

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO POTENCIAL ZETA DE HEMATITAS ORIGINÁRIAS DO Quadrilátero FERRÍFERO E CARAJÁS

A.B.Henriques¹, P.M.T. de Azevedo¹, G.R. da Silva², A.E.C. Peres¹

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas
Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte/MG CEP – 31270-901.
Tel. 31 3409 1805, fax 31 3409 1815. e-mail: abicalho@demet.ufmg.br

²Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais
Av. Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte/MG CEP – 31270-901.

RESUMO

Os principais grandes depósitos minerais ferríferos brasileiros são distribuídos em dois núcleos: a Província Mineral do Quadrilátero Ferrífero no Cráton São Francisco e a Província Mineral Carajás no Cráton Amazonas, cada uma delas apresentando uma metalogenia peculiar.

Com o objetivo de entender melhor o potencial zeta em amostras de hematita originárias do Quadrilátero Ferrífero e de Carajás pretende-se neste trabalho: caracterizar mineralogicamente hematitas compacta, especular e martítica; e medir as variações de seus potenciais zeta.

A hematita é um mineral da classe dos óxidos e em meio aquoso apresenta superfície eletricamente carregada provocando uma distribuição iônica na região próxima da superfície dando origem a uma camada elétrica, que é formada pela superfície carregada, os contra-íons e os co-íons numa forma difusa no meio, camada difusa. As alterações na superfície de óxidos e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas e o meio aquoso são controladas pelo pH e força iônica da solução em que são dispersos. Como consequência surge um potencial elétrico que se inicia na superfície carregada e decai exponencialmente até tornar-se constante. Este potencial medido com parâmetros experimentais no plano de cisalhamento é chamado potencial zeta e é localizado entre a superfície carregada e a solução.

A caracterização mineralógica das amostras foi feita através das técnicas: difração de raios X com cálculo de porcentagem de fases pelo método Rietveld permitiu identificar e quantificar as fases hematita, quartzo, goethita e gibbsita. Através da espectrometria de fluorescência de raios X e das análises químicas via úmida pôde-se identificar e quantificar os elementos presentes. As medidas do potencial zeta foram realizadas utilizando a técnica de eletroforese e nitrato de potássio como eletrólito indiferente. Os valores de pH determinados para os pontos isoelétricos foram: 6,2 – hematita compacta; 5,3 – hematita especular; 6,0 – hematita martítica; e 7,3 – hematita Carajás.

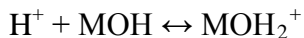
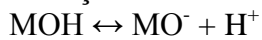
PALAVRAS-CHAVE: hematita, caracterização, potencial zeta.

1. INTRODUÇÃO

A hematita - óxido de ferro (Fe_2O_3) é o principal mineral-minério de ferro dos depósitos ferríferos brasileiros. Os principais grandes depósitos minerais ferríferos brasileiros são distribuídos em dois núcleos: a Província Mineral do Quadrilátero Ferrífero no Cráton São Francisco e a Província Mineral Carajás no Cráton Amazonas, cada uma delas apresentando uma metalogenia peculiar e específica. A hematita pode ocorrer sob diferentes formas: hematita compacta, hematita especular, hematita porosa e hematita martítica (Klein, 2001).

Em geral, os óxidos e hidróxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro, tornam-se carregados quando dispersos em meio aquoso. As alterações na superfície de óxidos e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas e o meio aquoso são controladas pelo pH e força iônica da solução em que são dispersos.

A interação com a água hidroxila a superfície dos óxidos metálicos como, por exemplo, a hematita. Segundo Parks (1975) e Cromieres *et al.* (2002), a superfície dos óxidos metálicos (MOH) apresenta cargas que são geradas pela dissociação anfotérica ou hidrólise que equivale a dessorção e adsorção de H^+ :



Os íons determinadores do potencial são aqueles que estabelecem as cargas na superfície. Esses íons podem ser H^+ e OH^- , os íons coletores e os íons capazes de formar complexos com espécies da superfície. Os contra-íons, por sua vez, são aqueles que não têm afinidade específica pela superfície e são adsorvidos por atração eletrostática. Diz-se que o íon hidrogênio é determinante de potencial- IDP, uma vez que a carga da superfície e o potencial de superfície são dependentes da concentração do íon hidrogênio em solução. Quando a atividade do íon hidrogênio é intermediária, a superfície não possui cargas superficiais e nesta atividade particular tem-se o ponto isoelétrico (PIE).

