

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
Programa de Pós-Graduação em Química

**DANIEL RIBEIRO DOS SANTOS NOGUEIRA**

**Compósitos magnéticos aplicados à concentração  
magnética de rejeitos e economia circular**

**Versão original**

São Paulo

**01/12/2021**

DANIEL RIBEIRO DOS SANTOS NOGUEIRA

**Compósitos magnéticos aplicados à concentração  
magnética de rejeitos e economia circular**

*Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de São Paulo para  
obtenção do Título de Mestre em Ciências  
(Química)*

*Orientador: Prof. Dr. Mario José Politi*

São Paulo  
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:  
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

N778Nc	Nogueira, Daniel Ribeiro dos Santos Compósitos magnéticos aplicados à concentração magnética de rejeitos e economia circular / Daniel Ribeiro dos Santos Nogueira. - São Paulo, 2021. 41 p.
	Mestrado Profissional - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. Orientador: Politi, Mario José
	1. Reaproveitamento de rejeitos na mineração. 2. Compósitos magnéticos. 3. Economia circular. 4. Concentração magnética. I. T. II. Politi, Mario José, orientador.

*Dedico essa dissertação à minha família e amigos pelo apoio incondicional que me deram, especialmente a minha querida esposa Priscila, aos meus queridos filhos Joaquim e Valentina com amor, e a um grande pesquisador químico, Sr. José Maria Monteiro, pela admiração e gratidão pela compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.*

*Dedico essa dissertação ao meu orientador, Professor Doutor Mario José Politi, por toda a paciência, empenho e sentido prático com que sempre me orientou neste trabalho e em todos aqueles que realizei durante os cumprimentos das obrigações decorrentes desse mestrado. Muito obrigado pelos incentivos e assuntos compartilhados. Também aos meus qualificadores Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves, Prof. Dr. Mauricio Guimarães Bergerman e à pesquisadora Eliana Satiko Mano do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo (USP).*

## **AGRADECIMENTO(S)**

Ao Laboratório de Letramento Acadêmico (LLAC) da Universidade de São Paulo pelas inúmeras revisões deste trabalho, especialmente à Jaci Brasil Tonelli pelas orientações e aprendizados.

Ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, especialmente à Prof<sup>a</sup>. Dra. Andréa Teixeira Ustra do Departamento de Geofísica pelas análises executadas.

Ao Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais (LTM) da Universidade de São Paulo, especialmente ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves pelo convite à realização dos ensaios de concentração magnética.

Ao Departamento de Física dos Materiais e Mecânica especialmente ao Prof. Dr. Valmir Antônio Chiita pelas análises executadas.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT da Universidade de São Paulo pelas análises e caracterizações executadas.

À Ingredion Incorporated (*ex-Corn Products International*) e ao “Idea Labs” unidade SP, especialmente ao Vinicius Augusto Pescinelli Pires e Jucelino Miranda Marques.

À equipe Nexa Resources unidade Vazante-MG (*ex-Votorantim Metais*).

À Metso-Outotec e Inbras-Eriez por colocar-me à disposição toda a área experimental

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo **se transforma**”

Antoine Lavoisier

## RESUMO

Nogueira, D.R.S. **Compósitos magnéticos aplicados à concentração magnética de rejeitos e economia circular**. 2021. 41 Páginas. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A presente dissertação de mestrado tem como objetivo demonstrar efeitos de compósitos magnéticos sobre as recuperações e teores de ferro na etapa de beneficiamento mineral de rejeitos, via concentração magnética à úmido e seus impactos em economia circular. A geração e disposição de resíduos são fatores críticos na mineração, setor que corresponde a um dos principais produtores mundiais de descartes (Bian et al. 2012), com importantes implicações econômicas, ambientais e sociais. A necessidade de dar destinação sustentável aos resíduos da mineração, em especial os rejeitos, ganhou mais relevância após os desastres das barragens de rejeito em Mariana (2015) e Brumadinho (2019), e o aproveitamento econômico desses materiais surge como alternativa à deposição em estruturas como pilhas e barragens. Com base nos dados declarados no Relatório Anual de Lavra (RAL), no período de 2010 a 2019, estima-se que, no Brasil, um total de 3,4 bilhões de toneladas de rejeitos<sup>1</sup> e 8,2 bilhões de toneladas de estéril foram geradas em empreendimentos produtores de ferro, ouro, cobre, fosfato, estanho, alumínio, níquel, carvão, manganês, zinco, cromo e vanádio. Atualmente, para elevação de teores, o processo de concentração mineral mais utilizado é por flotação, processo no qual as propriedades de superfície dos materiais são induzidas à hidrofobicidade por meio de produtos químicos chamados de agentes coletores. Como estratégia para verificar o uso do magnetismo aplicado à mineração, induzimos o magnetismo ambiental das partículas minerais de modo seletivo, conferindo-lhes maior susceptibilidade magnética. Primeiramente, foram desenvolvidas partículas magnéticas, e na sequência foram desenvolvidos produtos que nomeamos de compósitos magnéticos de base biopolimérica (amido modificado) e sintética. A função principal desses produtos é agir sobre a hematita encontrada no ROM (*Run of mine*) ou rejeitos, atribuindo-lhes melhor susceptibilidade magnética. Em ambiente de mina e laboratório, realizamos ensaios de concentração magnética dosando e condicionando esses compósitos magnéticos à polpa mineral sob agitação turbulenta, utilizando para isso tanques de mistura ou condicionamento. Na sequência, os ensaios foram executados em um equipamento gerador de campo magnético da classe WHIMS (*Wet High Intensity Magnetic Separators*) e SLON (*vertically pulsating high-gradient magnetic separator* VPHGMS), ambos em escala de laboratório. Ao comparar balanços e resultados dos ensaios através das análises de susceptibilidade, de plasma acoplado (ICP\_OES), de fluorescência de raios-X (FRX) e de difração de raios-X (DRX) constatou-se que houve efeito em relação às amostras em branco, que foram capazes de incrementar em até 50% de susceptibilidade magnética, e de reduzir em até 65% os contaminantes ao ferro em uma primeira etapa de concentração (*rougher*). Já na segunda etapa (*cleaner* do *rougher*) observamos um aumento em até 28% na recuperação em massa e uma melhora em até 70% na recuperação metalúrgica. Com isso faz-se possível obter ainda mais melhorias nos processos de concentração magnética já existentes ou fomentar a economia circular por meio do reaproveitamento de rejeitos de minérios em uma possível evolução para uma escala superior de ensaios.

**Palavras-chave:** compósitos magnéticos na mineração, concentração magnética, biopolímeros, magnetismo ambiental, rejeitos de mineração.

## **ABSTRACT**

Nogueira, D.R.S. **Magnetic composite applied in magnetic concentration of tailings and circular economy**. 2021. 41 Pages. Master's thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This master's thesis aims to demonstrate the effects of magnetic composite on recoveries and iron grades in the mineral beneficiation stage, via wet magnetic concentration.

