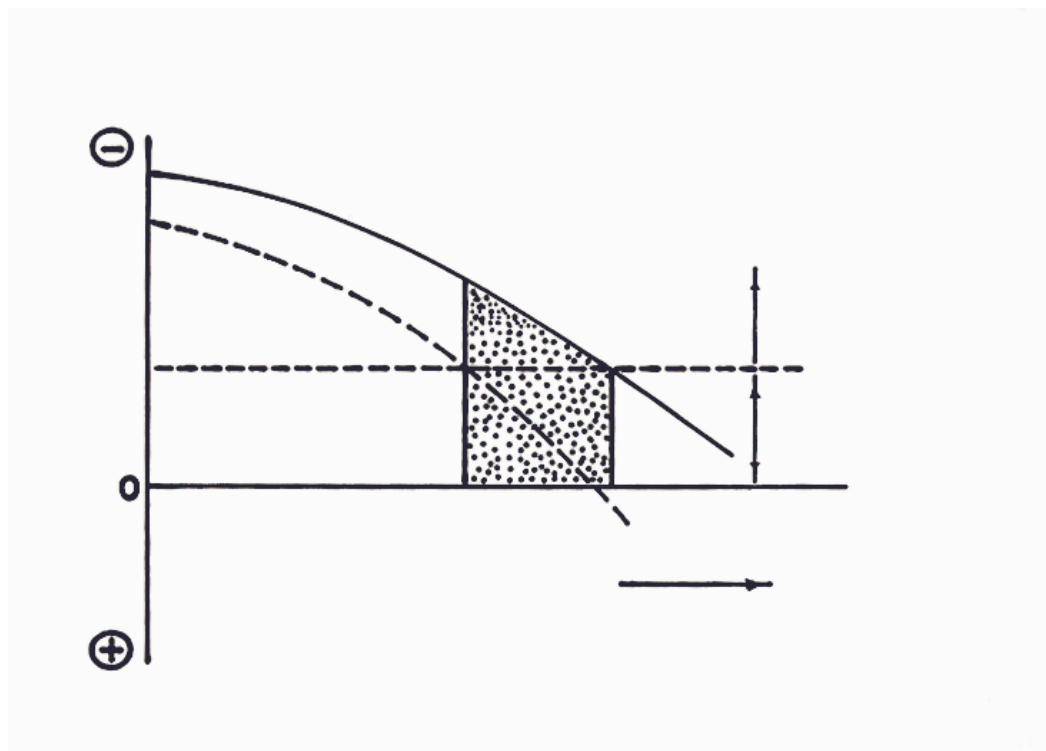


Figura 8 - Representação esquemática da condição do meio onde a separação caulinita-anatásio é possível (Sennett e Young, 1978)

A Figura acima representa a condição que tem que ser estabelecida para remover o anatásio da caulinita. Somente numa estreita região, onde o anatásio aparece coagulado e a caulinita dispersa, a separação é possível.

Alguns autores (Blaakmeer et al., 1990 e Bohmer et al., 1994) demonstraram que a adsorção de poliácridamidas em partículas de TiO<sub>2</sub>, a pH elevado, depende substancialmente do tipo e da concentração de íons Ca<sup>++</sup> presentes. Portanto, é provável que o efeito de cátions específicos, nesses sistemas, seja responsável



pela adsorção de um polímero negativamente carregado em superfícies de carga negativa.

Segundo King (1980), o efeito de cátions ativadores, na superfície do dióxido de titânio, provoca uma reversão do potencial zeta, essencialmente, acima do pzc (Figura 9). Esta reversão de sinal é máxima no ponto de formação de hidrólise (pH entre 9 e 10) .

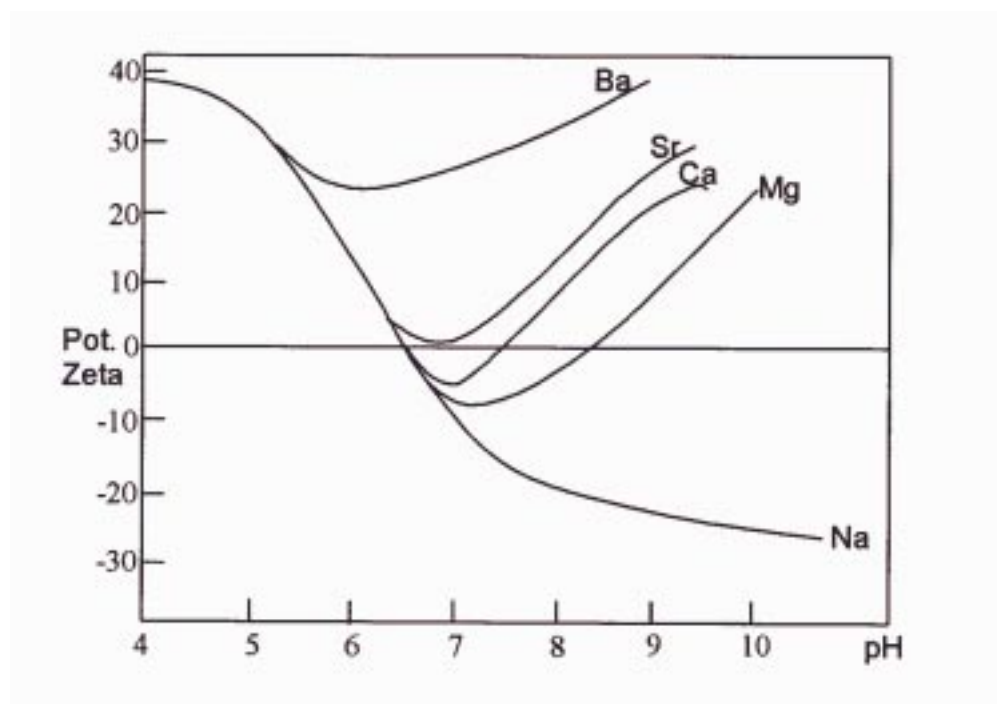


Figura 9 - PZ de partículas de  $\text{TiO}_2$ , na presença de cátions e em função do pH (King, 1980)

Em sumo, a separação caulim- $\text{TiO}_2$  por processos físico-químicos tem muitos problemas similares. Um dos mais comuns e de difícil solução é a alta sensibilidade ao ambiente iônico. A eficácia do processo de purificação de caulim varia para cada tipo de jazimento, pois depende da granulometria dos contaminantes, da quantidade de íons originalmente presentes no jazimento, da qualidade da água de processo e da quantidade de energia envolvida no condicionamento (Sennett e Young, 1978)

## 2.12. Estrutura da caulinita e origem da carga superficial em sistema aquoso

Conforme visto anteriormente, o tratamento de caulim pressupõe a dispersão de partículas de argila em água, na presença de dispersantes químicos e modificadores de pH, para formar uma suspensão homogeneamente estável. Esse

fato faz com que as partículas, de dimensões micrométricas, se comportem como numa suspensão coloidal, onde a magnitude da carga superficial vai controlar as interações interpartículas, responsáveis pela manutenção da estabilidade do sistema.

A caulinita constitui num argilomineral de estrutura simplificada do tipo 1:1, formada pela intercalação regular de folhas tetraédricas e octaédricas (Figura 10).

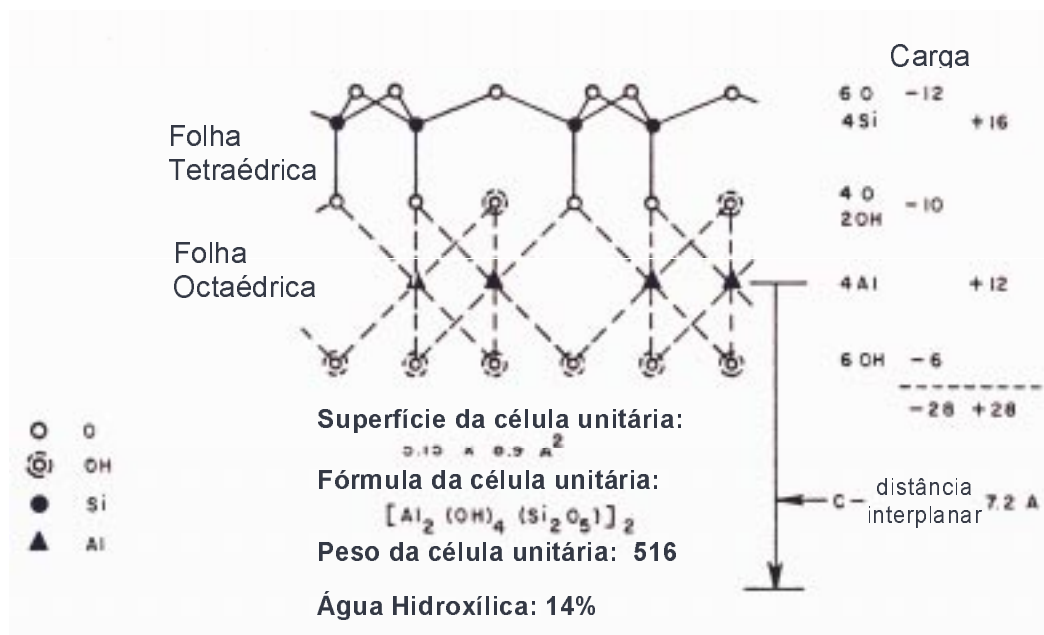


Figura 10 - Distribuição esquemática da célula unitária da caulinita (Olphem, 1977).

A ausência de cátions, dispostos entre as folhas tetraédricas e octaédricas, confere aos cristais de caulinita uma estrutura coesa. A título de exemplo, uma partícula de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro por 0,08  $\mu\text{m}$  de espessura pode conter um conjunto de até 115 folhas. Em regra geral, os cristais de caulinita apresentam-se na forma de plaquetas hexagonais ou reduzidas a simples losangos. As dimensões das partículas variam enormemente entre 0,04 e 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro e entre 100 e 2000 de espessura. O valor médio da relação entre a superfície lateral e total é 0,12. A capacidade de troca catiônica é baixa, usualmente entre 1-10 meq/100 g. Esse valor sugere que os íons trocáveis estão localizados exclusivamente na superfície da aresta (Olphem, 1977).

Os argilominerais em suspensão aquosa, tornam-se eletricamente ativos e, no caso da caulinita, a origem desta carga superficial pode resultar da atuação de

três fenômenos distintos: 1) substituições isomórficas; 2) dissociação de grupos hidroxils de superfície; 3) adsorção preferencial de determinados íons.

Segundo Olphen (1977), imperfeições na estrutura cristalina da caulinita podem provocar substituições isomórficas no interior da rede, do tipo  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , nas folhas tetraédricas, e de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{++}$  ou  $\text{Fe}^{++}$ , nas folhas octaédricas. A deficiência de cargas, gerada pelas substituições de íons por íons de valência positiva inferior, condiciona à rede cristalina uma carga resultante negativa, que é compensada por cátions, locados na superfície do cristal.

A carga superficial, originária a partir da dissociação de grupos hidroxils, depende da natureza e localização desses grupos, seja na superfície (lateral ou basal), ou na folha (tetraédrica ou octaédrica). Assim, tem-se na face basal e na folha tetraédrica o predomínio de grupos silanol que, semelhante ao mineral quartzo, podem se ionizar produzindo uma carga primária negativa, de acordo com as condições de pH do meio. Nas folhas octaédricas da superfície basal tem-se a presença de hidroxilas ligadas ao alumínio da rede, cujo comportamento se assemelha às partículas de alumínio hidratado (anfótero).

Na superfície lateral tem-se o rompimento das folhas silicosas (tetraédricas) e aluminosas (octaédricas), assim como das ligações primárias. As assembléias silicosas possuem, em princípio, uma carga negativa que se torna positiva pela adsorção de íons  $\text{Al}^{3+}$ , presentes em pequenas concentrações em equilíbrio na solução. As folhas octaédricas, por sua vez, assumem em meio ácido uma carga positiva devido a atuação do  $\text{Al}^{3+}$  como íon determinante de potencial.

Um outro fenômeno responsável pela carga superficial da caulinita é a adsorção preferencial de determinados íons. Esta adsorção específica se produz sobre os sítios ativos, presentes na superfície do mineral, via mecanismos de adsorção química e física. Esses íons (determinantes de potencial) adsorvem no plano superficial do mineral (internamente à dupla camada) e conferem um sinal à partícula. Uma quantidade equivalente de contra íons constituirá o nível externo da dupla camada.

Quando a carga primária aparece, seja por ionização de grupos hidroxis ou por adsorção de íons determinantes de potencial, o sinal e a magnitude da carga dependem em grande parte das características da fase aquosa.

## 2.13. Estabilidade de suspensões cauliníticas

Idealmente, a estabilidade de sistemas coloidais pode ser avaliada pela teoria da dupla camada elétrica. Potenciais atrativos e repulsivos são assim calculados em função da distância entre partículas. A coagulação ocorre quando as forças atrativas superarem as repulsivas, levando a uma aproximação entre partículas (mínima distância) e a um valor de potencial superficial mínimo. Para isto acontecer alguma força repulsiva, que atua à grande distância, deve ser suficientemente baixa para ser superada pela energia termal das partículas. Também, o potencial atrativo deve ser forte suficiente para evitar a separação das partículas em função do movimento browniano.

Geralmente a coagulação é provocada por uma redução na força repulsiva da dupla camada elétrica atuante no entorno das partículas. Isto pode ser favorecido se a parte difusa da dupla camada elétrica for comprimida pela adição de algum tipo de eletrólito; nesse caso, a carga dos contraíons tem um papel importante. Além disto, a adsorção de contraíons na camada de Stern (imediatamente adjacente à superfície da partícula) reduziria a carga da partícula e, conseqüentemente, o potencial repulsivo.

Nas suspensões argilosas a situação é considerada mais complicada que para dispersões coloidais ideais. Em meio ácido e neutro a atração do tipo face-aresta ocorre devido a presença de cargas basais de sinal negativo (-) e laterais (aresta) de sinal positivo (+). Em vários estudos, relacionados com a coagulação eletrolítica da caulinita, observou-se que a concentração de sal requerida para a desestabilização decresce com o incremento da carga do cátion. Em geral, caulinitas mostram-se menos sensíveis que esmectitas na presença de sais simples. Na caulinita os contraíons têm pouco ou nenhum efeito na agregação face-face. Se os contraíons não são hidrolisáveis, a estabilidade da caulinita geralmente incrementa com aumento do pH, refletindo na ruptura das interações face-aresta.

Estudos relacionados com o efeito do pH na coagulação de argilas envolvem geralmente íons hidrolisáveis comumente usados no tratamento de água. Nesses casos, o efeito do pH no íon coagulante é mais importante que na argila. Valores de pH considerados ótimos para a coagulação de argilas por íons de alumínio ou ferro, abrangem valores imediatamente abaixo do ponto de zero carga do metal correspondente.

Uma outra forma de estabilização de suspensões cauliniticas consiste na adição de ânions à solução. Tais ânions vão atuar como íons determinantes de potencial e promovem uma reversão da carga, por adsorção na superfície lateral do argilomineral, que passa a ser negativa (-). Como resultado, as interações face-aresta são desfeitas, ficando a suspensão estável e dispersa. Para esse tipo de estabilização alguns autores denominam de peptização ou defloculação, e abrangem a adsorção de ânions do tipo: hidróxidos, fosfatos, oxalatos, metassilicatos, etc.

Olphen (1977) justificou a adsorção exclusiva de ânions, na superfície lateral do argilomineral, como sendo devido à reatividade específica (quimisorção) com os sítios de alumínio expostos, formando complexos ou sais insolúveis. No caso do ânion polimetafosfato de sódio, os quais possuem uma valência de 30 ou mais, existe uma combinação geométrica entre os diversos grupos ionizados do ânion e a distância entre os sítios  $Al^{3+}$  na aresta (Figura 11).



Figura 11 - Modelo esquemático da adsorção do ânion polimetafosfato-Na nos sítios  $Al^{3+}$  da superfície da caulinita (Olphen, 1977).

A estabilidade de suspensões cauliniticas também pode ser atingida pela adição de polieletrólitos, os quais são constituídos por macromoléculas de baixo peso molecular. Nesse caso, as cadeias poliméricas adsorvem, preferencialmente, na superfície lateral do argilomineral, formando um envoltório protetor (estabilização estérica). A estabilização ainda pode ser denominada de eletrostérica (Bohmer et al., 1990; Boisvert et al., 2001) quando admite a adsorção de polieletrólitos carregados, como no caso dos poliacrilatos. Nesse caso, tem-se a vantagem de promover simultaneamente um aumento das forças repulsivas via expansão da dupla camada e, a criação de uma barreira estérica (bloqueio de sítios).

### **3. Metodologia e materiais**

O presente trabalho utiliza o método de floculação seletiva voltado para a separação de sistemas naturais formados pela mistura de caulim e dióxido de titânio. Os materiais empregados são provenientes da jazida explotada e beneficiada pela empresa Caulim da Amazônia S.A (CADAM) no Rio Jari (AP), onde a importância de uma separação mais efetiva entre as impurezas e o caulim ultrafino está na obtenção de produtos de mais alto índice de alvura e de maior valor agregado.

Três tipos de minério foram amostrados para a execução dos ensaios. Tais amostras são perfeitamente definidas na jazida e denominadas pela empresa, para efeito de beneficiamento, como: caulins de alta, de média e de baixa alvura. A coleta do minério ROM foi realizada diretamente na mina, no seu estado natural, abrangendo aproximadamente 50 kg de cada tipo. Posteriormente, procedeu-se a secagem em temperatura ambiente, visando a preservar as propriedades físico-químicas. Em seguida, efetuou-se a desagregação manual, o quarteamento e o acondicionamento em sacos plásticos para ensaios de laboratório.

Três procedimentos definidos como principais nortearam a execução desse trabalho, são eles: i) caracterização das fases minerais presentes no sistema; ii) estudo do comportamento dos sistemas dispersos (suspensões); iii) estudo da seletividade e dos mecanismos envolvidos na separação entre a caulinita e os minerais contaminantes por floculação seletiva.

#### **3.1. Procedimentos laboratoriais**

##### **3.1.1. Caracterização das fases minerais presentes no sistema**

Foi determinado o tipo e a concentração das impurezas mineralógicas presentes no caulim, além de se estabelecer com precisão, o grau de liberação desses minerais contaminantes em relação às partículas micrométricas de caulinita. Esse estudo permitiu definir se as fases minerais apresentam algum tipo de adesão ou associação física, o que poderia influenciar no rendimento e na seletividade do processo de separação.

