

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas
Mestrado Profissional

Dissertação de Mestrado

FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO DOLOMÍTICO

Autor:

LEANDRO SEIXAS BICALHO

Orientador: PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO

Agosto de 2019

Leandro Seixas Bicalho

FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO DOLOMÍTICO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Mestrado Profissional, da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

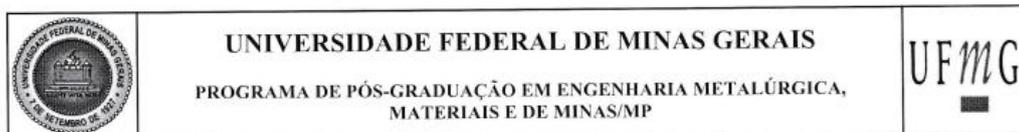
Área de concentração: TECNOLOGIA MINERAL

Orientador: PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO

Belo Horizonte

2019

B583f	<p>Bicalho, Leandro Seixas. Flotação de minério de ferro dolomítico [recurso eletrônico] / Leandro Seixas Bicalho. – 2019. 1 recurso online (115 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Paulo Roberto Gomes Brandão.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 109-115.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia de Minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Minérios de ferro – Análise – Teses. 4. Flotação – Teses. 5. Dolomita – Teses. I. Brandão, Paulo Roberto. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p>
	CDU: 622(043)



ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DO ALUNO **LEANDRO SEIXAS BICALHO**

Realizou-se, no dia 29 de agosto de 2019, às 14:00 horas, Sala: 4240 Escola de Engenharia UFMG, da Universidade Federal de Minas Gerais, a defesa de dissertação, intitulada *FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO DOLOMÍTICO*, apresentada por LEANDRO SEIXAS BICALHO, número de registro 2017720652, graduado no curso de ENGENHARIA DE MINAS, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS, à seguinte Comissão Examinadora: Prof(a). Paulo Roberto Gomes Brandao - Orientador (Universidade Federal de Minas Gerais), Prof(a). Risia Magriotis Papini (UFMG), Prof(a). Neymayer Pereira Lima (Vale S.A.).

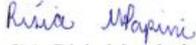
A Comissão considerou a dissertação:

Aprovada

Reprovada

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.
Belo Horizonte, 29 de agosto de 2019.


Prof(a). Paulo Roberto Gomes Brandao (Doutor)


Prof(a). Risia Magriotis Papini (Doutora)


Prof(a). Neymayer Pereira Lima (Doutor)

Aos meus pais, Lúcia e Colombo, minha avó
Amélia, minha querida esposa Jordana e minha
amada filha Ana Beatriz.

“A fé e a razão (*fides et ratio*) constituem como que as duas asas pelas quais o espírito humano se eleva para a contemplação da verdade. Foi Deus quem colocou no coração do homem o desejo de conhecer a verdade e, em última análise, de O conhecer a Ele, para que, conhecendo-O e amando-O, possa chegar também à verdade plena sobre si próprio”

São João Paulo II – (Encíclica FIDES ET RATIO)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e pela presença real em minha vida, e à Imaculada Virgem Maria pela fiel intercessão.

A minha esposa, Jordana, por estar sempre ao meu lado apoiando em todos os projetos. Aos meus pais, Lúcia e Colombo, pelo amor, dedicação e confiança que sempre tiveram por mim.

A todos que colaboraram para realização deste trabalho, em especial:

Ao meu orientador, Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão, por todo apoio e ensinamentos transmitidos e pelo exemplo de profissional dedicado à mineração.

Aos professores e funcionários do PPGEM/UFMG, pelos ensinamentos transmitidos, em especial Rísia Magriotis, Paulo Viana, Roberto Galery e Antônio Eduardo Clark Peres.

À Clariant, nas pessoas de Wagner Silva, Wendel Rodrigues e Mônica Cassola pelos conselhos e incentivo ao meu desenvolvimento profissional e acadêmico através do mestrado. Ao Nilson Mar Bartalini e Pedro Rollo pela oportunidade proporcionada;

Aos amigos da Clariant, Valdilene, Denildo, Jailson, Victor, Pedro, Charlott, Aline, Maycon, João Paulo, Élcio, por toda ajuda disponibilizada ao longo do mestrado;

Raphael Costa, pelos ensinamentos e toda ajuda na obtenção e interpretação dos espectros de infravermelho;

Pierre Fernandes, pela ajuda na obtenção das amostras de minerais purificados e pela constante troca de experiências sobre processamento mineral.