The generation and disposal of waste is mandatory in mining, a sector that corresponds to one of the main world producers of waste (Bian et al. 2012), with an important efficiency, environmental and social factor.

The need to give sustainable destination to mining residues, especially tailings, obtained more after the tailing's dams in Mariana (2015) and Brumadinho (2019), and the economic use of these materials appears as an alternative to deposition in structures such as batteries and dams. Based on the data declared in the Annual Mining Report (RAL), in the period from 2010 to 2019, it is estimated that, in Brazil, a total of 3.4 billion tons of tailings<sup>1</sup> and 8.2 billion tons of waste were generated in undertakings producing iron, gold, copper, phosphate, tin, aluminum, nickel, coal, manganese, zinc, chromium and vanadium. Currently, to increase levels, the most used mineral concentration process is flotation, a process in which the surface properties of materials are induced to hydrophobicity by means of chemicals called collector agents. As a strategy to verify the use of magnetism applied to mining, we induce the environmental magnetism of mineral particles selectively, giving them greater magnetic susceptibility. First, magnetic particles were developed, and next, products that we named magnetic composite based on biopolymeric (native or modified starch) and synthetic were developed. The main function of these products is to act on the hematite found in the ROM (Run of mine) or tailings, giving them a better magnetic susceptibility. In a mine and laboratory environment, we carry out magnetic concentration tests, dosing and conditioning these magnetic composite to the mineral pulp in turbulent form, using mixing or conditioning tanks for this. Subsequently, the tests were performed on a WHIMS (Wet High Intensity Magnetic Separators) and SLON (vertically pulsating high-gradient magnetic separator VPHGMS) class equipment, both on a laboratory scale. When comparing balance sheets and test results through susceptibility, coupled plasma (ICP\_OES), X-ray fluorescence (FRX) and X-ray diffraction (XRD) analyzes, it was found that there was an effect in relation to the samples in white, which were able to increase up to 50% of magnetic susceptibility, and to reduce up to 65% of contaminants to iron in a first concentration stage (rougher). In the second stage (cleaner from rougher), we observed an increase of up to 28% in mass recovery and an improvement of up to 70% in metallurgical recovery. This makes it possible to obtain even more improvements in the existing magnetic concentration processes or to promote the circular economy through the reuse of ore tailings in a possible evolution to a higher scale of tests.

**Keywords:** magnetic composite in mining, magnetic concentration, biopolymers, environmental magnetism, tailings of mining.

## **LISTA DE FIGURAS E TABELAS**

Figura 1 – Layout do Slon-100 VPGMS

Figura 2 – Imagem do WHIMS 01B

Figura 3 – Linhas de Força do Campo Magnético (RODRIGUES et al., 2008)

Figura 4 - Relação esquemática entre o campo magnético aplicado (H) e a magnetização induzida (M). Adaptado de Evans (2003).

Figura 5 – Mecanismo de adsorção de amido em um metal

Figura 6 – Estrutura dos amidos

Figura 7 –Wet High Intensity Magnetic Separator (WHIMS), modelo WHC-01 B

Figura 8 - Esquema simplificado da concentração magnética com compósito magnético

Figura 9 -Ensaio de concentração magnética com compósitos magnéticos

Figura 10 – Esquema representativo das etapas de concentração magnética

Figura 11 – Fluxo de preparo de amostras para análises

Figura 12 - Distribuição granulométrica por difração de raio laser (LALLS)

Figura 13 - Identificação de fases por difração de raios-X (XRD)

Figura 14. - Quarteamento da amostra em três estágios. Pilha cônica, pilha longitudinal e quarteador tipo Jones.

Figura 15 – Sistema de preparo de partículas magnéticas

Figura 16 – Liberação dos polímeros

Figura 17 – Susceptômetro KappaBridge MFK1-FA

Figura 18 – Análise de susceptibilidade do material concentrado

Tabela 1: Análise química por fluorescência de raios-X (XRF)

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CONCENTRAÇÃO: Processo de separação dos minerais úteis dos sem valor.

ROM: Run of Mine- Minério proveniente da mina que será destinado ao beneficiamento.

TEOR: É a relação entre a massa do minério de interesse e a massa total deste material obtido.

SLURRY: Mistura entre minério e água.

WHIMS 01B: Separador magnético de alto campo com funcionamento à úmido (Wet High Intensity Magnetic Separation). Marca: Inbrás-Eriez.

SLON 100: Separador magnético de alto campo com funcionamento à úmido (Vertically Pulsating High-Gradient Magnetic Separator VPHGMS). Marca: Metso-Outotec.

XPS: Espectroscopia Eletrônica de Raio-X (X-Ray photoelectron spectroscopy).

XDR: Difractometria de raios-X (X-Ray Diffractometry)

SEM: Microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy)

SQUID: Superconductor Quantum Interference Device.

ICP\_OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

ROUGHER: Primeira etapa de concentração das partículas minerais.

CLEANER: Etapa para refinar o concentrado rougher.

SCAVENGER: Etapa para concentração dos minerais de interesse rejeitados na etapa rougher e/ou cleaner.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
<b>1.1</b>	<b>Materiais</b>	16
<b>1.1.1</b>	<b>Comportamento magnético</b>	17
<b>1.1.2</b>	<b>Ferro contaminante à minérios sulfetados e silicatados</b>	17
<b>1.2</b>	<b>Concentração mineral</b>	18
<b>1.2.1</b>	<b>Flotação</b>	18
<b>1.2.2</b>	<b>Magnética</b>	18
<b>1.3</b>	<b>Equipamentos para concentração magnética</b>	18
<b>1.4</b>	<b>Susceptibilidade magnética</b>	19
<b>1.5</b>	<b>Partículas magnéticas</b>	20
<b>1.5.1</b>	<b>Biopolímeros para incorporação de partículas magnéticas</b>	20
<b>1.5.1.1</b>	<b>Biopolímeros</b>	21
<b>1.5.1.2</b>	<b>Polímeros sintéticos</b>	23
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	24
<b>2.1</b>	<b>Gerais</b>	24
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	24
<b>3</b>	<b>METODOLOGIAS</b>	26
<b>3.1</b>	<b>Procedimentos Experimentais</b>	26
<b>3.2</b>	<b>Materiais e métodos</b>	29
<b>3.2.1</b>	<b>Amostra mineral</b>	29
<b>3.2.1.1</b>	<b>Determinação da umidade</b>	31
<b>3.2.1.2</b>	<b>Homogeneização e Quarteamento</b>	31
<b>3.2.2</b>	<b>Partículas magnéticas</b>	32
<b>3.2.3</b>	<b>Preparo do amido modificado</b>	33
<b>3.2.3.1</b>	<b>Soda livre</b>	34
<b>3.2.1</b>	<b>Susceptibilidade magnética</b>	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	36
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	39
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	40
	<b>LISTA DE ANEXOS –</b>	41

## 1 INTRODUÇÃO

Durante a maior parte da História da mineração, a geração de rejeitos e os impactos decorrentes de sua disposição no meio ambiente eram considerados mínimos. No entanto, a Revolução Industrial trouxe não só um aumento na demanda de insumos minerais, mas, também, com a introdução da força a vapor, houve um grande crescimento das quantidades produzidas pelos processos de exploração e aproveitamento de substâncias minerais. Como consequência, a geração de rejeitos também cresceu muito e para que pudessem ser depositados e contidos, tornou-se necessária a construção de barramentos e diques de contenção (IBRAM,2016).