A caracterização das fases minerais contaminantes abrangeu primeiramente a determinação, por fluorescência de raios-X, da composição química de minérios

ROM. Posteriormente, detalhamentos foram efetuados em concentrados de rejeitos, mediante a análise de difratogramas de raios-X e de imagens ao microscópio eletrônico de transmissão operando com analisador (EDS) acoplado.

#### **3.1.1.1. Obtenção de concentrados de rejeito**

Os concentrados foram obtidos por separação eletrolítica (coagulação seletiva) a partir de caulins já processados industrialmente. Os procedimentos adotados foram os seguintes: i) primeiramente procedeu-se uma redispersão do caulim em água (teor de sólidos em torno de 70%) sob agitação mecânica intensa e na presença de dispersante químico (concentrações da ordem de 10 mg/g); ii) em seguida, a polpa foi diluída para 15% de sólidos com a adição simultânea de eletrólitos do tipo NaCl na forma de suspensão (concentrações da ordem de 14 mg/g); iii) a suspensão foi então deixada sob repouso durante 4 horas, em béquero de 500 ml, para que ocorresse, assim, uma coagulação/concentração das impurezas no substrato.

O concentrado foi coletado e lavado em filtro a vácuo para eliminar o excesso de reagentes químicos. Assim, o concentrado está pronto para análise no difratômetro de raios-X e no microscópio eletrônico de transmissão.

#### **3.1.2. Comportamento dos sistemas dispersos**

Considerando que o processo de separação é desenvolvido em meio aquoso, o estudo do comportamento dos sistemas dispersos tem uma especial importância, pois permite estabelecer a condição mais apropriada onde ocorre a formação de flocos, via adsorção da fase contaminante pelas moléculas do polímero, permanecendo a suspensão caulinítica no estado de máxima dispersão.

Nesse trabalho, as propriedades reológicas e eletrocinéticas de suspensões cauliníticas foram avaliadas em função de parâmetros como: i) tipo e concentração de dispersantes e ii) concentração de sólidos da suspensão.

#### **3.1.3. Floculação seletiva**

Os ensaios de laboratório visam a estabelecer as taxas máximas de remoção de  $\text{TiO}_2$  e de recuperação mássica, em função do tipo floculante e das condições iônicas da própria polpa. Com isso, foi possível estudar a seletividade e os

mecanismos envolvidos na separação das fases minerais, levando-se em conta as variáveis do processo como: i) a intensidade de carga aniônica do polímero; ii) o pH do meio; iii) o tipo e a concentração de dispersante químico.

Os polímeros utilizados nos ensaios de floculação são do tipo poliacrilamida (peso molecular acima de 5 milhões), os quais possuem a denominação comercial de Nalco 9877, SFA-100, SFA-150 e diferenciam-se em função da intensidade de carga aniônica presente (5, 10 e 50%, respectivamente).

As soluções de floculante foram preparadas em uma concentração de 0,5 g/l e mantidas sob refrigeração por uma semana, sendo trocadas após esse intervalo de tempo. Para ajustar o pH da polpa, foram preparadas soluções de NaOH a 3,5%, e, como dispersante, foi utilizado hexametáfosfato e poliacrilato de sódio, ambos em solução a 3,5%.

#### **3.1.3.1. Preparação da suspensão caulinítica**

O primeiro passo na preparação de uma suspensão a base de caulim consiste em dispersar o minério ROM em água (concentração de sólidos da ordem de 40%), na presença de dispersante e sob agitação mecânica intensa. Após três minutos de condicionamento em velocidades da ordem de 8.000 rpm, obtém-se uma popa homogênea e fluida.

O caulim na forma de polpa foi submetido a um peneiramento em malha 325 # (44 µm de abertura) para retirada da fração areia. Posteriormente, a suspensão passante foi centrifugada com vistas a se obter um material de granulometria fina e uniforme.

Esses procedimentos simulam as operações convencionais de beneficiamento de caulim, de modo que os minerais contaminantes ainda remanescentes no produto final ultrafino correspondem justamente àquelas impurezas a serem atacadas e removidas pelos floculantes poliméricos.

#### **3.1.3.2. Desenvolvimento dos ensaios de floculação seletiva**

Os experimentos de floculação seletiva foram padronizados em béquer de 250 ml de volume, contendo caulim em quantidade equivalente a 50 g (base seca) e na forma de polpa centrifugada (30% de sólidos).



O polímero floculante, em solução a 0,05%, foi adicionado por pipetagem diretamente na polpa de caulim, a qual foi mantida sob agitação moderada entre 500 e 600 rpm. Uma agitação mais agressiva nessa etapa pode provocar a destruição dos flocos, contaminando o produto e afetando o rendimento.

Imediatamente após a adição do polímero, inúmeros flocos de tamanho e consistência considerável são visíveis a olho nu no interior da polpa, que é mantida sob agitação moderada durante 5 minutos. Cessada a agitação os flocos escuros contendo as impurezas titaníferas sedimentam no substrato, formando rapidamente dois níveis bem definidos no interior do béquer. A polpa sobrenadante contendo caulim purificado é, então, coletada por sifonagem, seca em estufa e encaminhada para análise.

## **3.2. Procedimentos analíticos**

### **3.2.1. Difração de raios-X (DRX)**

A detecção dos minerais acessórios do caulim por DRX é dificultada, na medida em que os picos desses minerais, presentes em baixas concentrações, são mascarados, no difratograma, pelos picos bem definidos do argilomineral predominante (caulinita). Assim, procurou-se solucionar esse problema por meio do aumento da concentração dos minerais contaminantes nas amostras a serem estudadas. Para tanto, o caulim foi previamente tratado em escala de bancada por coagulação seletiva (conforme descrição no item 3.1.1.1), visando à obtenção de concentrados ricos em impurezas.

Outro recurso utilizado para facilitar a identificação das impurezas mineralógicas contidas no caulim foi calcinar as amostras em forno mufla antes da leitura no DRX. Com esse procedimento, os picos da caulinita diminuem de intensidade e podem até ser eliminados, devido à modificação estrutural sofrida pelo argilomineral em exposição a temperaturas da ordem de 550° C num intervalo de tempo de duas horas.

O equipamento utilizado nesse trabalho foi um difratômetro SIEMENS D-50 do Instituto de Geociências da UFRGS, o qual possibilitou a identificação das espécies mineralógicas, a partir da leitura de difratogramas de amostras não orientadas (método do pó).

### **3.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão**

Essa técnica permite a identificação dos constituintes mineralógicos ultrafinos, a partir da visualização de imagens de grande aumento e de análises semi-quantitativas pontuais por energia dispersiva de raios-X.

O estudo do comportamento das fases minerais ultrafinas (caulinita e dióxido de titânio) foi possível graças a uma pré-concentração das impurezas, aumentando significativamente a sua probabilidade de detecção e de observação junto ao microscópio eletrônico de transmissão (MET).

A preparação da amostra envolveu um controle minucioso da espessura do material, pois, para que a visualização de imagens no MET seja possível, é necessário que os feixes de elétrons atravessem a amostra na sua totalidade. Assim, o material foi primeiramente disperso em água para formar uma suspensão extremamente diluída (0,5% de sólidos). Essa suspensão foi, em seguida, borrifada na forma de gotículas minúsculas sobre um porta-amostra.

O porta-amostra utilizado era composto de cobre em formato de uma grade e continha uma fina película a base de carbono, a qual serviu de substrato para deposição e aderência do material após secagem em estufa (temperatura não superior a 60 °C).

O MET utilizado trata-se de um JEOL (JEM 2010), que possui um sistema de detecção EDS acoplado. Esse equipamento opera em alto vácuo e possui uma aceleração de voltagem de 200 kV. Esse equipamento pertence ao centro de microscopia eletrônica da UFRGS.

### **3.2.3. Fluorescência de raios-X**

Técnica analítica amplamente empregada na determinação quantitativa de substâncias. A análise consiste na medida de linhas do espectro característico dos elementos procurados, relacionando-se as intensidades dessas linhas com a concentração do elemento na matriz onde se encontra disperso.

No caulim, as análises envolveram uma determinação quantitativa dos elementos maiores (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, MnO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a partir da leitura de pastilhas fundidas.

O equipamento utilizado foi um Philips PW - 1400 pertencente ao Centro de Materiais de Grande Difusão (CMGD) da Escola de Minas de Alès (França).

#### **3.2.4. Reologia**

No presente estudo, utilizou-se um reômetro da marca CARRI-MED pertencente ao CMGD, o qual permite traçar a curva de deslocamento do fluido em função da tensão aplicada.

Tal reômetro é composto de duas superfícies sólidas: uma fixa (placa) e outra móvel (cone). Essas superfícies estão espaçadas de alguns microns. A substância, na forma de polpa, é aprisionada entre as duas superfícies no momento em que o rotor (cone), de 4,5 cm de diâmetro e ângulo de  $0,5^\circ$ , é acionado.

O comportamento reológico do caulim foi avaliado em função da concentração de dispersante químico em polpas previamente dispersas e submetidas à centrifugação. Com esse procedimento, obtém-se uma uniformidade de tamanho das partículas.

Uma vez que as propriedades reológicas são dependentes da densidade dos sólidos da suspensão, os ensaios no reômetro foram padronizados. Assim, a concentração foi mantida rigorosamente constante em 35% de sólidos, para cada ambiente da polpa estudado.

#### **3.2.5. Potencial zeta**

O potencial zeta (PZ) corresponde ao potencial medido no plano de cisalhamento gerado em torno da partícula, quando do seu deslocamento no interior da solução, devido à atuação de um campo elétrico.

O equipamento utilizado par tal determinação foi um Coulter Delsa 440, pertencente ao CMGD e capaz de medir a condutividade elétrica do meio e a mobilidade eletroforética das partículas em suspensão. O valor do PZ é assim obtido matematicamente a partir da mobilidade eletroforética, sendo que o “software” do equipamento encarrega-se dessa transformação.

As leituras foram realizadas diretamente em suspensões caulínicas extremamente diluídas ( $< 400 \text{ mg}/100\text{ml}$ ) dispersas em água deionizada, com o auxílio de ultrassom.

As leituras serviram para avaliar o comportamento elétrico das partículas em função da concentração de sólidos e das condições iônicas do meio (tipo e concentração de dispersante químico).

### **3.2.6. ICP- AES**

A espectrometria de emissão por plasma de acoplamento induzido (ICP – AES) é uma técnica analítica multielementar, que apresenta alta sensibilidade e limites de detecção excepcionalmente baixos, da ordem de 0,1 ppm em solução, quando comparado com outras técnicas instrumentais.

As análises foram realizadas no CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique - França) e serviram para dosar os elementos traços (Mg, Ba, Ca, Sr, K, Nb, V, Zr, Cu, Ni, Ga, Zn, Pb) contidos no minério ROM (caulim de média alvura) e, no respectivo produto do beneficiamento.

### **3.2.7. Determinação da alvura**

Alvura é definida como sendo a quantidade de luz refletida por uma superfície, em um comprimento de onda efetivo de 457 nm em relação a uma superfície perfeitamente difusora, geralmente o óxido de magnésio.

As análises foram feitas em inúmeras amostras purificadas por floculação seletiva, visando-se correlacionar o índice de alvura com o teor de  $\text{TiO}_2$  contido no caulim.

O equipamento utilizado para as medidas de alvura foi um espectrocolorímetro Hunterlab Ultrascan XE do laboratório de processamento mineral (LAPROM), o qual fornece o índice de alvura a 457 nm mediante o cálculo a partir da média ponderada da reflectância entre os comprimentos de onda de 400 e 510 nm.

Todas as amostras analisadas foram submetidas, previamente, a uma lixiviação redutora em meio ácido (pH na faixa de 5,0), para extração do ferro. Para isso, utilizou-se hidrosulfito de sódio como agente redutor (concentrações da ordem de 2,5 mg/g). Esse procedimento elimina a interferência do ferro na alvura, de modo a ressaltar a influência do  $\text{TiO}_2$  nas propriedades óticas do caulim.

As leituras de alvura foram efetuadas em pastilhas compactas e homogêneas, obtidas por prensagem de caulins na forma de pó (pulverizado) e isento de umidade.

Os valores de alvura obtidos no Hunterlab Ultrascan XE do LAPROM foram convertidos para os valores correspondentes na escala ISO, a partir de medições simultâneas realizadas no LAPROM e no equipamento Data Color Elrepho 2000 do laboratório da empresa CADAM, localizada no estado do Pará.

### **3.2.8. Turbiscan**

O Turbiscan<sup>®</sup> é um instrumento de caracterização ótica das dispersões líquidas, o qual mede o comportamento da suspensão, por meio de leituras de retrodifusão e transmissão de feixes no espectro do infravermelho.

A sensibilidade das leituras permite a caracterização da suspensão, em termos de tamanho, densidade e composição das fases minerais. Para suspensões diluídas (translúcidas), obtém-se um forte sinal em transmissão e muito pouco em retrodifusão, enquanto que, para suspensões com altas concentrações de sólidos (opacas), o comportamento do espectro da luz é exatamente o inverso.

Os ensaios de sedimentação via Turbiscan<sup>®</sup> foram efetuados no CMGD e serviram para determinar a cinética de sedimentação dos flocos no interior da polpa. Esse estudo levou em conta as condições do ambiente iônico aplicada aos ensaios de floculação seletiva (tipo e concentração de dispersante), mantendo-se constantes a concentração de polímero (40 ppm) e a densidade da polpa (30% de sólidos).

O limite entre o nível inferior, contendo os flocos de granulometria grossa, e o nível superior (sobrenadante), composto pela fase caulinítica dispersa, serviu como interface de detecção e gerou um espectro de retrodifusão característico.

Os flocos foram gerados a partir da adição de polímero Nalco 9877 diretamente na polpa de caulim, a qual foi mantida sob agitação moderada durante 5 minutos. Em seguida, com auxílio de uma seringa, a polpa contendo os flocos foi imediatamente transferida para o recipiente de medição no Turbiscan<sup>®</sup>, o qual realizou um total de 15 leituras sucessivas a cada intervalo de 60 segundos.

## **4. Resultados e discussão**

### **4.1. Caracterização do minério**

Considerando o sistema natural ultrafino formado por plaquetas do argilomineral caulinita em associação com impurezas coloridas de composição titaníferas, o êxito do método de floculação seletiva na separação dessas fases minerais implica, necessariamente, num certo grau de conhecimento dos componentes do sistema.

Nesse contexto, a caracterização é importante para determinar o tipo e a concentração das impurezas mineralógicas presentes no caulim, além de se estabelecer com precisão o grau de liberação desses minerais contaminantes em relação às partículas micrométricas de caulinita. Também é importante definir se as fases minerais do sistema (caulinita e dióxido de titânio) apresentam algum tipo de adesão ou associação física entre si, o que pode influenciar o rendimento e a seletividade do processo de separação.

Os resultados da caracterização do minério são, assim, apresentados e discutidos em função do método de análise empregado, seja por difração de raios-X (composição mineralógica), por fluorescência de raios-X e ICP (composição química dos elementos maiores e traços), ou por microscopia eletrônica de transmissão com analisador EDS acoplado (relações composicionais, morfológicas e grau de liberação entre as fases minerais).

#### **4.1.1. Análises químicas**

Quimicamente, as amostras de caulim foram analisadas pelos métodos de fluorescência de raios-X e ICP, determinando-se as respectivas dosagens dos elementos maiores e traços.

##### **4.1.1.1. Análises químicas para elementos maiores**

Na Tabela estão representadas as dosagens dos elementos maiores, determinadas, tanto para o minério “in natura”, como para as alíquotas resultantes do beneficiamento convencional. As análises abrangeram três tipologias de minérios

(caulins de alta, de média e de baixa alvura), denominados segundo classificação adotada pela empresa produtora.

Tabela - Análises químicas dos três tipos principais de caulins do Rio Jari (AP) e dos respectivos subprodutos de beneficiamento

| Caulim<br>Tipo | Rec.<br>% | SiO <sub>2</sub><br>% | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | TiO <sub>2</sub><br>% | Na <sub>2</sub> O<br>% | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>% | MnO<br>% | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>% | MgO<br>% | CaO<br>% | K <sub>2</sub> O<br>% |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|----------|-----------------------|
| Baixa Alv ROM  | 100       | 41,11                 | 39,97                               | 2,305                               | 1,62                  | 0                      | 0,048                              | 0,017    | 0,018                               | 0,033    | 0        | 0                     |
| Desareamento   | 78,31     | 42,43                 | 38,87                               | 2,366                               | 1,647                 | 0,34                   | 0,22                               | 0,016    | 0,019                               | 0,026    | 0        | 0                     |
| Centrifugação  | 65,07     | 42,72                 | 39,10                               | 2,180                               | 1,315                 | 0,25                   | 0,19                               | 0,015    | 0,017                               | 0,017    | 0        | 0                     |
| Sep. Magnética | 63,15     | 43,20                 | 39,15                               | 2,06                                | 1,27                  | 0,19                   | 0,20                               | 0,015    | 0,015                               | 0,020    | 0        | 0                     |
| Branqueamento  |           |                       |                                     | 1,96                                |                       |                        |                                    |          |                                     |          |          |                       |
| Media Alv. ROM | 100       | 43,78                 | 38,62                               | 2,094                               | 1,534                 | 0                      | 0,055                              | 0,018    | 0,16                                | 0,023    | 0        | 0                     |
| Desareamento   | 71,2      | 43,20                 | 38,48                               | 2,147                               | 1,638                 | 0,30                   | 0,23                               | 0,016    | 0,017                               | 0,017    | 0        | 0                     |
| Centrifugação  | 54,16     | 43,19                 | 38,52                               | 2,040                               | 1,208                 | 0,28                   | 0,24                               | 0,014    | 0,016                               | 0,016    | 0        | 0                     |
| Sep. Magnética | 52,05     | 43,04                 | 38,78                               | 1,99                                | 1,20                  | 0,23                   | 0,20                               | 0,015    | 0,014                               | 0,018    | 0        | 0                     |
| Branqueamento  |           |                       |                                     | 1,88                                |                       |                        |                                    |          |                                     |          |          |                       |
| Alta Alv. ROM  | 100       | 43,31                 | 38,99                               | 1,846                               | 1,557                 | 0,035                  | 0,045                              | 0,017    | 0,015                               | 0,011    | 0        | 0                     |
| Desareamento   | 55,59     | 43,27                 | 38,74                               | 1,91                                | 1,63                  | 0,28                   | 0,20                               | 0,015    | 0,017                               | 0,09     | 0        | 0                     |
| Centrifugação  | 43,07     | 43,39                 | 38,75                               | 1,85                                | 1,217                 | 0,35                   | 0,23                               | 0,016    | 0,015                               | 0,026    | 0        | 0                     |
| Sep. Magnética | 40,97     | 43,10                 | 38,94                               | 1,83                                | 1,15                  | 0,27                   | 0,18                               | 0,018    | 0,013                               | 0,015    | 0        | 0                     |
| Branqueamento  |           |                       |                                     | 1,80                                |                       |                        |                                    |          |                                     |          |          |                       |

Os elementos (Na<sub>2</sub>O, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e K<sub>2</sub>O) não são representativos na composição do caulim, pois apresentam teores muito baixos ou próximos de zero. O incremento no teor dos elementos Na<sub>2</sub>O, verificado a partir da etapa de desareamento, deve-se à incorporação de hexametáfosfato de sódio à suspensão. Os elementos (SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fazem parte da fórmula estrutural da caulinita e muito se aproximam da composição teórica (46,54% e 39,5%, respectivamente). Assim, restam como elementos acessórios ou contaminantes do caulim, os compostos de ferro e titânio.

