

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Efeitos sinérgicos da mistura de reagentes no desempenho da flotação catiônica reversa
de minério de ferro

Autora: Stephânia da Consolação Silva Nogueira

Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Maio/2021

Stephânia da Consolação Silva Nogueira

Efeitos sinérgicos da mistura de reagentes no desempenho da flotação catiônica reversa de minério de ferro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral.

Orientador: Professor Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2021

N778e	<p>Nogueira, Stephânia da Consolação Silva. Efeitos sinérgicos da mistura de reagentes no desempenho da flotação catiônica reversa de minério de ferro [recurso eletrônico] / Stephânia da Consolação Silva Nogueira. – 2021. 1 recurso online (82 f.: il., color.): pdf.</p> <p>Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 17- 39.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia de Minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Minérios de Ferro – Teses. 4. Flotação – Teses. 5. Reagentes para flotação – Teses. I. Peres, Antônio Eduardo Clark. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 622(043)</p>
-------	--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Efeitos Sinérgicos da Mistura de Reagentes no Desempenho da Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Stephânia da Consolação Silva Nogueira**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

A.C. Peres

Prof. Antônio Eduardo Clark Peres
Orientador - PhD (UFMG)

Carlos Alberto Pereira

Prof. Carlos Alberto Pereira
Dr. (UFOP)

Rodrigo Oscar de Albuquerque

Rodrigo Oscar de Albuquerque
Dr. (CDTN/CNEN)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 21 de maio de 2021

*Aos meus pais
Oswaldo e Consola, à
minha irmã Stella e ao
meu querido marido
Vanderson.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais esta conquista!

Aos meus queridos pais Osvaldo e Consola e à minha irmã Stella pela força, dedicação e carinho.

Ao Vanderson pelo seu companheirismo, amizade, paciência, compreensão e amor.

Ao meu orientador Toninho pela oportunidade e pela confiança depositada em mim ao longo desta jornada.

À Samarco em especial ao engenheiro Vanderson pelo fornecimento de amostras de minério, reagentes e análise química realizada.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Ao professor Carlos Alberto Pereira pela amizade, pelos cafés e experiências gastronômicas e por deixar o Laboratório de Flotação da UFOP sempre disponíveis.

À professora Andreia Bicalho pela disponibilidade e prontidão em realizar análises de DRX.

Ao professor do PPGEM Paulo Roberto Gomes Brandão pelo conhecimento compartilhado.

À Kelly Cristina pela acolhida amiga e por momentos de descontração.

À Francielle pelas palavras de incentivo, amizade e trocas de experiências.

“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são”

Aristóteles

RESUMO

A mistura de reagentes é estratégica na busca de resultados mais eficientes para a flotação de minérios. Quando utilizada nas condições adequadas de processo, a interação dos reagentes na mistura pode gerar efeitos sinérgicos que otimizam o desempenho desses produtos, em relação à sua utilização de forma individual. Analogamente, os efeitos da mistura ou blendagem podem gerar efeitos antagônicos, com um produto anulando ou prejudicando o efeito do outro no processo, ou simplesmente realizar um efeito aditivo com o somatório das contribuições de cada parte, o que seria, naturalmente, o mais esperado. Reagentes de flotação são classificados segundo suas funções primárias como coletores, espumantes e modificadores. A flotação catiônica reversa é o processo mais utilizado para a concentração de minérios de ferro de baixo teor tais quais aqueles encontrados no Quadrilátero Ferrífero, onde aminas são utilizadas como coletores e espumantes e amidos naturais são aplicados como modificadores (depressores). O objetivo deste trabalho foi a avaliação da utilização de misturas de reagentes coletores e depressores nos sistemas de flotação, através da identificação de efeitos sinérgicos dessas blendagens, comparativamente ao uso desses reagentes individualmente. Ensaio de microflotação utilizando os minerais quartzo e hematita puros e testes de flotação em bancada com um minério de ferro, típico do Quadrilátero Ferrífero, foram realizados para a avaliação do uso de misturas de eteraminas com diferentes características estruturais e de amidos oriundos de diferentes fontes botânicas (amido de milho e mandioca). Os resultados mostraram claramente a ocorrência de efeitos sinérgicos da mistura de coletores na flotabilidade do quartzo (na ausência de amidos e na interação com o amido de mandioca) e na obtenção do teor de SiO₂, nos testes de flotação em bancada, por consequência. Na avaliação das misturas de depressor, a proporção 1:1 (50% amido de milho e 50% amido de mandioca) apresentou efeito antagônico na flotabilidade da hematita. Nos demais parâmetros de eficiência testados, o efeito aditivo prevaleceu.

Palavras-chave: sinergia, mistura de reagentes, flotação, minério de ferro

ABSTRACT

The mixture of reagents is strategic in the search for more efficient results for ore flotation. When used in the proper process conditions, the interaction of the reagents in the mixture can generate synergistic effects that optimize the performance of these products, in relation to their use individually. Similarly, the effects of mixture or blending can generate antagonistic effects, with one product canceling out or impairing the effect of the other in the process, or simply perform an additive effect with the sum of the contributions of each part, which would naturally be the most expected. Flotation reagents are classified according to their primary functions, such as collectors, frothers and modifying agents. Reverse cationic flotation is the most widely used process for the concentration of low-grade iron ores such as those found in the Brazilian Quadrilátero Ferrífero, where amines are used as collectors and foaming agents, and natural starches are used as modifiers (depressants). The objective of this work was to evaluate the use of mixtures of collecting reagents and depressants in flotation systems, through the identification of synergistic effects of these blends, compared to the use of these reagents individually. Microflotation tests using pure quartz and hematite minerals and bench flotation tests with an iron ore, typical of the Quadrilátero Ferrífero, were carried out to evaluate the use of mixtures of etheramines with different structural characteristics and starches from different botanical sources (corn and cassava). The results clearly showed the occurrence of synergistic effects of the collector mixture on the flotability of quartz (in the absence of starches and in the interaction with cassava starch) and in obtaining the SiO₂ content, in the bench flotation tests, as a result. In the evaluation of the depressant mixtures, the 1:1 ratio (50% corn starch and 50% cassava starch) had an antagonistic effect on the flotation of hematite. In the other efficiency parameters tested, the additive effect prevailed.

Keywords: synergy, mixture of reagents, flotation, iron ore

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1: Efeito dos cátions na adsorção de aminas na superfície do quartzo. (Adaptado de FAN et al.; 2020)	21
Figura 3. 2: Comparação entre etermonoamina e eterdiamina em diferentes dosagens e diferentes valores de pH na presença de depressor (Cassola et al., 2011)	25
Figura 3.3: Estrutura molecular da amilose (JONHED, 2006)	28
Figura 3. 4: Estrutura molecular da amilopectina (JONHED, 2006)	28
Figura 3.5: Curva representativa de reagentes hipotéticos puros	30
Figura 3.6: Gráfico esquemático do efeito aditivo	31
Figura 3.7: Gráfico esquemático do efeito antagonico	31
Figura 3.8: Gráfico esquemático do efeito sinérgico	32
Figura 3.9: Gráfico esquemático de curva ideal.....	32
Figura 3.10: Gráfico esquemático do efeito sinérgico em um sistema real	33
Figura 3.11: Gráfico esquemático do efeito sinérgico em sistema real.....	34
Figura 3.12: Co-adsorção de coletores catiônicos e aniônicos na superfície do quartzo. (Adaptado de FAN et al; 2020).....	37
Figura 3.13: Coadsorção de tensoativo catiônico e não iônico na superfície do quartzo. (Adaptado de FAN et al; 2020).....	38
Figura 4.1: Tensiômetro manual de força K6 da Kruss (Acesso em 03/02/2021)	45
Figura 5.1: Distribuição granulométrica da amostra de minério de ferro	51
Figura 5.2: Difratoograma de raios-X da amostra de quartzo ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060)	53
Figura 5. 3: Difratoograma de raios-X da amostra de hematita ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060).....	54
Figura 5.4: Curvas da tensão superficial com aumento da concentração das eteraminas e suas misturas	55
Figura 5.5: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a flotabilidade do quartzo.....	57
Figura 5.6: Gráfico de efeitos principais para a flotabilidade do quartzo	58
Figura 5.7: Gráfico de interação para a flotabilidade do quartzo.....	59
Figura 5.8: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a flotabilidade do quartzo.....	60
Figura 5.9: Gráfico de efeitos principais para a flotabilidade do quartzo	61

Figura 5.10:Gráfico de efeitos principais para flotabilidade do quartzo	62
Figura 5.11: Gráfico de interação para flotabilidade do quartzo.....	63
Figura 5.12: Gráfico de linhas de média (flotabilidade)	64
Figura 5.13:Gráfico de efeitos principais para a flotabilidade de hematita.....	65
Figura 5.14: Gráfico de interação para a flotabilidade da hematita	66
Figura 5.15: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para teor de SiO ₂ no concentrado.....	67
Figura 5.16: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para recuperação mássica.....	67
Figura 5.17: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a recuperação metálica	68
Figura 5.18: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o índice de seletividade	68
Figura 5.19: Gráfico dos efeitos principais para %SiO ₂	69
Figura 5.20: Gráfico de interação para %SiO ₂	70
Figura 5.21: Gráfico de efeitos principais para recuperação mássica	71
Figura 5.22: Gráfico de efeitos principais para recuperação do ferro.....	71
Figura 5.23: Gráfico de interação para recuperação mássica.....	72
Figura 5.24: Gráfico de interação para recuperação metálica.....	72
Figura 5.25: Gráfico de efeitos principais para o índice de seletividade	73
Figura 5.26: Gráfico de interação para o índice de seletividade	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Relação dos reagentes utilizados.....	43
Tabela 4.2: Planejamento fatorial de experimentos (DOE) na ausência de depressor.....	48
Tabela 4.3: Planejamento fatorial de experimento (DOE) na presença de amido	49
Tabela 4.4: Planejamento fatorial de experimentos (DOE) hematita.....	50

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolo/Abreviatura	Descrição	SI
FCRMF	Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro	-
pH	Potencial Hidrogeniônico	-
CMC	Concentração micelar crítica (propriedade intrínseca)	-
TI	Tensão interfacial	mN/m
%Fe	Teor de ferro	%
%SiO ₂	Teor de sílica	%
%SiO _{2c}	Teor de sílica no concentrado	%
μm	Micrômetro	-
CMC	Carboximetilcelulose (depressor)	-
DRX	Difração de raios x	-
Rpm	Rotação por minuto	-

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	13
1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Flotação	19
3.2 Flotação catiônica reversa de minério de ferro (FCRMF)	20
3.3 Reagentes de flotação	22
3.3.1 Coletores	22
3.3.2 Espumantes	26
3.3.3 Modificadores	26
3.3.3.1 Depressores	27
3.4 Efeitos sinérgicos	30
3.5 Mistura de reagentes	35
3.5.1 Mistura de coletores	35
3.5.2 Mistura de espumantes	38
3.5.3 Mistura de depressores	40
4 METODOLOGIA	41
4.1 Preparação das amostras minerais	41
4.2 Caracterização das amostras	42

4.2.1	Análise granulométrica.....	42
4.2.2	Caracterização química.....	43
4.2.3	Caracterização mineralógica.....	43
4.2.4	Área superficial específica.....	43
4.2.5	Amostras de reagentes.....	43
4.3	Métodos.....	45
4.3.1	Medidas da tensão superficial.....	45
4.3.2	Testes de microflotação.....	46
4.3.3	Testes de flotação em bancada.....	47
4.3.4	Análise estatística dos resultados.....	48
4.3.4.1	Planejamento fatorial de experimentos da microflotação de quartzo.....	49
4.3.4.2	Planejamento fatorial de experimentos da microflotação de hematita.....	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1	Caracterização das amostras.....	52
5.1.1	Distribuição granulométrica.....	52
5.2	Caracterização mineralógica.....	53
5.2.1	Difração de raios-X.....	53
5.3	Tensão superficial.....	55
5.4	Microflotação de quartzo.....	56
5.3.1	Efeito do tipo de eteraminas e suas misturas na ausência de depressor.....	56
5.3.2	Efeito do tipo de eteraminas e suas misturas na presença de depressor.....	59
5.5	Microflotação de hematita.....	63
5.6	Flotação de bancada.....	66
6	CONCLUSÃO.....	75
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

A utilização de reagentes no processo de flotação é essencial para a eficiência dessa técnica, aplicada na concentração de minérios. Esses produtos químicos atuam nas interfaces do processo, exercendo funções específicas que garantem a separação seletiva dos minerais de interesse daqueles de valor secundário e seus contaminantes.

Existe uma gama imensa de reagentes disponíveis, com características químicas e estruturais distintas, e diversos estudos têm sido conduzidos para a seleção dos melhores produtos. A inovação para o desenvolvimento de novos reagentes é tão crítica para a flotação quanto o domínio da forma correta de aplicação desses produtos.

Apesar de bem definida, a manipulação das funções dos reagentes carece de estratégias que potencializem seus efeitos no desempenho da flotação, com foco na recuperação metálica e seletividade do processo. Isso, associado à melhor relação custo benefício, seja pela redução de consumo do insumo, utilização de produtos mais baratos e disponíveis, ou viabilização do uso de produtos mais nobres (e caros) que apresentam maior produtividade.

Em face disso, o uso de misturas de reagentes na flotação seria uma alternativa promissora que, quando bem conduzida, supera o desempenho de cada reagente atuando individualmente. A efetividade do uso de misturas de reagentes é comprovada em diversos estudos recentes, em processo de concentração de diferentes tipos de minérios para diferentes classes de reagentes, mas o potencial de aplicação é vasto, promissor e ainda pouco explorado na flotação de minérios de ferro.

Quando a associação de dois ou mais produtos tem o mesmo efeito que a soma dos seus efeitos individuais, o efeito é chamado aditivo. Se essa associação tem um efeito pior, ele é chamado antagônico. O efeito sinérgico ocorre quando a associação de dois ou mais produtos causa um desempenho superior, comparado à soma dos seus efeitos individuais. A identificação de efeitos sinérgicos em associações de reagentes na flotação pode resultar no desenvolvimento de um produto ou processo inovador.

Dentre as funções coletores, espumantes e modificadores, exercidas pelos reagentes na flotação, as misturas são abordadas sempre na tentativa da identificação da sinergia. O desafio presente no uso das misturas de reagentes está na identificação das condições específicas do processo que distinguirão os efeitos sinérgicos daqueles antagônicos.

Sistemas mistos de coletores não iônico/não iônico, iônico/iônico e iônico/não iônico podem ter uma vantagem sinérgica sobre o uso de um surfatante único.

A propriedade dos espumantes na maioria das vezes é aditiva quando se misturam espumantes mais fortes com espumantes mais fracos formando espumante de força média (BRADSHAW et. al., 1998; HANUMANTHA RAO et al., 2011). No entanto, a mistura entre espumantes de diferentes classes, como álcoois e poliglicóis, pode gerar efeitos sinérgicos.

A mistura de depressores (função modificadora específica, exercida na maioria das vezes por polímeros) é menos explorada, oferecendo oportunidades inovadoras de melhoria para o processo.

A flotação catiônica reversa é considerada a rota mais amplamente utilizada para a concentração de minérios de ferro (FILIPPOV et al., 2010) de baixo teor. O objetivo desse trabalho é avaliar a utilização de misturas de reagentes (coletores, espumantes e depressores) na flotação de minério de ferro brasileiro, oferecendo a identificação de efeitos sinérgicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a utilização de misturas de reagentes coletores no sistema de flotação, através da identificação de efeitos sinérgicos dessas blendagens, comparativamente ao uso destes reagentes individualmente.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- a) avaliar a influência da mistura de coletores na flotabilidade do quartzo através de testes de microflotação;
- b) avaliar a influência da mistura de coletores na flotabilidade de hematita através de testes de microflotação;
- c) avaliar a influência da mistura de depressores na flotabilidade de hematita e de quartzo através de testes de microflotação;
- d) avaliar a influência da mistura de etermonoamina e eterdiamina (surfatantes coletores catiônicos) entre si na flotação catiônica reversa de minério de ferro, através de testes de flotação em bancada.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será realizada uma revisão da literatura relacionada aos temas relevantes para esta dissertação.

3.1 Flotação

O aproveitamento econômico de minérios de ferro fora de especificação comercial exige a aplicação de processos de concentração. A separação magnética de baixa intensidade é utilizada para a concentração de minerais fortemente magnéticos, como a magnetita, presente nos taconitos oriundos dos Estados Unidos. Para os minerais de menor susceptibilidade magnética utiliza-se a separação magnética de alta intensidade, associada ou não à processos de flotação.

A flotação é a alternativa mais amplamente utilizada para a concentração de minérios de baixo teor, tais quais aqueles encontrados atualmente no Brasil, China e Índia (MATOS et al., 2019). A flotação de minérios de ferro tem grande importância devido à alta demanda do mercado por concentrados com alto teor de ferro (WILLS & NAPIER-MUNN, 2006).

A flotação é um processo físico-químico utilizado na concentração de minérios que comumente requer uma ampla variedade de reagentes químicos (DEY et al., 2014). Reagentes são produtos químicos orgânicos e inorgânicos que alteram as propriedades interfaciais das partículas minerais, essencialmente a hidrofobicidade, permitindo a separação seletiva entre minerais de interesse e minerais secundários ou de ganga, e seus contaminantes. Esses reagentes exercem funções específicas de coletores, espumantes e modificadores (ARAÚJO et al., 2005).

Além da dosagem correta dos reagentes utilizados nesse processo, o tamanho das partículas minerais e o pH também são variáveis fundamentais para o sucesso da flotação.

3.2 Flotação catiônica reversa de minério de ferro (FCRMF)

Minérios de ferro são concentrados por flotação em diversos lugares do mundo, inclusive no Brasil. Os minérios “oxidados” tais como os hematítico-goethítico (taconito), hematítico-limonítico ou hematíticos (itabirito) são comumente submetidos a esse processo de concentração com liberação de minerais de ganga em faixas granulométricas finas.

A grande maioria das operações de flotação de minério de ferro utiliza a rota de flotação catiônica reversa. O desempenho dessa rota depende do tipo, da estrutura molecular e das condições em que são aplicados tanto os surfatantes coletores quanto os depressores (FILIPPOV et al., 2014; MATOS, 2017). Segundo Viana et al., (2005), o estudo da adsorção desses reagentes é de fundamental importância para o processo de flotação, pois a compreensão da natureza e a forma da adsorção podem gerar consequências práticas na indústria como melhoria de seletividade, índices de recuperação e eventualmente redefinição de rotas de processo.

O termo “catiônico” da flotação catiônica reversa de minérios de ferro se deve ao fato da utilização de coletores catiônicos para hidrofobizar o quartzo. A Figura 3.1 representa a adsorção dos coletores catiônicos na superfície do quartzo via fisissorção (interação eletrostática), onde o coletor catiônico carregado positivamente adsorve-se na superfície mineral carregada negativamente (FAN et al., 2020).

3.3 Reagentes de flotação

Reagentes são produtos químicos indispensáveis ao processo de flotação de minérios modificando a superfície do mineral a fim de melhorar a eficiência da seletividade. Cada minério exige certos tipos de reagentes e esses são classificados segundo sua função específica no processo como coletores, espumantes e modificadores (depressores, dispersantes de polpa, ativadores, reguladores de pH) (ARAÚJO et al., 2005).

3.3.1 Coletores

Coletores têm a função de hidrofobizar, por adsorção, superfícies minerais hidrofílicas favorecendo a adesão da partícula à bolha de ar.

Segundo Peres et al., (2007), uma característica importante dos coletores é a compatibilidade entre seu preço e os custos de operação aceitáveis para um dado processo. Na maioria dos casos são manufacturados a partir de matérias-primas naturais ou subprodutos de processos da indústria química. Raramente sua composição química aproxima-se 100% da substância ativa.

Os coletores são classificados de acordo com a carga elétrica resultante da ionização da molécula. Bradshaw et al., (1998) classificam os coletores em aniônicos, não iônicos e catiônicos.

Os coletores aniônicos são aqueles usados para flotar minerais básicos como óxidos metálicos e sulfetos. Esses coletores podem ser subdivididos com base no grupo solidofílico presente em sua estrutura. Portanto, os coletores aniônicos podem ser sulfidrílicos ou oxidrílicos. Na família dos sulfidrílicos estão os tiocarboxílicos, tiosfóricos, tiocarbamatos, tiocarbônicos. No caso da família dos oxidrílicos encontram-se os hidroxamatos, carboxilatos (ácidos graxos) e sulfonatos orgânicos (NAKHAEI & IRANNAJAD, 2017).

Os hidrocarbonetos, que também são classificados como coletores não iônicos, podem ser usados na função de coletores auxiliares, como é o caso do querosene, do óleo diesel entre outros. Porém, as moléculas são adsorvidas com pouca energia sendo removidas por uma agitação intensa (BALTAR, 2010).

Os surfatantes catiônicos são normalmente sais de amina, aplicados na flotação de silicatos e sulfetos em condições alcalinas. No caso da flotação catiônica reversa de minérios de ferro, as eteraminas são amplamente utilizadas como coletores de quartzo e como espumante (ARAUJO et al., 2005).