O aumento da produção de minério de ferro, demandada por um mercado siderúrgico mundial em franco crescimento, tem levado as mineradoras à busca constante por melhor aproveitamento de suas reservas minerais. A progressiva redução dos teores de ferro nas jazidas, somadas às exigências cada vez mais rígidas do mercado e a necessidade de se alcançar custos de produção mais competitivos, haja vista, uma queda franca do produto conforme torna imperativa a necessidade de estudos de novas rotas para o beneficiamento de minério.

Segundo Chaves (2006) a flotação é o método de concentração mais largamente adotado para a faixa granulométrica fina (<150  $\mu\text{m}$ ).

A concentração de minérios por flotação apresenta boa eficiência em uma dada faixa de tamanho de partícula, fora da qual a recuperação de finos ou grossos é muito baixa. Essa faixa de tamanho depende da espécie mineral, da escala de operação e da concentração de reagentes, e flutua para os minérios de 5  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$ . Em razão da baixa recuperação, principalmente nas frações finas e grossas, milhares de toneladas de rejeitos com altos teores têm sido depositados em barragens, gerando prejuízos.

Um evento na mineração brasileira, também conhecido como desastre da Samarco, ocorreu em 5 de novembro de 2015 na barragem do Fundão localizada em ambiente de mina na Cidade de Mariana, Estado de Minas Gerais. O rompimento teve 19 vítimas fatais e provocou a vazão de 32,6 milhões de metros cúbicos de rejeitos da estrutura. Todo esse volume chegou à barragem de Santarém, que reteve grande parte desse volume (Samarco,2019).

A onda de lama produzida pela barragem rompida, espalhou-se por vários quilômetros da encosta, atingindo o rio Doce, o segundo maior rio em extensão do Brasil (Garcia et al., 2007), transformando-o em um “mar” de lama vermelha (Hatje et al.,2017). Posteriormente, os contaminantes do Rio foram desaguados no Oceano Atlântico, depois de viajar cerca de 665 km (Aires et al., 2018), afetando gravemente os ambientes costeiros e ecossistemas marinhos (Carmo et al., 2017; Coimbra et al., 2019). Ao todo, 39 municípios de Minas Gerais e do Espírito Santo foram afetados pelo rompimento (Samarco,2019) e, profissionalmente, estive muito próximo à atenuação de alguns dos impactos deste acidente, trabalhando em ações, principalmente, voltadas ao reestabelecimento do sistema de abastecimento de águas de algumas cidades afetadas.

Após 3 anos da tragédia de Mariana, no dia 25 de janeiro de 2019, outra barragem de mineração composta de rejeitos de minério de ferro rompeu-se catastróficamente na Cidade de Brumadinho, Minas Gerais, Brasil. A ruptura produziu uma avalanche de lama que se espalhou por 10 km e atingiu o Rio Paraopeba; um importante afluente do rio São Francisco. Apesar do volume de lama derivado do desastre de Brumadinho ser menor do que o de Mariana, o evento causou perdas muito mais significativas de vidas. Em janeiro de 2020, o número de mortos atingiu 259 pessoas e 11 indivíduos permaneciam desaparecidos

Tendo em vista o impacto desse tipo de acidente, estudos têm sido realizados para o beneficiamento de rejeitos ou *ROM (Run of Mine)* induzindo a superfície dos materiais à hidrofobicidade por meio agentes coletores aplicados no processo de concentração por flotação. Entretanto, quando o beneficiamento é realizado pelo processo de concentração magnética depende principalmente da susceptibilidade magnética e do magnetismo ambiental das partículas minerais. Dentro desse contexto, o presente trabalho tem a intenção de contribuir com opções de reaproveitamento de rejeitos e/ou melhorias no ROM, e para isso propôs o uso de um compósito magnético de polímeros e biopolímeros aplicado na rota de concentração magnética como forma de induzir seletivamente o magnetismo das partículas minerais e justificar o seu beneficiamento ou melhoria do processo.

Segundo a imprensa brasileira [...] o desastre da Samarco foi nomeado de rompimento da barragem de Fundão e a tragédia em Brumadinho foi o termo usado para nomear o rompimento da barragem de Brumadinho [...].

## **1.1 Materiais**

Na geração de resíduos da mineração, destaca-se a existência dos resíduos sólidos de extração (estéril) e do tratamento/beneficiamento (rejeitos). Estes resíduos, de modo geral, podem ser pilhas de minérios pobres, estéreis, rochas, sedimentos, solos, aparas e lamas das serrarias de mármore e granito, as polpas de decantação de efluentes, as sobras da mineração artesanal de pedras preciosas e semipreciosas – principalmente em região de garimpos – e finos e ultrafinos não aproveitados no beneficiamento.

### **1.1.1 Comportamento magnético**

Os minerais paramagnéticos são fracamente atraídos pelo ímã comum e o exemplo clássico é a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), um óxido de ferro muito abundante na natureza.

CORNELL E SCHWERTMANN (2000 apud SUTHERS et al., 2014, p.213) classificaram em quatro tipos de comportamento magnético, quando levado em consideração a separação magnética dos óxidos de ferro, sendo eles paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo.

Segundo WILLS e NAPIER-MUNN (2008), nos materiais paramagnéticos (hematita) e diamagnéticos (quartzo) a magnetização se mantém fixa enquanto campo aplicado aumenta, sendo tal relação a susceptibilidade magnética do material. Já para o material ferromagnético (magnetita), quanto maior o campo magnético aplicado há um aumento acentuado na intensidade de magnetização, porém há um limite de saturação, após esse valor de campo não há aumento de magnetização e sim estagnação dessa característica.

### **1.1.2 Ferro contaminante à minérios sulfetados e silicatados**

Além do rejeito de minério de ferro, utilizamos um rejeito gerado pelo processo de obtenção do zinco a partir de concentrados minerais sulfetados (esfarelíticos) ou silicatados (willemíticos), que se processa normalmente por processos hidrometalúrgicos com recuperação final do metal por eletrólise, além do insumo mineral, os principais minerais contaminantes ao processo são a dolomita, o quartzo e a hematita, este último elemento é parte do objeto de estudo desta dissertação.