A concentração do elemento ferro no caulim “in natura” varia em função da tipologia do minério, que marca uma diferença de tonalidade. Com as operações de tratamento (desareamento (Des), Centrifugação (Cent), separação magnética (SM) e branqueamento químico (BR)), observa-se, nos três tipos de minérios, uma redução progressiva nos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , os quais tendem a uma uniformidade composicional na faixa de 1,8 a 2,0% (Figura 12). Os resultados, expressos na Tabela I e na Figura 12, são semelhantes aos obtidos por Sabedot (1997) que analisou o teor de ferro, em inúmeras amostras de caulim do Rio Jari (AP), antes e após o tratamento.

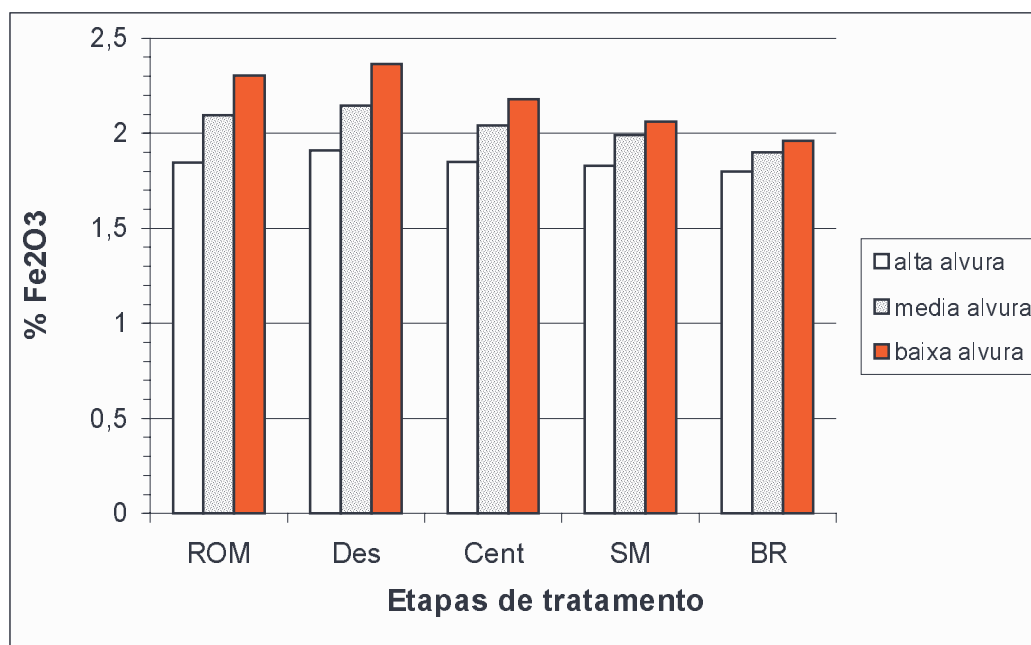


Figura 12 - Comportamento do ferro frente às sucessivas etapas de beneficiamento do caulim.

Como o caulim processado apresenta um elevado índice de alvura, é provável que a maior parte do teor de ferro apurado faça parte da estrutura cristalina da caulinita. Essa constatação também foi feita por Murray (1981) e Sabedot (1997), os quais admitiram teores de ferro estrutural para esses caulins na faixa de 1,7 a 1,9%. O baixo teor, ou a ausência de ferro livre (não estrutural) indica que o beneficiamento convencional foi eficaz na remoção desse elemento do caulim.

Os teores de  $\text{TiO}_2$  apurados para os três tipos de minério indicaram a existência de uma certa regularidade composicional desse elemento. Essa regularidade é corroborada pelos estudos de Sabedot (1997), o qual analisou um



conjunto de 44 amostras de minério da jazida do Rio Jari (AP) e, obteve, como teor médio de  $\text{TiO}_2$ , valores da ordem de 1,4%. Nesse conjunto de amostras, os teores máximos e mínimos apurados para o  $\text{TiO}_2$  foram, respectivamente, 2,2 e 1,0%.

Para os três tipos de minérios estudados, o beneficiamento convencional mostrou-se ineficaz na remoção completa do dióxido de titânio, que permaneceu contido no produto com teores residuais da ordem de 1,2% (Figura 13).

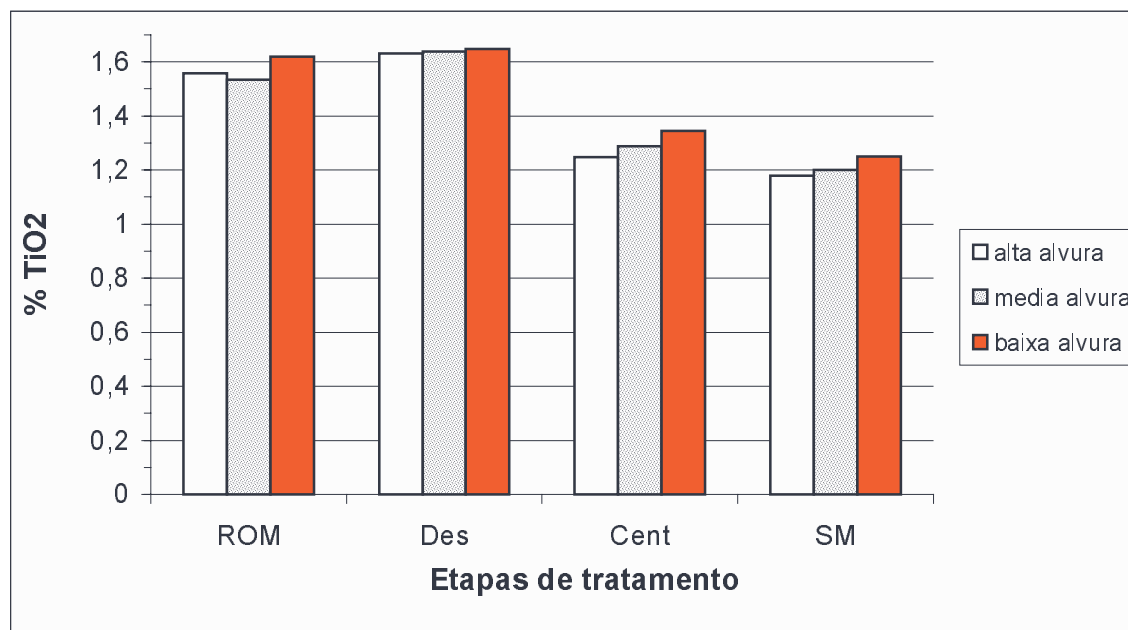


Figura 13 - Comportamento do titânio frente às operações de beneficiamento.

Considerando o teor significativo remanescente no produto, resta saber de que maneira o dióxido de titânio apresenta-se distribuído no caulim. Assim, nas sessões subseqüentes, são estudados com auxílio da DRX e da microscopia eletrônica de transmissão, a forma mineralógica e o grau de liberação das impurezas titaníferas em relação à caulinita.

Com isso, é possível esclarecer até que ponto o dióxido de titânio encontra-se no estado liberado, aderido, ou incorporado na estrutura cristalina da caulinita e se o mesmo é passível de separação. Esse estudo é útil para avaliar a eficácia do método de separação caulinita- $\text{TiO}_2$  por floculação seletiva.

#### 4.1.1.2. Análises químicas para elementos traços

A determinação dos elementos traços foi feita com auxílio do ICP e envolveu a análise de um minério de qualidade padrão (caulim de média alvura). Na tabela são apresentadas as dosagens dos elementos traços tanto para o minério ROM, como para o caulim processado.

Tabela - Teor (em ppm) dos elementos traços contidos no caulim do Rio Jari (AP).

| El. Traços | Mg | Ba | Ca | Sr | K  | Nb | V   | Zr  | Cu | Ni | Ga | Zn | Pb |
|------------|----|----|----|----|----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|
| ROM        | 27 | 30 | 30 | 7  | 65 | 40 | 130 | 240 | 17 | 21 | 25 | 60 | 40 |
| Produto    | 30 | 35 | 35 | 10 | 55 | 45 | 140 | 95  | 14 | 20 | 28 | 45 | 30 |

Os resultados mostram que, à exceção do elemento Zr, o qual sofreu redução considerável de teor com o beneficiamento, os demais elementos não são afetados significativamente pelo processo. No caso do zircão, esse elemento provavelmente está associado à um determinado mineral de granulometria grossa, o qual é removido, na sua maior parte, nas etapas de desareamento e classificação. Também, não foi constatado, à exceção do elemento vanádio, uma concentração significativa de elementos traços, que pudesse fazer parte da composição de uma associação mineralógica contaminante.

#### 4.1.2. Análise mineralógica

As análises mineralógicas foram feitas com auxílio da difração de raios-X e objetivaram caracterizar as substâncias minerais titaníferas remanescentes no caulim processado. Tais substâncias apresentaram resposta negativa frente ao beneficiamento convencional e estão dispostas justamente na fração granulométrica de interesse, onde o polímero floculante irá interagir seletivamente para promover a separação entre as fases minerais. Devido ao baixo teor de  $\text{TiO}_2$  contido no produto (1,2%), não foi possível detectar-se a mineralogia correspondente, uma vez que, no difratograma, os picos desses minerais são mascarados pelos picos da caulinita.

O método de coagulação seletiva ou eletrolítica (vide descrição no capítulo 3.1.1.1) foi então aplicado no produto do beneficiamento convencional e obteve-se um concentrado de rejeito com teor de  $\text{TiO}_2$  da ordem de 17%. A análise desse

concentrado por DRX revelou juntamente com a caulinita (c), a presença dos minerais contaminantes anatásio (a) e rutilo (r), com o predomínio do primeiro (Figura 14).

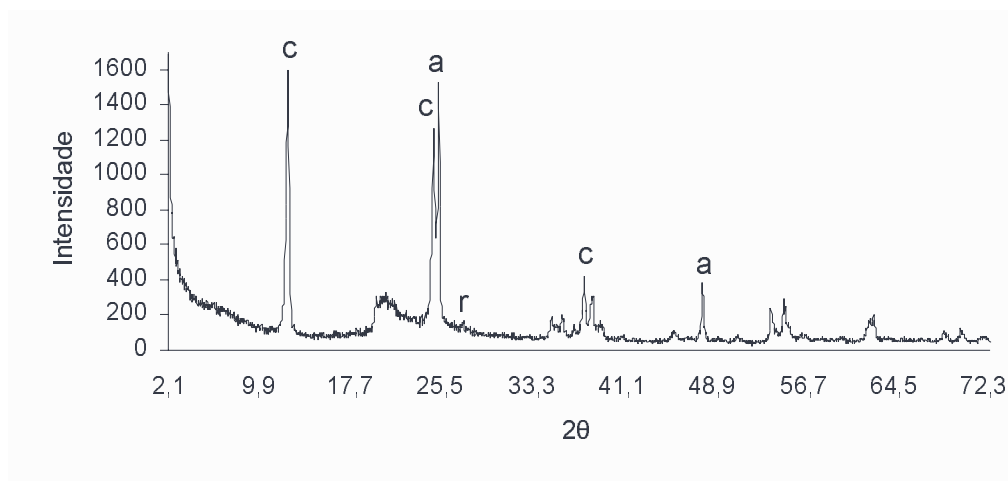


Figura 14 - Resultado da DRX do concentrado de rejeito da coagulação seletiva.

O difratograma desse mesmo concentrado de rejeito submetido a uma calcinação (temperaturas da ordem de 550 °C) possibilitou uma visualização mais nítida da mineralogia acessória contaminante, devido ao desaparecimento dos picos da caulinita com a perda da sua cristalinidade (Figura 15).

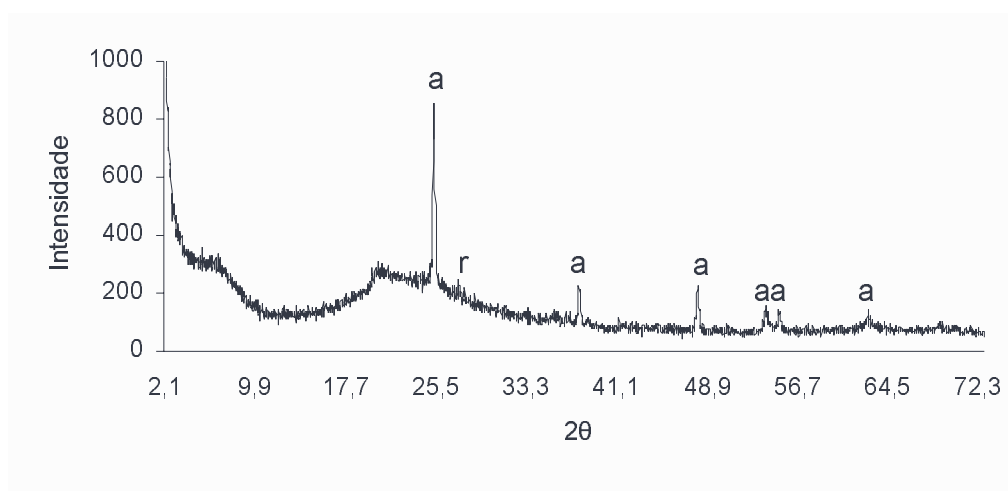


Figura 15 - Resultado da DRX do concentrado de rejeito, após calcinação.

Pode-se verificar claramente, mediante a comparação da intensidade dos picos, que o mineral anatásio predomina em relação ao rutilo, numa proporção da ordem de 25/1.

#### 4.1.3. Análise microscópica

Uma vez conhecida a composição mineralógica das impurezas coloridas contidas na fração fina do caulim, resta definir o seu tamanho, modo de ocorrência e disposição em relação às plaquetas de caulinita (grau de liberação), bem como uma possível substituição na estrutura interna do argilomineral. Esses estudos foram realizados no microscópio eletrônico de transmissão, mediante a visualização de imagens de grande aumento nos concentrados de rejeito titanífero.

A observação dos cristais de caulinita e dos minerais acessórios foi possível a partir de aumentos acima de 80.000 vezes. Nessas imagens, são observadas claramente as plaquetas de caulinita de formato hexagonal e arestas retilíneas, com tamanho médio da ordem de 400 nm (Figura 16).



Figura 16 - Fotomicrografia obtida no MET mostrando as plaquetas euédricas de caulinita. A barra de escala corresponde a 200 nm.

Um feixe de energia dispersiva de raios-X direcionado na região central do cristal de caulinita revelou a presença dos seguintes elementos: Si, Al, O, Fe, Cu e C (Figura 17).