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e, portanto, da intensidade do potencial elétrico que ocorre na superfície carregada e que ainda pode ser encarada geralmente como constituída por duas regiões: uma região interna que pode incluir íons adsorvidos; e uma região difusa na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico. A dupla camada elétrica é composta pela camada compacta ou de Stern, constituída por íons adsorvidos especificamente e pela camada difusa ou de Gouy-Chapman, composta por íons adsorvidos não especificamente ou mantidos apenas por interações coulômbicas (Delgado *et al.*, 2005). A Figura 1 mostra o potencial eletrostático diminuindo à medida que se afasta da superfície da partícula em direção ao seio da solução. O potencial zeta é mostrado na figura e definido como o potencial medido no plano de cisalhamento, localizado dentro da camada difusa (Hunter, 1993).

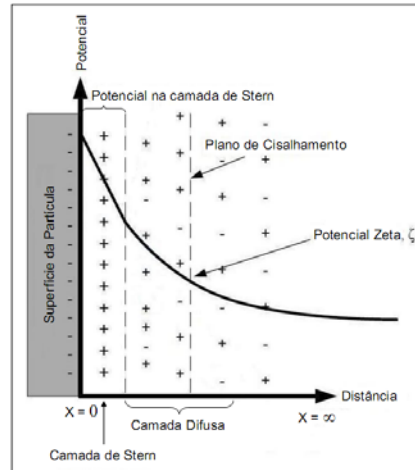


Figura 1: Gráfico do potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula até o seio da solução iônica (Hunter, 1993).

O potencial medido com parâmetros experimentais estudados no plano de cisalhamento é definido como potencial zeta (Leja, 1982). Este potencial avaliado determina o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão, ou suas tendências rumo à coagulação.

A técnica de eletroforese (microeletroforese) avalia a mobilidade eletroforética, que é a grandeza que expressa a relação entre a velocidade do sólido e o campo elétrico aplicado sobre o mesmo em um sistema. Pode-se encontrar o valor do potencial zeta a partir da mobilidade eletroforética pela equação Smoluchowski, equação 01 apresentada a seguir, que é largamente utilizada no tratamento de minérios:

$$M = \varepsilon Z / \eta \quad (\text{equação 01})$$

onde M = mobilidade eletroforética

Z = potencial zeta

ε = permissividade do meio eletrolítico

η = viscosidade do fluido

A hematita apresenta ponto isoelétrico em torno do pH 6,7, abaixo e acima deste valor de pH as cargas superficiais das partículas desses minerais são positivas e negativas, respectivamente (Fuerstenau, 1976; Cromieres *et al.*, 2002).

2. PARTE EXPERIMENTAL

As amostras estudadas foram: hematita compacta coletada na Mina Casa de Pedra, hematita especular coletada na Mina do Andrade, hematita martítica originária da Mina de Alegria e hematita Carajás coletada na Mina N4 na Serra de Carajás, todas as amostras com granulometria abaixo de $38\mu\text{m}$.

2.1. Caracterização

As amostras de hematitas foram submetidas a análises por difratometria de raios X (DRX), cálculo de porcentagem de fases pelo método Rietveld, identificação de elementos por espectrometria de fluorescência de raios X e a dosagem química via úmida.

2.2. Estudos Eletrocinéticos

As medidas de potencial zeta foram realizadas num medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter 3.0+, utilizando a técnica de eletroforese. A solução eletrolítica de KNO_3 (1×10^{-3} M) foi usada como eletrólito indiferente.