## **1.2 Concentração mineral**

### **1.2.1 Flotação**

A maior parte das espécies minerais são naturalmente hidrofílicas, sendo necessária, na maioria dos casos, a adição de substâncias químicas a fim de tornar uma das espécies hidrofóbica. Essas substâncias são denominadas reagentes, dentre os quais estão os depressores de fontes amiláceas e os agentes coletores derivados de aminas.

A flotação é um dos processos mais importantes na área de concentração mineral, pois é utilizada com sucesso na recuperação de partículas minerais consideradas finas, abaixo de 150 $\mu$ m, produzindo um concentrado final. A seletividade entre as espécies minerais na flotação está baseada no conceito das propriedades interfaciais, ou seja, a afinidade ou não entre as partículas e a água.

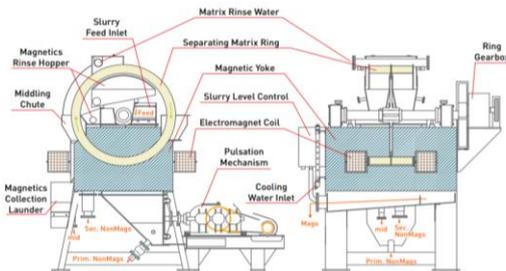
### **1.2.2 Magnética**

A concentração magnética está relacionada a força de interação entre o campo magnético e um dipolo magnético. Quando submetida a um campo magnético, uma partícula mineral se torna magnetizada e essa magnetização induzirá à formação dos polos magnéticos na partícula que ficará orientada ao longo das linhas do campo de magnetização. Desse modo, a partícula se tornará um dipolo magnético e a intensidade desse dipolo dependerão das características de cada partícula (SILVA, 2012).

## **1.3 Equipamentos para concentração magnética**

O princípio de funcionamento dos equipamentos concentradores utilizados conforme figura 1 e 2, consiste na circulação de corrente elétrica induzida por entre os polos das

bobinas resultando em um alto gradiente e intensidade de campo eletromagnético na zona de separação, os equipamentos utilizados para os ensaios são compostos principalmente por bobinas geradoras de campo magnético (8000, 10000, 13800 e 14000 Gauss) e matrizes do tipo placa ranhurada (1,5 e 2,5 mm).

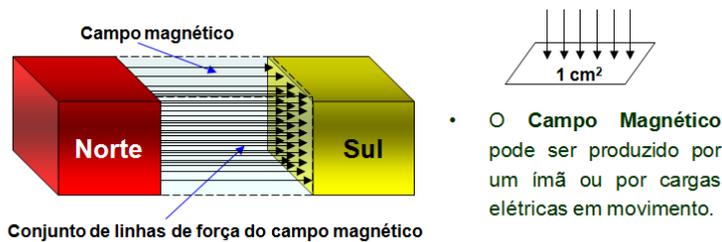


**Figura 1** – Layout do Slon-100 VPGMS



**Figura 2** – Imagem do WHIMS 01B

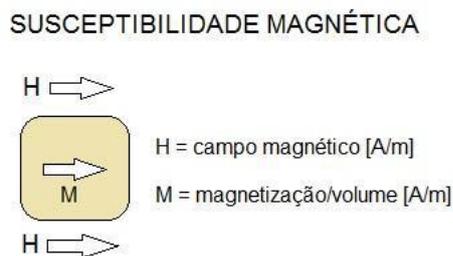
Se aplicamos um campo magnético com intensidade de 14.000 Gauss, significa que 14.000 linhas de força fluem por uma área de 1 cm<sup>2</sup>, conforme figura 3 abaixo:



**Figura 3** – Linhas de Força do Campo Magnético (RODRIGUES et al., 2008)

## 1.4 Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade magnética pode ser considerada uma medida do quão “magnetizável” é uma amostra conforme figura 4 abaixo:



*Figura 4 - Relação esquemática entre o campo magnético aplicado (H) e a magnetização induzida (M). Adaptado de Evans (2003).*

## **1.5 Partículas magnéticas**

Uma forma de modificar as propriedades naturais dos materiais se dá por meio de partículas magnéticas, que consiste em variar a dimensão física dos materiais esperando-se efeitos diferentes do material de origem, um desses efeitos físicos pode ser relacionado à propriedade magnética. Para sintetizar partículas magnéticas a técnica de coprecipitação é provavelmente a via química mais simples e eficiente para a obtenção de partículas magnéticas, também vale destacar que há diferentes formas de incorporar partículas magnéticas em polímeros sintéticos ou biopolímeros.

A síntese de partículas magnéticas pode ser desenvolvida com diversos métodos químicos como síntese por decomposição térmica, reações hidrotermais, microemulsão e coprecipitação. Em termos de simplicidade de síntese, a coprecipitação é a via preferida pelos pesquisadores da área.

### **1.5.1 Biopolímeros para incorporação de partículas magnéticas**

A utilização de biopolímeros na indústria mineral vem crescendo, muito por conta de suas estruturas e grupos funcionais constituídos de cadeias hidrocarbônicas por conta da afinidade e de aderência à superfície mineral.

Associado a isso LEJA (1982) suspeita que a intensidade de adsorção do amido em partículas minerais finas seja menor do que em partículas minerais grossas.

Em decorrência à capacidade de aderência na superfície mineral foram selecionados polímeros para atuarem incorporando partículas magnéticas,

### 1.5.1.1 Biopolímeros

Conforme figura 5 os minerais de ferro são deprimidos por amidos não modificados. Amidos de milho são de longe as espécies mais empregadas devido à elevada disponibilidade. Todos os tipos de amidos não modificados de elevado peso molecular precisam ser solubilizados em um processo conhecido como gelatinização e/ou cozimento, que pode ser efetuado por meios térmicos ou químicos com adição de NaOH (hidróxido de sódio), o segundo método sendo o mais utilizado.

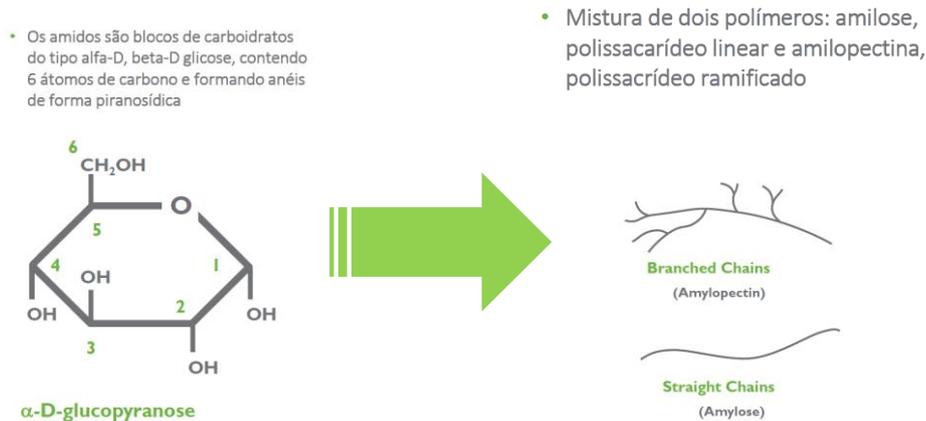


*Figura 5 – Mecanismo de adsorção de amido em um metal*

Segundo a resolução da CNPA (Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos) nº12, de 1978:

**Amido:** é o produto amiláceo extraído das partes aéreas comestíveis dos vegetais, como: sementes e frutos. Em resumo tem que estar acima da terra.