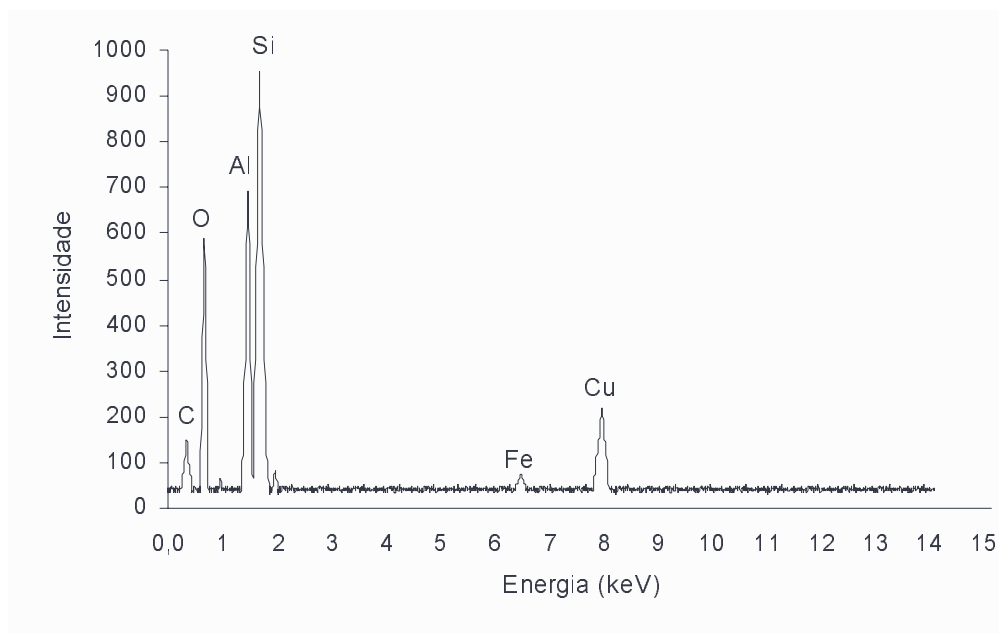


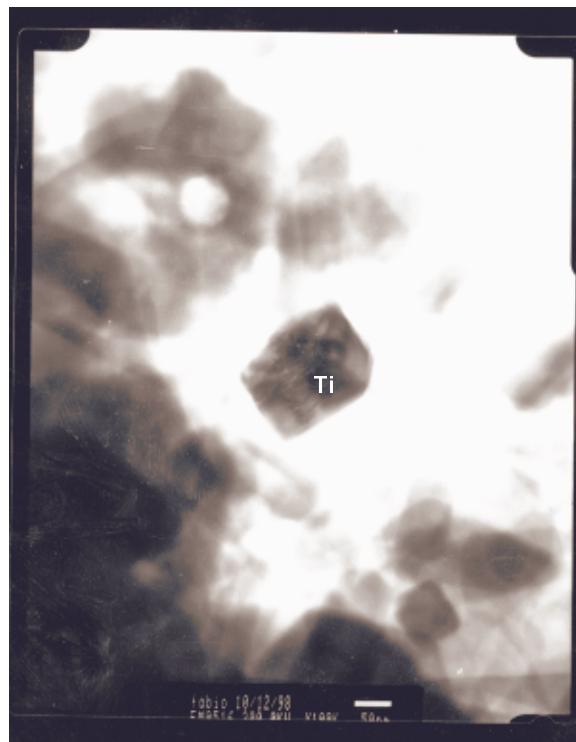
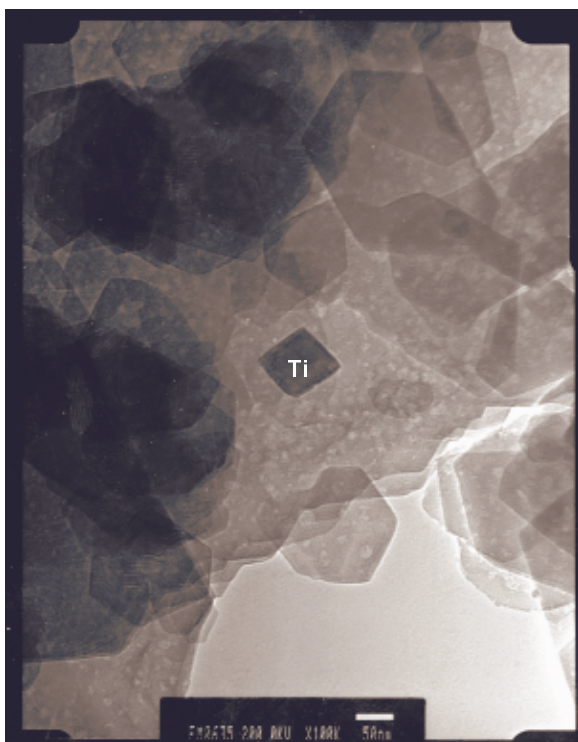
Figura 17 - Feixe de EDS disparado na região central de uma placa de caulinita. Note-se a ausência do elemento Ti.

Os elementos silício (Si), alumínio (Al) e oxigênio (O) são componentes da fórmula estrutural da caulinita. A presença do ferro (Fe) é atribuída, nesse caso particular, à substituição de uma fração do alumínio constituinte da estrutura interna do argilomineral.

O elemento cobre (Cu) deve-se à composição do porta amostra (grade), enquanto que o elemento carbono (C) provém do filme de cobertura utilizado na grade.

A não detecção do elemento titânio (Ti) pelo feixe de energia dispersiva de raios-X comprova que o mesmo não está incorporado na estrutura cristalina da caulinita.

Em visualizações subseqüentes (Figuras 18 e 19) constatou-se a presença de um mineral com morfologia, textura e contraste diferente da caulinita, cujo feixe de raios-X acionado no centro do mineral acusou a presença do elemento titânio (Ti). A composição titanífera é claramente visualizada por picos de intensidades elevadas (Figura 20).



Figuras 18 e 19 - Fotomicrografias obtidas no MET, destacando os minerais titaníferos. As barras de escala correspondem a 50 nm.

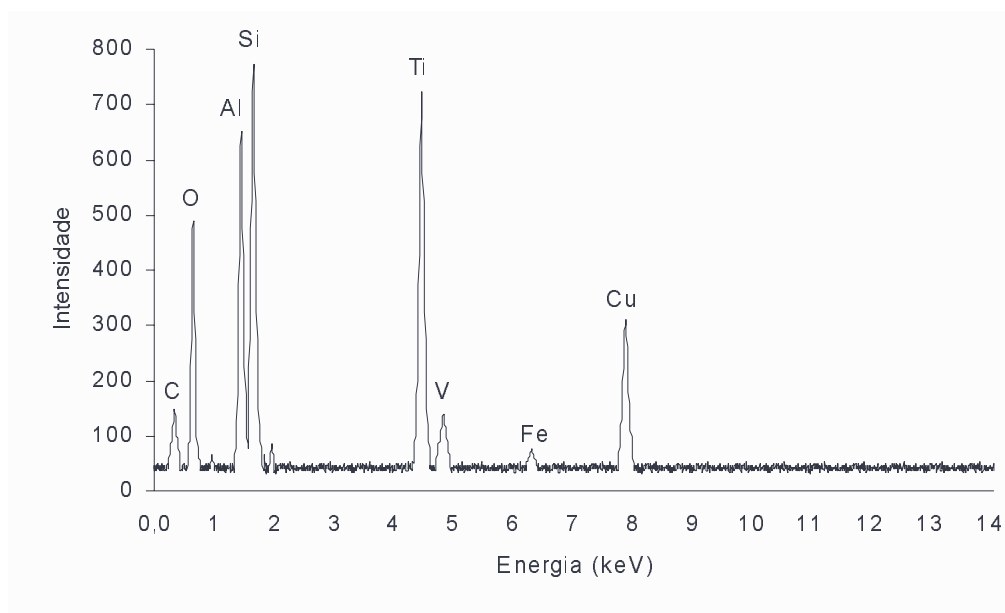


Figura 20 - Feixe de energia dispersiva de raios-X disparado na região central do mineral titanífero. Note-se a elevada intensidade do pico do elemento titânio (Ti).

Os minerais titaníferos identificados nas imagens apresentam-se como cristais individualizados, totalmente liberados das plaquetas de caulinita e de tamanhos

semelhantes a essas (da ordem de 0,25 a 0,3  $\mu\text{m}$ ). Esses cristais têm forma de octaedros, apresentando ainda contornos bem definidos e arestas retilíneas.

Apesar de possuírem o mesmo sistema cristalino, o anatásio diferencia-se do rutilo pela disposição mútua dos octaedros de oxigênio. Assim, além da hábito, a maior abundância revelada pela DRX, sugere que o mineral titanífero observado corresponda ao anatásio

#### 4.1.4. Determinação da alvura

As medições foram feitas em produtos obtidos a partir do emprego das técnicas de purificação em escala de bancada (coagulação/floculação seletiva) e objetivaram correlacionar o índice de alvura com o teor de  $\text{TiO}_2$  contido no caulim. Inúmeras determinações foram efetuadas e os resultados obtidos estão expressos na Figura 21 abaixo.

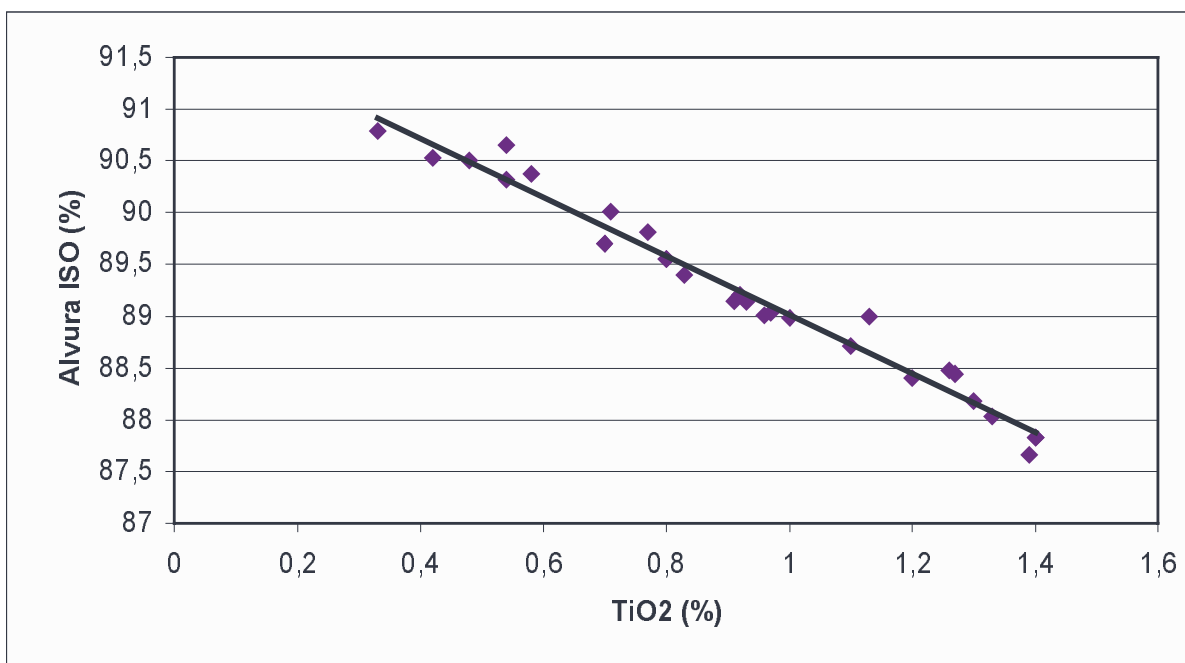


Figura 21 - Correlação entre a alvura (ISO) e o teor de  $\text{TiO}_2$  contido no caulim do Rio Jari (AP).

O  $\text{TiO}_2$  é o responsável direto pela redução da alvura final do caulim do Rio Jari (AP). Pode-se afirmar, com base no gráfico de correlação que, para cada 1% de  $\text{TiO}_2$  contido no produto, o índice de alvura sofre uma queda de aproximadamente 2,5 pontos.

#### **4.1.5. Considerações sobre a caracterização do minério**

O principal problema encontrado nos estudos de caracterização do minério foi a dificuldade de detecção e observação da mineralogia acessória por técnicas de análise convencionais (difração de raios-x e microscopia eletrônica) em função da sua baixa concentração e da granulometria ultrafina do caulim.

A obtenção de concentrados ricos em impurezas veio solucionar os problemas de limites de detecção da DRX e permitiu definir, com exatidão e clareza, que o mineral anatásio é o principal contaminante responsável pela limitação da alvura do caulim processado no Rio Jari (AP).

As imagens de grande aumento obtidas no MET, juntamente com o analisador EDS, possibilitaram o esclarecimento dos seguintes pontos: i) o anatásio apresenta-se na forma de cristais bem definidos e de tamanho semelhante à caulinita; ii) a caulinita não contém o elemento titânio na sua estrutura cristalina; iii) não foi observado nenhum tipo de associação física, aderência, ou inclusão do anatásio com/nas partículas de caulinita.

Admitindo-se a existência de uma liberação física entre as duas fases minerais principais pode-se, teoricamente, buscar uma separação completa entre o anatásio e o caulim. Entretanto, em tratamento de minério a separação total de duas fases minerais é considerada impossível e, no caso particular, é piorada ainda mais em função da granulometria extremamente fina.

Admitindo-se um teor inicial da ordem 1,2 a 1,3% de  $\text{TiO}_2$  no caulim passível de ser atacado pelos floclulantes poliméricos e considerando a existência de liberação física entre as duas fases minerais, será possível avaliar os parâmetros que influenciam na seletividade e na eficácia do método, mediante o aumento, ou a redução do teor de  $\text{TiO}_2$  obtido no produto final.



## 4.2. Floculação seletiva

Uma vez conhecidas as principais características das fases minerais do sistema, foi dado início aos ensaios de separação por floculação seletiva.

Segundo Attia (1987), o emprego do método de separação por floculação seletiva depende da obtenção, à priori, de uma suspensão estável, onde as partículas (ativas e inertes) se apresentem uniformemente dispersas e individualizadas.

Uma dispersão ideal da suspensão caulinitica pode ser obtida conjuntamente por agitação mecânica e pela atuação de forças químicas de superfície. Nesse último caso, as condições ideais podem ser estabelecidas por manipulação de dispersantes de atividade iônica (polifosfatos), controlando-se ao, mesmo tempo, as propriedades eletrocinéticas (potencial zeta) e o comportamento reológico da suspensão.

A interação propriamente dita do floculante polimérico com o mineral ativo deve ser a mais seletiva possível, evitando-se perdas de rendimento e eficiência. Essa seletividade pode ser atingida segundo três formas distintas: a) Uso de polímeros seletivos. Esses devem contemplar uma intensidade e um sinal de carga superficial específicos, capazes de adsorver preferencialmente em uma das fases minerais. O peso molecular do floculante tem importância na geração de flocos de tamanho e consistência considerável, possibilitando a separação com a fase dispersa. b) Escolha das condições do meio. Incluem-se fatores como teor de sólidos, pH, carga superficial das partículas em suspensão (concentração de dispersantes) e presença de íons modificadores de potencial, c) Uso de SBA. Esses são constituídos de polímeros de baixo peso molecular que minimizam a adsorção do mineral inerte.

Todas essas questões relativas à funcionalidade e a seletividade do método de floculação seletiva foram estudadas a partir da realização de ensaios de laboratórios, avaliando-se a eficácia da remoção de  $\text{TiO}_2$  e a recuperação mássica de caulim. Também foi determinada a cinética de sedimentação dos flocos contaminantes para cada situação iônica do meio, mediante a realização de medidas de turbidez da polpa.

#### 4.2.1. Dispersão do caulim

A condição ideal de dispersão do caulim corresponde a uma situação onde a polpa adquire o estado de viscosidade mínima, comportando-se, reologicamente, como um fluido de características newtonianas. Esse estado de máxima fluidez pode ser atingido pela adição progressiva de ânions (dispersantes), ou ainda diminuindo-se drasticamente o teor de sólidos da suspensão.

No presente trabalho, estudou-se o comportamento reológico de suspensões contendo caulim fino (desareado). As determinações foram feitas em reômetros do tipo cone-placa e envolveram sucessivos aumentos na concentração de dispersante químico (hexametáfosfato de sódio), mantidas as concentrações de sólidos constantes (35%). Os resultados na forma de curvas (tensão em função deformação) estão expressos na Figura 22.

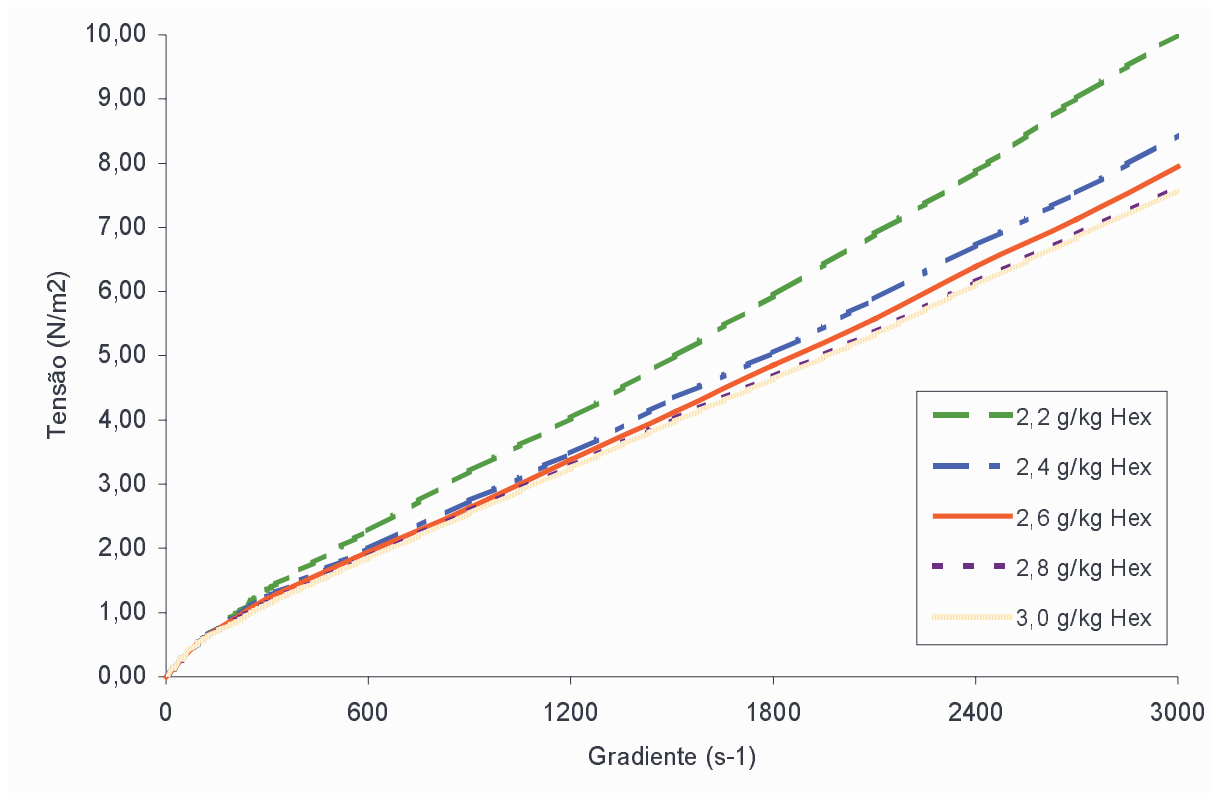


Figura 22 - Comportamento reológico da polpa de caulim em função da concentração de dispersante químico.

As curvas obtidas para as suspensões caulínicas são típicas de fluido newtoniano, onde  $\tau=f(\dot{\gamma})$  corresponde a uma reta. A inclinação da reta representa a

viscosidade do meio, sendo constante para qualquer que seja o gradiente de tensão aplicado.

Analisando as curvas, em termos de inclinação, observa-se uma redução progressiva da viscosidade em função do aumento da concentração de dispersante químico. Nota-se, também, que a viscosidade atinge seu valor mínimo para concentrações de 2,8 g/kg de hexametáfosfato de sódio (dosagem ótima), estabilizando-se, posteriormente, nesse patamar.

A adição de ânions à solução consiste numa forma de estabilização de suspensões cauliniticas. Tais ânions vão atuar como íons determinantes de potencial, adsorvendo-se na superfície lateral do argilomineral e promovendo uma reversão da carga, que passa a ser negativa (-). Como resultado disso, as interações face-aresta são desfeitas ficando a suspensão estável e dispersa. Para esse tipo de estabilização alguns autores denominam de peptização ou defloculação, e abrangem a adsorção de ânions do tipo: hidróxidos, fosfatos, oxalatos, metassilicatos, etc.