3. RESULTADOS

A principal fase mineral cristalina identificada por DRX nas amostras é a fase hematita. Os difratogramas indexados das amostras hematita compacta, hematita especular, hematita martítica e hematita carajás são mostrados na Figura 2. As amostras analisadas não apresentaram fases amorfas, como pode ser observado nos difratogramas pela ausência do domo de amorfização. As fases minerais identificadas por DRX nas amostras são apresentadas na Tabela I, que também mostra a quantificação das fases pelo método matemático Rietveld. Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação foram: hematita: ficha número 89-0599; goethita: ficha número 29-0713; quartzo: ficha número 88-2302; e gibbsita: ficha número 76-1782. Na Tabela I observa-se que a amostra hematita Carajás tem goethita, que também é um mineral útil de ferro, numa concentração relevante 14,8%.

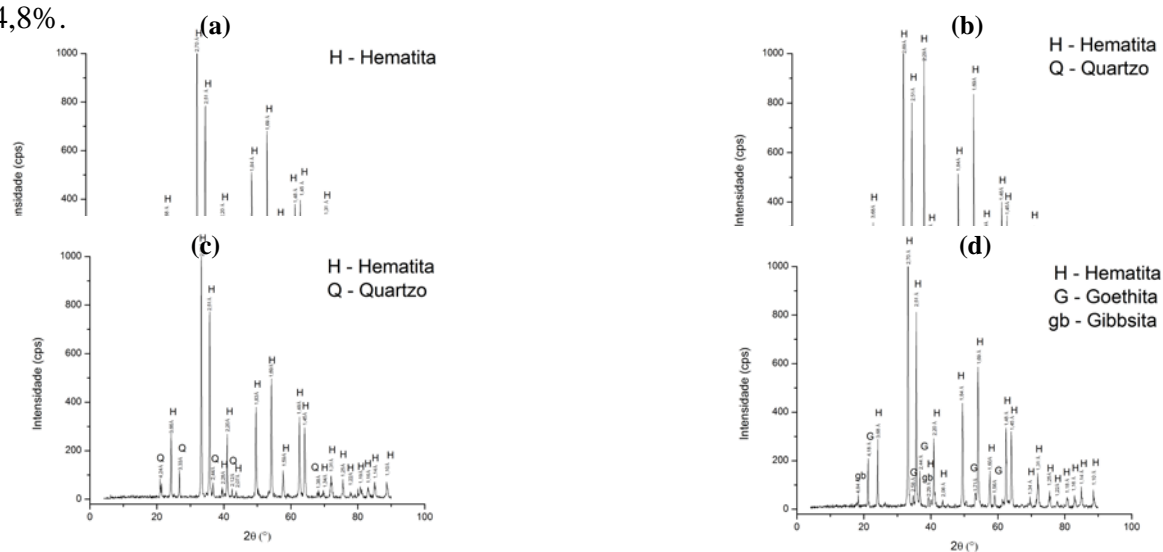


Figura 2: Difratogramas das amostras: (a) hematita compacta, (b) hematita especular, (c) hematita martítica e (d) hematita Carajás. ($\lambda\text{K}\alpha_1 \text{Cu}=0,154060 \text{ nm}$).

Tabela I: Quantificação das fases minerais cristalinas pelo método de Rietveld

Amostra	% fases (massa)			
	hematita	quartzo	goethita	gibbsita
hematita compacta	100,0	-	-	-
hematita especular	97,2	2,8	-	-
hematita martítica	92,0	8,0	-	-
hematita Carajás	81,5	-	14,8	3,7

Na Tabela II são apresentados os cálculos de densidade para os minerais realizados pelo método Rietveld através dos difratogramas de raios X. As densidades encontradas são muito próximas dos valores teóricos devido ao bom ajuste dos difratogramas analisados e dos difratogramas calculados pelo método Rietveld.

Tabela II: Cálculo da densidade das fases minerais pelo método de Rietveld

Amostra	densidade (g/cm ³)			
	hematita	quartzo	goethita	gibbsita
Valores Teóricos	5,26	2,65	3,3-4,37	2,3-2,4
hematita compacta	5,28	-	-	-
hematita especular	5,25	2,58	-	-
hematita martítica	5,25	2,64	-	-
hematita Carajás	5,27	-	4,23	2,33

Na Tabela III são mostrados os resultados da análise de espectrometria de fluorescência de raios X e na Tabela IV são apresentados os resultados das análises químicas por via úmida das amostras. Nota-se que as amostras hematita compacta e hematita especular têm teores altos de Fe total (69,85% e 69,76%, respectivamente), devido a predominância de hematita e menor ocorrência

de contaminantes. A amostra martítica apresentou teor de Fe total de 58,57%. Dentre as amostras de hemáticas é a que apresenta menor teor de Fe e maior teor de SiO₂ (14,48%).