**Fécula:** é o produto amiláceo extraído das partes subterrâneas comestíveis os vegetais (tubérculos, raízes e rizomas). Em resumo é a parte enterrada na terra da planta)



**Figura 6** – Estrutura dos amidos

A composição de amidos de milho varia de quase 100% amilopectina e amilose em base seca conforme figura 6, até produtos contendo impurezas como óleo e proteínas. A proteína mais abundante no milho, a zeína, tem ação depressora sobre a hematita. Altos teores de óleo inibem a espuma. Amidos estão presentes em outras espécies vegetais. A espécie mais atrativa em termos de custos de produção é a mandioca, cujo cultivo não requer cuidados especiais. A falta de grandes produtores é um empecilho a seu uso, A mandioca apresenta baixo teor de óleo e suas gomas exibem viscosidades superiores às do amido de milho, um indicativo de maior peso molecular e ação depressora mais efetiva (A.P. Chaves,2013).

Associado a isso LEJA (1982) suspeita que a intensidade de adsorção do amido em partículas minerais finas seja menor do que em partículas minerais grossas.

Para os ensaios utilizaremos o biopolímero à base de amido de milho modificado Amidex AX 3001 (75% amilose e 25% de amilopectina) fornecido pela Ingredion *Incorporated* do Brasil.

### **1.5.1.2 Polímeros sintéticos**

Baseado na quantidade de hidroxilas selecionamos o álcool polivinílico da linha Exceval HR-3010 fornecido pela Kuraray South America Ltda como polímero sintético.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Gerais**

A concentração magnética de alto campo a úmido é uma operação que explora a propriedade de susceptibilidade e o magnetismo natural dos minerais, os concentradores magnéticos de alta intensidade tem sido utilizados e estudados cada vez mais na aplicação de minérios com granulometrias mais finas e os rejeitos. Este trabalho se propôs a demonstrar os efeitos causados nas recuperações (massa e metalúrgica) e teores da hematita contida nos rejeitos, durante a etapa de concentração magnética de alto campo auxiliada por compósitos magnéticos de polímeros sintéticos e biopolímeros modificados.

### **2.2 Objetivos específicos**

O objetivo acima se declina nos objetivos específicos abaixo, que também são as etapas dessa pesquisa.

- Selecionar rejeitos de materiais ferrosos e não ferrosos que alimentem barragens;
- Analisar granulometricamente e quimicamente esses materiais;
- Analisar a susceptibilidade magnética desses materiais;
- Desenvolver compósitos magnéticos de polímeros e biopolímeros, com base em reagentes já utilizados na concentração de minério de ferro;
- Selecionar concentradores magnéticos de alto campo já usados na mineração e que estejam disponíveis para ensaios de bancada;
- Planejar experimentalmente os ensaios;
- Realizar ensaios fundamentais de concentração magnética de alto campo com auxílio de compósitos magnéticos;

- Preparar amostras (filtrar, desagregar, secar e embalar);
- Analisar o concentrado magnético e rejeito não magnético via espectrometria de emissão ótica, fluorescência e difração de raios-x;
- Realizar o balanço de massas e metalúrgico juntamente aos teores;
- Reportar os efeitos sobre as recuperações e teores percebidos.

### 3 METODOLOGIAS

#### 3.1 Procedimentos Experimentais

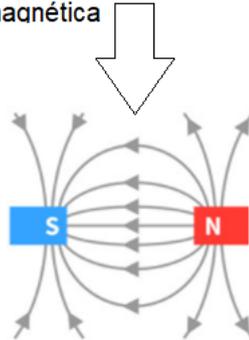
Na figura 9 temos o equipamento WHC 01-B selecionado por conta do CAPEX (*Capital Expenditure*) mais reduzido em relação ao modelo *Slon* 100, imaginando uma possível evolução à escala piloto, o WHC-01B é um concentrador magnético do tipo *Wet High Intensity Magnetic Separator* (WHIMS), o princípio de funcionamento deste equipamento consiste na circulação de corrente elétrica induzida por entre os polos das bobinas resultando em um alto gradiente e intensidade de campo eletromagnético na zona de separação, o equipamento utilizado para os ensaios é composto principalmente por bobina geradora de campo magnético (8000, 10000 e 13800 Gauss) e matrizes do tipo placa ranhurada (1,5 e 2,5 mm). Este equipamento está localizado no laboratório de desenvolvimento do fabricante Inbrás-Eriez.



**Figura 7** – *Wet High Intensity Magnetic Separator* (WHIMS), modelo WHC-01 B

A concentração magnética via WHIMS conforme figura 8:

Rejeitos de minérios condicionados com composto magnético de amido modificado alimentando a concentração magnética



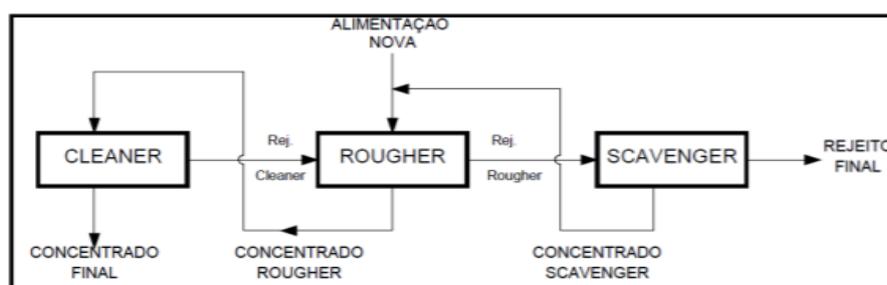
**Figura 8** -Esquema simplificado da concentração magnética com compósito magnético

Conforme ilustrado na figura 9 abaixo, foram adicionadas partículas magnéticas incorporadas em compósitos magnéticos ao rejeitos que se apresentava em forma de *slurry* ou polpa (minério e água), foram agitados por 2 minutos e direcionados à alimentação do concentrador magnético de alto campo, ao entrarem na zona de separação uma certa quantidade de massa chamada de concentrado magnético é atraída pela superfície da matriz, e sob ação da gravidade combinada a hidrodinâmica o restante é descartado do processo como rejeito não-magnético.