Olphen (1977) justificou a adsorção exclusiva de ânions, na superfície lateral do argilomineral, como sendo devido à reatividade específica (quimisorção) com os sítios de alumínio, expostos pela ruptura das folhas octaédricas, dando origem a formação de complexos ou sais insolúveis. No caso do ânion polimetáfosfato de sódio, os quais possuem uma valência de 30 ou mais, existe uma combinação geométrica entre os diversos grupos ionizados do ânion e distância entre os sítios  $Al^{3+}$  na aresta.

A adsorção progressiva de ânions do tipo polifosfatos pela superfície lateral da caulinita provoca, num primeiro momento, uma neutralização de cargas, até que o sinal seja completamente revertido, passando de positivo (+) para negativo (-). Inicialmente, cada ânion do dispersante vai neutralizar um sítio positivo da aresta, composto principalmente por  $Al^{3+}$ . Posteriormente, com a adição continuada de ânions polifosfatos, um excesso de cargas negativas irá se instalar, nas arestas do argilomineral, fazendo com que as partículas se estabilizem no interior da solução pela atuação de forças eletrostáticas repulsivas.

#### 4.2.2. Funcionalidade do processo de floculação seletiva (escolha do pH e do polímero aniônico)

A faixa de pH considerada ideal, para a separação caulinita-anatásio por floculação seletiva, foi escolhida em função da eficácia de remoção de  $\text{TiO}_2$  do caulim, e da respectiva recuperação mássica.

O material aqui analisado trata-se do caulim de alvura média, previamente disperso, desareado e centrifugado conforme descrição no capítulo 3.1.3.1. Na etapa de dispersão foi utilizado o dispersante hexametáfosfato de sódio numa concentração de 2,8 g/kg. Com isto, obteve-se uma polpa de baixa viscosidade (fluída) e pH na faixa de 7,0.

Os polímeros floculantes testados foram os “Superfloc” (SFA - 100 e SFA - 150), respectivamente com 10 e 50% de carga aniônica presente. A concentração de sólidos da polpa foi mantida constante a 30% e, para ajustar o pH, utilizou-se NaOH na forma de solução.

Durante a adição do polímero, que foi a mesma para todas as faixas de pH (30ppm), a polpa foi mantida sob agitação moderada. Após 10 minutos de repouso, os flocos gerados foram separados da suspensão por sedimentação e, o produto (sobrenadante), foi dosado para  $\text{TiO}_2$  (tabela ).

Tabela - Eficiência do método de remoção do  $\text{TiO}_2$  contido no caulim, em função da carga aniônica do floculante e do pH do meio.

| pH  | SFA - 100 |                  | SFA - 150 |                  |
|-----|-----------|------------------|-----------|------------------|
|     | Rec       | % $\text{TiO}_2$ | Rec       | % $\text{TiO}_2$ |
| 7,0 | 78,1      | 1,369            | 57,48     | 1,480            |
| 8,0 | 70,23     | 1,157            | 66,23     | 1,422            |
| 9,0 | 67,81     | 1,084            | 75,02     | 1,410            |
| 10  | 65,46     | 0,952            | 80,06     | 1,372            |
| 11  | 66,22     | 0,970            | 81,78     | 1,394            |

Os resultados indicam uma forte influência do pH e da densidade de carga aniônica do polímero na eficácia do processo de separação. A condição que mais favorece a remoção do anatásio contido no caulim é aquela que utiliza polímeros

fracamente aniônicos, em pH elevado (10). Nesse caso, o teor de  $\text{TiO}_2$  baixa de 1,39 na amostra “bulk”, para 0,952% no produto da floculação seletiva (Figura 23).

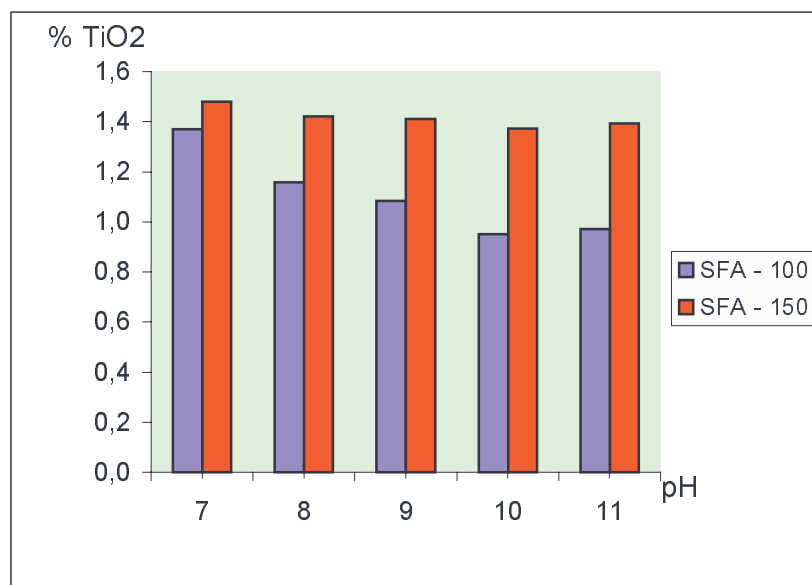


Figura 23 - Resultado da influência da carga aniônica do polímero e do pH na remoção de  $\text{TiO}_2$  do caulim.

A adsorção do polímero de alta carga aniônica (SFA – 150) caracterizou-se por não apresentar qualquer tipo de seletividade entre a caulinita e o anatásio. O aumento da taxa de recuperação global em pH elevado indica uma redução nos níveis de adsorção de polímero. Tal redução pode ser devida à alta intensidade das forças eletrostáticas repulsivas, geradas por cargas negativas (-) de mesmo sinal.

Sabe-se que tanto a caulinita como o anatásio adquirem na presença de anions polifosfatos e em pH alcalino, uma carga superficial negativa (-). Considerando que a funcionalidade do método de floculação seletiva necessita de pH elevado (10) e de um polímero de fraca carga aniônica (-), leva-se a uma suposição do predomínio de forças químicas no mecanismo de adsorção entre o polímero e o anatásio.

Segundo Shaning e Attia (1987) e Orumwense (1994), para valores de pH entre 9 e 11 tem-se a hidrolisação dos sítios metálicos da superfície do mineral. Nesse caso, a indução da floculação pela adsorção de polímeros aniônicos na superfície do mineral carregada negativamente, pode ser atribuída, essencialmente, à atuação de ligações do tipo pontes de hidrogênio.

#### 4.2.3. Seletividade/rendimento do processo de floculação seletiva em função do ambiente iônico da suspensão

Uma vez conhecidas as condições do meio (pH próximo a 10) e o tipo de polímero mais adequado (fraca carga aniônica) na separação caulim-anatásio por floculação seletiva, foi dado início aos estudos visando-se aumentar a seletividade do método. A melhoria na seletividade implica em se remover a maior quantidade possível de anatásio, mantendo-se a recuperação em níveis satisfatórios.

Os testes envolveram a modificação do ambiente iônico mediante um aporte extra de cargas negativas às partículas em suspensão, mantendo-se o pH na faixa de 10. Assim, foi aumentada a concentração de dispersante em 1 e 2 g/kg acima da dosagem ótima estabelecida para dispersão do minério (2,8 kg/t). Além do hexametáfosfato de sódio (Hex), os incrementos na dosagem foram feitos também com os dispersantes metassilicato de sódio (Met) e poliacrilato de sódio (Pol).

Assim, em cada ambiente, caracterizado por um determinado tipo ou concentração de dispersante, estudou-se a adição de quantidades diferenciadas de floculante polimérico (Tabela ). Posteriormente, com a determinação do balanço mássico e o respectivo teor de  $\text{TiO}_2$  remanescente no produto, foi possível traçar as curvas de rendimento para cada ambiente analisado (Figura 24).

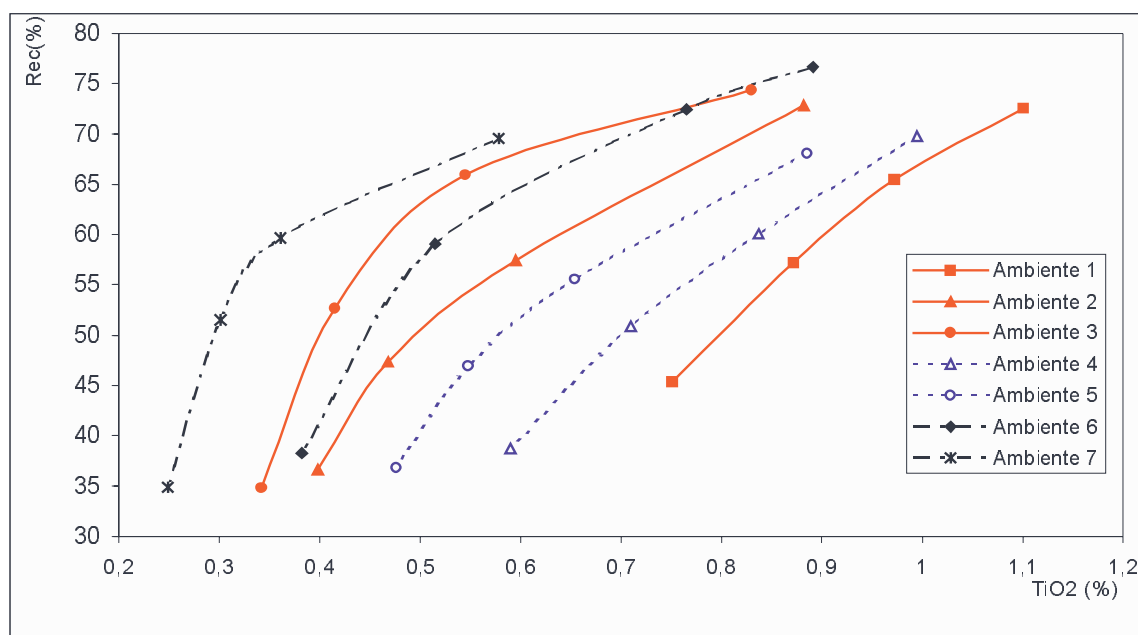


Figura 24 - Curvas de rendimento da floculação seletiva em função do ambiente

Tabela - Caracterização dos ambientes iônicos em função do tipo/concentração de dispersantes químicos e, apresentação dos resultados do processo.

| Ambiente | Conc. Disp. (g/kg) | Polim (ppm) | Recup. (%) | TiO2 (%) |
|----------|--------------------|-------------|------------|----------|
| 1a       | 2,8Hex             | 15          | 72,56      | 1,101    |
| 1b       | 2,8Hex             | 30          | 65,46      | 0,972    |
| 1c       | 2,8Hex             | 50          | 57,2       | 0,872    |
| 1d       | 2,8Hex             | 80          | 45,36      | 0,751    |
| 2a       | 2,8Hex+1Hex        | 20          | 72,84      | 0,882    |
| 2b       | 2,8Hex+1Hex        | 60          | 57,46      | 0,595    |
| 2c       | 2,8Hex+1Hex        | 110         | 47,36      | 0,468    |
| 2d       | 2,8Hex+1Hex        | 130         | 36,6       | 0,398    |
| 3a       | 2,8Hex+2Hex        | 25          | 74,38      | 0,83     |
| 3b       | 2,8Hex+2Hex        | 50          | 65,94      | 0,545    |
| 3c       | 2,8Hex+2Hex        | 100         | 52,66      | 0,415    |
| 3d       | 2,8Hex+2Hex        | 170         | 34,8       | 0,342    |
| 4a       | 2,8Hex+1Met        | 30          | 69,8       | 0,995    |
| 4b       | 2,8Hex+1Met        | 50          | 60,07      | 0,837    |
| 4c       | 2,8Hex+1Met        | 75          | 50,89      | 0,71     |
| 4d       | 2,8Hex+1Met        | 100         | 38,75      | 0,59     |
| 5a       | 2,8Hex+2Met        | 50          | 68,06      | 0,885    |
| 5b       | 2,8Hex+2Met        | 75          | 55,546     | 0,654    |
| 5c       | 2,8Hex+2Met        | 100         | 46,932     | 0,548    |
| 5d       | 2,8Hex+2Met        | 125         | 36,825     | 0,476    |
| 6a       | 2,8Hex+1Pol        | 20          | 76,66      | 0,891    |
| 6b       | 2,8Hex+1Pol        | 30          | 72,44      | 0,765    |
| 6c       | 2,8Hex+1Pol        | 50          | 59,06      | 0,515    |
| 6d       | 2,8Hex+1Pol        | 130         | 38,24      | 0,382    |
| 7a       | 2,8Hex+2Pol        | 40          | 68,54      | 0,578    |
| 7b       | 2,8Hex+2Pol        | 80          | 59,64      | 0,361    |
| 7c       | 2,8Hex+2Pol        | 140         | 51,5       | 0,301    |
| 7d       | 2,8Hex+2Pol        | 200         | 34,88      | 0,249    |

As curvas de rendimento indicam que a eficiência do método de floculação seletiva, para remover o anatásio contido no caulim, depende essencialmente do ambiente iônico da suspensão, que por sua vez é marcado pelo tipo e concentração de dispersante empregado. De um modo geral, uma melhora significativa na seletividade do processo é observada com o incremento da dosagem de dispersantes químicos, concomitantemente, ao aumentando da concentração de floculante polimérico.

Em todos os ambientes estudados foi observada uma relação linear inversa entre a recuperação e a concentração de polímero, ou seja, a recuperação diminui com o aumento da concentração de polímero. Na medida em que o ambiente sofre uma diferenciação, em termos de aporte de cargas, são exigidas quantidades maiores de polímero para se atingir uma recuperação equivalente (Figuras 25 e 26).

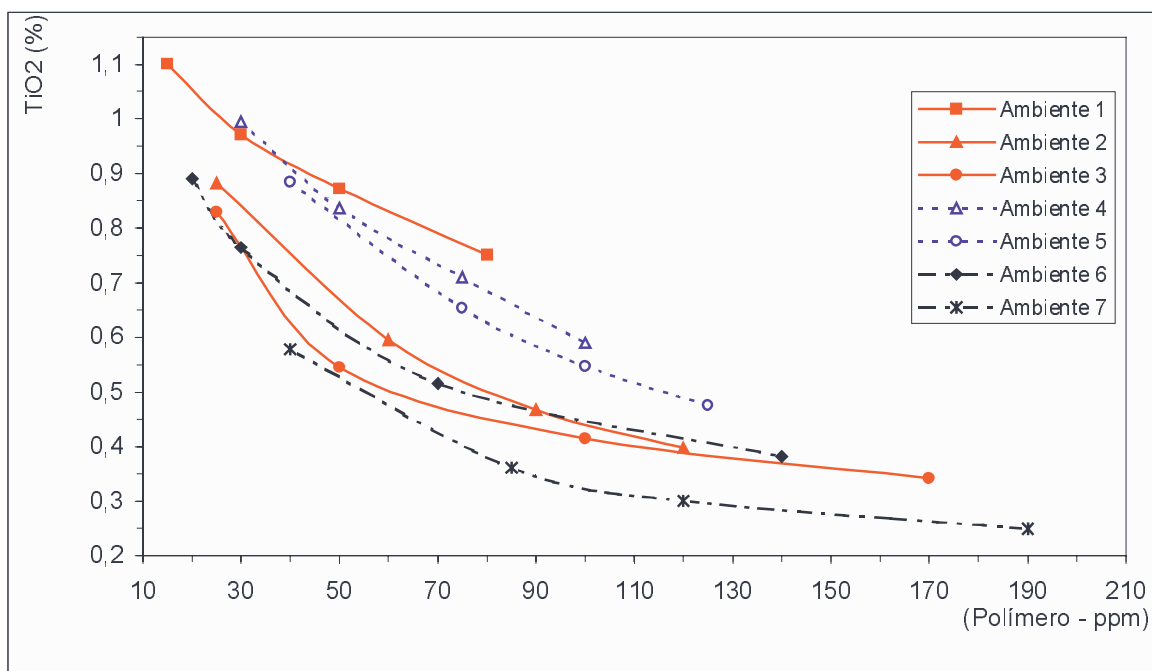


Figura 25 - Remoção de  $\text{TiO}_2$  frente ao consumo de polímero para cada ambiente.

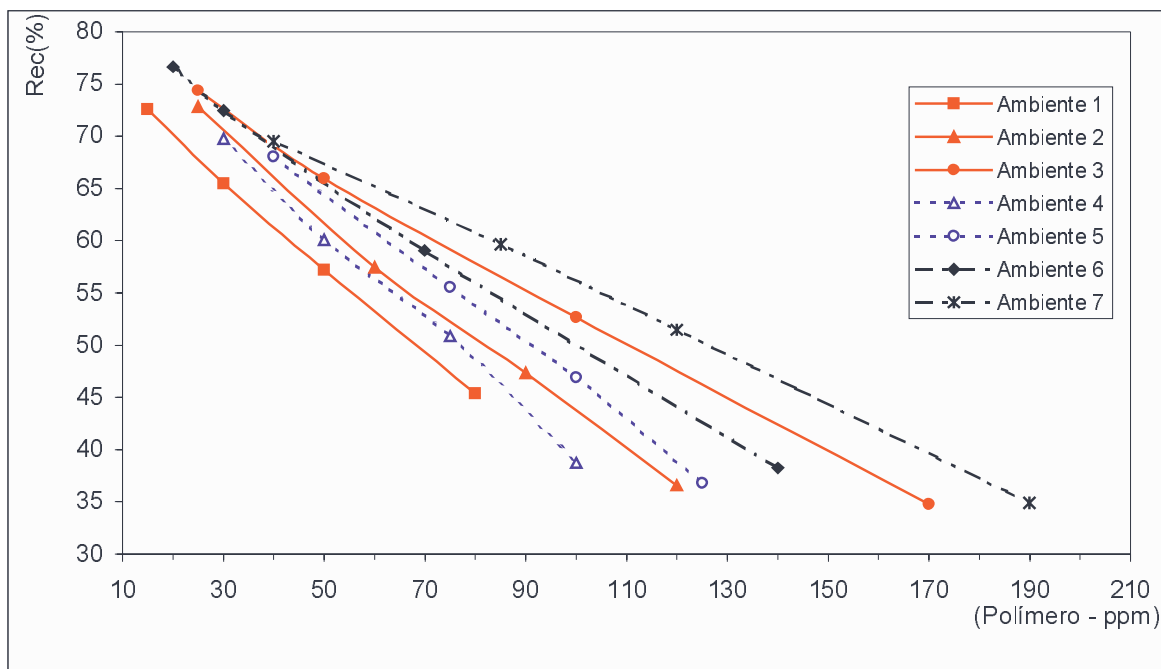


Figura 26 - Recuperação frente ao consumo de polímero para cada ambiente iônico.