Segundo Pearse (2005), os coletores catiônicos podem ser classificados com base nas aminas:

- a) aminas graxas RNH_2 ($\text{R} = \text{C8–C13}$) - sólidas/pastas;
- b) diaminas graxas $\text{RNH}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ ($\text{R} = \text{C12–C24}$) - sólidas/pasta;
- c) eteraminas $\text{R–O–}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ ($\text{R} = \text{C8–C13}$) – líquidas;
- d) eterdiaminas $\text{R–O–}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ ($\text{R} = \text{C12–C24}$)– líquidas;
- e) compostos condensados de aminas.

As aminas graxas são derivadas dos ácidos graxos por conversão dos ácidos em nitratos seguidos por hidrogenação catalítica das nitrilas em aminas. Essas reações são explicadas por Bulatovic (2007).

As eteraminas são parcialmente neutralizadas com ácido acético para melhor dispersão em água (formando assim o sal acetato de eteramina), que se dividem entre as etermonoaminas ($\text{R–O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$) e as eterdiaminas ($\text{R–O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), na qual o R é o nome genérico dado a qualquer grupo de hidrocarbonetos saturado ou insaturado (FERNANDES, 2017).

Além disso, as eteraminas podem ainda apresentar diferenças quanto às fontes de matéria-prima, tamanho e tipo da cadeia hidrocarbônica e grau de neutralização (CASSOLA et al., 2011). As eteraminas são mais solúveis em água do que as aminas graxas, porém podem apresentar uma redução da força coletora (NAKHAEI & IRANNAJAD, 2017).

As etermonoaminas comerciais apresentam cadeia hidrocarbônica entre 8 e 12, enquanto as eterdiaminas possuem cadeias entre 12 e 18. Essas cadeias hidrocarbônicas podem ser lineares ou ramificadas (MATOS, 2017).

Estudos de Vieira e Peres (2007), Ma (2009) e Matos (2017) relatam que as etermonoaminas são mais eficientes no desempenho da flotação de partículas finas de quartzo, enquanto as eterdiaminas foram mais efetivas para partículas médias e grossas.

Cassola et al., (2011) avaliaram três variáveis (tipo de eteramina, pH e dosagem) em estudo de flotação em bancada com material hematítico comparando o desempenho de etermonoaminas e eterdiaminas, como mostrado na Figura 3.2. Esses autores perceberam que essas variáveis afetaram o desempenho da flotação. A etermonoamina apresentou maior poder de coleta do quartzo nas condições determinadas mesmo com redução do pH de 10,5 para 9,5. Em contrapartida, a eterdiamina apresentou um comportamento diferente levando a alta redução do poder de coleta do quartzo mesmo em menor valor do pH de flotação.

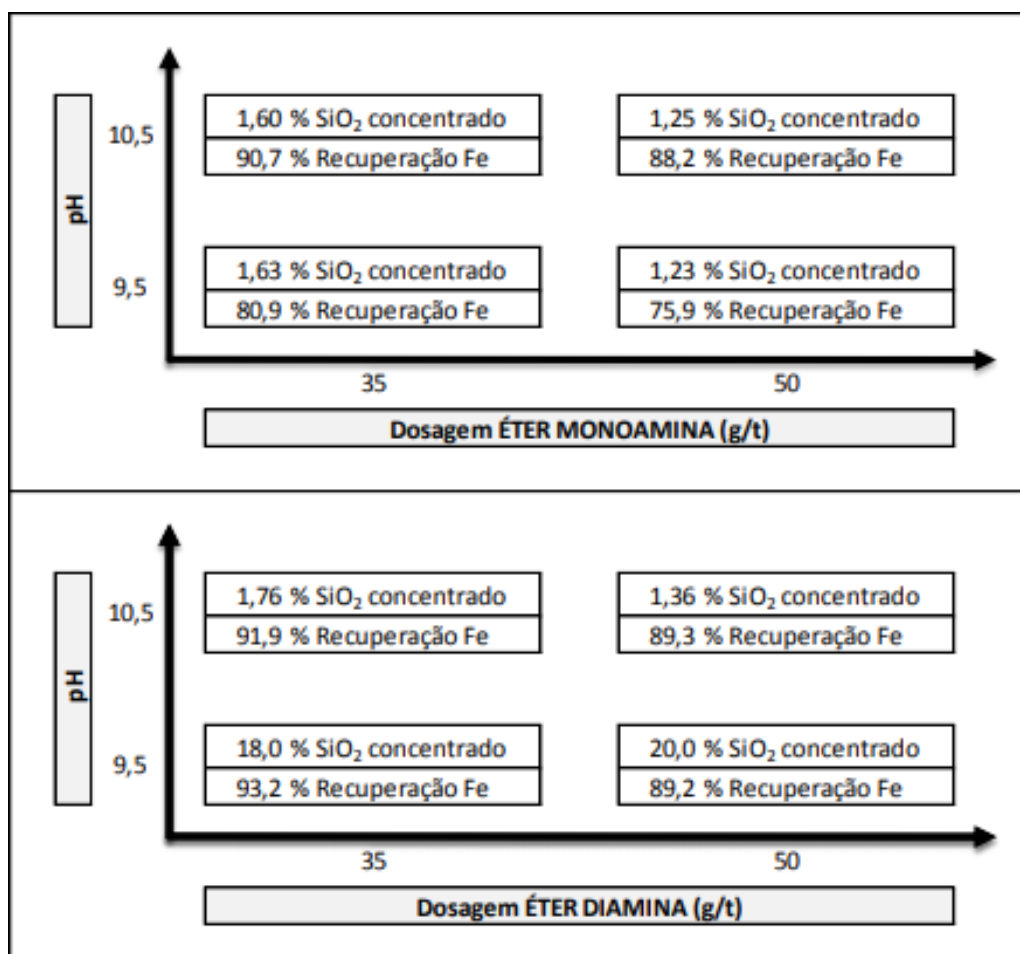


Figura 3.2: Comparação entre etermonoamina e eterdiamina em diferentes dosagens e diferentes valores de pH na presença de depressor (Cassola et al., 2011)

A mistura de diaminas e monoaminas é mais uma estratégia para obter um concentrado de minério de ferro com baixo teor de sílica (PAPINI et al., 2001).

Compostos condensados de aminas são produtos da reação de poliamina com ácidos orgânicos. Em geral, esses produtos possuem comprimento de cadeia hidrocarbônica curta, com três ou mais átomos de nitrogênio presentes. Esses compostos podem apresentar diferentes números de nitrogênio na cadeia hidrocarbônica. Pode-se dizer que não apresentam tanta importância quanto às aminas graxas e eteraminas como coletores na flotação (BULATOVIC, 2007).

3.3.2 Espumantes

Partículas minerais são transferidas da polpa para a espuma pela adesão seletiva de partículas hidrofóbicas nas bolhas, pelo carreamento junto com a água da polpa que vai para a espuma ou pelo aprisionamento entre as partículas na espuma que estão aderidas nas bolhas (SAVASSI et al., 1998).

Espumantes são moléculas heteropolares não iônicas que ativam a superfície mineral e se concentram na interface ar-água sendo usados para dispersar as bolhas de ar na polpa, de forma a estabilizar a formação dessas bolhas prevenindo sua coalescência e acelerando a cinética de flotação. Essa estabilidade causada pela adição de espumantes deve-se ao decréscimo da energia livre de superfície da bolha (SCHLITT et al., 1992).

A capacidade de espumar de um composto está associada com os grupos químicos hidroxila (-OH), éster (-COOR) e carbonila (-CO) (BRADSHAW et al., 1998).

Espumantes normalmente não são usados na flotação catiônica reversa de minério de ferro, pois as aminas podem atuar tanto como coletores quanto como espumantes (ARAÚJO et al., 2005; FILIPPOV et al., 2014; SHRIMALI & MILLER, 2016). Esses autores relatam que a substituição de uma parte da amina por espumantes sintéticos pode aumentar a recuperação e a seletividade. Por outro lado, álcoois de cadeia linear não tiveram o mesmo efeito na recuperação ou teor.

3.3.3. Modificadores

As ações dos modificadores são bem distintas, comparadas às funções bem definidas dos coletores e espumantes. Segundo Peres & Araujo (2009), as principais funções atribuídas aos modificadores na flotação são:

- a) modulação do pH: efetuada mediante adição de ácidos e bases. Deve-se atentar para o fato de que o ânion e o cátion da base poderão, em alguns sistemas, adsorverem-se especificamente e alterar as características das interfaces envolvidas;

- b) controle do estado de agregação das partículas na polpa: efetuado mediante a adição de dispersantes e agregantes (coagulantes e floculantes). Em geral, uma polpa dispersa favorece a flotação. Uma flotação seletiva dos minerais que se dirigem ao afundado poderá ter um efeito benéfico (ex.: flotação catiônica reversa de minérios itabiríticos). Os polímeros naturais e sintéticos têm poder floculante no caso de apresentar alto peso molecular e são dispersantes quando possuem baixo peso molecular;
- c) ativação: efetuada através da adição de reagentes capazes de tornar mais eficaz e/ou seletiva a ação dos coletores;
- d) depressão: efetuada mediante a adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor e hidrofilar a superfície dos minerais que se destinam ao afundado. Entre os depressores orgânicos destacam-se os polissacarídeos, em especial o amido de milho. Outros depressores orgânicos são os taninos e seus derivados, em especial o quebracho, os derivados de celulose (a carboximetilcelulose é o principal representante) e os lignossulfonatos.

3.3.3.1 Depressores

Amidos são polímeros naturais de fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ que são utilizados como depressores universais de óxidos de ferro na flotação de minérios oxidados. O grânulo de amido consiste de dois carboidratos principais: amilose e amilopectina (MATOS, 2017).

Weissenborn et al., (1995) relataram que a maioria dos amidos utilizados industrialmente contém de 20 a 30% de amilose e 70 a 80% de amilopectina e que ácidos graxos, proteínas, fósforo e outros contaminantes inorgânicos estão presentes de forma minoritária.

Nas Figuras 3.3 e 3.4 estão apresentadas as cadeias moleculares hidrocarbônicas da amilose e da amilopectina, respectivamente.

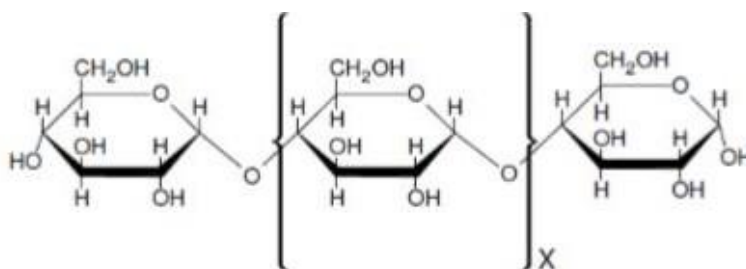


Figura 3.3: Estrutura molecular da amilose (JONHED, 2006)

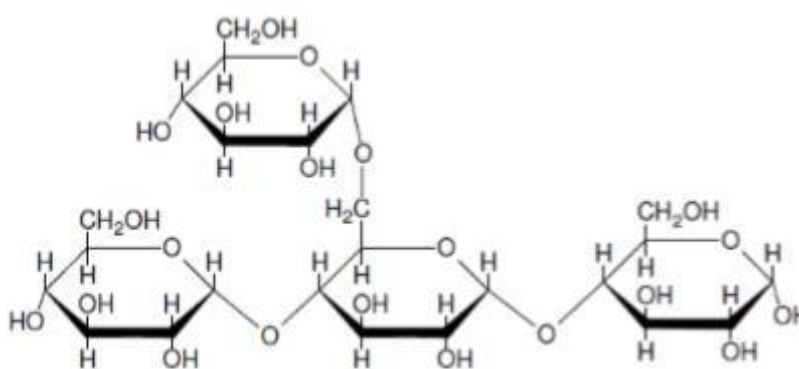


Figura 3.4: Estrutura molecular da amilopectina (JONHED, 2006)

A proporção amilopectina/amilose na fração amilácea de diversas substâncias vegetais pode diferir bastante entre as fontes de amido. No caso do amido de milho, por exemplo, a relação 3/1 prevalece. Já o amido ceroso e o arroz glutinoso possuem 100% de amilopectina (AGUIAR, 2014).

Segundo Matos et al., (2015), a amilopectina é um floculante mais eficiente que a amilose permitindo a floculação seletiva da hematita em relação ao quartzo, o que seria um efeito extremamente interessante para o processo de flotação catiônica reversa de minério de ferro.

Na indústria mineral, amidos de milho são as espécies mais utilizadas como depressores de hematita, silvinita e minerais sulfetados de cobre sendo usada na flotação de minério de ferro no Brasil desde 1978 (NAKHAEI e IRANNAJAD, 2017).

Em comparação com amidos de milho, amidos de mandioca apresentam gomas com maior viscosidade, indicativo de maior peso molecular, e teor de óleo desprezível, reduzindo a inibição da ação espumante (ARAUJO et al., 2005).

Mapa et al., (2007) estudaram a utilização do amido de mandioca (farinha) em substituição à utilização do amido de milho (fubá) através de testes de flotação em célula mecânica de laboratório e testes industriais. Foram obtidos melhores índices de recuperação metálica com a utilização da farinha de mandioca e, também, uma redução expressiva no consumo de coletor.

Alguns autores (PAVLOVIC e BRANDÃO, 2003; FILIPPOV et al., 2010; MATOS, 2017) mostraram que o uso do amido como depressor pode inibir a flotabilidade do quartzo com aminas devido à ação floculante da amilopectina ou devido a interações do amido na superfície do quartzo.

Para Fuerstenau (2007), o depressor deve ter grupo funcional que exibe uma atração preferencial pelos minerais de ganga (na flotação direta) e apresentar uma forte hidrofobicidade. Assim, as moléculas de depressor não devem ter grupo funcional que compita efetivamente com o coletor pela superfície do mineral minério.

Estudo avaliando o desempenho dos depressores alternativos carboximetilcelulose, lignossulfonato, ácido húmico, goma de guar e poliacrilamida mostrou que a substituição parcial ou total do amido pela goma guar e uma das carboximetilceluloses testadas (DLMAB) resultou em concentrados com baixo teor de SiO₂ mantidas as recuperações metalúrgicas (TURRER, 2006).

3.4 Efeitos sinérgicos

O efeito da misturas de reagentes no desempenho da flotação pode ser definido como aditivo, antagônico ou sinérgico. Quando dois reagentes puros hipotéticos A e B são aplicados em um sistema de flotação, apresentando desempenhos diferentes em uma determinada propriedade do processo (Figura 3.5), e a utilização da mistura entre estes reagentes apresentar um desempenho intermediário, esse efeito é chamado aditivo, conforme representado na Figura 3.6. Esse nome é dado pois o efeito resultante da mistura representa a mediana ou a soma ponderada dos efeitos de cada reagente, utilizados individualmente. Esse é o comportamento mais esperado quando os produtos não exercem qualquer tipo de interação entre si.

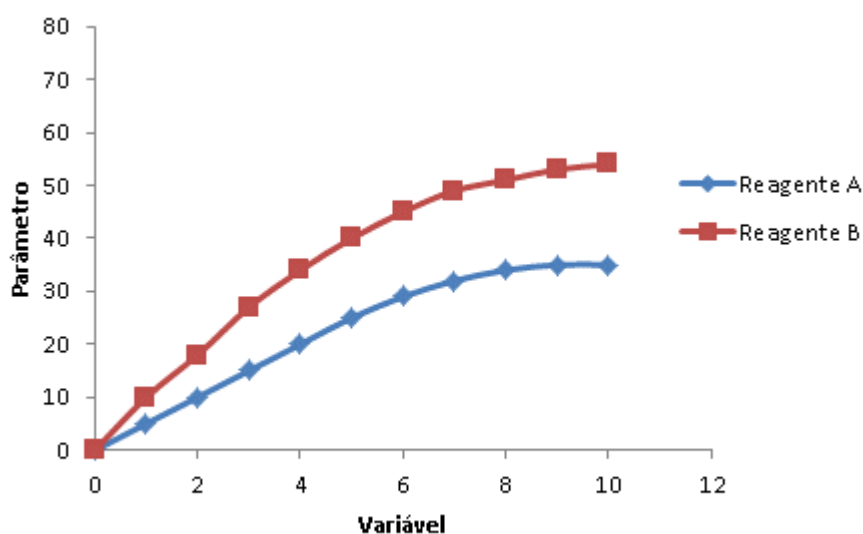


Figura 3.3: Curva representativa de reagentes hipotéticos puros

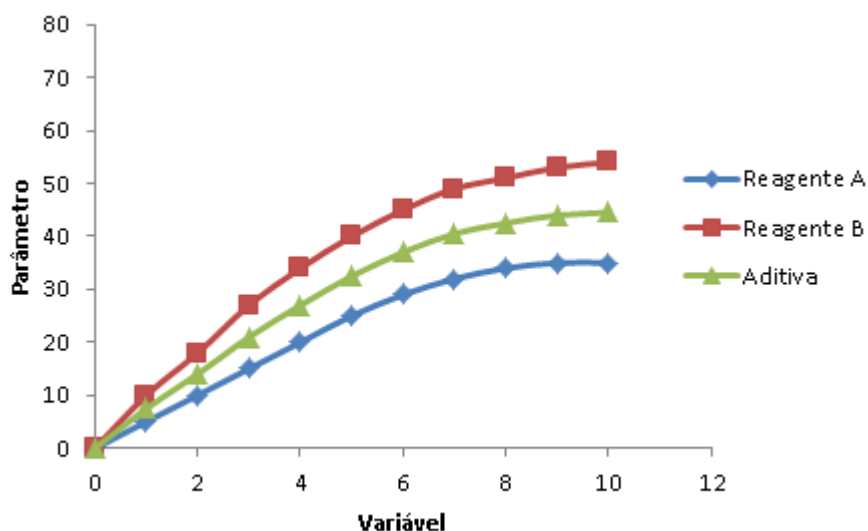


Figura 3.4: Gráfico esquemático do efeito aditivo

Se essa associação de reagentes apresentar um efeito piorado, ele é chamado de antagônico (Figura 3.7). Neste caso, a interação entre os reagentes ocorre de forma negativa ou com anulação parcial ou total dos efeitos.

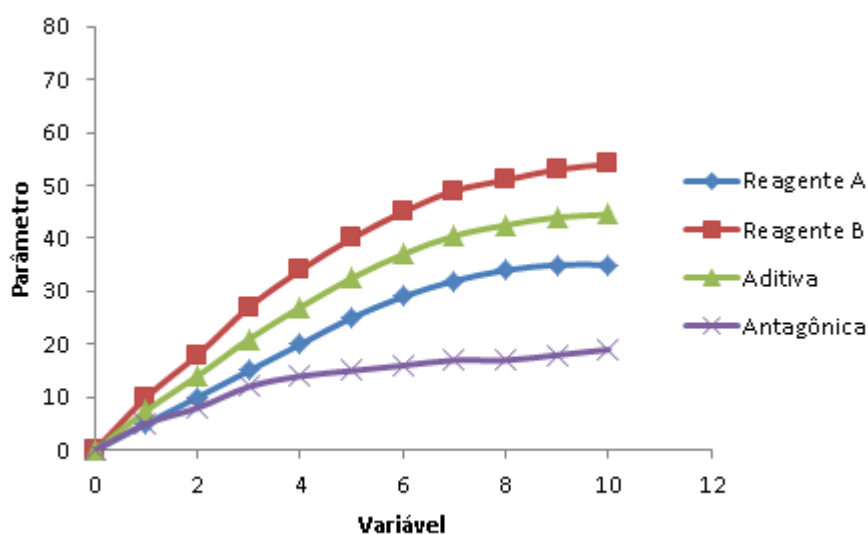


Figura 3.5: Gráfico esquemático do efeito antagônico

O efeito sinérgico ocorre quando a associação de dois ou mais produtos causa um desempenho melhor, comparado à soma de seus efeitos individuais (Figura 3.8), em função de interações positivas. A identificação de efeitos sinérgicos em associações de

reagentes na flotação pode resultar no desenvolvimento de um produto ou processo inovador.

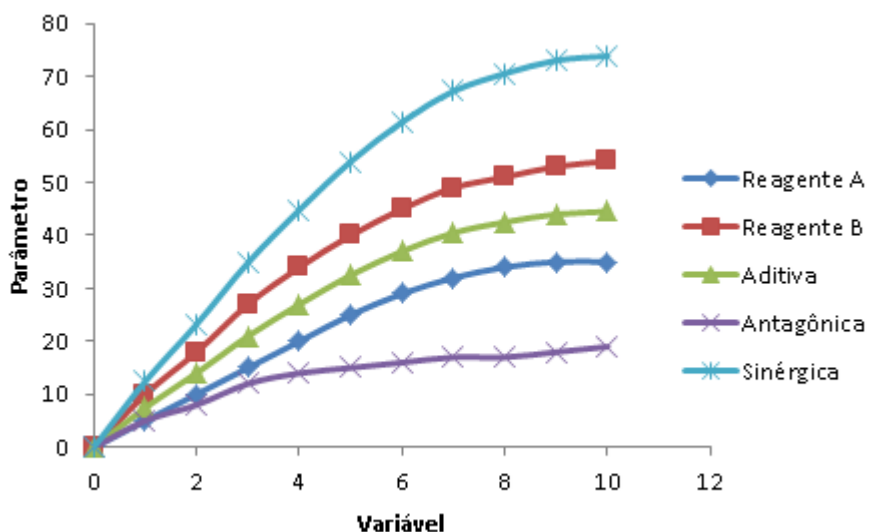


Figura 3.6: Gráfico esquemático do efeito sinérgico

A ocorrência dos efeitos aditivos, antagônicos ou sinérgicos pode ser constante ou não, em função de uma determinada variável, ou pela variação das proporções dos reagentes que compõe a mistura. A Figura 3.9 representa um sistema hipotético em que há sinergia em todos os pontos quando usou-se a mistura 1:1 dos reagentes A e B.