**Figura 9**-Ensaio de concentração magnética com compósitos magnéticos

Os ensaios de concentração magnética foram planejados na etapa “*rougher*”, ou seja, um estágio inicial de qualquer operação de tratamento de minério onde são produzidos concentrados e rejeito de teores supostamente ainda inaceitáveis e que por isso, a depender, precisam ser reprocessados respectivamente nos estágios posteriores chamados de “*cleaner*” e “*scavenger*”. As etapas estão ilustradas abaixo na figura 10, onde classificamos como alimentação nova os rejeitos de zinco.



**Figura 10**– Esquema representativo das etapas de concentração magnética

Conforme ilustrado na figura 11, o material concentrado e rejeito é filtrado sob pressão, seco em estufa a 110°C, desagregado com auxílio de peneiras, pesado, embalado e destinado às análises de fluorescência de raio-X e espectrometria de absorção atômica para elementos que contém uma faixa de detecção mais baixa (por exemplo o Cádmiio).



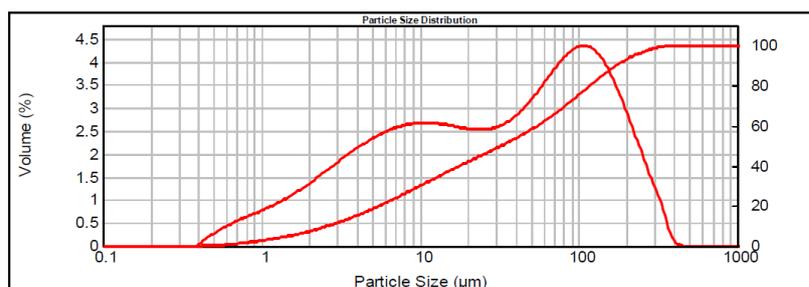
**Figura 11** – Fluxo de preparo de amostras para análises

## 3.2 Materiais e métodos

### 3.2.1 Amostra mineral

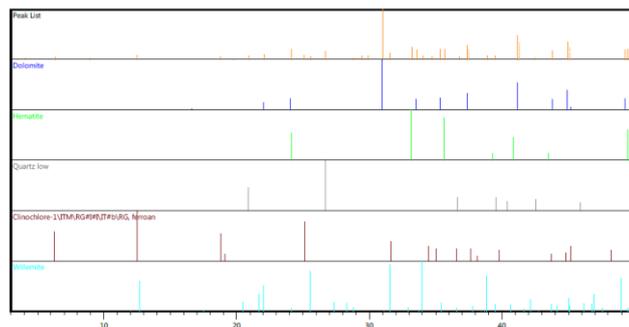
500g de rejeito de Zinco, com umidade de 10%, foram direcionadas para análises de espalhamento a baixo ângulo de luz laser (LALLS) no equipamento Mastersizer 2000 da marca Malvern Panalytical e as análises por XRD e XRF no equipamento modelo Zetim da marca Malvern Panalytical.

Amostras de rejeitos de zinco analisadas por difração de raio laser (LALLS) estão apresentadas na figura 12.



**Figura 12:** Distribuição granulométrica por difração de raio laser (LALLS)

Observa-se na figura 12 a distribuição granulométrica da amostra, partículas com cerca 178  $\mu\text{m}$  (*size*  $\mu\text{m}$ ) representando cerca de 90% de volume da amostra. A análise pelo difratômetro de raio-X apresentou picos característicos da amostra, o que possibilitou verificar a presença dos minérios dolomita, hematita e quartzo. A dolomita apresenta-se em predominância na composição mineralógica da amostra, conforme Figura 13 abaixo:



**Figura 13:** Identificação de fases por difração de raios-X (XRD)

A tabela 1 exibe a distribuição modal dos minerais contidos na amostra de rejeitos de zinco em porcentagem por XRF, os teores apresentados foram dosados em amostra prensada, na calibração STD-1 (*Standardless*) relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor de urânio. A perda ao fogo (PF) foi realizada a 1020°C por 2h.

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	ZnO	SrO	BaO	PbO	PF
0,24%	13,80%	0,68%	2,69%	0,04%	0,09%	0,01%	0,15%	24,30%	0,07%	nd	nd	0,08%	17,20%	nd	3,71%	<0,01%	0,07%	0,26%	36,40%

**Tabela 1:** Análise química por fluorescência de raios-X (XRF)

Observamos através da tabela 1 que o teor do contaminante hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) analisado está presente na forma elementar em 17,20% da amostra de rejeitos de zinco.

### **3.2.1.1 Determinação da umidade**

Após o material em suspensão sedimentar, realizou-se o desague da amostra. Parte do material particulado foi arrastado junto com a água, o qual foi necessária a filtragem do desague para então prosseguir com a secagem da parte sólida remanescente.

O material sólido do tonel junto com as partículas retidas na filtragem foi submetido a secagem em estufa com temperatura de 100°C durante 48 horas. A umidade foi determinada através da diferença entre a massa do início (amostra recebida) e do final (após a secagem) do processo.

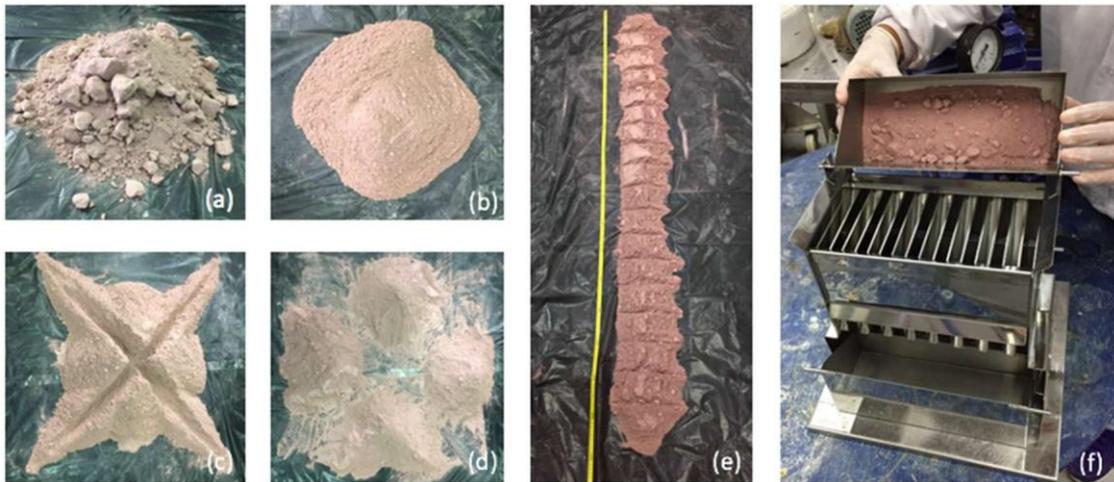
### **3.2.1.2 Homogeneização e Quarteamento**

Essa etapa tem como intuito homogeneizar a amostra para obter uma boa representatividade na caracterização e nos ensaios. Sendo assim, foi realizado o quarteamento da amostra em 3 estágios, por conta do volume.