Os resultados demonstram que é necessário aumentar-se significativamente a concentração de polímero, para se obter uma maior taxa de remoção de anatásio. O aumento na concentração polimérica gera, no entanto, para as mesmas condições iônicas do meio, uma redução na recuperação, dada exclusivamente pela floculação



da caulinita. A alta seletividade obtida com o incremento na concentração de dispersantes, pode ser explicada como sendo devido a um aumento da estabilização do argilomineral, minimizando os níveis de adsorção pelo polímero.

Segundo Bohmer et al., (1990) e Boisvert et al., (2001), a estabilização das partículas num sistema aquoso pode ser obtida pela atuação de forças eletrostáticas, pelo efeito estérico, ou ainda, pela atuação de ambos.

Estabilização eletrostática é geralmente obtida com uso de dispersantes de atividade iônica, tais como silicato de sódio e polifosfatos de sódio, os quais promovem um aumento da carga negativa na superfície das partículas. Certos dispersantes poliméricos de baixo peso molecular adsorvem na interface e previnem a coagulação das partículas pela formação de um envoltório ou barreira protetora (estabilização estérica). A estabilização ainda pode ser denominada de eletrostérica quando admite a adsorção de polieletrólitos carregados, como no caso dos poliacrilatos.

Os melhores resultados em termos de seletividade foram obtidos com a adição do dispersante poliacrilato de sódio. Hexametáfosfato de sódio vem em seguida com resultados satisfatórios e, por último, o dispersante metassilicato pouco auxiliou na melhoria da seletividade.

A eficácia do poliacrilato, na obtenção de um ambiente iônico adequado para a separação por floculação seletiva, parece ter origem no efeito elétrico desse dispersante que atua seletivamente nas partículas de caulinita e faz com que seja minimizada a adsorção do argilomineral pelo floculante polimérico.

#### **4.2.4. Comportamento eletrocinético das partículas em suspensão**

As propriedades eletrocinéticas, que se manifestam na interface sólido/líquido e que são regidas pelo tamanho/concentração de partícula e também pela extensão da sua dupla camada, controlam, de fato, o comportamento do sistema em suspensão aquosa.

Nesse trabalho, a natureza e a concentração de cargas superficiais de argilas caulínicas foram medidas com a ajuda do potencial zeta, tanto em meio natural, como também nos diferentes ambientes iônicos da suspensão. Nesse último caso,

as determinações envolveram também suspensões contendo particulados de  $\text{TiO}_2$  no estado puro

#### 4.2.4.1. Comportamento eletrocinético de suspensões cauliníticas puras

No estado natural (meio aquoso sem dispersante químico e pH neutro), o potencial zeta das argilas cauliníticas do Rio Jari (AP) foi medido em função da concentração de sólidos da suspensão. Uma possível instabilidade nas medidas foi prevenida com a adoção de um elevado tempo de residência (35 e 100 hs).

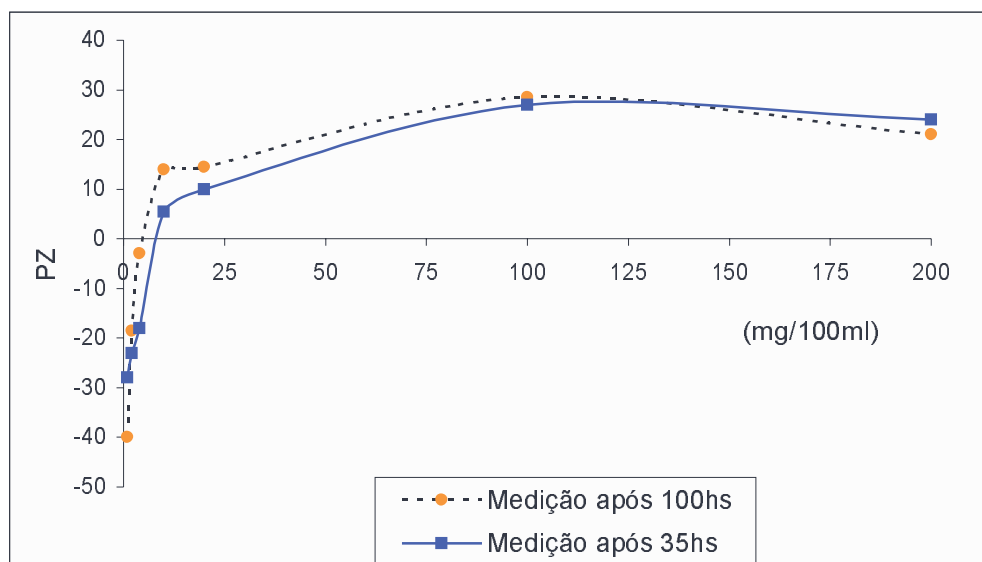


Figura 27 - Variação do PZ em função da concentração de sólidos da suspensão.

Na Figura 27 está representado a variação do potencial zeta das argilas cauliníticas do Rio Jari (AP) em função da quantidade de sólidos dispersa. Pode-se constatar que para suspensões extremamente diluídas ( $< 10\text{mg}/100\text{ml}$ ) o potencial zeta é negativo (-), podendo chegar à - 40 (suspensões diluídas a  $1\text{mg}/100\text{ml}$ ). Na medida em que se aumenta a concentração de sólidos da suspensão, o PZ gradativamente adquire sinal positivo, estabilizando-se entre +25 e +30 mV, para suspensões contendo entre 0,1 e 0,2% (100 e 200  $\text{mg}/100\text{ml}$ ) de sólidos. As medições no potenciômetro não são possíveis para concentrações de sólidos acima de 0,2%.

A mudança de sinal do PZ (de negativo para positivo), observada concomitantemente ao aumento da concentração de massa sólida, pode indicar uma

neutralização de cargas no interior da solução. Atrações do tipo face-aresta são facilitadas numa suspensão caulinítica concentrada, devido a diminuição na distância dos particulados, o que aumenta a probabilidade de interações entre si.

#### 4.2.4.2. Comportamento eletrocinético de suspensões cauliníticas na presença de dispersantes químicos

Cada ambiente caracterizado por uma concentração própria de dispersantes químicos vai impor, às partículas em suspensão, um comportamento eletrocinético específico. O estudo desse comportamento só foi possível com a utilização de suspensões contendo partículas de caulinita e de  $\text{TiO}_2$  (puro), separadamente, uma vez não é possível isolar-se completamente o anatásio contido no caulim.

Na Tabela são apresentados os valores de PZ, medidos para suspensões contendo 0,15% de massa sólida, em pH alcalino (10) e sob diferentes concentrações de dispersantes químicos.

Tabela - Magnitude do PZ de suspensões cauliníticas e de  $\text{TiO}_2$  no estado puro.

| Concentração de dispersante do meio       | PZ do caulim em suspensão (mmV) | PZ do $\text{TiO}_2$ em suspensão (mmV) |
|-------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|
| 2,8 g/kg de Hexametafosfato-Na            | - 35                            | - 59                                    |
| 4,8 g/kg de Hexametafosfato-Na            | - 40                            | - 71                                    |
| 2,8g/kg de Hexam + 2 g/kg Poliacrilato-Na | - 52                            | - 60                                    |

Os resultados demonstram que, após a adição de dispersantes e em pH elevado, as partículas adquirem cargas superficiais negativas de alta magnitude.

De um modo geral a adição do dispersante de atividade iônica (hexametafosfato de sódio) provocou, em ambas as fases minerais, um aumento progressivo do PZ. Entretanto, as partículas de dióxido de titânio puro ( $\text{TiO}_2$ ), em suspensão, apresentam maior intensidade de carga.

Com a adição do dispersante poliacrilato houve um incremento do PZ, diferenciado, para cada fase mineral. Na caulinita observou-se um aumento de carga superficial, enquanto que no  $\text{TiO}_2$  os valores permaneceram semelhantes àqueles observados com hexametáfosfato.

Para a suspensão de  $\text{TiO}_2$  pura, considerou-se também a adição de íons para simular as prováveis condições reinantes na polpa de caulim “in natura” (Tabela 3).

Tabela 3 - Magnitude do PZ do  $\text{TiO}_2$  (puro), antes e após a adição de íons.

| Condições do meio                                       | PZ (mmV) |
|---------------------------------------------------------|----------|
| Suspensão dispersa e isenta de íons                     | - 60     |
| Suspensão dispersa contendo 30 ppm de $\text{Ca}^{++}$  | - 39     |
| Suspensão dispersa contendo 30 ppm de $\text{Ba}^{++}$  | - 29     |
| Suspensão dispersa contendo 30 ppm de $\text{Mg}^{+++}$ | - 32     |

Segundo King (1980), o valor do PZ do  $\text{TiO}_2$  é influenciado pelo pH, na presença de íons específicos. No ponto de hidrolização dos metais (pH próximo a 10) obtém-se uma reversão do potencial zeta do  $\text{TiO}_2$ , que passa a ser positivo (+).

Para a suspensão titanífera estudada, a incorporação de íons gerou uma redução do PZ. Acredita-se que as cargas não sofreram uma reversão completa, com mudança de sinal, devido à presença dos dispersantes químicos. Entretanto os valores de PZ, obtidos para a suspensão titanífera (após a adição de íons), são inferiores as da suspensão caulínítica, nas mesmas condições do meio.

É difícil de se estimar a real magnitude do PZ assumido pelo anatásio nos sistemas naturais, uma vez que se trata de uma mistura complexa de inúmeros componentes, os quais podem atuar, aditivamente, como íons modificadores de potencial. Entretanto, acredita-se que esses íons originários do próprio jazimento exerçam um papel preponderante na adsorção seletiva polímero-anatásio, provavelmente, por modificação do PZ. Tal constatação baseia-se no fato de que a

separação caulinita-anatásio por floculação seletiva, nos caulins da Geórgia – EUA, só é possível com a adição de íons  $\text{Ca}^{++}$ , como ativadores.

O poliacrilato de sódio apresentou melhores resultados, frente ao hexametáfosfato de sódio, em termos de aporte e reversão das cargas elétricas superficiais da caulinita. Essa afinidade com a caulinita, exprime o caráter seletivo do polieletrólito que, provavelmente forma, um envoltório protetor na superfície lateral ativa do argilomineral. Nesse caso, tem-se um aumento das forças repulsivas provocado, simultaneamente, pela expansão da dupla camada elétrica e pela criação de uma barreira estérica (bloqueio de sítios).

Nessas condições, as forças de repulsão eletrostáticas podem ter alguma influência na seletividade do processo de floculação seletiva, na medida que o floculante aniônico (-) interage em menor escala com a caulinita, que por sua vez está carregada negativamente, minimizando a heterofloculação.

Segundo Moudgil et. al. (1987), Moudgil e Vasudevam (1988), Moudgil e Behl (1991) e Marthur et. al. (2000), a heterofloculação consiste na adsorção simultânea do polímero, com os componentes inertes (não floculáveis) e ativos (floculáveis), ocasionando uma queda na seletividade. Esses autores sugeriram ainda que a heterofloculação pode ser minimizada com uso de dispersantes seletivos.

Behl et al. (1993a) demonstraram que uma fração de baixo peso molecular do mesmo floculante ou similar, o qual é reconhecidamente incapaz de induzir a floculação dos componentes ativos, pode ser usado como um agente bloqueador de sítios (SBA), para minimizar a heterofloculação no processo de floculação seletiva. Nesse caso o conceito de SBA (*site blocking agent*) foi utilizado com sucesso na redução da adsorção do floculante (PEO) com as partículas inertes de apatita. Assim, para uma mistura de apatita-argila poligorskita (80:20), obteve-se uma recuperação superior a 80%, com 95% de apatita no produto.

No presente trabalho o conceito de SBA pode ser aplicado, face à minimização da heterofloculação obtida com a adição de um polímero aniônico de baixo peso molecular (poliacrilato). Tal polímero, que é incapaz de induzir a floculação, provoca um bloqueio dos sítios ativos da caulinita, aumentando a seletividade do processo.

#### 4.2.5. Influência da intensidade da carga aniônica do polímero na seletividade do processo

Nesse estudo, testou-se um outro polímero de carga aniônica ainda mais fraca (5%), denominado Nalco 9877. Os resultados, expressos em termos de teor de  $\text{TiO}_2$  remanescente no produto e recuperação, são comparados com o SFA -100 (10 % de carga aniônica), para duas condições específicas do meio (Tabela ).

Tabela - Ensaios para avaliação da influência da carga aniônica do polímero.

| Ensaio | Conc. de Hexamet. + Poliacr. de sódio na suspensão (g/kg) | % de carga aniônica do polímero |
|--------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|
| 1      | 2,8 Hex. + 1,0 Pol.                                       | 10                              |
| 2      | 2,8 Hex. + 2,0 Pol.                                       | 10                              |
| 3      | 2,8 Hex. + 1,0 Pol.                                       | 5                               |
| 4      | 2,8 Hex. + 2,0 Pol.                                       | 5                               |

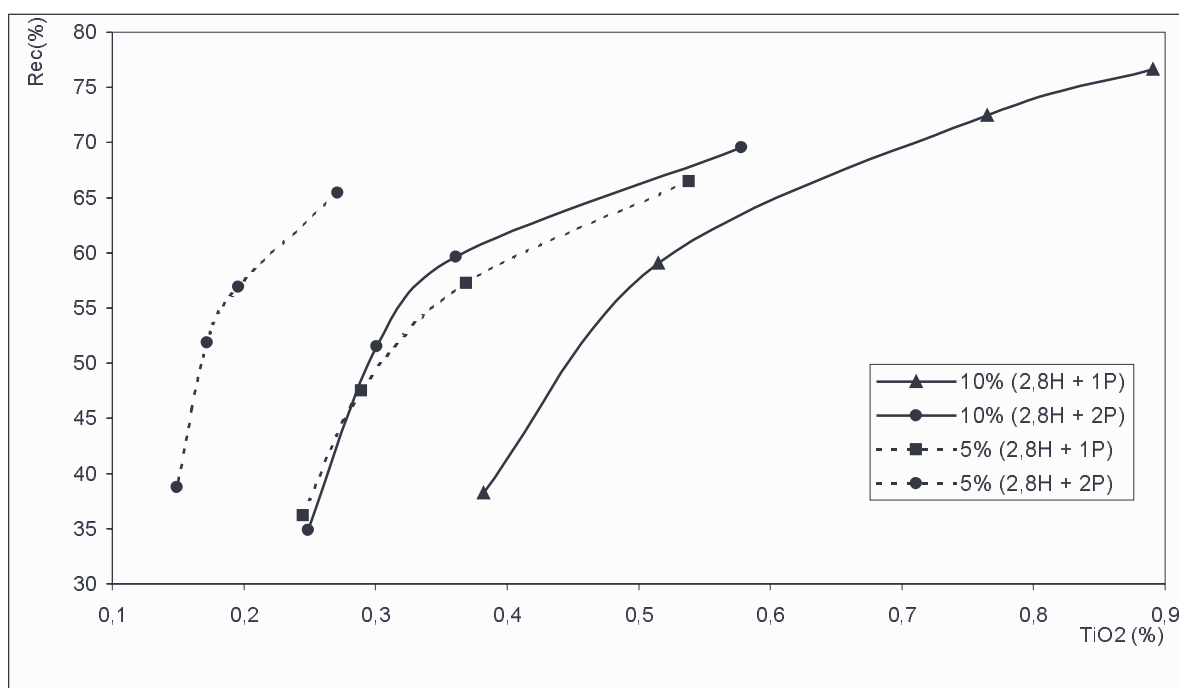


Figura 28 - Curvas de rendimento em função da carga aniônica (-) do polímero.

Uma melhora significativa na eficácia do processo foi observada, com a diminuição da carga aniônica do polímero de 10 para 5%. Nesse último caso, o teor

de  $\text{TiO}_2$  remanescente no caulim sofre uma redução drástica, chegando a valores próximos de 0,1%.

A melhor condição, em termos de seletividade do processo, é aquela que admite na suspensão a presença de SBA (poliacrilato), em combinação com uma poliacrilamida de fraquíssima carga aniônica (5%). A fraca atividade aniônica do floculante parece ter influência no aumento do nível de adsorção com o anatásio, na medida em que as forças eletrostáticas repulsivas sofrem uma diminuição. Por outro lado, a caulinita sustenta o seu nível de adsorção mínimo, provavelmente, em função da barreira eletrostática criada pelo SBA.

#### 4.2.6. Influência das condições iônicas do meio na cinética de sedimentação dos flocos contaminantes

A sedimentação e a compactação dos flocos foi estudada através de medidas de retrodifusão de feixes de luz no infravermelho, utilizando-se um instrumento específico para tal, denominado Turbiscan®.

Os ensaios de sedimentação foram desenvolvidos em função dos ambientes anteriormente estudados, ou seja, sob diferentes concentrações de dispersantes, mantendo-se constante a concentração do polímero floculante Nalco 9877 (50 ppm) e a densidade de sólidos da polpa (30 %). As leituras de retrodifusão foram padronizadas a cada 1 minuto de intervalo, num total de 15 leituras (15 minutos), gerando um espectro característico para cada amostra (Figuras 29 a 33).