Na amostra hematita Carajás o teor de Fe por via úmida foi de 66,34% e o principal contaminante foi alumínio (0,574% por via úmida) que aparece como gibbsita (3,8% identificado por DRX e calculado por Rietveld).

Tabela III: Análise qualitativa dos elementos por fluorescência de raios X

Ocorrência	hematita compacta	hematita especular	hematita martítica	hematita Carajás
Alta	Fe, O	Fe, O	Fe, O	Fe, O
Baixa	-	-	Si	Al
Traço	Mn, Cr, Ca, P, Si, Al, Mg	Si, Cr, Ca, S, P, Al	P, Al, Mn, Ti, Ni	Mn, Ti, Ca, S, Cr, P, Si

Tabela IV: Resultados de análise química via úmida

Analito	hematita compacta	hematita especular	hematita martítica	Hematita Carajás
Fe total (%)	69,85	69,76	58,57	66,34
Al (%)	0,115	0,109	0,0990	0,574
Si (%)	0,0695	0,494	6,77	0,325
SiO ₂ (%)	0,149	1,06	14,48	0,696
Perda ao fogo(%)	0,30	0,16	1,27	2,95

O ponto isoelétrico (PIE) é o logaritmo negativo da atividade de um dos íons determinadores de potencial para a qual a carga líquida no plano de cisalhamento se anula. O PIE foi obtido pela medida de potencial zeta, na presença do eletrólito indiferente KNO₃ de forma a reduzir a possibilidade de que os IDPs (OH⁻ e H⁺, para os sistemas estudados) povoem a camada de Gouy, ou seja a camada difusa. O potencial gerado nestes sistemas é decorrente de reações com os íons H⁺ e OH⁻, ou seja, os íons determinadores de potencial.

Os resultados de medidas do potencial zeta são apresentados na Figura 3. A Tabela V apresenta os valores de pH para os pontos isoelétricos - PIE - para as amostras estudadas. O princípio da técnica consiste em medir diretamente a velocidade com que as partículas se movimentam em direção ao eletrodo de carga oposta. A amostra compacta apresentou valor de pH no ponto isoelétrico de 6,2. A

hematita martítica apresentou valor de pH no ponto isoelétrico um pouco mais baixo 6,0 do que o valor encontrado na literatura (pH 6,7) que pode ser explicado pela presença de quartzo como contaminante na amostra. A amostra hematita especular apresentou o valor de pH no ponto isoelétrico mais baixo, 5,3, que também pode ser explicado pela presença de impurezas como, por exemplo, o quartzo. O quartzo, assim como alguns silicatos, apresenta valores de PIE mais baixos que a hematita e, portanto, tendem a deslocar o PIE do sistema para valores mais baixos. A amostra hematita Carajás apresentou valor de pH no ponto isoelétrico mais alto (7,3) do que o valor encontrado na literatura (pH 6,7) que pode ser justificado pela presença de goethita e gibbsita que podem elevar o pH no PIE para valores mais altos.