Primeiro estágio de quarteamento: O material foi espalhado sobre lona e grandes aglomerados formados a partir da secagem tiveram seu tamanho reduzido por esmagamento. Após essa etapa esse material foi reunido em pilha cônica e dividido em 4 partes, sendo selecionadas duas partes de direções opostas, unidas e retiradas do processo de quarteamento, Figura 14 (a), (b), (c) e (d). As outras duas partes que sobraram foram unidas e repetiu-se o procedimento.

Segundo estágio de quarteamento: O material proveniente do primeiro estágio de quarteamento foi distribuído homogeneamente em forma de pilha longitudinal. Após medir a amostra distribuída utilizando fita métrica, foram quarteados com tamanhos específicos, figura 14 (e).

Terceiro estágio de quarteamento: Os produtos do segundo estágio de quarteamento sofreu um último quarteamento utilizando o quarteador tipo Jones, Figura 14 (f), resultando no dobro de número de amostras.

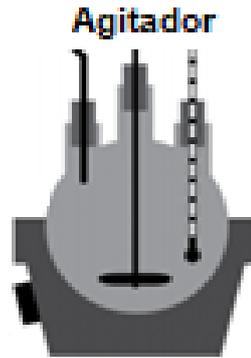


**Figura 14.** Quarteamento da amostra em três estágios. Pilha cônica, pilha longitudinal e quarteador tipo Jones.

### 3.2.2 Partículas magnéticas

Uma solução de precursores  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  0,2/0,1 mol/L, onde  $\text{Fe}^{3+}$  (cloreto férrico hexahidratado  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Sigma Aldrich) e  $\text{Fe}^{2+}$  (Cloreto ferroso tetra hidratado  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – Sigma Aldrich) permaneceu em agitação (1000rpm) durante 10 min. Em seguida, uma solução de soda caustica a uma concentração de 50% (v/v) foi adicionada a esses precursores por meio de uma bomba dosadora (5ml/min), por fim aquecemos o sistema a 70 °C, por 20 min, para promover a co-precipitação das partículas magnéticas (Eq.1)

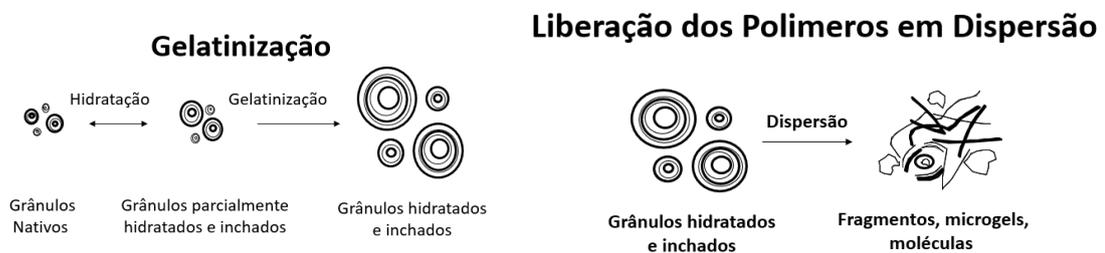




**Figura 15** – Sistema de preparo de partículas magnéticas

### 3.2.3 Preparo do amido modificado

Os amidos, em geral, devem ser bem gelatinizados de forma térmica ou química para a liberação dos polímeros conforme figura 16 abaixo:



**Figura 16** – Liberação dos polímeros

Em um béquer foi pesado 50g/L de amido modificado (base seca), em outro béquer foi pesado água destilada para uma solução à 5% (p/v), adicionou-se essa água destilada ao amido formando uma pasta, em um terceiro béquer, foi pesado 8g/L de uma solução de soda caustica em uma concentração de 50%. Por meio de um agitador mecânico ajustamos a velocidade em 1200 rpm e iniciamos a adição da solução de soda caustica (50%) à solução de pasta de amido, por fim ajustamos o teor de sólidos dessa solução final à 3% (p/v) utilizando água destilada e agitamos por 10min, como controle ao processo foi medido e registrar o valor de pH.

### **3.2.3.1 Soda livre**

Quando um amido de milho é suspenso em uma solução diluída de hidróxido de sódio, as micelas absorvem uma parte do álcali e a concentração de soda caustica (NaOH) na solução é reduzida. Estudos de laboratório mostraram que para haver a gelatinização do amido é necessário adicionar soda caustica (NaOH) em quantidade tal que seja adsorvida pelo amido e parte fique em solução em uma concentração em torno de 0,75%.

### **3.2.1 Susceptibilidade magnética**

Na caracterização da susceptibilidade magnética das amostras foi utilizado o equipamento KappaBridge MFK1-FA (Figura 17).

O instrumento possui duas bobinas uma ao lado da outra, que submetidas a uma corrente elétrica alternada com frequência aproximada de 200Hz, durante a medição. O campo elétrico inicial alternado gera então um campo magnético muito pequeno, que vai interferir com o campo magnético já existente na amostra. Em seguida, a soma dos campos magnéticos (da amostra mais o induzido) gera um segundo campo elétrico, que irá interferir com o primeiro campo elétrico, onde a diferença entre o campo elétrico original (que "está" na segunda bobina) e o novo campo elétrico (na bobina com a amostra) é proporcional à susceptibilidade do material que está sendo medido



**Figura 17** – Susceptômetro KappaBridge MFK1-FA

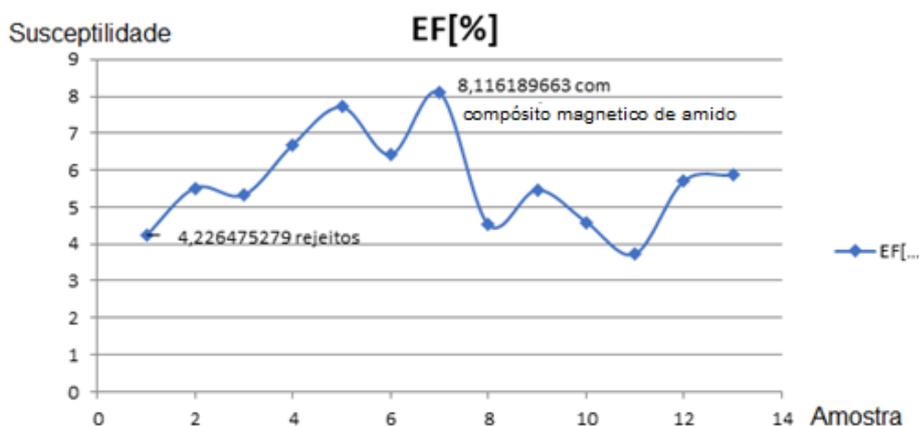
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

É possível verificar na distribuição granulométrica das partículas que 80% de toda amostra encontra-se em uma faixa granulométrica de 3 a 270  $\mu\text{m}$ . O que pode ser explicado pela procedência do material particulado fino, rejeito da flotação do minério de zinco.