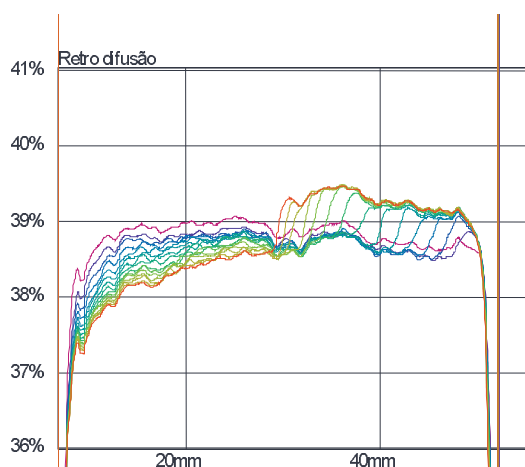


Fig. 29 - Ambiente tratado com (2,8 Hex)

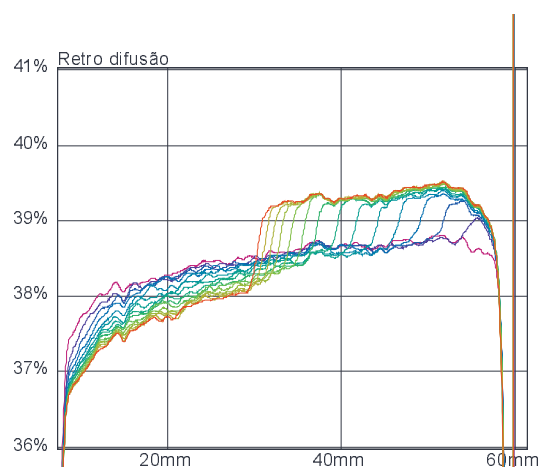


Fig. 30 - Ambiente tratado com (2,8 Hex + 1 Hex)

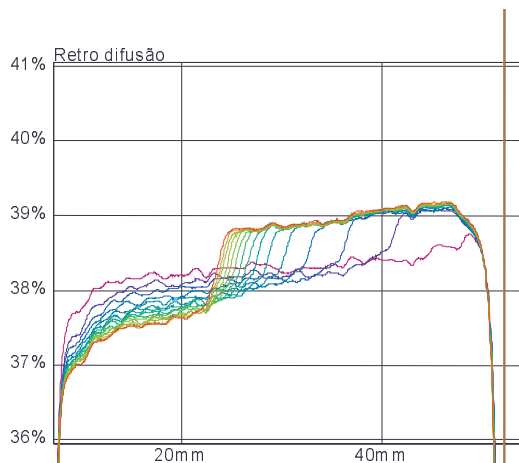


Fig. 31 - Ambiente tratado com (2,8 Hex + 2 Hex)

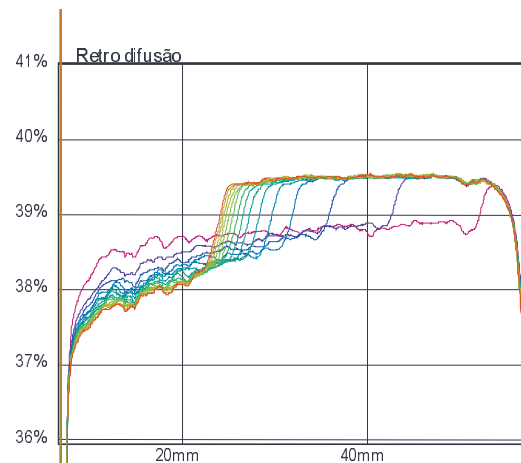


Fig. 32 - Ambiente tratado com (2,8 Hex + 1 Pol)

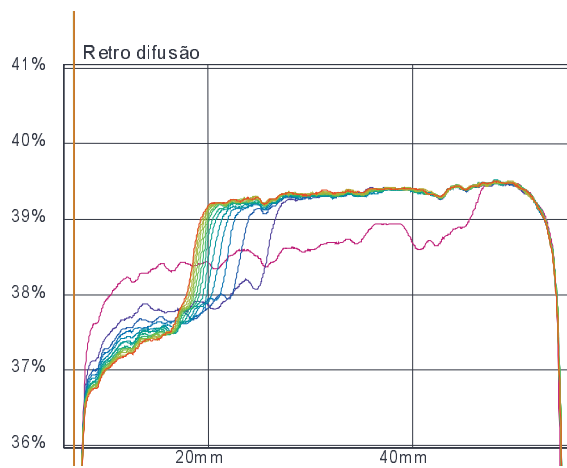


Fig. 33 - Ambiente tratado com (2,8 Hex + 2 Pol)

Figuras 29 a 33 - Medidas de retrodifusão feitas no Turbiscan<sup>®</sup>, registrando a sedimentação de flocos contaminantes no interior de suspensões cauliniticas, para diferentes condições iônicas do meio.

A queda no percentual de luz retrodifundida, marcada pela inflexão das linhas (vide Figuras 29 a 33), define a altura da interface floco-suspensão. A diminuição dessa altura representa, simultaneamente, uma ampliação da fase suspensa, acompanhado de uma sedimentação/compactação dos flocos no substrato.

Analisando-se os espectros de retrodifusão acima, observa-se uma forte influência do nível de adição química do meio, na velocidade de sedimentação e compactação dos flocos contaminantes. Assim, quanto maior for a dosagem de dispersantes na polpa, mais rápida é a sedimentação dos flocos resultantes. A velocidade de sedimentação e compactação dos flocos no substrato torna-se ainda mais rápida, com a adição prévia na polpa do dispersante poliacrilato de sódio, em mistura com hexametáfosfato .



A influência do ambiente iônico no comportamento da sedimentação e da compactação dos flocos pode ser ainda melhor observada, comparando-se as curvas de tempo em função da altura, para cada ambiente estudado (Figura 34).

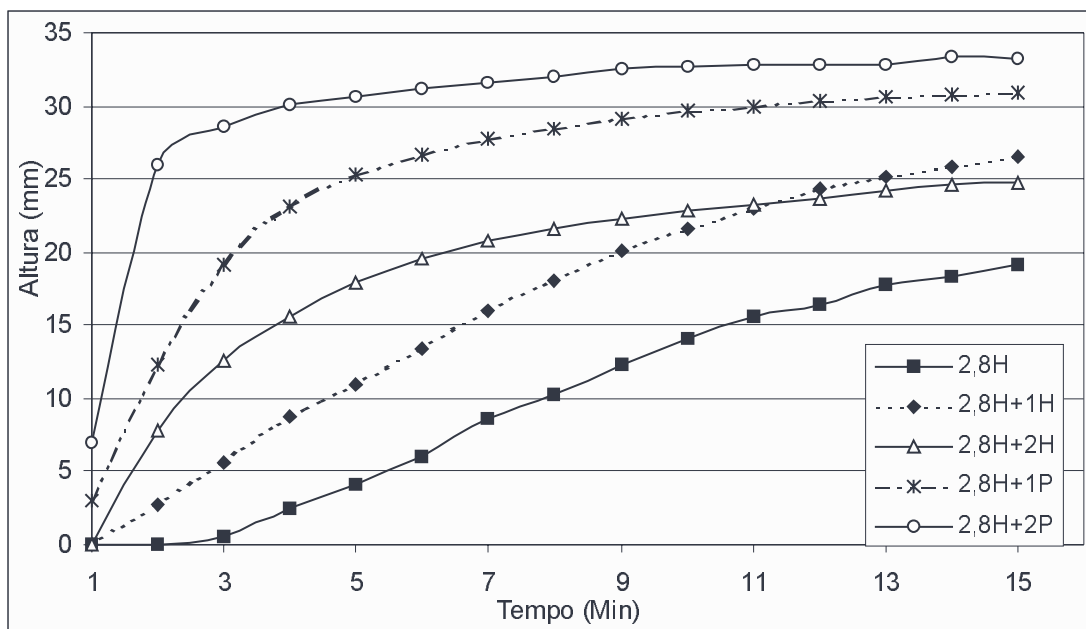


Figura 34 - Cinética de sedimentação dos flocos contaminantes para diferentes condições iônicas do meio.

A partir da respectiva inclinação das retas foi possível determinar suas velocidades, em mm/s, desde o início da sedimentação até o momento da compactação dos flocos (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Velocidade de sedimentação dos flocos contaminantes no anterior da polpa, tratada sob diferentes concentrações de dispersantes químicos.

| Conc. iônica do meio | Vel. sedim. (mm/min) |
|----------------------|----------------------|
| 2,8Hex               | 2,02                 |
| 2,8Hex + 1Hex        | 2,75                 |
| 2,8Hex + 2Hex        | 5,21                 |
| 2,8Hex + 1Pol        | 7,9                  |
| 2,8Hex + 2Pol        | 18                   |

Na Figura 34 observa-se que para ambientes com pouca adição química (apenas 2,8 kg/t de Hexametáfosfato), uma reta de baixo ângulo de inclinação é obtida, representativo de uma baixa velocidade de sedimentação (2,02 mm/s).

Nesse caso, o tempo de sedimentação (15 minutos) não é suficiente para se atingir um bom nível de compactação dos flocos.

No outro extremo, ambientes com forte adição química (2,8 kg/t de Hex. + 2 kg/t de Poliacrilato), o formato da curva é composto, no início, por uma reta fortemente inclinada que tende, posteriormente, a uma horizontalidade. Isso é indicativo de que, no início, a velocidade de sedimentação dos flocos é elevada (18 mm/s), adquirindo, em curto espaço de tempo (3 min), um nível de compactação satisfatório.

#### **4.2.7. Considerações sobre os mecanismos e fenômenos envolvidos na interação polímero-anatásio**

A floculação consiste num processo de agregação envolvendo a formação de pontes de polímeros entre partículas sólidas. O estado floculado é obtido quando os extensos fios e laços do polímero floculante, dissolvido em água, adsorvem simultaneamente em duas ou mais partículas, formando articulações intercruzadas entre si.

A adsorção do polímero floculante na interface sólido-líquido é um processo complexo, geralmente, atribuído às forças intermoleculares. Atração eletrostática ou “coulombic”, ligação química específica e interação hidrofóbica podem ser isoladamente ou conjuntamente responsáveis pelo mecanismo de adsorção. A predominância de uma ou outra depende, essencialmente, das características particulares do mineral, do tipo de polímero empregado, além das características iônicas do meio.

O polímero empregado nos testes de floculação seletiva trata-se de uma poliacrilamida parcialmente hidrolizada. Esse floculante, também chamado de copolímero, é formado por uma combinação dos grupos amida e carboxílicos com afinidade apolar e polar, respectivamente.

A carga aniônica (5 ou 10%) é dada pelo percentual de unidades monômeras que são hidrolisáveis. Essas são geralmente constituídas por acrilato de sódio (Figura 35).

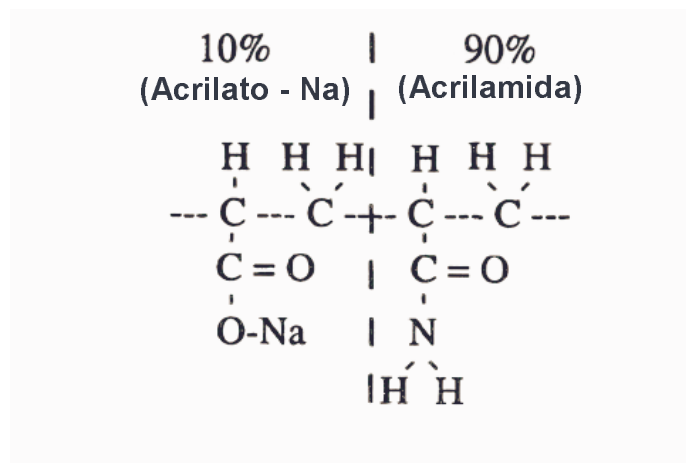


Figura 35 - Configuração esquemática de uma poliacrilamida hidrolizável (Gary et al., 1997)

A poliacrilamida é solúvel em água e exibe um caráter aniônico, por ionização do grupo carboxílico ( $R\text{-COOH}$ ), em pH acima de 4,5 da solução. A carga negativa pode ser assim explicada:



Segundo Lee et al. (1991) a adsorção de poliacrilamidas aniônicas é controlada por ligações de hidrogênio (pontes) entre os grupos amida e os sítios metálicos hidrolisados presentes na superfície sólida do mineral. Para esse autor, a fração do polímero composta por grupos carboxílicos ionisáveis é responsável, principalmente, pelo mecanismo de atração ou repulsão eletrostática com o mineral, dependendo da carga superficial.

A superfície do  $TiO_2$  é altamente heterogênea, composta de sítios ácidos e básicos nas três faces do cristal. Dois tipos de grupos hidroxílicos, diferenciados em termos de grau de acidez, estão presentes ( $TiOH^{-1/3}$  e  $TiOH^{+1/3}$ ). Segundo Mao chen et al. (2000) a adsorção de poliacrilamidas aniônicas com a superfície do dióxido de titânio é regida por interações ácido/base ou pontes de hidrogênio.

O anatásio e a caulinita, na presença de ions e em pH elevado, adquirem uma carga superficial negativa pela hidrolização dos sítios metálicos expostos na superfície. Na caulinita os sítios ativos, constituídos principalmente por átomos de Al, estão restritos à aresta do argilomineral (equivalente a 10 ou 20% da área superficial do cristal). Os minerais titaníferos, contrariamente, possuem uma concentração de sítios hidrolizados ao longo de toda a superfície. Assim, a interação preferencial dos

grupos funcionais do polímero, com a superfície sólida do mineral titanífero, pode estar associada ao maior número de sítios metálicos de adsorção (Ti), em comparação com a caulinita.

Segundo Bohmer, M. R. et al. (1994), o nível de adsorção de polímeros aniônicos nas partículas de  $\text{TiO}_2$ , em ambiente alcalino ( $\text{pH} = 10$ ), é aumentado com a adição de íons ( $\text{Ca}^{++}$  ou  $\text{Na}^+$ ) na solução. Esses íons podem assim atuar como ativadores, modificando as propriedades eletroforéticas da superfície mineral.

A adição de íons  $\text{Ca}^{++}$ , como ativadores do anatásio, vem sendo empregado sistematicamente no beneficiamento dos caulins da Geórgia, para induzir a adsorção de polímeros ou tensoativos nos processos de floculação seletiva e flotação, respectivamente.

Segundo King (1980) além do Ca, íons de Ba, Sr, Pb e Mg podem alterar as propriedades superficiais (PZ) do  $\text{TiO}_2$ , especialmente em meio alcalino ( $\text{pH}$  entre 9 e 10).

A não dependência do uso de ativadores para induzir a adsorção do anatásio por polímeros aniônicos no caulim do Rio Jari (AP), deve-se provavelmente aos íons originários do próprio jazimento. Elementos traços como Sr, Ba, Mg e Pb, presentes em quantidades significativas nesse caulim, podem ser responsáveis, isolada ou aditivamente, pela adsorção seletiva do polímero.

#### **4.2.8. Considerações sobre a seletividade do método na separação caulinita-anatásio**

A separação caulinita-anatásio por adsorção seletiva de polímeros somente é efetiva mediante um cuidadoso controle das condições iônicas do meio. Assim, na medida em que se processa a interação polímero mineral titanífero com formação e crescimento de flocos, a caulinita deve, necessariamente, permanecer em suspensão no estado disperso.

O grau de dispersão da caulinita parece ter um papel preponderante na seletividade do processo. A obtenção de uma suspensão estável prevê a adição química de polifosfatos, além de polieletrólitos dispersantes. Esses dispersantes promovem a reversão das cargas positivas presentes na aresta do argilomineral, por

adsorção química ou pontes de hidrogênio, induzindo a repulsão eletrostática das partículas por cargas de mesmo sinal (-).

Além de proporcionar a estabilização das partículas em suspensão, a função dos dispersantes consiste, também, em minimizar a adsorção da caulinita pelo polímero floculante. Nesse caso, dois pontos merecem destaque: a) Em primeiro lugar, a concentração de dispersantes deve ser tal que as partículas passem a adquirir uma forte carga superficial negativa; b) O dispersante deve possuir um certo grau de seletividade para uma determinada fase mineral. No caso específico, com o argilomineral caulinita.

Nos ensaios precedentes, a minimização da adsorção da caulinita por poliácridamidas aniônicas foi obtida, principalmente, graças ao caráter seletivo do dispersante poliácridato de sódio atuando, preferencialmente, no argilomineral.

Segundo Bohmer, M. R., et al. (1994) e Mao Chen et al. (2001), a adsorção de poliácidos (poliácridado de sódio) na interface sólido-solução é dependente do pH. O pH afeta o grau de dissociação do poliácridato, proporcionando em meio alcalino uma repulsão segmento-segundo e polímero-superfície, reduzindo a adsorção de partículas de  $\text{TiO}_2$ . Esses mesmos autores também constataram que, em meio alcalino, os dispersantes, à base de ácidos acrílicos e metacrílicos, não adsorvem significativamente na superfície do dióxido de titânio.

Boisvert, J. P. et al. (2001) observaram, através de medidas de mobilidade eletroforética e pressão osmótica que, a adsorção de ácido poliacrílico (Na) em partículas de  $\text{TiO}_2$  e em pH 9, resulta num fraco incremento da carga superficial.

Segundo Greenwood e Kendall (1999), um polieletrólito dispersante consiste de um polímero de baixo peso molecular, em cadeia, com numerosos grupos dissociados. A maioria desses dispersantes são baseados em ácidos poliacrílico que são totalmente dissociados em pH acima de 8,5.

A adsorção preferencial do poliácridato, com os sítios aluminosos da aresta da caulinita, leva a estabilização da suspensão devido a forte repulsão entre as partículas de carga de mesmo sinal. A repulsão é dada pela atuação simultânea do efeito estérico e da atividade eletrostática do polieletrólito, contendo alta concentração de cargas.

Segundo Sjöberg, M. (1999) a adsorção de surfactantes aniônicos nas partículas de caulinita é minimizada pela adição prévia de poliacrilato de sódio na suspensão. Nesse caso, o polieletrólito compete com o surfactante na adsorção dos sítios ativos da caulinita, reduzindo a adsorção desse último pelo aumento das forças repulsivas.

Além da repulsão eletrostática, promovida pelo aumento da carga superficial da caulinita, a adição de poliacrilato resulta, também, num bloqueio dos sítios ativos do argilomineral, o que minimiza a heterofloculação. Deste modo, o poliacrilato desempenha, também, a função de agente bloqueador de sítios ativos (SBA), formando uma espécie de envoltório protetor sobre os sítios aluminosos da superfície lateral da caulinita.

## 5. Conclusões

O método de floculação seletiva aqui estudado mostrou-se eficaz na remoção das impurezas titaníferas contidas no caulim ultrafino do Rio Jari (AP).