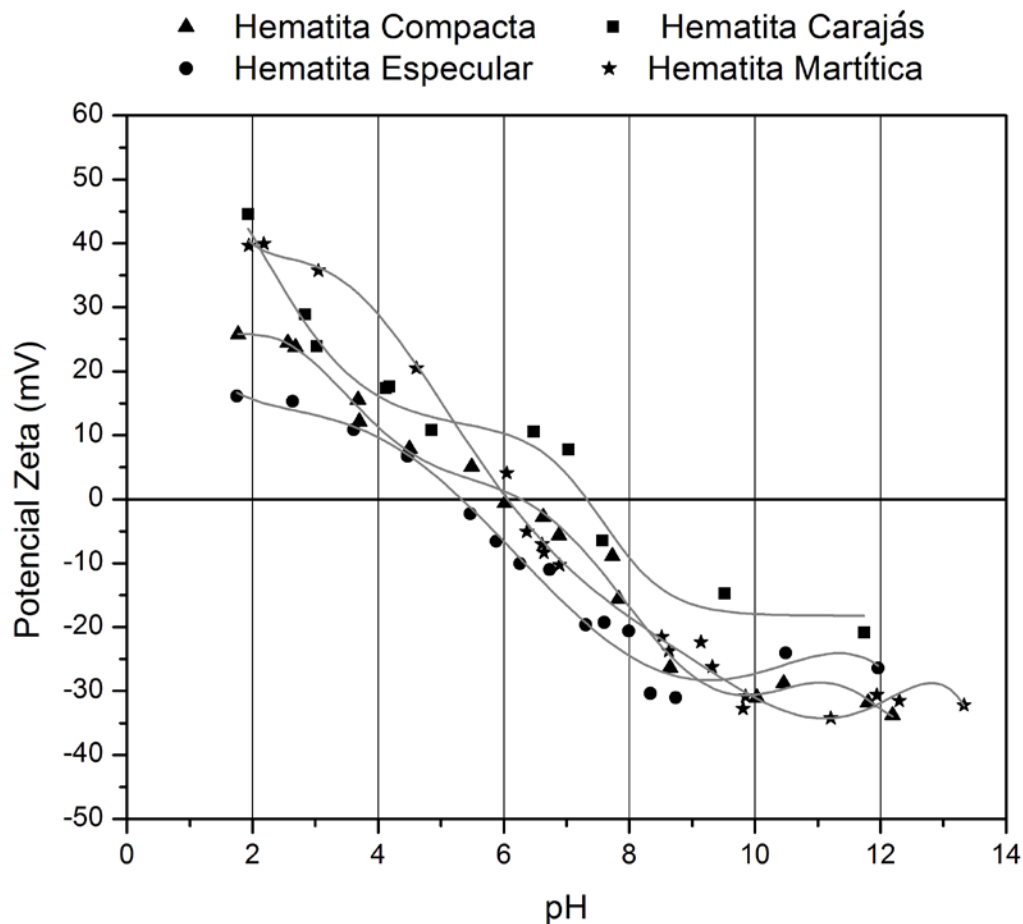


Figura 3: Variação de potencial zeta com pH das amostras de hematita compacta, especular, martítica e Carajás em solução de eletrólito KNO_3 $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

Tabela V: Valores do PIE obtido por microeletroforese

Amostra	pH com KNO ₃
hematita compacta	6,2
hematita especular	5,3
hematita martítica	6,0
hematita Carajás	7,3

4. CONCLUSÃO

A amostra hematita compacta apresentou maior teor de Fe (69,85%) e somente foi identificado o mineral hematita por difração de raios X, através da microeletroforese encontrou-se o valor de pH no ponto isoelétrico (PIE) de 6,2.

As amostras hematita especular e hematita martítica têm quartzo como contaminante e conseqüentemente seus valores de PIE obtidos por eletroforese foram mais baixos: pH 5,3 e pH 6,0, respectivamente.

A amostra hematita Carajás tem goethita e gibbsita como contaminantes e apresentou valor do ponto isoelétrico em pH 7,3, mais alto que o valor encontrado na literatura que pode ser justificado pela presença de gibbsita, cujo PIE é em torno de pH 8,8.

5. REFERÊNCIAS

Cromieres, L., Moulin, V., Fourest, B. & Giffaut, E. Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: experimentation and modelling, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng Aspects* 202, p.101-115, 2002.

Delgado, A.V., González-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K. & Lyklema J., Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, V.77: 10, p.1754-1805, 2005.

Fuerstenau, M.C., Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, AIME 232, p.24-28, 1976.

Hunter, R.J., Introduction to modern colloid science, Oxford University Press, Oxford, NY, 1993.

Klein, C., Mineral Science, 2ª edição, New York, p.380-382, 2001.

Leja, J. Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum, Nova York, 1ª edição, p.430-442, 1982.

Parks, G.A. Adsorption in the Marine Environment. In: Riley, J., Skirrow, F. Editors, Chemical Oceanography, Academic Press, London, p.244-265, 1975.