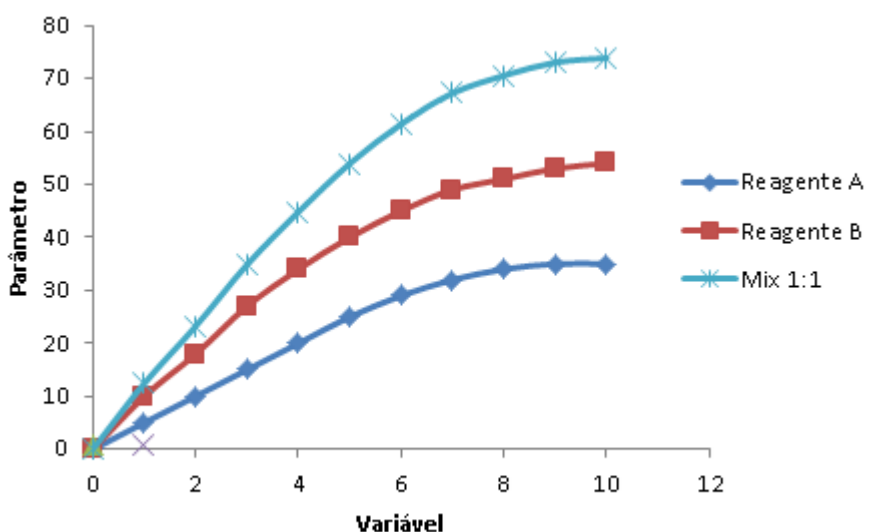


Figura 3.7: Gráfico esquemático de curva ideal

No caso da Figura 3.10, ocorreu efeito sinérgico com a mistura 4:1, e esse efeito seria potencializado pelo fato de ocorrer, por exemplo, em uma dosagem mais baixa (faixa de 1 a 5). Nessa simulação, as dosagens acima de 5 provocam uma inversão levando ao efeito aditivo entre as dosagens 6 e 8 e ao efeito antagônico acima de 8.

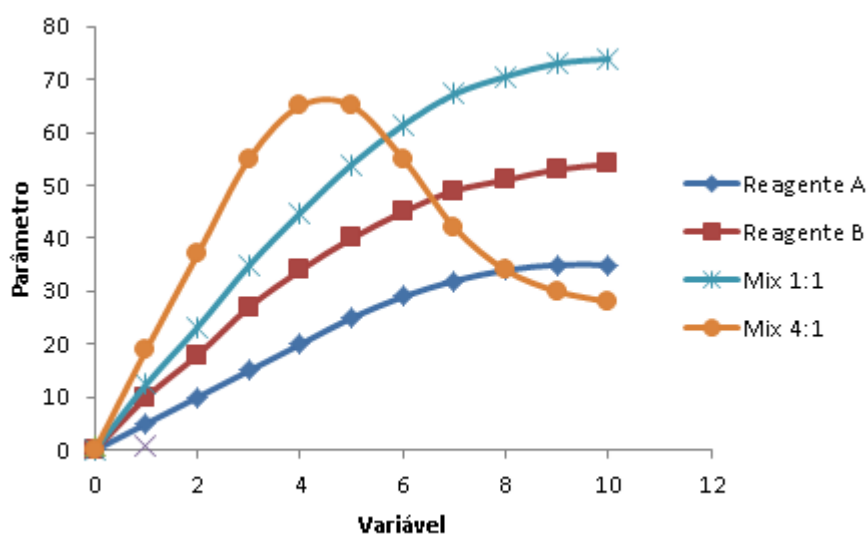


Figura 3.8: Gráfico esquemático do efeito sinérgico em um sistema real

A Figura 3.11 mostra que apesar do efeito sinérgico ocorrer apenas em uma dosagem mais elevada, nota-se que a potencialização do ganho se dá pelo atingimento de um patamar mais elevado na eficiência, o que justificaria eventualmente a aplicação da mistura nessa condição.

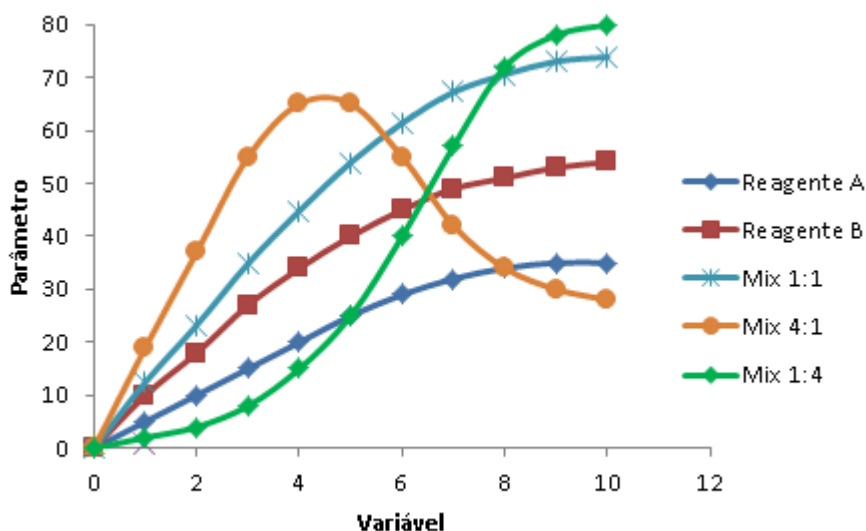


Figura 3.9: Gráfico esquemático do efeito sinérgico em sistema real

Segundo alguns autores (HANUMANTHA RAO et al., 2011; VIDYADHAR et al., 2012), a sinergia na coadsorção de coletores é uma rota promissora na pesquisa relacionada à flotação, desde que a mesma propriedade de superfície seja alcançada com menor consumo de reagentes, maior seletividade e/ou recuperação.

O benefício das misturas de surfatantes foi relatado em vários estudos com coletores aniônicos, catiônicos e não iônicos (BRADSHAW et al., 1998; HANUMANTHA RAO et al., 2011; JIAN et al., 2017). Os efeitos sinérgicos podem ser encontrados em diversos processos de flotação tais quais de minérios sulfetados, carvão e silicatados.

A sinergia é complexa por depender da interação química dos reagentes envolvidos, podendo haver mudança na composição química desses ou não ao misturá-los.

3.5 Mistura de reagentes

A proposição do uso de misturas de reagentes não é nova, mas o surgimento contínuo de novos reagentes, aplicação de produtos alternativos, associados às dificuldades de processamento impostas pelas características, cada vez mais desafiadoras dos minérios atualmente disponíveis, proporciona oportunidades de estudos com proposições originais e inovadoras. Diversos autores apontam vantagens técnicas e econômicas na utilização de misturas de reagentes (TAN et al., 2005; HANUMANTHA RAO et al., 2011; DEY et al., 2014, MCFAZENDIAN e WIESE, 2016).

A mistura de reagentes é uma prática amplamente estudada por diversos pesquisadores em diversos processos de flotação (SOMASUNDARAN et al., 1991, FILIPPOV et al., 1993, 1997, 2010, BRADSHAW et al., 1998, FILIPPOV e FILIPPOVA, 2006, HANUMANTHA RAO et al., 2011), tais como em minérios de fosfato, minérios sulfetados, carvão e minerais silicatados.

Essa aplicação, quando bem conduzida, altera o efeito dos reagentes, potencializando ainda mais o seu desempenho em termos de melhoria na seletividade e redução de consumo.

3.5.1 Mistura de coletores

Segundo Viana et al., (2005) a mistura de diferentes coletores surfatantes, frequentemente, leva à sinergia de seus efeitos nas propriedades do sistema que se investiga. Esse fato é atribuído ao impacto que a mistura gera na concentração micelar crítica (CMC) e na tensão interfacial (TI), que são menores que a CMC e a TI de cada um dos reagentes considerados isoladamente.

Esses autores revisaram os principais aspectos da mistura de coletores na flotação e apresentaram resultados da microflotação de alguns silicatos na presença de misturas de coletores aniônico (sulfonato) e catiônico (dodecilamina). A maior flotabilidade dos silicatos microclima, muscovita e quartzo em relação ao espodumênio foi atribuída à

coadsorção entre espécies moleculares, produtos da interação entre os dois reagentes e os íons de dodecilamina. Os melhores resultados foram obtidos na relação 0,9/0,1 dodecilamina/dodecilsulfonato em pH 5,0.

Segundo Bradshaw et al., (1998), a adição de apenas um coletor em um determinado sistema de flotação pode conduzir à adsorção somente em sítios fortes (*strong sites*), formando uma cobertura não uniforme e assim diminuir a capacidade de adsorção. Isso já não é observado em coletores previamente misturados antes de sua adição ao sistema, o que indica que a sinergia depende da sequência da adição tanto quanto da presença de uma mistura.

Hanumantha Rao et al., (2011) estudaram a mistura de coletores aniônicos e não iônicos na flotação de apatita e de magnetita. Filippov et al., (2010) estudaram a mistura de coletores na flotação catiônica reversa de minério magnetítico. Fan et al., (2020) relataram que o uso de mistura de coletores aniônicos visa aumentar a solubilidade do coletor de forma a reduzir seu consumo.

Vidyadhar et al., (2012) investigaram o mecanismo de adsorção de misturas de surfatantes catiônicos amina C12 e aniônicos, sulfato e oleato, na flotação de hematita através de estudos de flotação em tubo Hallimond. Os resultados indicaram que a presença de oleato aumentou a adsorção da amina C12 devido a uma diminuição da repulsão eletrostática cabeça-cabeça entre os íons de amônia, adjacentes à superfície mineral, aumentando as interações laterais hidrofóbicas cauda-cauda.

Filippov et al., (2010) descreveram a efetividade da combinação de reagentes para a remoção de silicatos na flotação catiônica reversa de um concentrado de minério de ferro magnetítico (3% SiO₂). Misturas experimentalmente selecionadas de eteraminas com monoaminas primárias ou álcoois promoveram a formação de uma camada hidrofóbica adsorvida na superfície de agregados de magnetita-silicatos e anfibolíticos, provocando a flotação desses complexos, permitindo a obtenção de concentrados com teor de SiO₂ abaixo de 1% e teor de ferro de 70,3%.

Em sistemas de mistura de coletores, a adsorção de íons coletores catiônicos e aniônicos aumenta concomitantemente, e o excesso de cátions na superfície pode corresponder à essa presença de ânions. A Figura 3.12 ilustra uma possível razão pela qual os ânions são co-adsorvidos especificamente com cátions como pares de íons em sítios não carregados do quartzo através da interação de van der Waals (RAO and FORSSBERG, 1997, apud FAN et al., 2020). Um aumento da densidade de adsorção de coletores na superfície de quartzo resultaria em hidrofobicidade aumentada da superfície desse mineral.

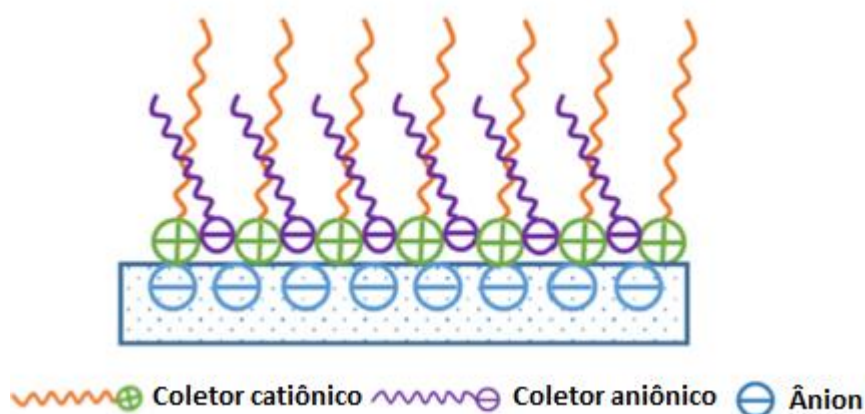


Figura 3.10: Co-adsorção de coletores catiônicos e aniônicos na superfície do quartzo. (Fonte: FAN et al., 2020)

A combinação de coletores iônicos (aniônicos ou catiônicos) e surfatantes não iônicos, como álcoois, pode melhorar os resultados metalúrgicos no processo de flotação reversa de minério de ferro (FILIPPOV et al., 2010). Os álcoois, por serem não iônicos, não são adsorvidos na superfície do quartzo, mas sua presença pode aumentar a adsorção do coletor iônico. Além disso, é provável que a adsorção do coletor iônico seja aumentada pela presença de surfatante não iônico devido à interação cadeia-cadeia hidrofóbica e à redução da repulsão eletrostática entre grupos de cabeça iônica que são protegidos uns dos outros, pela molécula de surfatante não iônico (VIDYADHAR et al., 2012; FAN et al., 2020), como esquematizado na Figura 3.13.

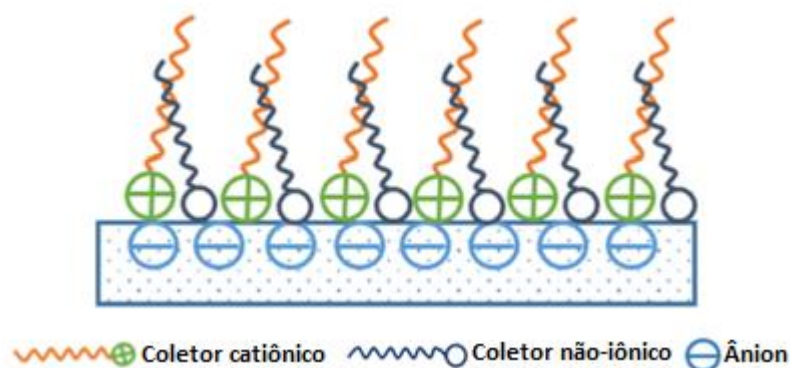


Figura 3.11: Coadsorção de tensoativo catiônico e não iônico na superfície do quartzo. (Fonte: FAN et al., 2020)

O uso de uma combinação de coletores mais fracos com propriedades espumantes e coletores mais fortes sem propriedades espumantes também mostra um desempenho relevante, pois aumenta a recuperação de partículas finas e de partículas grossas respectivamente, porém, nesse caso não é um efeito sinérgico verdadeiro desde que o efeito combinado é a soma dos efeitos individuais (BRADSHAW et al., 1998).

3.5.2 Mistura de espumantes

O uso de misturas binárias de espumantes é uma prática bastante comum que visa à obtenção da combinação desejada das características de cada um. Espumante que possui boa propriedade de espumação quando misturado com um espumante que interage com o coletor pode resultar em um desempenho sinérgico (BRADSHAW et al., 1998). A mistura de espumantes com solubilidades diferentes pode formar espumas mais estáveis do que as geradas por esses compostos puros.

Segundo Dey et al., (2014), misturas de espumantes podem ser mais eficazes que cada espumante individualmente na obtenção de vantagens técnicas e econômicas. No entanto, relatos de pesquisas realizadas para entender a ação de misturas de espumantes no processo de flotação são limitados. Ngoroma (2013) relatou que a combinação de um espumante fraco com um espumante forte é uma alternativa estratégica que adiciona um grau de liberdade ao sistema, deixando o controle do tamanho de bolha e estabilidade da espuma mais independente.

Mcfazendian & Wiese (2016) mostraram que a mistura de espumantes (álcool e poliglicol) aumenta a estabilidade da espuma refletindo em recuperações metálicas globais mais elevadas em relação ao uso de cada espumante independentemente. Esse efeito foi explicado pela alteração da estrutura da espuma formada e menor grau de arraste.

Tan et al., (2005) avaliaram as propriedades espumantes de uma série homogênea de polipropileno glicóis com distribuição de pesos moleculares e valores de HLB (*Hydrophile- Lipophile Balance*) bem definidos e vários sistemas mistos, formados com estes espumantes. Esses autores concluíram que a mistura de polipropileno glicol de baixo e de alto peso molecular mostrou melhores efeitos na formação de espuma em comparação aos reagentes individuais, devido à formação de um filme lamelar coeso na interface ar/líquido, estabilizando o filme líquido no entorno da bolha através do retardamento da drenagem desse líquido e consequentemente inibindo a coalescência das bolhas.

A adição de álcoois de cadeia curta melhorou o desempenho da N-dodecilamina como coletor de quartzo, aumentando a recuperação desse mineral (LIU et al., 2015). Apesar do uso de espumantes específicos não ser comum na flotação catiônica reversa de ferro, estudos recentes tem sido conduzidos e a proposição de misturas de espumantes associados às aminas agrega originalidade a este assunto.

No caso de misturas de espumantes e coletores, se as associações moleculares forem equilibradas às propriedades mecânicas da película (tenacidade da fixação do mineral a bolha de ar) garantem o sucesso da flotação resultando em boas recuperações. Se a dosagem é muito alta, a recuperação é reduzida, pois as moléculas ficam em meios muito densos dificultando a penetração. Logo, pode-se notar que efeitos sinérgicos nesse sistema só ocorrerão em dosagens menores de reagentes (BRADSHAW et al., 1998).

3.5.3 Mistura de depressores

A escolha do depressor não deve ser baseada somente em seu desempenho, mas também em fatores externos como preço, disponibilidade, biodegradabilidade, toxicidade, além de variáveis de processo como características do minério e do coletor, entre outras (TURRER, 2006).

Amidos de milho são os mais utilizados como depressores na concentração de minério de ferro, apesar de outros amidos naturais, por exemplo, mandioca, batata, trigo e arroz apresentarem resultados interessantes. Entretanto, trabalhos recentes mostram que amidos modificados podem ser melhores alternativas em função de sua maior solubilidade e melhor ação flocculante (SHRIMALI & MILLER, 2016).

Além dos amidos, outros polímeros podem ser utilizados em processos de flotação. Shrimali & Miller (2016) relatam a possibilidade de utilização de dextrina, goma guar e CMC como depressores de hematita. Turrer & Peres (2010) estudaram o uso de diferentes tipos de CMC, lignossulfonatos, goma guar e ácido húmico aplicados como depressores de óxidos de ferro na flotação catiônica reversa.

Em termos de misturas de reagentes, estudos sobre a mistura de depressores na flotação são menos comuns apesar da diversidade de produtos disponíveis para essa função. Corin e Harrys (2010) avaliaram a mistura de CMC e goma guar em partes iguais, sem ter verificado nenhum benefício obtido pela utilização da mistura em relação aos depressores utilizados individualmente.

A mistura de CMC ou goma guar com amido de milho na proporção 1/3 mostrou-se efetiva na depressão de hematita, na flotação catiônica reversa de minério de ferro (TURRER e PERES, 2010).

No entanto, o uso de misturas de amidos naturais regulares ou não, com amidos modificados e/ou depressores alternativos configura um campo vasto e promissor no desenvolvimento de reagentes, na flotação catiônica reversa de minério de ferro.

4 METODOLOGIA

Nesse capítulo estão apresentadas os procedimentos realizados nesta dissertação. A metodologia adotada teve a realização de ensaios fundamentais para estruturação de investigações dos mecanismos de atuação dos reagentes e comparativos com pesquisas recentes. Na sequência foram realizados testes mais aplicados para simular o processo de flotação em escala de laboratório.

De maneira geral foram realizados testes na condição padrão com reagentes aplicados individualmente e a proposição de misturas para análise dos impactos dessas nas variáveis respostas de cada método executado.

A parte experimental foi desenvolvida nos Laboratórios de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais e do Laboratório de Flotação da Universidade Federal de Ouro Preto. A parte de caracterização e as análises químicas foram realizadas por uma empresa do Quadrilátero Ferrífero.

4.1 Preparação das amostras minerais

Os estudos fundamentais de microflotação foram realizados utilizando os minerais puros quartzo e hematita na presença de reagentes e suas misturas. Essas amostras minerais foram cedidas por uma empresa do Quadrilátero Ferrífero.

As etapas necessárias para a preparação dos minerais puros estão descritas abaixo:

- a) as amostras de quartzo e de hematita foram fragmentadas com auxílio de um martelo com objetivo de liberar as partículas dos minerais de interesse de outras partículas de ganga;
- b) catação manual separando a amostra global em três porções: partículas de ganga, partículas mistas e partículas liberadas;
- c) as partículas de quartzo e de hematita liberadas foram cominuídas separadamente, em um gral de porcelana ajustando a granulometria do material passante na fração de 75 μ m e 150 μ m em peneiras vibratórias via úmido sem adição de reagentes

químicos.

A flotação em bancada foi realizada utilizando minério de ferro itabirítico proveniente dessa mesma empresa. A coleta do material foi obtida de forma incremental do circuito da alimentação da flotação.

A preparação dessas amostras obedeceu aos procedimentos internos da empresa, constituída de homogeneização da polpa, quarteamento da amostra inicial, filtragem das alíquotas geradas e secagem em estufa. Depois de seco, o material foi homogeneizado sob a forma de pilhas alongadas e quarteados em quarteadores do tipo carrossel gerando alíquotas para os testes, além de obtenção de amostras reserva e de alíquotas para caracterização.