A caracterização do minério foi útil na definição dos constituintes minerais objeto de separação com polímeros e, principalmente, no conhecimento do respectivo grau de liberação e possíveis contribuições estruturais. Nesse contexto, merecem destaque:

- o  $\text{TiO}_2$  constitui o principal contaminante do caulim do Rio Jari (AP) e sua dificuldade de remoção por processos convencionais de beneficiamento resulta num teor contido da ordem de 1,2 a 1,3 % no produto;

- o dióxido de titânio está presente predominantemente na forma mineralógica de anatásio e, mais raramente, como rutilo;

- os minerais titaníferos apresentam-se morfologicamente como octaedros, cujos tamanhos dos cristais são semelhantes ao diâmetro médio da caulinita ( $0,3 \mu\text{m}$ );

O anatásio apresenta-se totalmente liberado das plaquetas de caulinita. O argilomineral, por sua vez, não apresenta qualquer incorporação do elemento titânio na sua estrutura cristalina.

A separação caulinita-anatásio, por adsorção seletiva de polímeros, foi efetiva em meio alcalino (pH próximo a 10) e com a utilização de uma poliácridamida de fraquíssima atividade aniônica e de peso molecular elevado (acima de 6 milhões).

Melhoras significativas, em termos de rendimento/seletividade, foram obtidos com o aumento da dosagem de dispersantes químicos acima da concentração ótima para a viscosidade mínima da suspensão. Nesses ambientes, o consumo de polímero floculante, necessário para se gerar a mesma quantidade de flocos contaminantes, é maior.

O aumento da concentração de dispersante na suspensão deu origem a ambientes específicos, caracterizados por uma alta concentração de cargas negativas na superfície das partículas (PZ de alta magnitude). O ambiente onde a remoção de anatásio foi mais efetiva corresponde àquele que contempla a utilização

de polieletrólitos como dispersante (poliacrilato de sódio), em mistura com hexametáfosfato. Em algumas situações, o teor de  $\text{TiO}_2$  no produto final cai para valores inferiores a 0,16%.

O nível de adição química do meio também condiciona, o grau de consistência dos flocos gerados, aumentando a cinética de sedimentação. Nos ambientes considerados altamente seletivos e em polpa contendo 30% de sólidos, a sedimentação dos flocos se processa a uma velocidade de 18 mm/minuto.

Ligações do tipo pontes de hidrogênio, parecem controlar o mecanismo de adsorção dos grupos funcionais do polímero com as partículas de anatásio. Nesse caso, a adsorção preferencial do anatásio em detrimento à caulinita pode estar associada ao elevado número de sítios ativos (metal hidrolizado) presentes na superfície sólida do mineral. Por outro lado, a intensidade das forças repulsivas oriundas de cargas de mesmo sinal, parece ter importância no controle da seletividade do processo de floculação seletiva, reduzindo os níveis de adsorção e floculação da caulinita.

A adição de polieletrólitos, como dispersantes na solução, proporcionou um aumento considerável da carga superficial das partículas de caulinita o que melhorou significativamente a seletividade do processo. Essa elevada intensidade de carga resulta provavelmente de uma combinação da atividade eletrostática e do efeito estérico do poliacrilato. O poliacrilato de sódio também atua na caulinita como um agente bloqueador de sítios ativos (SBA), formando uma espécie de envoltório protetor sobre os sítios aluminosos da superfície lateral, minimizando, assim, a heterofloculação.



## 6. Referências bibliográficas

- ATTIA, Y.A. Synthesis of PAMG chelating polymers for selective flocculation of copper minerals. *Int. J. Miner. Process.* 4, 209-225, 1977.
- ATTIA, Y.A. Design of selective polymers for biological and colloid separation by selective flocculation. In: Attia, Y. A. (Ed.), *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, Elsevier, Amsterdam, p.227-246, 1987
- ATTIA, Y.A.; FUERSTENAU, D.W. Principles of Separation of Ore Minerals by Selective Flocculation. In: Li, N.N. (Ed.), *Recent Development in Separation Science*, CRC Press, Boca Raton, FL, 4, p. 93-105, 1978.
- ATTIA, Y.A.; FUERSTENAU, D.W. Feasibility of Cleaning High Sulfur Coal Fines by Selective Flocculation. *Proceedings: XIV Internacional Mineral Processing Congress*, Toronto, Canada, VII, 1982. p.4.1-4.15.
- ATTIA, Y.A.; KITCHENER, J.A. Development of Complexing Polymers for the Selective Flocculation of Copper Minerals. *11 th International Mineral Processing Congress*, Cagliari, Italy, 1975.
- ATTIA, Y.A.; YU, S. Entrapment and entrainment in selective flocculation process. Part 2: possible methods for minimization of entrapment and entrainment. In: Attia, Y.A.; Moudgil, B. M.; Chander, S. (Eds.), *Interfacial Phenomena in Biotechnology and Materials Processing*, Elsevier, Amsterdam, p. 503-514, 1988.
- ATTIA, Y.A.; KOGAN, R.; DRISCOLL, K. Separation of flocs from suspension by dissolved air flotation. In: Attia, Y.A. (Ed.), *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*. Elsevier, Amsterdam, p.297-308, 1988.
- ATTIA, Y.A.; BAVARIAN, F.; DRISCOLL, K.H.. Use of polyxanthate dispersant for ultrafine pyrite removal from high sulfur coal by selective flocculation, *Coal Prep.*, 6, 35-51, 1988.
- BANKS, A.F. Fine Particles Processing. Somasundaran (Ed.), vol. II. *AIME Publications*, New York, 1980, Chap. 5, p.1104-1111.
- BARBUCCI, R. et al. In: Jones, M.J., Oblatt, R. (Eds.), *Reagents in the Minerals Industry*. IMM, London, 1986. p.245-250.
- BEHL, S.; MOUDGIL, B. M. Mechanisms of polyethylene oxide interaction with apatite and dolomite. *J. Colloid Interface Sci.*, 161, 443-449, 1993a.
- BEHL, S.; MOUDGIL, B. M. Control of active sites in selective flocculation: Part II. Role of site blocking agents. *J. Colloid Interface Sci.*, 161, 422-429, 1993b.

- BEHL, S.; MOUDGIL, B.M.; PRAKASH, T.S. Control of active sites in selective flocculation: Part I. A mathematical model. J. Colloid Interface Sci., 161, 414-421, 1993a
- BEHL, S.; MOUDGIL, B.M.; PRAKASH, T.S. Effect of particle size on flocculation. J. Colloid Interface Sci., 158, 511-512, 1993b.
- BEHL, S.; WILLIS, M.J.; YOUNG, R.H. Method for Separating Mixture of Finely Divided Minerals, 1996. US Patent # 535890.
- \*BJELOPAVLIC, M. et al. Role of surface molecular architecture and energetics of hydrogen bonding sites in selective adsorption of polymers and surfactants, 2000. J. Colloids Interface Sci. (accepted).
- BLAAKMEER, M.R.; BOHMER, M. R.; COHEN STUART, M.A. Macromolecules 23, 2301-2309, 1990.
- BOHMER, M. R.; EVERS, O. A.; SCHEUTJENS, J. M. H. M. Macromolecules 23, 2281 , 1990.
- BOHMER, M. R.; EL ATTAR SOFI, Y.; FOISSY, A. J. Colloid Interface Sci., 164, 126-135, 1994.
- BOISVERT, J.P.; PERSELLO, J.; CASTAING, J.C.; CABANE, B. Dispersion of alumina-coated TiO<sub>2</sub> particles by adsorption of sodium polyacrylate, Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects, V. 178, Issues 1-3, 15, P. 187-198, March 2001.
- COLOMBO, A.F. Selective flocculation and flotation of iron bearing minerals. Somasundaran, P. (Ed.), Fine Particles Processing, 1980. SME-AIME, 2, p. 946-947.
- FRIEND, J.P.; KITCHENER, J.A. Some physico-chemical aspects of the separations of finely-divided minerals by selective flocculation. Chem. Eng. Sci. 28, 1071-1080 1973.
- GARY J.; GRAVELING, K.; RAGNARSDOTTIR, V.; ALLEN, G. C.; EASTMAN, J.; BRAD, P. V.; BALSLEY, S.D.; SKUSE, D.R. Controls on polyacrylamide adsorption to quartz, kaolinite, and feldspar, Geochimica et Cosmochimica. Acta, v. 61, Issue 17, p. 3515-3523, Sep. 1997.
- GREENWOOD, R.; KENDALL, K. Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis. Journal of the European Ceramic Society, v. 19, Issue 4, p. 479-488, April 1999.

HOGG, R. J. Collision efficiency factor for polymer flocculation. Colloid. Interface Sci. 102(1), 232-236, 1984.

KING, R.P.; Principles of flotation, 1986. South African Inst. Min. Metall.

LARROYD, F., PETTER, C., SAMPAIO C.H.; Estudo da remoção de impurezas titaníferas de caulins amazônicos, mediante o uso da técnica de coagulação seletiva. 20 Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, 1997, São Paulo. Trabalho disponível em CD-ROM da ABM.

LEE, L.T.; RAHBARI, R.; LECOURTIER, J.; CHAUVETEAU, G. Adsorption of polyacrylamides on the different faces of kaolinites. J. Colloid. Int. Sci. 147, 351-357, 1991.

MAO CHEN; ELLIOTT, P.T.; GLASS E.J. Influences of monomer and oligomer structures on their adsorption on metal oxide surfaces, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 183-185, p. 457-474, July 2001.

\*MATHUR, S. Adsorption mechanism(s) of poly(ethylene oxide) on oxide and silicate surfaces. PhD Thesis, University of Florida, Gainesville, FL, USA, 1996.

MATHUR, S.; MOUDGIL, B.M. Separation of apatite from high MgO phosphates by selective flocculation, 1995, San Francisco, CA. Proceedings of the XIX International Mineral Processing Congress., p.43-46.

MATHUR, S.; MOUDGIL, B.M.; PRADIP. Apatite-dolomite separation by selective flocculation using polyacrylic acid. Miner. Metall. Process. 13(1),1-3, 1996.

MATHUR, S.; MOUDGIL, B.M. Adsorption mechanism of PEO on oxide surfaces. J. Colloid and Interface Sci., 196,92-98,1997.

MATHUR, S.; MOUDGIL, B.M. Mechanism of non-ionic polymer adsorption on oxide surfaces: Minerals and Metallurgical Processing, 1998.

MATHUR, S.; SINGH P.; MOUDGIL, B.M. Advances in selective flocculation technology for solid-solid separations. Int. J. Miner. Process., 58, 200, p. 201-222, 2000.

MAYNARD, R.N.; MILLMAN, N.; IANICELLI, J. Clays and Clays Minerals, vol. 17, p. 59, 1969.

MAYNARD, R. N.; Rapid selective flocculation of titanium dioxide out of kaolin slurries, 1974. Deutsches Pat. Off., 2,329,4554.

MERCADE, V. V.; Purification of clay by selective flocculation, 1975. US Patent 3,862,027.

- MOUDGIL, B.M.; BEHL, S. A model of the selective flocculation process. J. Colloid Interface Sci. 146(1),1-8, 1991.
- MOUDGIL, B.M.; VASUDEVAN, T.V. Factors affecting selectivity in purification of fine powders by selective flocculation. In: Plumpton, A. (Ed.), Production and Processing of Fine Particles, Montreal, 1988. p. 249-256.
- MOUDGIL, B.M.; VASUDEVAN, T.V. Characterization of flocs. In: Moudgil, B.M., Scheiner, B.J. (Eds.), Flocculation and Dewatering Foundation, New York, United Engineering Trustees, New York, NY, 1989. p. 167-178.
- MOUDGIL, B.M.; SHAH, B. D.; SOTO, H. S. Loss of selectivity in apatite-dolomite flocculation. Miner. Metall. Process. 4(2), 27-31. 1987.
- MOUDGIL, B. M.; BEHL, S.; PRADIP. Scientific design of a selective flocculation process. Miner. Metall. Process. 10 (2), 43-46, 1993.
- NEBO, C. O.; ASUQUO, C. O.; NWORU, C. K.; Effect of flocculant type on the selective flocculation of Agbaja iron ore, 1995. XIX Intern. Miner. Process. Congress., SME, v.2, 59-63.
- OLPHEN, H. V.; An Introduction to clay colloid chemistry, 1977. 2nd Ed. Wiley Interscience.
- ORUMWENSE, O.F.F. Dispersion flocculation studies on a goethite-clay system. In: J. Chem. Tech. Biotechnol., 60, 405-411, 1994.
- PARSONAGE, P.; MARSDEN, A. The influence of the structure of reagents on their effectiveness as dispersants for cassiterite suspensions. Int. J. Miner. Process. 20,161-192, 1987.
- PRADIP. Recovery of phosphate values from slimes by selective flocculation. In: Mehrotra, S.P., Ramrahndran, T.R.,(Eds.), Metallurgical Research-Fundamentals and Applied Aspects, 1986. p.45-50.
- PRADIP. On the design of selective reagents for mineral processing applications. Met., Mater. Processes, 3 (1), 15-36, 1991.
- PRADIP. Reagents design and molecular recognition at mineral surfaces. In: Prasad, M., Hancock, B.A. (Eds.), Proceedings: Reagents for Better Metallurgy, p. 245-252, 1994.
- PRADIP.; RAVISHANKAR, S.A.; SANKAR, T.A.P.; KHOSLA, N.K. Beneficiation studies on alumina-rich Indian iron ore slimes using selective dispersants, flocculants and

flotation collectors. Proceedings: XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, Australia, Aus/MM, Vol. 5, 1993, p.1289-1294.

RAVISHANKAR, S.A. et al. Selective flocculation of iron oxide-kaolin mixtures using a modified polyacrylamide flocculant. Bull Mat. Sci., 10, 423-433, 1988.

RAVISHANKAR, S.A.; PRADIP.; KHOSLA, N.K.; Selective flocculation of iron oxide from clays: A. Comparison of Polyacrylic Acids and Starches Polymers. Int. J. Miner. Process. 43. p. 235-247, 1995.

READ, A.D.; HOLLIICK, C.T. Selective flocculation technologies for recovery of fine particles. Mineral Science and Engineering 8 (3), 202-213. 1976.

RINELLI, G.; MARABINI, A.M. Dispersing properties of tanning agents and possibilities of their use in flotation of some minerals. In: Somasundaran, P. (Ed.), Fine Particles Processing. SME-AIME, 1980. p.1012-1033.

RUBIO, J.; KITCHENER, J.A. The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica. J. Colloid Interface Sci., 57(1),132-141, 1976.

SCHEINER, B.; WILEMON, G.M. Applied flocculation efficiency: a comparison of polyethylene oxide and polyacrylamides. In: Attia, Y.A. (Ed.), Flocculation in Biotechnology and Separations Systems. Elsevier, Amsterdam, 1986. p. 175-185.

SENNETT, P.; YOUNG, R.H. Current problems in beneficiation of kaolin clay. Report of workshop held at sterling forest, New York, 1978, Chap. 8, p. 115-133.

SHANING, Y.; ATTIA, Y. A. Flocculation in biotechnology and separation systems, ed. Y. A. Atia. Elsevier, Amsterdam, 1987 pp. 601-37.

SHI, J. Method of Beneficiating Kaolin Clay Utilizing Ammonium Salts: US Patent # 4604369. 1986.

SINGER, J.M.; VEKMANS, F.C.A.; LICHTENBELT, J.W.Th.; HESSELINK, F.Th.; WERSEMA, P.H. J. Colloid Interface Sci., 45p. 608, 1973.

SJÖBERG, M.; BERGSTRÖM, L.; LARSSON, A.; SJÖSTRÖM, E. The effect of polymer and surfactant adsorption on the colloidal stability and rheology of kaolin dispersions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 159, Issue 1, 30, p. 197-208, Nov. 1999.

SMELLIE, R.H.; LA MER, V.K. Flocculation subsidence and filtration of phosphate slimes: a quantitative theory of filtration of flocculated suspensions. J. Colloid Interface Sci.23 (6), 589-599, 1958.

- SOMASUNDARAN, P. Selective flocculation-flotation of slimes from sylvinite ores. In: Somasundaran, P. (Ed.), Fine Particles Processing. SME-AIME, Vol.2, 1980. p. 947-976.
- SOMASUNDARAN, P.; RAMACHANDARAN, R. Innovative approach to elucidate floc structure and polymer conformation at interfaces. In: Moudgil, B.M., Somasundaran, P. (Eds.), Flocculation and Dewatering. Engineering Foundation, New York, 1988. p. 217-228.
- SRESTY, G.C.; RAJA, A.; SOMASUNDARAN, P. Selective flocculation of mineral slimes using polymers. In: Li, N.N.(Ed.), Recent Development in Separation Science. CRC Press, Boca Raton, FL, 4, p. 93-105, 1978.
- TADROS, Th.F. The Effect of Polymers on Dispersion Properties. Academic Press, (Ed.), 1982. p.423.
- WAGBERG, L.; LINDSTROM, T.; Colloids Surf. 27, 1987. p. 29.
- WANG, Y.H.C.; SOMASUNDARAN, P. A study of carrier flotation of clay. In: Somasundaran (Ed.), Fine Particles Processing, Vol.2, Chap.57. P.AIME, NY, 1980. p. 1112-1118.
- WEISSENBORN, P.K.; WARREN, L.J.; DUNN, J. G.; Selective flocculation of Ultrafine Iron Ore – Mechanism of selective Flocculation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects 99. p. 29-43, 1995.
- YARAR, B.; KITCHENER, J.A. Selective flocculation of minerals 1: Basic principle; 2. Experimental investigations of quartz, calcite and galena. Trans.-Inst. Min. Metall. 79, C23-C33. 1970.
- YOON, R. H.; SHI, J.; Processing of kaolin clay. In: P. Somasundaram. Advances in Mineral Processing, 1986. Proceedings of the Arbiter Symposium, ed. AIME, New York, AIME.
- YOON, R. H.; NAGARAJ, D.; WANG, S. S.; E HIDERBRAND, T. M.; Beneficiation of Kaolin clay by froth flotation using hidroxamate collectors. Minerals Engineering, 5 (3-5), 457-467, 1992.
- YU, S.; ATTIA, Y.A Review of selective flocculation in mineral fines. In: Attia, Y.A. (Ed.), Flocculation in Biotechnology and Separation Systems. Elsevier, Amsterdam, 1987. p. 601-637.