O magnésio necessita de um método mais preciso e específico para ser detectado por fluorescência de raios-X, o que será realizado nas futuras atividades. Podemos confirmar os resultados da difratometria de raios-X para a presença de dolomita na amostra.

A amostra apresentou em sua composição mineralógica os minerais dolomita (em grande quantidade), hematita, e quartzo. Esses resultados provenientes da difratometria de raios-X são confirmados pela presença de O, Fe, Mg, Ca e Si

Com a utilização de composto magnético de amido modificado na etapa rougher houveram melhorias em relação às amostras em branco para o ferro contido nos rejeitos Vz, além do incremento de susceptibilidade magnética nas amostras foram analisadas segundo a figura abaixo:



**Figura 18** – Análise de susceptibilidade do material concentrado

Observamos na figura 18 acima o incremento de susceptibilidade entre a amostra 1 de rejeitos versus a amostra 7 de rejeitos com compósito magnético de amido modificado.

Também por meio das análises químicas foi possível notarmos:

- Aumento de 7,6 % no teor de ferro metálico;
- Aumento de 36% no enriquecimento de ferro metálico;

A seletividade ao ferro está mais presente na etapa *cleaner*. Foi com a adição de uma versão do compósito magnético de amido modificado utilizado em ensaios de bancada foi possível obter:

- Aumento de 28,6% na recuperação em peso;
- Aumento de 93,9% na recuperação em peso de ferro metálico;
- Aumento de 66% na recuperação metalúrgica de ferro metálico;

Com relação ao objetivo voltado ao teor de 58% de ferro, verificamos que:

Na amostra concentrada magneticamente sem utilização de compósitos magnéticos o teor foi de 58,10% de ferro;

Nas amostras concentradas com o uso de 2 tipos de compósitos magnéticos ficaram com teor de ferro acima de 62%.

O aumento da recuperação metalúrgica de ferro foi muito mais evidente na etapa *cleaner*.

Investigamos o uso de compósitos magnéticos buscando seletividade mineral junto aos contaminantes (Pb, Cd e Zn), onde com a adição de compósitos magnéticos foi possível observar nos testes de bancada:

- Redução de 65% de zinco no concentrado rougher ;
- Aumento de 10% de zinco no concentrado scavenger do rougher;
- Redução de 5,6% de chumbo no concentrado rougher;

A redução de Cádmio no concentrado não foi tão expressiva na etapa *Rougher*.

Com relação ao gradiente de campo (matriz) utilizada, vimos em alguns ensaios que a matriz de 2,5mm em um campo magnético de 13 000 *Gauss* se comportou melhor, por conta disso visando o aumento de teor decidimos eliminar as matrizes 1,5mm dos últimos testes onde estas só alcançaram em torno de 58% de ferro em testes de bancada. Com isso foi possível elevar os teores que fazem com que o minério apresente um ganho valor.

Aproveitar o rejeito de mineração em outras cadeias produtivas ajuda a reduzir o volume que é armazenado em barragens - técnica que contribui para minimizar os riscos de rompimentos e até mesmo pode ser avaliado para prover economia circular de rejeitos.

Tecnologias existentes já permitem o aproveitamento dos rejeitos para sua transformação em coprodutos que podem ser aplicados em diversas áreas. Há pesquisas avançadas que envolvem o uso de rejeitos na construção civil, como na fabricação de tijolos e pisos e no asfaltamento de estradas, porém somente a criação de novas tecnologias que reutilizam os rejeitos de mineração em substituição à destinação final em barragens e outras formas de depósito seria realmente significativa.

## 5 CONCLUSÕES

Apesar da escala dos ensaios serem ainda serem insuficientes para um tratamento estatístico representativo para o volume de rejeitos gerados, os testes demonstram efeitos na remoção da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) durante a concentração de rejeitos de zinco por meio de concentração magnética de alto campo e nanomagnetismo em relação aos ensaios em branco. O incremento de magnetismo causado pelas nanopartículas podem ter auxiliado as partículas finas e ultrafinas de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a se tornarem mais susceptíveis às forças de campo magnético, resultando em efeitos positivos sobre os teores e recuperações (massa/metalúrgica) do material concentrado magneticamente. A continuidade dos testes e a realização de ensaios utilizando o susceptômetro relacionando às recuperações torna-se imprescindível para que possamos alcançar um nível detalhado de conhecimento e controle sobre os efeitos do nanomagnetismo sobre a concentração magnética de rejeitos de zinco e demais materiais. Futuramente seria interessante a realização de mais ensaios de concentração magnética com outros materiais, como por exemplo Fe-Nb (ferro-nióbio),  $\text{FeTiO}_3$  (ilmenita), rejeitos e lamas de minério de ferro no intuito de contribuir com a recuperação de sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

A continuidade dos testes e a realização de ensaios agora em um equipamento de maior capacidade (5 ou 140 ton/h) a ser alimentado com rejeitos iria gerar dados mais significativos para o trabalho de reaproveitamento, associado a uma maior pesquisa analítica aos aspectos nanotecnológicos das partículas.

## 6 REFERÊNCIAS

1. Evans, M. E.; Heller F.; *Principles and Applications of Enviromagnetics*; Elsevier Science, USA, **2003**.
2. Bhushan B.; *Springer handbook of nanotechnology*; Ohio: Springer, **2004**.
3. Oliveira G.B.; *MS Project & Gestão de Projetos*; Pearson Makron Books; São Paulo, **2005**.
4. Shier; da Costa C.U.; *Custos Industriais*; Ibpex; Curitiba, **2005**.
5. Chaves, A.P. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Flotação o Estado da Arte no Brasil. 1 ed., Signus, 2006;
6. Jeong U. et al.; *Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and applications*; *Advanced Materials* **2007**, 33–60.
7. Knobel M. et al.; *Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems*; *J Nanosci Nanotechnol.* **2008**; 8, 36-57.
8. Gossuin Y. et al.; Magnetic resonance relaxation properties of superparamagnetic particles; *WIREs Nanomed Nanobiotechnol* **2009**, 1, 299-310.
9. [http://www.outotec.com/ImageVaultFiles/id\\_958/d\\_1/cf\\_2/OTE\\_SLon\\_verticall\\_y\\_pulsating\\_high-gradient\\_magnet.PDF](http://www.outotec.com/ImageVaultFiles/id_958/d_1/cf_2/OTE_SLon_verticall_y_pulsating_high-gradient_magnet.PDF) , acessada em 07/2021.
10. A.S.Teja, P.-Y.Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Prog.Cryst.Growth Charact.Mater.*55, **2009**, 22–45.

## **LISTA DE ANEXOS – SUMULA CURRICULAR**