4.2 Caracterização das amostras

A caracterização do minério de ferro e das amostras dos minerais quartzo e hematita foi realizada através de medidas da área superficial específica, análise granulométrica, análise química (teores de ferro e impurezas) e caracterização mineralógica das amostras puras de quartzo e hematita.

Uma breve descrição dos procedimentos que foram utilizados está apresentada a seguir:

4.2.1 Análise granulométrica

As análises granulométricas das amostras de minério de ferro foram realizadas utilizando peneiras da série Tyler da marca Bronzinox com as aberturas de 1.000 μ m, 840 μ m, 595 μ m, 420 μ m, 297 μ m, 210 μ m, 149 μ m, 105 μ m, 74 μ m, 53 μ m, 44 μ m e 37 μ m. O peneiramento foi realizado à seco. Já a distribuição granulométrica da fração da amostra passante em 37 μ m foi determinada em um granulômetro a laser, Mastersizer utilizando uma solução de hexametáfosfato de sódio (0,05% p/v) como agente dispersante.

4.2.2 Caracterização química

Os testes fundamentais foram realizados utilizando uma amostra de quartzo com pureza de 98,90% SiO₂ e hematita com pureza de 99,81% Fe₂O₃, ambas na fração -150 +75mm. A quantificação dos teores de SiO₂, Al₂O₃, P, MnO e PPC das amostras do minério de ferro foi efetuada por espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) da marca RIGAKU. Essas análises foram feitas no laboratório químico da empresa que cedeu a amostra de um minério de ferro com 44,30% Fe.

4.2.3 Caracterização mineralógica

A determinação qualitativa das fases minerais das amostras utilizadas de quartzo e hematita foi realizada utilizando DRX através do método do pó. O difratômetro utilizado foi do modelo EMPYREAN da PANalytical com tubo de cobre (radiação CuK α com $\lambda=1,5406\text{\AA}$), pertencente ao Laboratório de raios-X da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.2.4 Área superficial específica

As medidas de área superficial específica das amostras de concentrado de ferro e dos minerais quartzo e hematita foram realizadas utilizando-se o método Blaine seguindo procedimento interno da empresa que cedeu o material. Nesse equipamento o peso da amostra utilizada é definido de acordo com seu peso específico, determinado em um picnômetro de gás hélio.

4.2.5 Amostras de reagentes

Foram utilizados reagentes coletores e modificadores conhecidos (mencionados na literatura), de fácil aquisição, de composição conhecida e pureza adequada como base de referência para as avaliações comparativas. A Tabela 4.1 apresenta a relação dos reagentes disponíveis, usados nas misturas testadas. As misturas de coletores e

depressores utilizados nos testes de microflotação foram nas proporções 3:1, 1:1 e 1:3 (etermonoamina:eterdiamina) e (milho:mandioca) e nos testes de flotação em bancada foi usada a mistura de coletores na proporção 1:1 (etermonoamina:eterdiamina).

Tabela 4.1: Relação dos reagentes utilizados

Função	Reagentes	Descrição/Classificação
Coletores	Etermonoamina	EDA3
	Eterdiamina	F2835-2
Depressores	Amido de Milho	Polissacarídeos de uso regular
	Amido de Mandioca	
Modificadores	Soda Cáustica	Base e Ácido reguladores de pH
	Ácido Acético	

Os surfatantes eteraminas utilizados neste trabalho foram descritos por (MATOS, 2017) como:

- a) Etermonoamina (Acetato de aquil eteramina): são produtos à base de compostos químicos orgânicos nitrogenados derivados da amônia reagida com um álcool graxo de determinado tamanho de cadeia hidrocarbônica, associados ao grupo hidrofílico O- (CH₂)₃. Agentes surfatantes catiônicos da família das aminas, solúveis em água, neutralizados com ácido acético representado pela fórmula química ([R-O-(CH₂)₃- NH₃]⁺CH₃COO⁻), sendo comumente utilizado como coletor e espumante no processo de flotação reversa de minério de ferro.
- b) Eterdiamina (Acetato de aquil eterdiamina): são produtos resultantes do reprocessamento das eteraminas para obtenção de dois grupos NH₂, à base de compostos químicos orgânicos nitrogenados, derivados da amônia reagida com um álcool graxo de tamanho de cadeia hidrocarbônica determinado, associados ao grupo hidrofílico O-(CH₂)₃. Agentes surfatantes catiônicos da família das aminas, solúveis em água e neutralizados com ácido acético representado pela fórmula química ([R-O- (CH₂)₃-NH-(CH₂)₃- NH₂]⁺CH₃COO⁻), sendo utilizado como coletor e espumante no processo de flotação reversa de minério de ferro.

Os depressores testados foram produtos comerciais utilizados na indústria alimentícia isentas de óleo e de impurezas.

4.3 Métodos

Nesta seção estão descritos os procedimentos experimentais necessários para realização dos testes de tensão superficial, microflotação com minerais puros e flotação em bancada.

4.3.1 Medidas da tensão superficial

Medidas de tensão superficial em (mN/m) foram realizadas para as soluções dos tensoativos etermonoamina e eterdiamina nas concentrações (0; 2.4; 3.3; 5; 10; 24; 33; 50; 100; 240; 330; 500; 1.000; 2.400; 3.300; 5.000; 6.000; 7.500; 10.000; 24.000; 33.000; 50.000; 100.000) mg/L através do tensiômetro manual de força K6 da Kruss (FIGURA 14), baseado no método do anel de duNouy e em temperatura ambiente ($23^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$), seguindo metodologia descrita abaixo:



Figura 4.1: Tensiômetro manual de força K6 da Kruss (Acesso em 03/02/2021)

As medidas de tensão superficial foram realizadas seguindo as etapas seguintes:

- inicialmente, nivelou-se o equipamento sobre a bancada de trabalho;
- soluções dos surfatantes nas diferentes concentrações foram preparadas em balões de 1000mL;
- limpou-se o anel com álcool e posteriormente levou-se o anel a uma chama afim

de remover qualquer resíduo orgânico existente nele. Essa etapa foi feita anteriormente a cada medida;

- d) limpou-se o recipiente de vidro do aparelho com álcool e secou-o bem;
- e) pendurou-se o anel no dinamômetro e zerou-se o aparelho girando a régua em sentido anti-horário afim de eliminar o peso do anel na medida de força;
- f) colocou-se 50mL de cada solução no recipiente de vidro e levou-o a base elevatória do aparelho ajustando a altura de modo que o anel fique completamente submerso;
- g) de forma lenta e gradual, a régua do aparelho foi girada em sentido horário até que o anel se desprende-se da interface líquido/ar, fazendo-se assim a leitura;
- h) repetiu-se cada medida em triplicata e tirou-se a média desses valores.

Curvas de tensão superficial (mN/m) foram construídas em função da concentração das soluções (mg/L) desses surfatantes.

4.3.2 Testes de microflotação

Os testes de microflotação foram realizados com o objetivo de analisar a flotabilidade do quartzo e da hematita na presença de reagentes e suas misturas sob diferentes concentrações desses reagentes. Os testes foram realizados em um tubo de Hallimond modificado de 400mL de volume da marca Hialoquímica com um extensor de 32cm a fim de evitar o arraste hidrodinâmico das partículas. Para ajuste de pH utilizou-se soluções diluídas de ácido acético (CH_3COOH) e de hidróxido de sódio (NaOH). Testes preliminares foram necessários para a determinação de alguns parâmetros como: vazão de gás, velocidade de agitação, tempos de condicionamento e de flotação.

Os testes de microflotação foram realizados de acordo com as seguintes etapas:

- a) para cada teste no tubo de Hallimond adicionou-se 1g de massa de mineral puro (quartzo/ hematita) com 10mL de soluções concentradas de reagentes puros ou suas misturas de forma a obter a concentração final desejada após sua diluição nos 400mL totais do tubo, juntamente com a barra magnética na parte inferior do tubo de base porosa;
- b) em seguida, colocou-se o extensor do tubo;

- c) adicionou-se água destilada com o mesmo pH da solução ao tubo até completar o volume do tubo (400mL);
- d) condicionou-se o sistema por um tempo de 120 segundos mantendo a velocidade de agitação constante;
- e) iniciou-se a flotação introduzindo o gás inerte nitrogênio para a geração das bolhas a uma vazão de 80mL/min;
- f) flotou-se por 60 segundos;
- g) os produtos gerados (flotado e afundado) foram filtrados e secos em estufa para serem pesados posteriormente.

Os surfatantes e depressores utilizados nos testes de microflotação tiveram uma concentração de 0,1% p/v, respectivamente. A modulação do pH foi realizada através de soluções de soda cáustica e ácido acético com concentração de 1,0% p/v cada.

Para a análise dos resultados de microflotação foi calculado o percentual de material flotado, levando em conta a massa total obtida através do somatório dos produtos gerados (flotado e afundado), como mostra a Equação 1:

$$Flotabilidade(\%) = \left[\frac{\text{massa do flotado}}{\text{massa do flotado} + \text{massa do afundado}} \right] \times 100 \quad (1)$$

4.3.3 Testes de flotação em bancada

Os ensaios de flotação em bancada foram realizados em células da marca Wemco com cuba de 2400mL de volume e rotação de 1300rpm.

Para a realização dessa etapa adotou-se o procedimento descrito por Matos (2017):

- a) adicionou-se 1500g de minério de ferro na cuba de flotação;
- b) para obtenção do percentual de sólidos de 50% acrescentou-se a mesma quantidade de água deionizada;
- c) agitou-se a polpa e adicionou-se um volume pré-determinado da solução de depressor previamente gelatinizado referente à dosagem desejada.

Condicionou-se por 5 minutos;

- d) ajustou-se o valor de pH da polpa para os valores definidos com a utilização das soluções de soda cáustica e de ácido acético;
- e) acrescentou-se um volume pré-determinado de surfatante correspondente a dosagem do ensaio e condicionou-se por 1 minuto;
- f) adicionou-se mais 600mL de água deionizada com pH ajustado ao valor definido para o teste, obtendo um volume de 2400mL;
- g) em seguida, abriu-se o ar da célula e iniciou-se a flotação removendo-se a espuma gerada através de espátulas mecanizadas. Essa etapa ocorreu durante 3 minutos;
- h) os produtos gerados (flotado e afundado) foram filtrados, secos em estufa e pesados para a geração de alíquotas para análise química.

As eteraminas utilizadas nos testes de flotação em bancada foram preparadas em soluções aquosas com concentração de 1% p/v em balões volumétricos de 500mL.

O amido de mandioca foi gelatinizado através da utilização de soda cáustica diluída em água deionizada que posteriormente foi diluída em uma solução aquosa com concentração de 1% p/v em balão volumétrico de 1000mL. A relação amido/soda foi de 5:1.

Para o ajuste e modulação dos pH's da polpa na flotação em bancada foram feitas soluções aquosas de soda cáustica e ácido acético preparadas a 3% p/v e 5% p/v, respectivamente.

4.3.4 Análise estatística dos resultados

Para o planejamento dos testes, validação dos dados e análise dos resultados, foi utilizado métodos estatísticos de planejamento fatorial de experimentos (DOE), utilizando o software Minitab 18.

As variáveis escolhidas e os níveis avaliados estão melhor representados nas tabelas apresentadas nas subseções 4.3.4.1 e 4.3.4.2.

4.3.4.1 Planejamento fatorial de experimentos da microflotação de quartzo

A relação dos testes de microflotação de quartzo com planejamento fatorial de experimentos (DOE) estão apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 respectivamente.

Tabela 4.2: Planejamento fatorial de experimentos (DOE) na ausência de depressor

OrdemPad	OrdemEns	TipoPt	Blocos	Tipo de Coletor	Concentração de Coletor
11	1	1	1	1. EM	1
9	2	1	1	5. ED	1
18	3	1	1	4. Mix 1:3	3
15	4	1	1	3. Mix 1:1	1
20	5	1	1	5. ED	3
3	6	1	1	2. Mix 3:1	1
19	7	1	1	5. ED	1
5	8	1	1	3. Mix 1:1	1
10	9	1	1	5. ED	3
13	10	1	1	2. Mix 3:1	1
6	11	1	1	3. Mix 1:1	3
2	12	1	1	1. EM	3
4	13	1	1	2. Mix 3:1	3
12	14	1	1	1. EM	3
7	15	1	1	4. Mix 1:3	1
16	16	1	1	3. Mix 1:1	3
14	17	1	1	2. Mix 3:1	3
1	18	1	1	1. EM	1
8	19	1	1	4. Mix 1:3	3
17	20	1	1	4. Mix 1:3	1

Planejamento fatorial de experimento (DOE) na presença de amido

OrdemPad	OrdemEns	TipoPt	Blocos	Tipo de Coletor	Concentração de Coletor	Tipo de Depressor	Concentração de Depressor
23	1	1	1	3, Mix 1:1		3 2, Mandioca	5
73	2	1	1	5, ED		1 1, Milho	5
43	3	1	1	1, EM		1 2, Mandioca	5
68	4	1	1	4, Mix 1:3		1 2, Mandioca	10
13	5	1	1	2, Mix 3:1		3 1, Milho	5
20	6	1	1	3, Mix 1:1		1 2, Mandioca	10
33	7	1	1	5, ED		1 1, Milho	5
72	8	1	1	4, Mix 1:3		3 2, Mandioca	10
59	9	1	1	3, Mix 1:1		1 2, Mandioca	5
58	10	1	1	3, Mix 1:1		1 1, Milho	10
7	11	1	1	1, EM		3 2, Mandioca	5
80	12	1	1	5, ED		3 2, Mandioca	10
6	13	1	1	1, EM		3 1, Milho	10
32	14	1	1	4, Mix 1:3		3 2, Mandioca	10
37	15	1	1	5, ED		3 1, Milho	5
9	16	1	1	2, Mix 3:1		1 1, Milho	5
35	17	1	1	5, ED		1 2, Mandioca	5
79	18	1	1	5, ED		3 2, Mandioca	5
22	19	1	1	3, Mix 1:1		3 1, Milho	10
3	20	1	1	1, EM		1 2, Mandioca	5
77	21	1	1	5, ED		3 1, Milho	5
28	22	1	1	4, Mix 1:3		1 2, Mandioca	10
75	23	1	1	5, ED		1 2, Mandioca	5
71	24	1	1	4, Mix 1:3		3 2, Mandioca	5
57	25	1	1	3, Mix 1:1		1 1, Milho	5
8	26	1	1	1, EM		3 2, Mandioca	10
5	27	1	1	1, EM		3 1, Milho	5
78	28	1	1	5, ED		3 1, Milho	10
24	29	1	1	3, Mix 1:1		3 2, Mandioca	10
53	30	1	1	2, Mix 3:1		3 1, Milho	5
2	31	1	1	1, EM		1 1, Milho	10
42	32	1	1	1, EM		1 1, Milho	10
70	33	1	1	4, Mix 1:3		3 1, Milho	10
26	34	1	1	4, Mix 1:3		1 1, Milho	10
21	35	1	1	3, Mix 1:1		3 1, Milho	5
46	36	1	1	1, EM		3 1, Milho	10
25	37	1	1	4, Mix 1:3		1 1, Milho	5
39	38	1	1	5, ED		3 2, Mandioca	5
49	39	1	1	2, Mix 3:1		1 1, Milho	5
12	40	1	1	2, Mix 3:1		1 2, Mandioca	10
76	41	1	1	5, ED		1 2, Mandioca	10
30	42	1	1	4, Mix 1:3		3 1, Milho	10
74	43	1	1	5, ED		1 1, Milho	10
17	44	1	1	3, Mix 1:1		1 1, Milho	5
64	45	1	1	3, Mix 1:1		3 2, Mandioca	10
15	46	1	1	2, Mix 3:1		3 2, Mandioca	5
14	47	1	1	2, Mix 3:1		3 1, Milho	10
55	48	1	1	2, Mix 3:1		3 2, Mandioca	5
51	49	1	1	2, Mix 3:1		1 2, Mandioca	5
36	50	1	1	5, ED		1 2, Mandioca	10
56	51	1	1	2, Mix 3:1		3 2, Mandioca	10
38	52	1	1	5, ED		3 1, Milho	10
31	53	1	1	4, Mix 1:3		3 2, Mandioca	5
47	54	1	1	1, EM		3 2, Mandioca	5
54	55	1	1	2, Mix 3:1		3 1, Milho	10
67	56	1	1	4, Mix 1:3		1 2, Mandioca	5
61	57	1	1	3, Mix 1:1		3 1, Milho	5
60	58	1	1	3, Mix 1:1		1 2, Mandioca	10
63	59	1	1	3, Mix 1:1		3 2, Mandioca	5
41	60	1	1	1, EM		1 1, Milho	5
62	61	1	1	3, Mix 1:1		3 1, Milho	10
10	62	1	1	2, Mix 3:1		1 1, Milho	10
44	63	1	1	1, EM		1 2, Mandioca	10
69	64	1	1	4, Mix 1:3		3 1, Milho	5
65	65	1	1	4, Mix 1:3		1 1, Milho	5
52	66	1	1	2, Mix 3:1		1 2, Mandioca	10
29	67	1	1	4, Mix 1:3		3 1, Milho	5
1	68	1	1	1, EM		1 1, Milho	5
66	69	1	1	4, Mix 1:3		1 1, Milho	10
50	70	1	1	2, Mix 3:1		1 1, Milho	10
4	71	1	1	1, EM		1 2, Mandioca	10
11	72	1	1	2, Mix 3:1		1 2, Mandioca	5
34	73	1	1	5, ED		1 1, Milho	10
27	74	1	1	4, Mix 1:3		1 2, Mandioca	5
40	75	1	1	5, ED		3 2, Mandioca	10
16	76	1	1	2, Mix 3:1		3 2, Mandioca	10
48	77	1	1	1, EM		3 2, Mandioca	10
18	78	1	1	3, Mix 1:1		1 1, Milho	10
45	79	1	1	1, EM		3 1, Milho	5
19	80	1	1	3, Mix 1:1		1 2, Mandioca	5

4.3.4.2 Planejamento fatorial de experimentos da microflotação de hematita

A Tabela 4.4 apresenta a relação dos testes com planejamento fatorial de experimentos (DOE) de microflotação de hematita, variando os fatores tipo de coletor e tipo de depressor, e suas respectivas misturas 1:3, 1:1 e 3:1, para as concentrações de coletor e depressor de 10mg/L.

Tabela 4.4: Planejamento fatorial de experimentos (DOE) hematita

OrdemPad	OrdemEns	TipoPt	Blocos	Tipo de Coletor	Tipo de Depressor
46	1	1	1	5. ED	1. Milho
17	2	1	1	4. Mix 1:3	2. Mix 3:1
24	3	1	1	5. ED	4. Mix 1:3
48	4	1	1	5. ED	3. Mix 1:1
3	5	1	1	1. EM	3. Mix 1:1
33	6	1	1	2. Mix 3:1	3. Mix 1:1
7	7	1	1	2. Mix 3:1	2. Mix 3:1
18	8	1	1	4. Mix 1:3	3. Mix 1:1
42	9	1	1	4. Mix 1:3	2. Mix 3:1
49	10	1	1	5. ED	4. Mix 1:3
19	11	1	1	4. Mix 1:3	4. Mix 1:3
27	12	1	1	1. EM	2. Mix 3:1
21	13	1	1	5. ED	1. Milho
11	14	1	1	3. Mix 1:1	1. Milho
32	15	1	1	2. Mix 3:1	2. Mix 3:1
15	16	1	1	3. Mix 1:1	5. Mandioca
12	17	1	1	3. Mix 1:1	2. Mix 3:1
41	18	1	1	4. Mix 1:3	1. Milho
31	19	1	1	2. Mix 3:1	1. Milho
16	20	1	1	4. Mix 1:3	1. Milho
36	21	1	1	3. Mix 1:1	1. Milho
26	22	1	1	1. EM	1. Milho
1	23	1	1	1. EM	1. Milho
10	24	1	1	2. Mix 3:1	5. Mandioca
23	25	1	1	5. ED	3. Mix 1:1
25	26	1	1	5. ED	5. Mandioca
40	27	1	1	3. Mix 1:1	5. Mandioca
20	28	1	1	4. Mix 1:3	5. Mandioca
8	29	1	1	2. Mix 3:1	3. Mix 1:1
13	30	1	1	3. Mix 1:1	3. Mix 1:1
43	31	1	1	4. Mix 1:3	3. Mix 1:1
39	32	1	1	3. Mix 1:1	4. Mix 1:3
9	33	1	1	2. Mix 3:1	4. Mix 1:3
50	34	1	1	5. ED	5. Mandioca
4	35	1	1	1. EM	4. Mix 1:3
30	36	1	1	1. EM	5. Mandioca
44	37	1	1	4. Mix 1:3	4. Mix 1:3
2	38	1	1	1. EM	2. Mix 3:1
45	39	1	1	4. Mix 1:3	5. Mandioca
47	40	1	1	5. ED	2. Mix 3:1
22	41	1	1	5. ED	2. Mix 3:1
6	42	1	1	2. Mix 3:1	1. Milho
34	43	1	1	2. Mix 3:1	4. Mix 1:3
28	44	1	1	1. EM	3. Mix 1:1
35	45	1	1	2. Mix 3:1	5. Mandioca
38	46	1	1	3. Mix 1:1	3. Mix 1:1
14	47	1	1	3. Mix 1:1	4. Mix 1:3
29	48	1	1	1. EM	4. Mix 1:3
37	49	1	1	3. Mix 1:1	2. Mix 3:1
5	50	1	1	1. EM	5. Mandioca

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo estão apresentadas as análises e a discussão dos resultados alcançados nesta dissertação.

5.1 Caracterização das amostras

5.1.1 Distribuição granulométrica

O gráfico da Figura 5.1 apresenta a distribuição granulométrica da amostra de minério de ferro obtida pelo peneiramento e pelo granulômetro à laser. O resultado da análise mostra um top size de $297\mu\text{m}$, com P80 igual a $130\mu\text{m}$ e P50 igual a $67\mu\text{m}$. O percentual de lamas que corresponde a fração menor que $10\mu\text{m}$ foi igual a 0,67%.

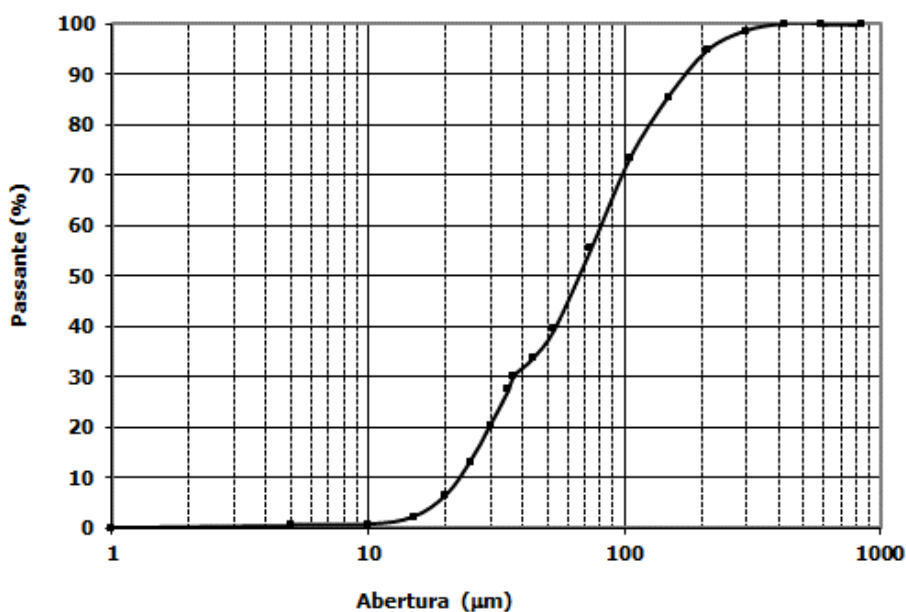


Figura 5.1: Distribuição granulométrica da amostra de minério de ferro.

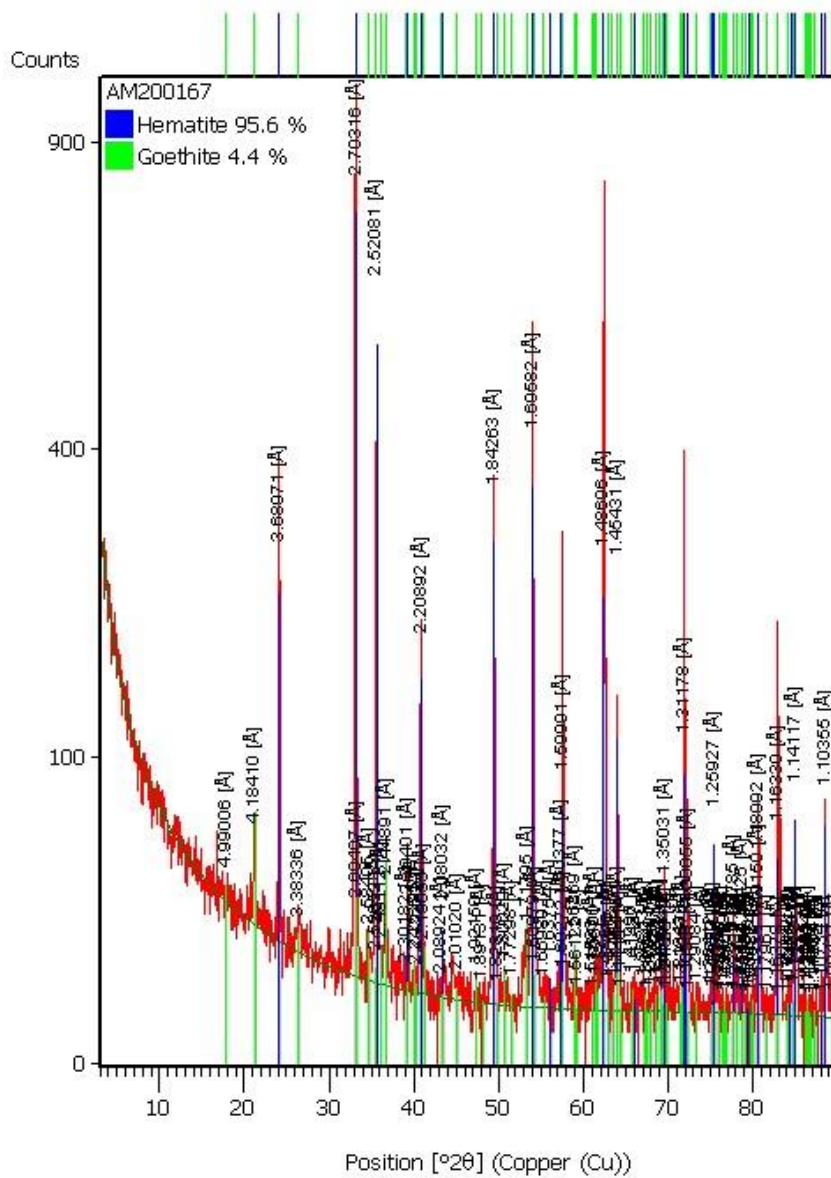


Figura 5.3: Difratoograma de raios-X da amostra de hematita ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060)

5.3 Tensão superficial

A Figura 5.4 apresenta os resultados da tensão superficial das eteraminas e sua mistura binária. Os resultados demonstraram que a eterdiamina foi mais eficaz do que a etermonoamina na redução da tensão superficial. Matos et al., (2021a) encontraram resultados semelhantes para produtos análogos. Esses autores justificaram essas diferenças, devido a eterdiamina apresentar cadeia de hidrocarbonetos mais longa do que a etermonoamina. Shaw (1975) observou, através de experimentos com água e álcoois saturados de cadeia normal, que quanto mais longa a cadeia carbônica, maior a tendência de adsorção das moléculas do álcool na interface líquido/ar, causando a diminuição da tensão superficial da solução.

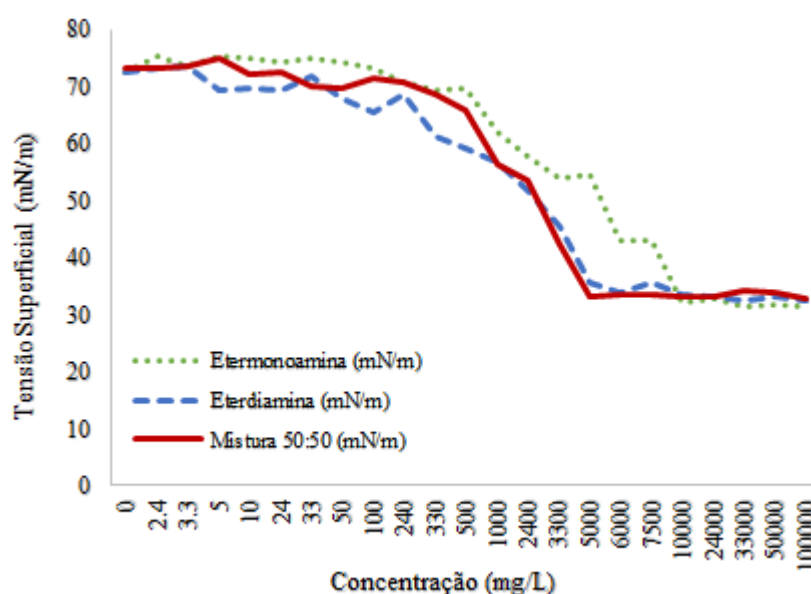


Figura 5.4: Curvas da tensão superficial com aumento da concentração das eteraminas e suas misturas

A mistura entre os coletores catiônicos etermonoamina e eterdiamina apresentou resultados intermediários de redução da tensão superficial. Pode-se observar que a concentração micelar crítica (CMC) de eterdiamina e da mistura foi de aproximadamente 5000mg/L para tensão superficial de 33,33dina/cm, enquanto para a etermonoamina a CMC foi de aproximadamente 10.000mg/L e a tensão superficial de 33,33dina/cm.

Para esta avaliação, pode-se assumir que a mistura teve um efeito aditivo na redução da

tensão superficial. Liu et al., (2020) realizaram medições de tensão superficial com surfatantes catiônicos (DDA), aniônicos (oleato de sódio e trietanolamina) e não iônicos (Tween e Span), com suas respectivas misturas. Neste estudo, os autores encontraram efeitos sinérgicos para todas as misturas testadas. Shaw (1975) ainda observa que a tensão superficial é um fenômeno dinâmico, pois o estado final de uma superfície ou interface forma um equilíbrio entre essa tendência à adsorção e a tendência a uma dissolução completa devido ao movimento térmico das moléculas.

5.4 Microflotação de quartzo

Os estudos de microflotação de quartzo foram divididos em testes na ausência e na presença de amidos depressores.

5.3.1 Efeito do tipo de eteraminas e suas misturas na ausência de depressor

A significância estatística dos fatores e suas interações no DOE foram avaliadas por meio de um gráfico de Pareto. Essas análises permitiram a determinação de quais fatores e quais interações têm significância estatística e influência nas respostas experimentais, para 95% de grau de confiança. A Figura 5.5 mostra que ambos os fatores (concentração e tipo de coletor) e suas interações foram significativos para a variável resposta avaliada, neste caso a flotabilidade.

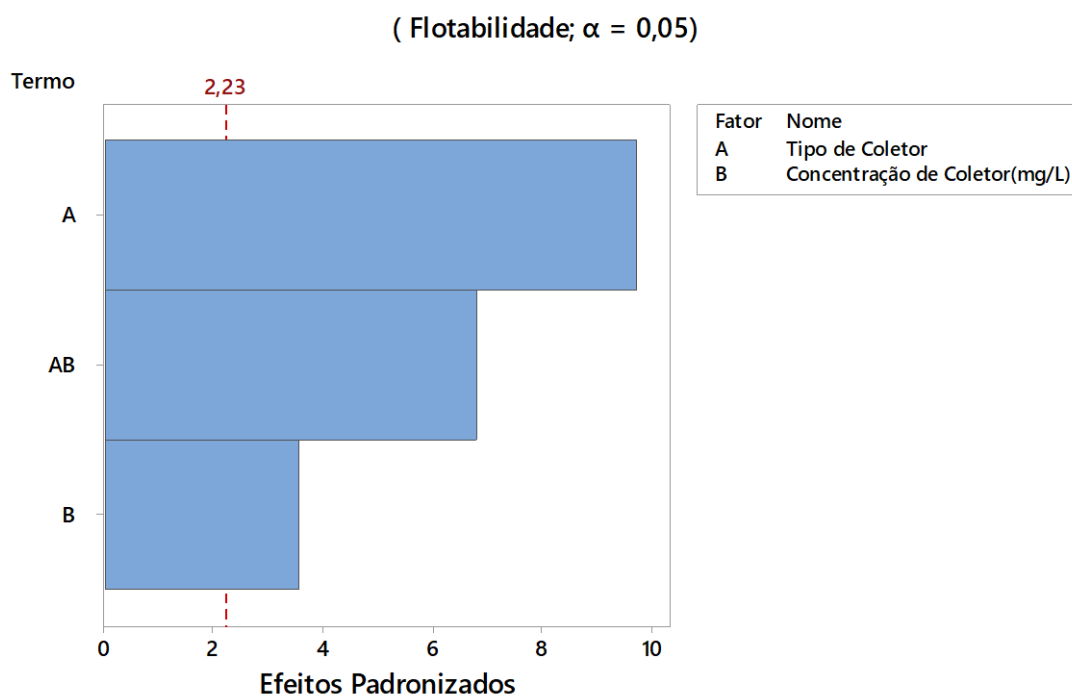


Figura 5.5: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a flotabilidade do quartzo

Na Figura 5.6, o gráfico de efeitos principais mostra que resultados médios de maior flotabilidade do quartzo foram obtidos com a concentração mais elevada. Em relação ao tipo de coletor, a eterdiamina (ED) apresentou maior flotabilidade em relação à etermonoamina (EM), replicando os resultados encontrados por Matos et al., (2019). Surpreendentemente, as misturas Mix 3:1 (75% de EM para 25% de ED), Mix 1:1 (50% de EM para 50% de ED), Mix 1:3 (25% de EM para 75% de ED):apresentaram melhores resultados que as eteraminas utilizadas individualmente, sendo que a mistura binária 1:1 apresentou valor de flotabilidade superior em relação às demais condições testadas. Esses resultados de flotabilidade maior que cada um dos reagentes usados individualmente demonstram claramente a ocorrência de efeitos sinérgicos.

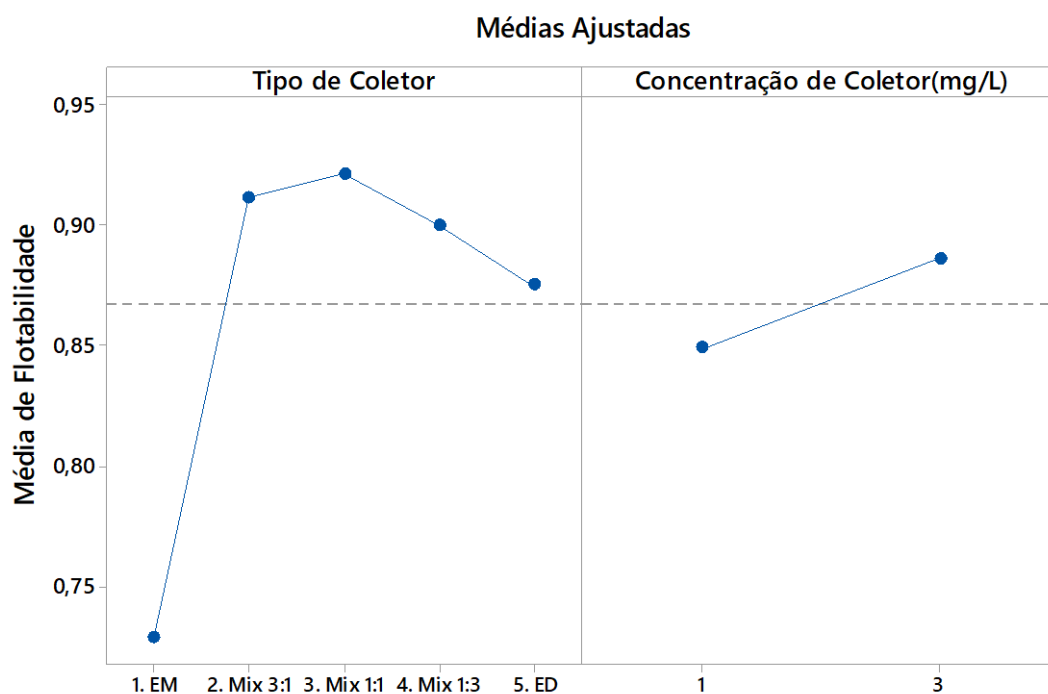


Figura 5.6: Gráfico de efeitos principais para a flotabilidade do quartzo

O gráfico das interações, apresentado na Figura 5.7, mostra sobre outra perspectiva o efeito sinérgico das misturas binárias, de forma nítida para todas as proporções na concentração de 3mg/L.

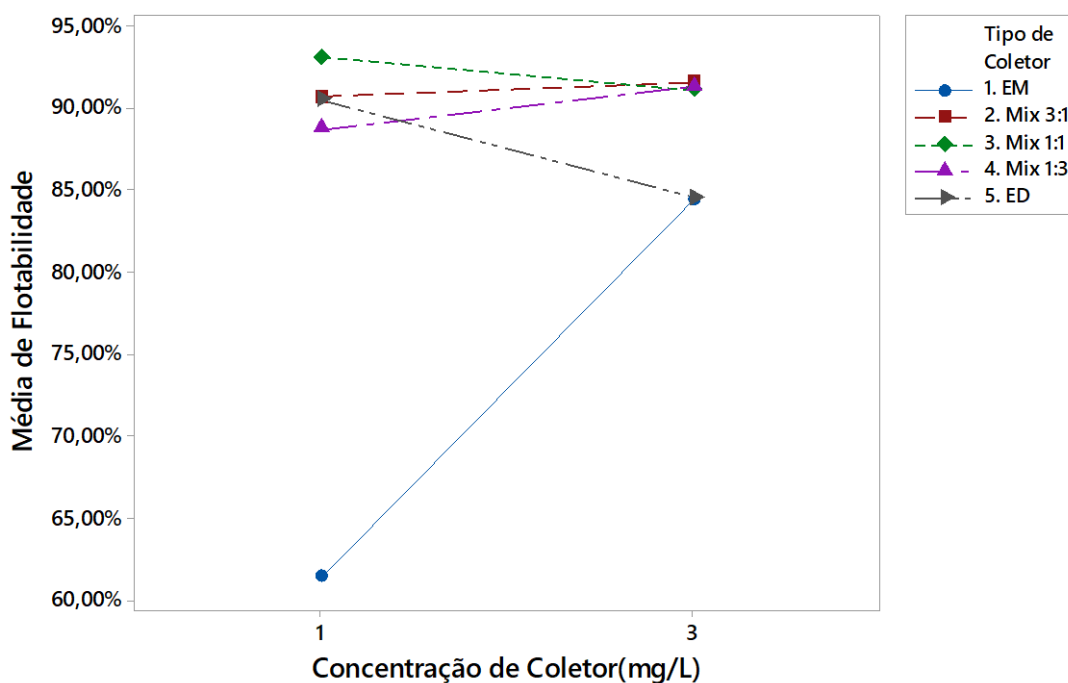


Figura 5.7: Gráfico de interação para a flotabilidade do quartzo

É interessante notar que a eterdiamina e a mistura binária 1:1 levaram a maiores valores de flotabilidade do quartzo na menor concentração (1mg/L). Esse fenômeno pode ser explicado como possível formação de hemimicela. Estudos de Zhang e Somasundaran (2006), Huang et al., (2014) e Fan et al., (2020) mostraram que o aumento da concentração de um coletor, possivelmente, provoca a formação de uma bicamada completa resultando em concentração de surfatante próxima ou igual à concentração micelar crítica (CMC), ocorrendo assim uma inversão na carga da superfície do mineral, tornando-a hidrofílica novamente e, conseqüentemente, diminuindo a flotabilidade dos minerais. Este efeito não foi observado para a etermonoamina nas concentrações avaliadas.

5.3.2 Efeito do tipo de eteraminas e suas misturas na presença de depressor

Uma vez que a flotação catiônica reversa do minério de ferro requer o uso do amido como depressor da hematita (RATH e SAHOO, 2020), testes na presença do amido de milho e de mandioca foram realizados para verificar a influência do depressor na ação dos coletores e suas misturas.

A Figura 5.8 apresenta o gráfico de Pareto para os efeitos das variáveis testadas nos experimentos de microflotação de quartzo, com as eteraminas e sua mistura, na presença dos depressores amido de milho e mandioca. Os resultados mostram, por ordem de importância, que as variáveis tipo de depressor (D), concentração de coletor (A) e concentração de depressor (C), e suas respectivas interações foram estatisticamente significativas, para o IC de 95%. A variável tipo de coletor e suas misturas (B) mostrou significância estatística apenas na interação com o tipo de depressor (interação BD).

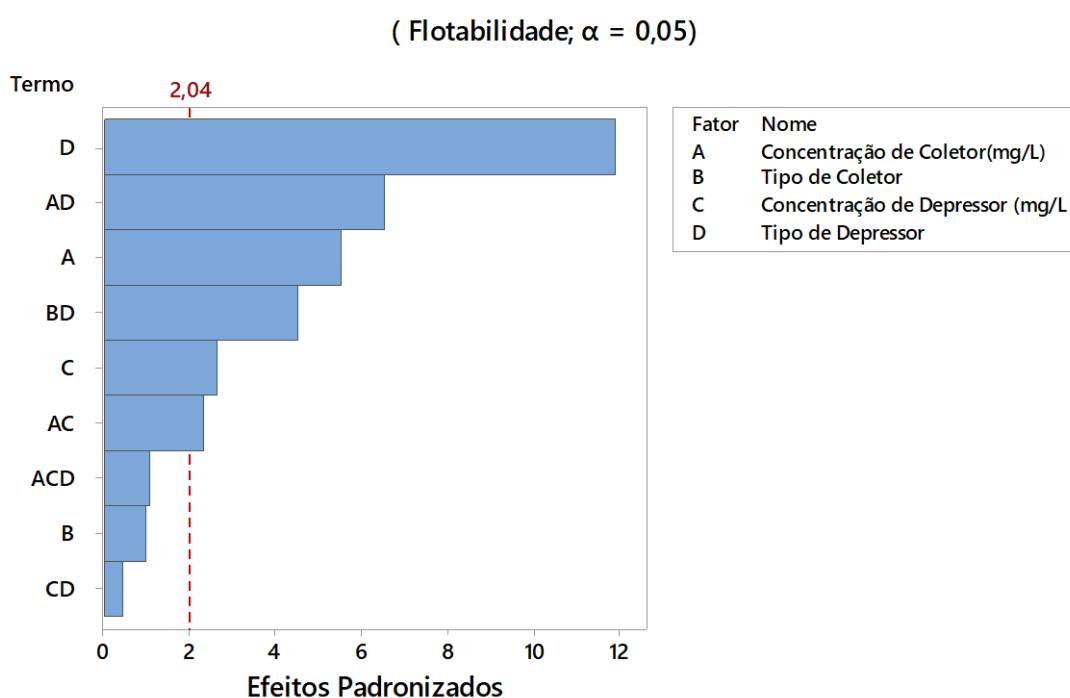


Figura 5.8: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a flotabilidade do quartzo

A Figura 5.9 mostra a influência das concentrações de coletor e depressor na flotabilidade do quartzo. Conforme esperado, os dados médios mostram que o aumento da concentração de coletor aumentou a flotabilidade do quartzo enquanto o aumento na concentração de depressor reduziu a mesma.

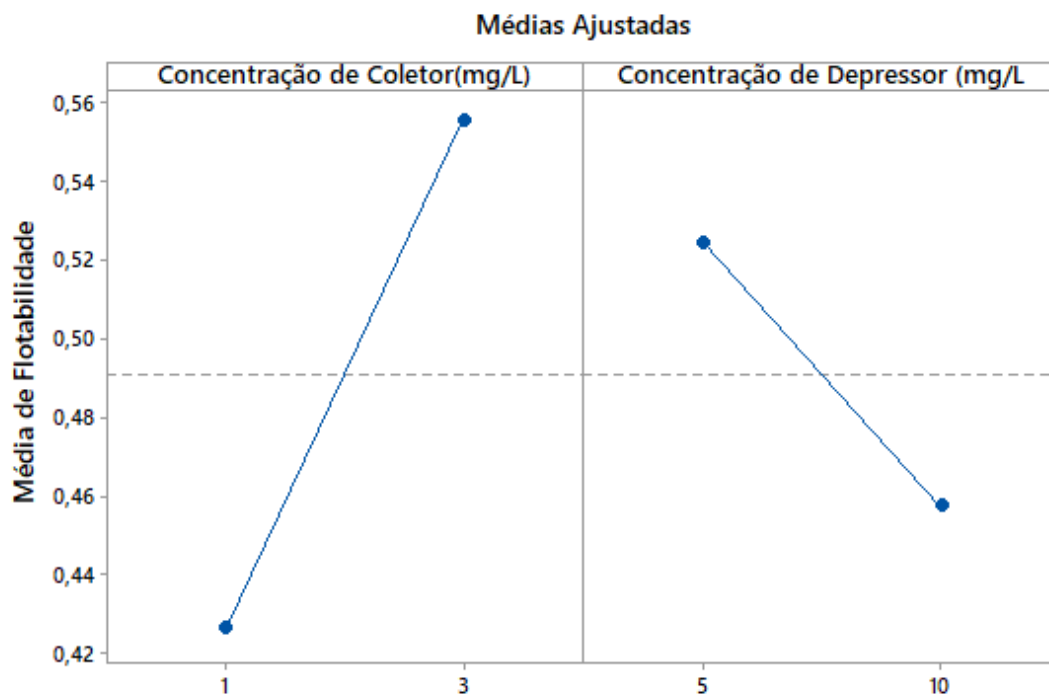


Figura 5.9: Gráfico de efeitos principais para a flotabilidade do quartzo

Na Figura 5.10 pode-se observar que o amido de mandioca inibe a flotabilidade do quartzo de forma mais intensa do que o amido de milho. Além disso, a figura apresenta ainda o comportamento da flotabilidade do quartzo em relação ao tipo de eteraminas e suas misturas, apesar da não significância estatística desses fatores em termos médios, conforme mencionado anteriormente.

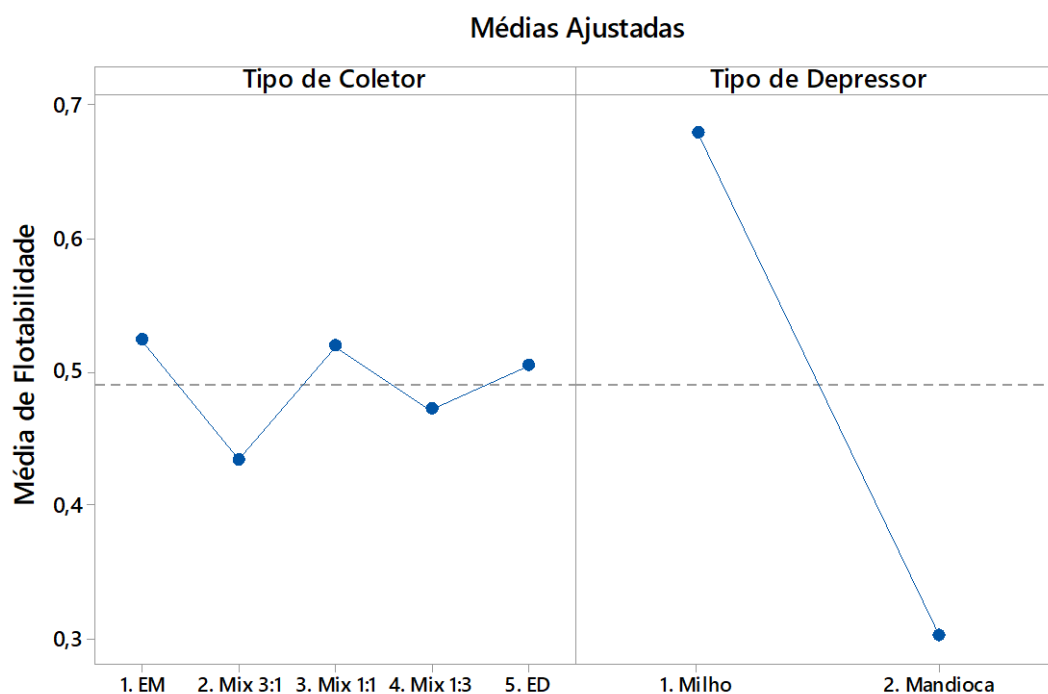


Figura 5.10:Gráfico de efeitos principais para flotabilidade do quartzo

Por outro lado, quando avaliam-se os resultados da interação entre o tipo de coletor e o tipo de depressor, apresentada na Figura 5.11, observa-se que, para o amido de milho, a eterdiamina apresentou melhor flotabilidade que a etermonoamina, enquanto as misturas de coletores apresentaram efeito antagônico principalmente na mistura 1:3 (25% de EM e 75% de ED). Em contrapartida, para o amido de mandioca os resultados médios foram contrários, ou seja, a etermonoamina apresentou melhor resultado de flotabilidade comparada à eterdiamina e a mistura 1:3 apresentou o melhor resultado de flotabilidade para esta condição, demonstrando claramente a ocorrência do efeito sinérgico.

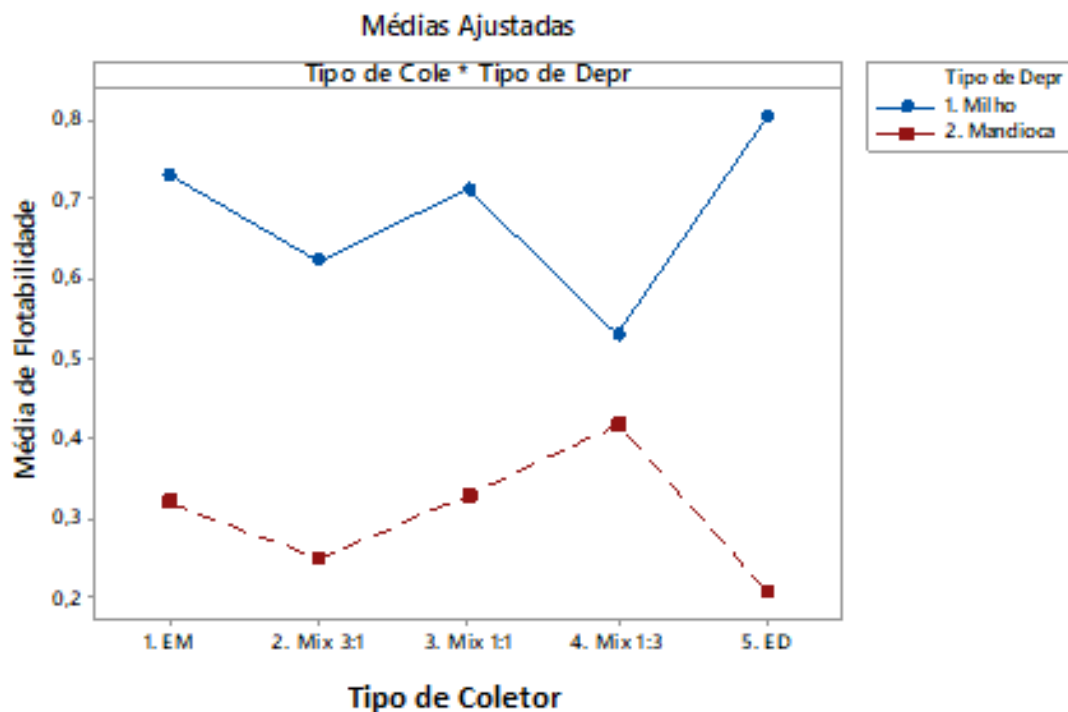


Figura 5.11: Gráfico de interação para flotabilidade do quartzo

5.5 Microflotação de hematita

Testes preliminares foram realizados para determinar as melhores condições de concentração de coletor e depressor para a realização posterior dos testes de microflotação da amostra de hematita, com planejamento fatorial de experimentos (DOE).

Os resultados desses testes, apresentados na Figura 5.12, mostram que para a concentração de 10mg/L de coletor atingem-se valores aproximados de 50% de flotabilidade. Esta concentração foi definida para a realização do estudo fatorial, juntamente com a concentração de 10mg/L de depressor (AGUIAR, 2014), para avaliação dos fatores tipo de coletor e tipo de depressor.

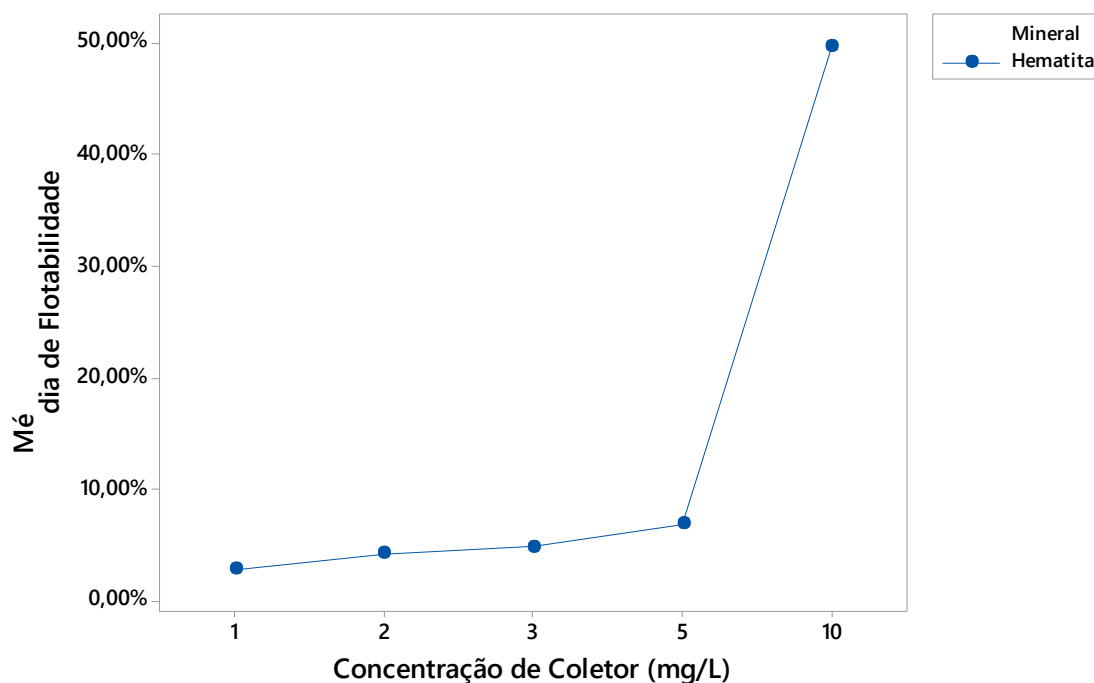


Figura 5.12: Gráfico de linhas de média (flotabilidade)

A Figura 5.13 apresenta os resultados médios dos testes onde observa-se que a indesejada flotabilidade da hematita (na flotação catiônica reversa de minério de ferro) foi mais elevada para a eterdiamina, comparada à etermonoamina. Para as misturas testadas, o efeito na flotabilidade é crescente com o aumento da participação da eterdiamina na proporção, demonstrando a ocorrência de efeito aditivo.

Em relação ao fator tipo de depressor, pode-se observar que o amido de mandioca é mais eficiente na depressão da hematita (menor flotabilidade) e as misturas apresentaram valores relativamente intermediários, ou levemente superiores na mistura 1:1. Dessa forma, pode-se considerar que o influência das misturas de amido na flotabilidade da hematita também apresentou efeito aditivo e antagônico na mistura 1:1 (50% de amido de milho, 50% amido de mandioca).

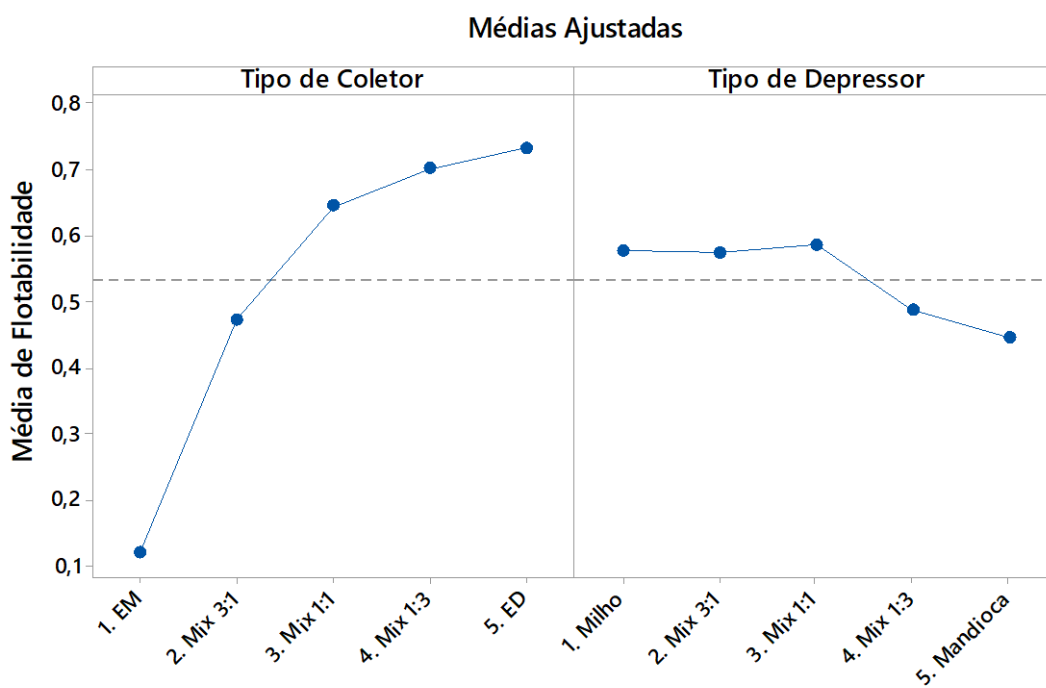


Figura 5.13:Gráfico de efeitos principais para a flotabilidade de hematita

Na Figura 5.14 pode-se observar que a influência dos tipos de coletor e depressor e suas misturas na flotabilidade da hematita segue um comportamento similar nas interações entre esses fatores. Em alguns pontos específicos, pode-se identificar a ocorrência de efeitos antagônicos e sinérgicos, estes com menor frequência.

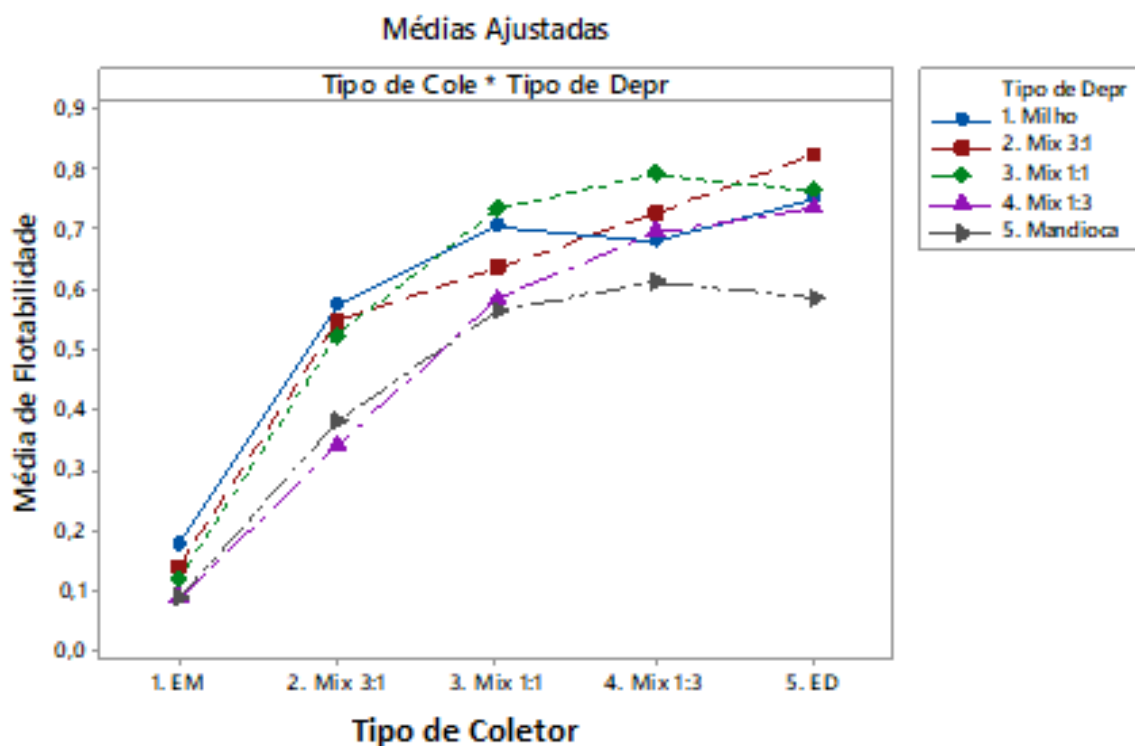


Figura 5.14: Gráfico de interação para a flotabilidade da hematita

5.6 Flotação de bancada

Os gráficos de Pareto das Figuras 5.15 a 5.18 apresentam os fatores significativos para as variáveis resposta teor de sílica no concentrado ($\%SiO_2c$), recuperação mássica, recuperação metálica de ferro e índice de seletividade. A dosagem e o tipo de coletor foram significativos para todas as variáveis resposta, sendo que a interação entre elas foi significativa apenas para as recuperações mássica e metálica de ferro.

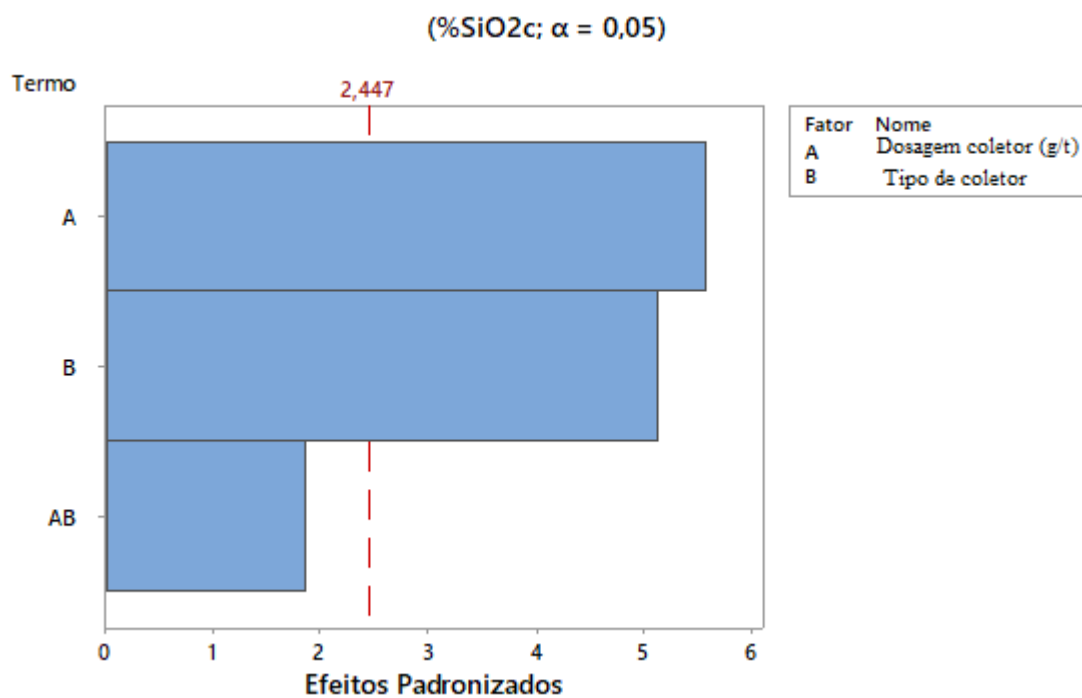


Figura 5.15: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para teor de SiO₂ no concentrado

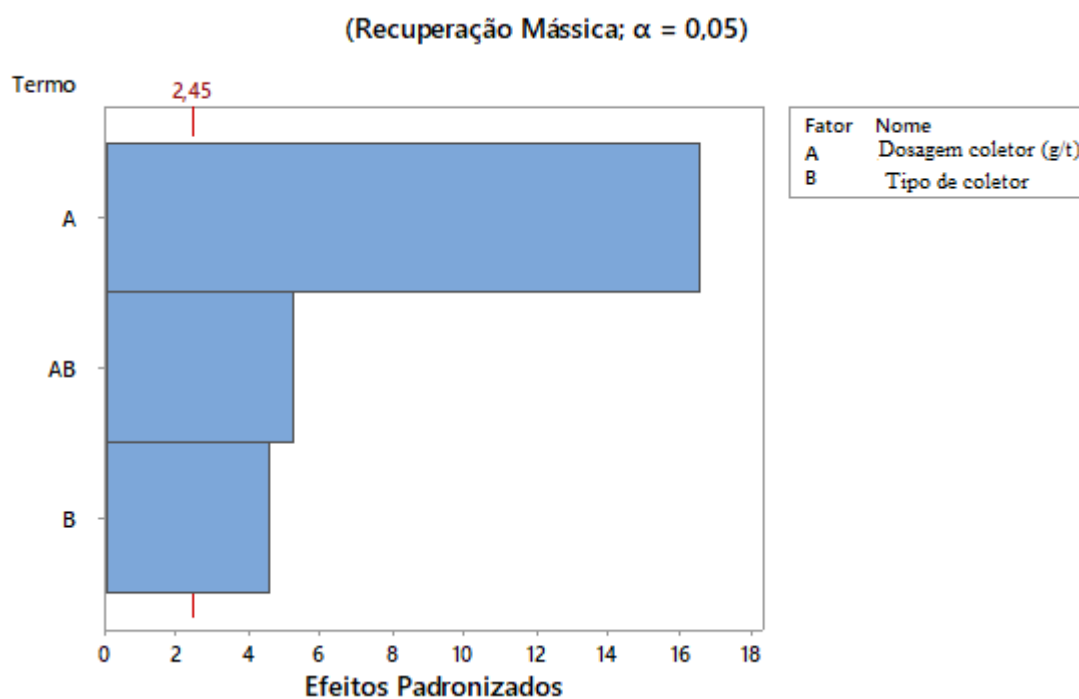


Figura 5.16: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para recuperação mássica

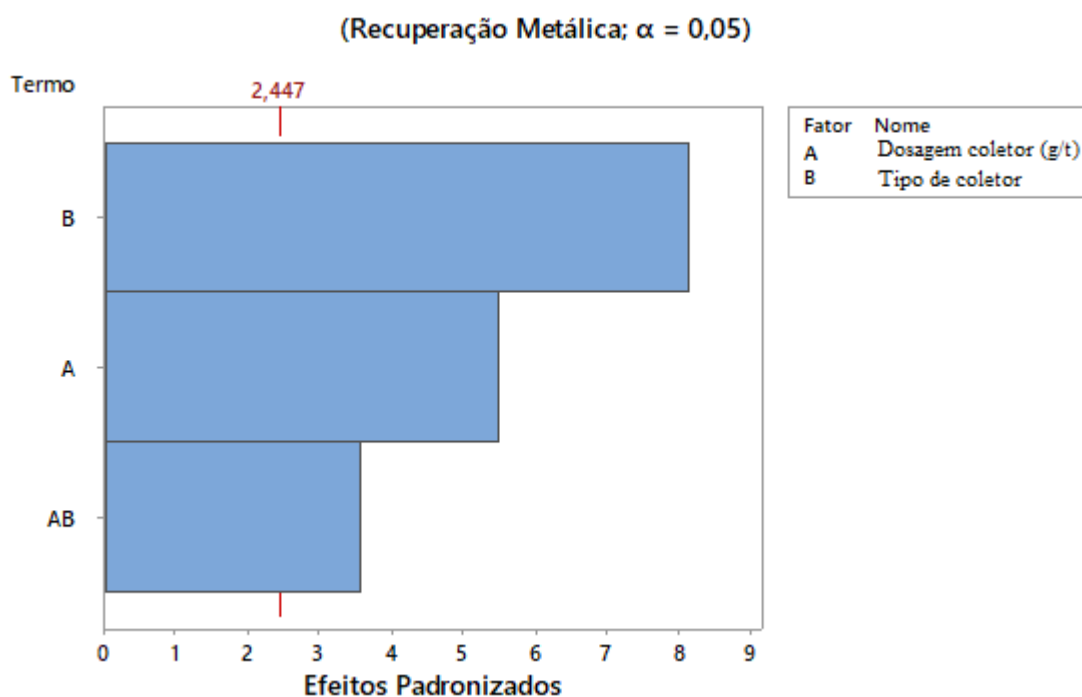


Figura 5.17: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a recuperação metálica

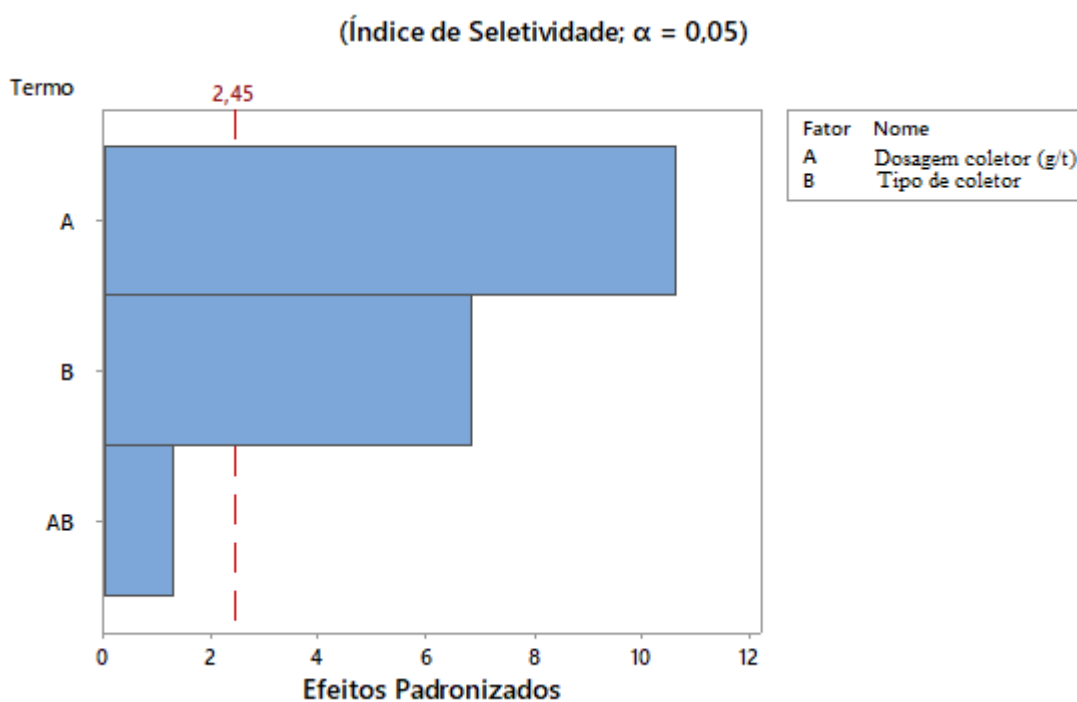


Figura 5.18: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para o Índice de Seletividade

Os gráficos de efeitos principais e interações das Figuras 5.19 e 5.20 demonstram a redução do %SiO₂ em função do aumento da dosagem de coletor, e pela influência do

tipo de amina. Os resultados mostram que a etermonoamina apresentou menor valor de %SiO₂ no concentrado que a eterdiamina, mas a mistura apresentou um valor ainda menor demonstrando claramente a ocorrência do efeito sinérgico da mistura para este parâmetro.

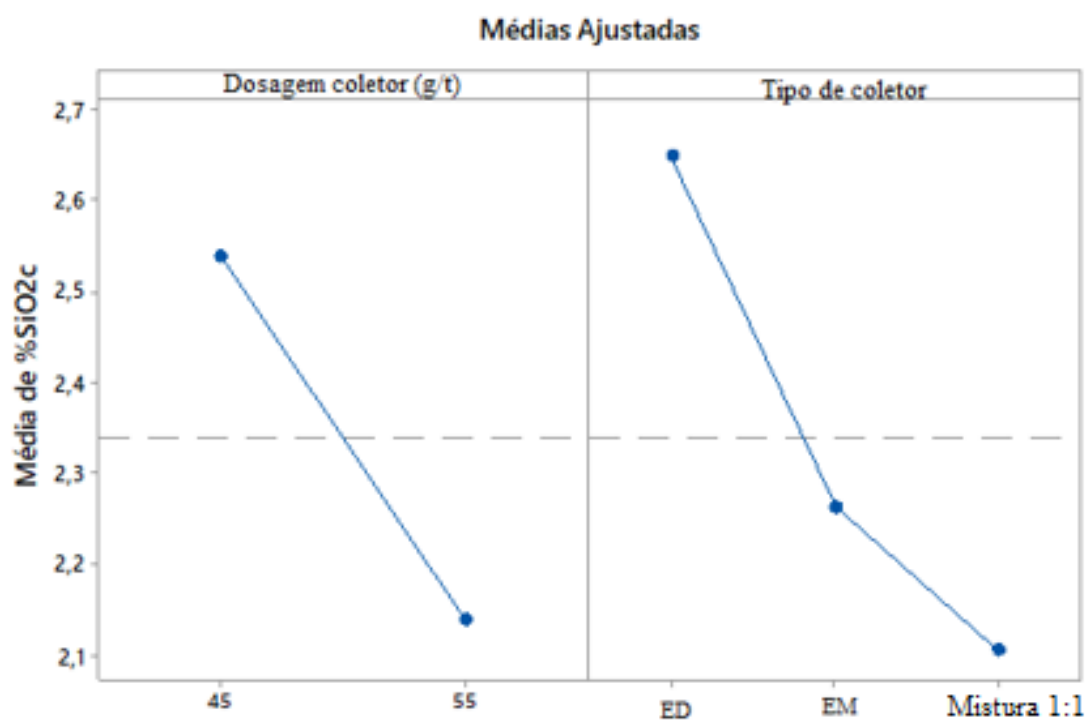


Figura 5.19: Gráfico dos efeitos principais para %SiO₂ no concentrado

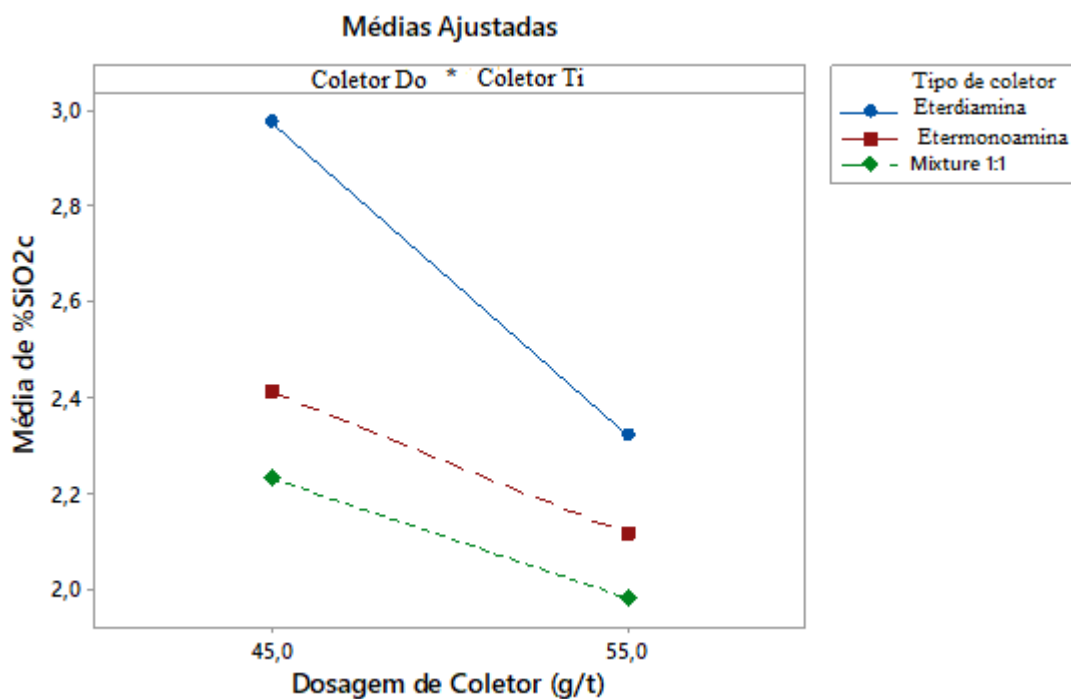


Figura 5.20: Gráfico de interação para %SiO₂ no concentrado

Os resultados das Figuras 5.21 e 5.22 mostram a influência do aumento da dosagem na redução da recuperação mássica e da recuperação metálica de ferro e indicam ainda que os valores superiores foram obtidos pelo uso da eterdiamina. Neste caso a mistura apresentou efeito aditivo.

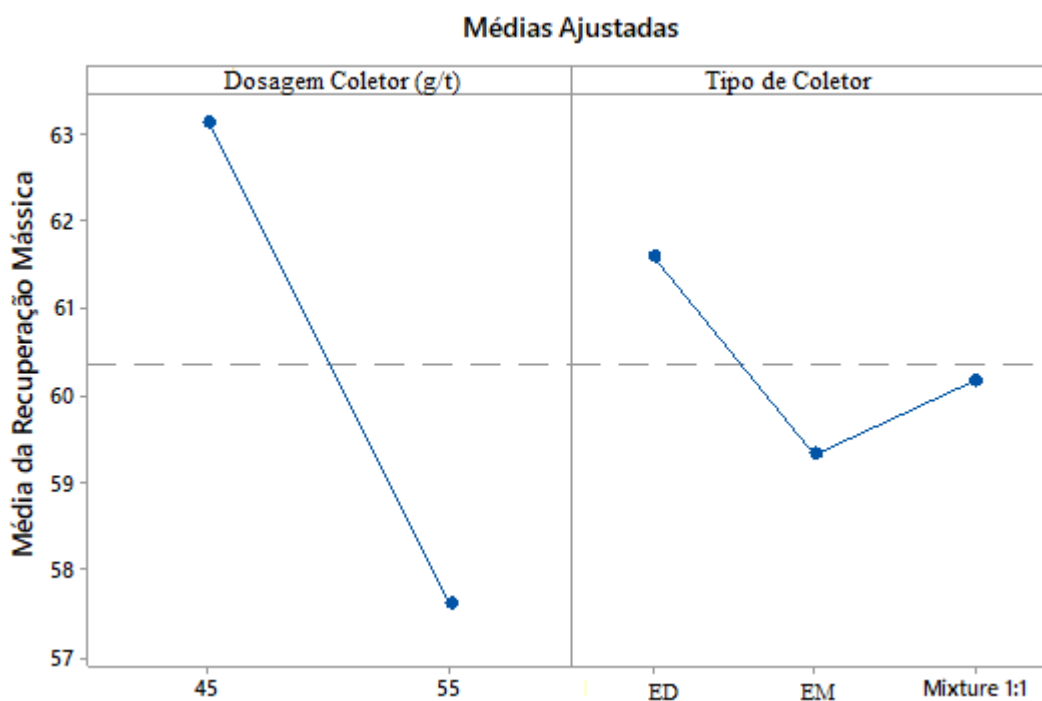


Figura 5.21: Gráfico de efeitos principais para recuperação mássica

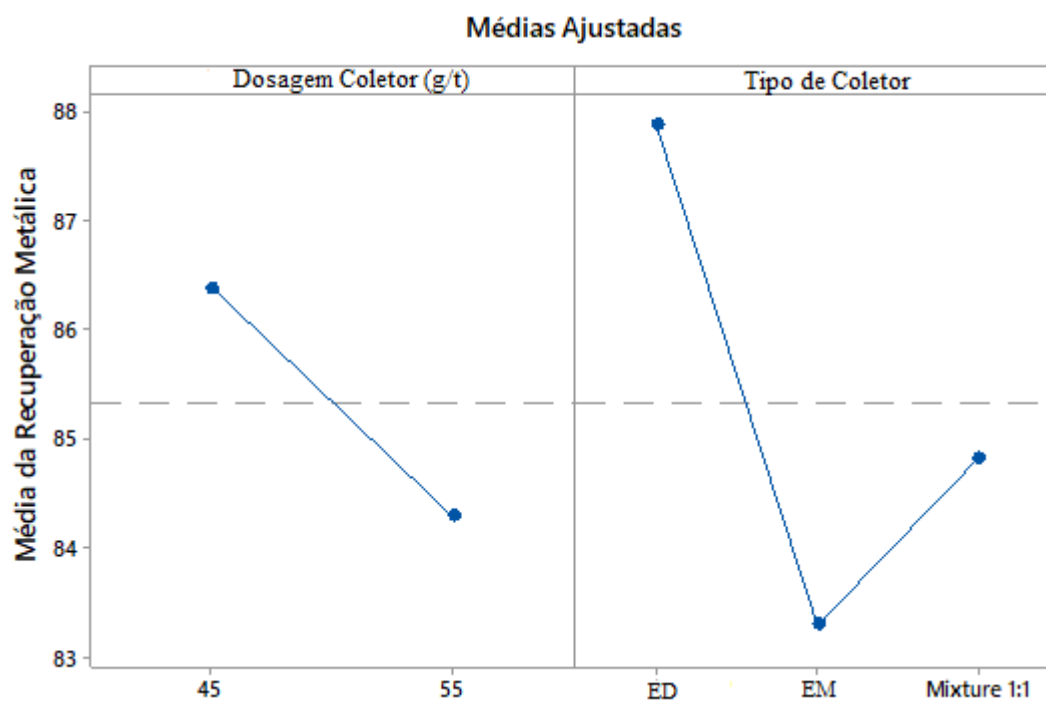


Figura 5.22: Gráfico de efeitos principais para recuperação do ferro

Os resultados das Figuras 5.23 e 5.24 mostram os efeitos da dosagem de coletor na redução da recuperação mássica e da recuperação metálica de ferro, e que os valores

superiores foram obtidos pelo uso da eterdiamina. Neste caso a mistura apresentou efeito aditivo.

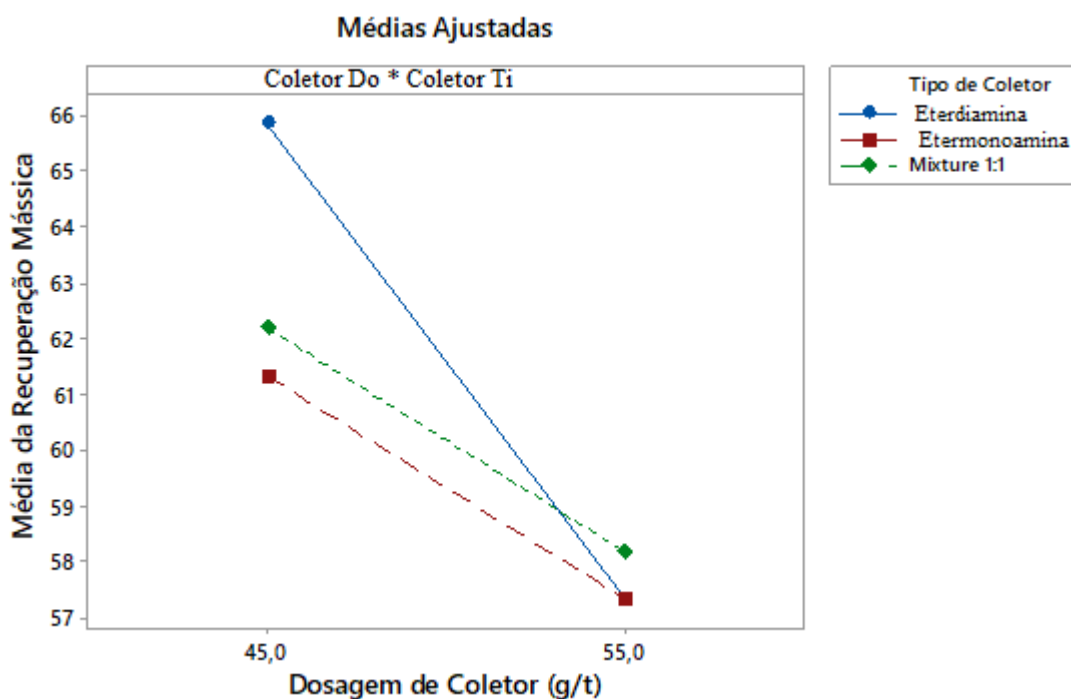


Figura 5.23 Gráfico de interação para recuperação mássica

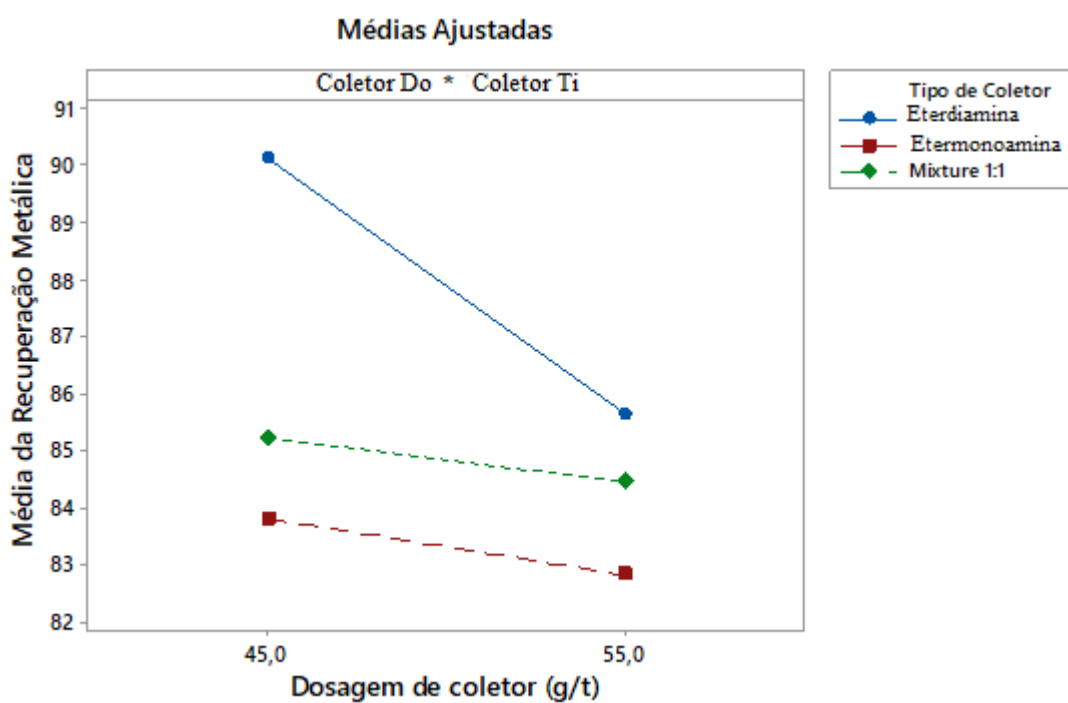


Figura 5.24: Gráfico de interação para recuperação metálica

Finalmente, as Figuras 5.25 e 5.26 apresentam os efeitos da dosagem e do tipo de coletor no índice de seletividade (IS). A eterdiamina apresentou melhor seletividade que a etermonoamina, replicando os resultados encontrados por Matos et al., (2021b), na faixa de dosagem testada. Novamente a mistura apresentou efeito aditivo. Na dosagem de 55g/t os valores de IS da eterdiamina pura e da mistura binária 1:1 foram coincidentes comprovando a viabilidade do uso de misturas.

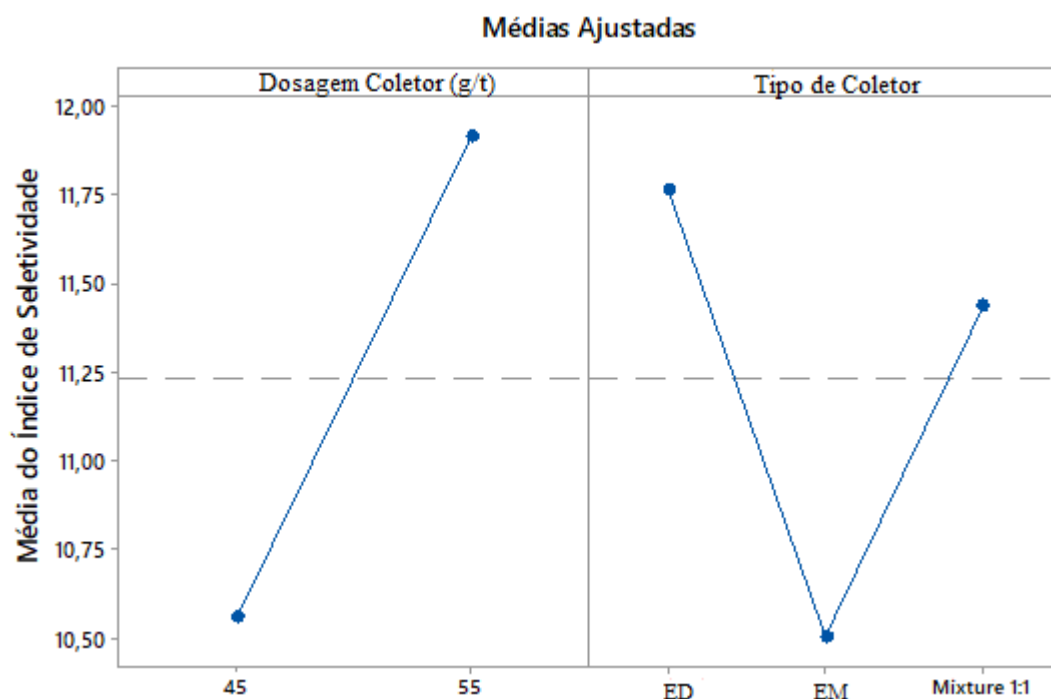


Figura 5.25: Gráfico de efeitos principais para o Índice de Seletividade

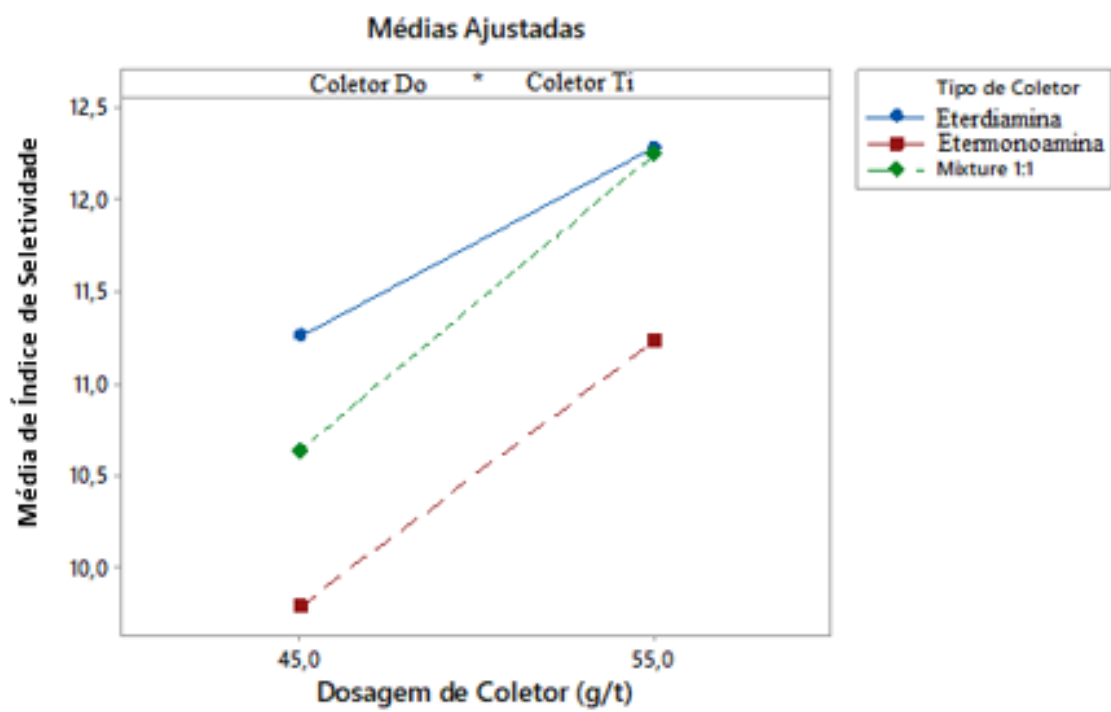


Figura 5.26: Gráfico de interação para o Índice de Seletividade

6 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a eterdiamina foi mais eficaz na redução da tensão superficial do que a etermonoamina e a mistura entre as eteraminas apresentou resultado intermediário demonstrando efeito aditivo para essa propriedade.

Nos testes de microflotação com amostra de quartzo na ausência de depressor, a eterdiamina apresentou maior flotabilidade em relação à etermonoamina, porém as misturas apresentaram melhores resultados que as eteraminas utilizadas individualmente demonstrando claramente a ocorrência do efeito sinérgico.

A adição de amido inibe a flotabilidade do quartzo. Essa redução é crescente com o aumento da concentração do depressor. O amido de mandioca apresentou resultados menores de flotabilidade em comparação ao amido de milho.

Na presença de depressores, a mistura binária na proporção 1:3 (25% etermonoamina e 75% eterdiamina) apresentou efeito antagônico na interação com amido de milho e efeito sinérgico na interação com amido de mandioca.

Os testes de microflotação de hematita mostram que a eterdiamina causou maior flotabilidade (indesejada) da hematita se comparada com a etermonoamina. Já nas misturas testadas ocorreu o efeito aditivo da flotabilidade.

O amido de mandioca mostrou-se mais eficiente na depressão da hematita (menor flotabilidade) comparado ao amido de milho. No caso das misturas de amido, as proporções testadas apresentaram efeito aditivo na flotabilidade da hematita, exceto na proporção 1:1 (50% amido de milho e 50% amido de mandioca) cujo o efeito foi antagônico.

Nos testes de flotação em bancada, a etermonoamina apresentou menores valores de SiO₂ no concentrado, mas a eterdiamina apresentou melhores resultados na recuperação mássica, recuperação metálica e no índice de seletividade.

A mistura apresentou um valor ainda menor de SiO_2 no concentrado demonstrando a ocorrência do efeito sinérgico para este parâmetro. Para a recuperação mássica, recuperação metálica e para o Índice de Seletividade, a mistura binária apresentou efeito aditivo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos através desse trabalho sugerem-se algumas linhas de pesquisas a serem aprofundadas:

- a) avaliar a influência da mistura de amidos naturais e amidos modificados com diferentes conteúdos de amilose e amilopectina, como agentes depressores na flotação catiônica reversa de minério de ferro;
- b) avaliar a influência da mistura de amidos com outros depressores alternativos (CMC, goma guar e ácido húmico) no desempenho da flotação;
- c) avaliar a influência da mistura de espumantes (álcoois e poliglicóis) no desempenho da flotação catiônica reversa de minério de ferro;
- d) avaliar variações na faixa de pH's;
- e) avaliar variações nas concentrações e dosagens;
- f) avaliar misturas de reagentes em diferentes minérios;
- g) avaliar a ocorrência de sinergia em outros processos de tratamentos de minério de ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M.A.M. **Clatratos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2014, 97p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
- ARAUJO, A.C.; VIANA, P.R.M.; PERES, A.E.C.; **Reagents in iron ores flotation**. In: Minerals Engineering, vol. 8, p. 219-224, 2005.
- BALTAR, C.A.M. **Flotação no Tratamento de Minérios**. ed. 2, c. 1, p. 27-40; c. 4, p. 121, Recife, PE. 2010.
- BRADSHAW, D.J.; HARRIS, P.J.; O'CONNOR, C.T. **Synergistic interactions between reagents in sulphide flotation**. The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 1998.
- BULATOVIC, S.M.; **Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice**. v.1, 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007;
- CASSOLA, M.S., SILVA, W.C., BARTALINI, N.M. **Development and applications on collectors at iron ore flotation**. In: XXIV ENTMMME, Salvador, p. 1-8, 2011.
- CORIN, K.C.; HARRIS, P.J. **Investigation into the flotation response of a sulphide ore to depressant mixtures**. Minerals Engineering, 23, p915s-920s, April 2010.
- DEY, S.; PANI, S.; RATNAKAR, S. **Study of interactions of frother blends and its effect on coal flotation**. Powder Technology, 260, p78s-83s, April 2014.
- FAN, G.; WANG, L.; CAO, Y.; LI, C. **Collecting Agent–Mineral Interactions in the Reverse Flotation of Iron Ore: A Brief Review**. Minerals, 2020, 10, 681, doi:10.3390.
- FERNANDES, P.A. **Efeito do Tipo de Éter Amina na Hidrofobicidade do Quartzo no Processo de Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2017, 100p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

FILIPPOV, L.O.; SHOKHIN, V.N.; YENBAEVA, L.I.; IGNATKINA, V.A. **Improvement of engineering data for flotation of scheelite using combination of sodium oleate and Exol-B.** *Tsvetnye Metally* 1, 60–64, 1993.

FILIPPOV, L.O.; HOUOT, R. **Synergistic effects of a nonionic reagent with heteropolar collectors on the nonsulfide ores flotation.** In: *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachen*, vol. 3, pp. 427–436, 1997.

FILIPPOV, L.O.; FILIPPOVA, I.V. **Synergistic effects in mix collector systems for non-sulfide mineral flotation.** In: Onal, G., et al. (Eds.), *Proceedings of the XXIII International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey*, pp. 631–634, 2006.

FILIPPOV, L.O.; FILIPPOVA, I.V.; SEVEROV, V.V. **The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates.** In: *Minerals Engineering*, 23, p91-98, 2010.

FILIPPOV, L.O.; SEVEROV, V.V.; FILIPPOVA, I.V. **An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation.** In: *International Journal of Mineral Processing*, 127, p62–69, 2014.

FUERSTENAU, M.C.; GRAEME, J.; YOON, R.H. **Froth flotation: a century of innovation.** SME, 2007. 891 p.

JIANG, H.; JI, W.; YANG, Q.; XU, L.; ZHAO, C.; HU, Y. **Synergistic Adsorption and Flotation of New Mixed Cationic/Nonionic Collectors on Muscovite.** *Minerals*, 2017, 7, 74; doi:10.3390.

JONHED, A. **Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper.** 89p. Dissertation - Faculty of Technology and Science Chemical Engineering – Karlstad University Studies, Suécia, 2006.

HANUMANTHA RAO, K.; DWARI, R.K.; VILINSKA, S.LU.A.; SOMASUNDARAN, P. **Mixed Anionic/NonIonic Collectors in Phosphate Gangue Flotation from Magnetite Fines.** *The Open Mineral Processing Journal*, v.4, p14s-24s, March 2011.

HUANG, Z.; ZHONG, H.; WANG, S.; XIA, L.; ZOU, W.; LIU, G. **Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1,2-bis (dimethyl-dodecyl-ammonium bromide).** *Chemical Engineering Journal*, 257, pp. 218–228, 2014.

Kruss, Disponível em: <https://www.kruss-scientific.com/en/products-services/products/k6>. Acesso em: 03/02/2021.

LIU, A.; FAN, P.; QIAO, X.; LI, Z.; WANG, H.; FAN, M. **Synergistic effect of mixed DDA/surfactants collectors on flotation of quartz**. Minerals Engineering, 159, 2020.

LIU, W.; ZHAO, Q.; ZHAO, L.; SHAN, Y. **Collaborative Adsorption and Flotation of N-dodecyl Ethylenediamine with Short Chain Alcohol on Quartz**. International Journal of Electrochemical Science. China, 10, p10188s–10198s, November 2015.

MCFADZEAN, B.; MAROZVA, T.; WIESE, J. **Flotation frother mixtures: Decoupling the subprocesses of froth stability, froth recovery and entrainment**. Minerals Engineering. Cape Town, South Africa, 85, p72s-79s, 2016.

MA, X.; BRUCKARD, W.J.; HOLMES, R. **Effect of collector, pH and ionic strength on the cationic flotation of kaolinite**. International Journal Mineral Processing, 93 (2009) 54- 58.

MAPA, P.S.; RESENDE, A. J.C.; VIEIRA, M.G. **Utilização do amido de mandioca na flotação da Samarco Mineração S.A**. In: VIII Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro da ABM - 18 a 21 de setembro de 2007– Salvador – BA – Brasil.

MATOS, V E.; PERES, A.E.C.; BRANDÃO, P.R.G. **Estado de agregação e dispersão de um minério de ferro na presença de diferentes tipos de amidos**. In: Anais do XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Poços de Caldas, MG, 2015.

MATOS, V.E. **Seletividade de reagentes na flotação reversa de minério de ferro**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2017, 189p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

MATOS, V.E.; PERES, A.E.C.; PEREIRA, C.A.; NOGUEIRA, S.C.S. **Analysis of quartz floatability using design of experiments**. REM – International Engineering Journal, 72 (3), 501-506, 2019.

MATOS, V.E.; NOGUEIRA, S.C.S.; KOWALCZUK, P.B.; SILVA, G.R.; PERES, A.E.C. **Differences in etheramines froth properties and the effects on iron ore flotation. Part I: Two-Phase Systems**. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021a. doi: 10.1080/08827508.2021.1875461.

MATOS, V.E.; NOGUEIRA, S.C.S.; KOWALCZUK, P.B.; SILVA, G.R.; PERES, A.E.C. **Differences in etheramines froth properties and the effects on iron ore flotation. Part II: Three-Phase Systems.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021b.

NAKHAEI, F.; IRANNAJAD, M. **Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review.** An International Journal, v. 7508, n. November, 2017.

NGOROMA, F.; WIESE, J.; FRANZIDIS, J.P. **The Effect on Frother Blends on the Flotation Performance of Selected PGM Bearing Ores.** Minerals Engineering, 46-47, p76s- 82s, May 2013.

PAPINI, R.M.; BRANDÃO, P.R.G.; PERES, A.E.C. **Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance.** Minerals & Metallurgical Processing, v.18,n.1,p5-9, 2001.

PAVLOVIC, S.; BRANDÃO, P.R.G. **Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz.** Minerals Engineering, v.16, p1117-1122, 2003.

PEARSE, M.J. **An overview of the use of chemical reagents in mineral processing.** Minerals Engineering, vol.18, p.139–149, 2005.

PERES, A.E.C.; SALUM, M.J.G; VALADÃO, G.E.S.; ARAUJO, A.C. **Métodos de concentração.** In: VALADÃO, G.E.S. (Org.); ARAUJO, A.C. (Org.). Introdução ao tratamento de minérios. Belo Horizonte: Editora UFMG, Cap. 6, p. 105-139, 2007.

PERES, A.E.C.; ARAUJO, A.C. **A flotação como operação unitária no tratamento de minérios.** In: CHAVES, A.P. (Ed.) Teoria e Prática do Tratamento de Minérios, volume 4, 2ª edição: A Flotação no Brasil. Signus Editora, São Paulo, p.1-29, 2009.

RAO, K.H; FORSSBERG, K. **Mixed collector systems in flotation.** International Journal Mineral Processing, 51, p.67-79, 1997.

RATH, S.S.; SAHOO, H. **A Review on the Application of Starch as Depressant in Iron Ore Flotation.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, pp.1-14, 2020.

SAVASSI, O.N.; ALEXANDER, D.J.; FRANZIDIS, J.P.; MANLAPIG, E.V. **An Empirical Model For Entrainment In Industrial Flotation Plants**. Minerals Engineering, Vol. 11, No. 3, pp. 243-256, 1998.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**; tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo: Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

SOMASUNDARAN, P.; XIAO, L.; VASUDEVAN, T.V. **Separation of salt-type minerals by flotation using structurally modified collectors**. In: Proceedings of the XVII th International Mineral Processing Congress, Bergakademie, Freiberg, vol. 2, pp. 379–391, 1991.

SCHLITT, W.J.; CALLOW, M.I.; KENYEN, V.P.; PIZARRO, R.S. – Mineral Processing. HARTMAN, H. L. **SME Mining Engineering Handbook** on cd-ROM, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado. 1992, pag 2230-2240.

SHRIMALI, K.; MILLER, JAN D. **Polysaccharide Depressants for the Reverse Flotation of Iron Ore**. The Indian Institute of Metal, 69(1), p83s-95s, 2016.

TAN, S.N.; PUGH, R.J.; FORNASIERO, D.; SEDEV, R.; RALSTON, J. **Foaming of polypropylene glycols and glycol/MIBC mixtures**. Minerals Engineering, 18, p179s–188s, 2005.

TURRER, H.D.G. **Polímeros depressores na flotação de minério de ferro**. Belo Horizonte. Escola de Engenharia da UFMG, 2006, 171 p. (Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

TURRER, H.D.G.; PERES, A.E.C. **Investigation on alternative depressants for iron ore flotation**. Minerals Engineering, 23, p1066s–1069s, 2010.

VIDYADHAR, A.; KUMARI, N.; BHAGAT, R.P. **Adsorption mechanism of mixed collector systems on hematite flotation**. Minerals Engineering, vol: 26, pp. 102 – 104, 2012.

VIANA, P.R.M.; ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C.; VALADÃO, G.E.S. **Adsorção de mistura de coletores em silicatos**. Revista Escola de Minas, 59(4), p421s-425s, 2005.

VIEIRA, A.M.; PERES, A.E.C. **The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz**. In: Minerals Engineering, Elsevier Science Publishers n.20. p. 1008- 1013, 2007.

ZHANG, R.; SOMASUNDARAN, P. **Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces**. Adv. Colloid Interface Sci, 123, pp. 213–229, 2006.

WEISSENBORN, P.K.; WARREN, L.J.; DUNN J.G. **Selective flocculation of ultrafine iron ore: Mechanism of adsorption of starch onto hematite**. In. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol.99, p.11-27, 1995.

WILLS, B.A.; NAPIER-MUNN, T.J. **An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**. Mineral Processing Technology; 7th Edition, Brisbane: Elsevier Science & Technology Books, 2006. 444p.