Tatiane Rocha pela ajuda disponibilizada na obtenção das imagens do MEV;

Leonardo Trindade, pelo apoio e troca de experiências com as análises de potencial zeta que muito contribuíram para o presente trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
1 - INTRODUÇÃO.....	15
2 - OBJETIVO.....	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Contexto geológico do Quadrilátero Ferrífero.....	18
3.2 Itabirito dolomítico nas minas de minério de ferro	20
3.3 Principais operações no processamento mineral	21
3.3.1 Processamento mineral de minério de ferro no Quadrilátero Ferrífero	23
3.4 Aspectos gerais da flotação	25
3.5 Propriedade das interfaces: adsorção e tensão superficial	28
3.6 Potencial Zeta	31
3.7 Flotação de minério de ferro	36
3.7.1 Flotação aniônica direta	36
3.7.2 Flotação aniônica reversa.....	37
3.7.3 Flotação catiônica reversa.....	39
3.7.3.1 Coletores catiônicos	39
3.7.3.2 Depressores	45
3.8 Aspectos da flotação de dolomita	48
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Materiais	54
4.1.1 Equipamentos utilizados	54
4.1.2 Amostras minerais	55
4.1.2.1 Minerais purificados	55
4.1.2.2 Amostra de minério (alimentação da flotação).....	57

4.1.3	Insumos químicos	58
4.2	Metodologia	59
4.2.1	Caracterização das amostras minerais	59
4.2.1.1	Análise mineralógica via DRX	60
4.2.1.2	Análise química via FRX.....	60
4.2.1.3	Peneiramento e análise granulométrica	61
4.2.1.4	Análise de mineralogia e liberação por microscopia óptica	61
4.2.2	Análise de mineralogia via MEV/EDS	62
4.2.3	Medida do potencial zeta	63
4.2.4	Espectrometria de infravermelho	65
4.2.5	Ensaio de flotação em bancada	67
5	- RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	Caracterização das amostras de minerais purificados	72
5.1.1	Quartzo: análise química e mineralógica	72
5.1.2	Dolomita: análise química e mineralógica.....	73
5.2	Caracterização da amostra de minério (alimentação da flotação).....	75
5.2.1	Amostra de minério: análise granulométrica	75
5.2.2	Amostra de minério: análise química e mineralógica.....	76
5.2.3	Amostra de minério: análise granuloquímica	78
5.2.4	Amostra de minério: análise de liberação e mineralogia	80
5.2.5	Análise de mineralogia e associação mineralógica via QEMSCAN	82
5.3	Ensaio de flotação em bancada	85
5.3.1	Circuito 1: flotação catiônica reversa convencional em circuito <i>rougher</i>	85
5.3.2	Circuitos 2 e 3: flotação dos minerais quartzo e dolomita em circuito <i>rougher</i> <i>e cleaner</i>	89
5.3.3	Circuito 4 e 5: interação entre os coletores FLOTIGAM 16424 e FLOTINOR 16551	92
5.4	Medidas de potencial zeta dos minerais quartzo e dolomita.....	97
5.4.1	Potencial zeta: quartzo	97

5.4.2	Potencial zeta: dolomita.....	99
5.5	Medidas de espectrometria de infravermelho.....	101
5.5.1	Espectro de infravermelho para dolomita.....	101
5.5.2	Espectro de infravermelho do coletor FLOTINOR 16551	102
5.5.3	Espectro de infravermelho da dolomita após condicionamento com coletor FLOTINOR 16551.....	104
6	- CONCLUSÕES.....	106
7	- SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	108
	REFERÊNCIAS.....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero (Adaptado de ALKIMIN e NOCE, 2006)	19
Figura 3.2 – Fluxograma geral do processamento mineral Anglo American Minas Rio (MAZZINGHY et al. 2015).....	25
Figura 3.3 – Representação do ângulo de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa (LUZ et al. 2010)	26
Figura 3.4 – Efeito da concentração de solutos na tensão superficial (LUZ et al. 2010)	30
Figura 3.5 – Diagrama esquemático de uma micela (Adaptado de PASHLEY & KARAMAN, 2004)	30
Figura 3.6 – Influência na dosagem de FLOTIGAM EDA na tensão superficial líquido/gás (BRAGA et al., 2015)	31
Figura 3.7 – Formação de carga na interface quartzo-água (VIANA, 2006)	32
Figura 3.8 – Representação da dupla camada elétrica (ZETA METER, ---).....	33
Figura 3.9 – Potencial zeta da hematita em função do valor de pH e presença de diferentes sais (Adaptado de LELIS, 2014).....	35
Figura 3.10 – Potencial zeta do quartzo em função do valor de pH e presença do coletor eteramina (AGUIAR, 2014)	35
Figura 3.11 – Resultados de ensaios de flotação direta do rejeito de VALE Cauê utilizando sulfonato como coletor (MARTINS et al., 2015)	36
Figura 3.12 – Resultados de ensaios de flotação direta do rejeito de VALE Cauê utilizando ácido graxo como coletor (MARTINS et al., 2015)	37
Figura 3.13 – Recuperação por faixa granulométrica para amostra após deslamagem (Adaptado de MA, MARQUES & GONTIJO, 2011)	38
Figura 3.14 – Recuperação e teor de ferro em amostra sem deslamagem (Adaptado de MA, MARQUES & GONTIJO, 2011)	39
Figura 3.15 – Fluxograma resumo das rotas de produção de aminas e derivados (NEDER & LEAL FILHO, 2005).....	40
Figura 3.16 – Gráficos de recuperação em função da dosagem de coletor para diferentes tipos de amina (Adaptado de PAPINI et al., 2001)	41

Figura 3.17 – Gráficos de teor de sílica em função da dosagem de coletor para diferentes tipos de amina (PAPINI et al., 2001).....	41
Figura 3.18 – Diagrama de dissociação da dodecilamina 5×10^{-5} M (PERES & ARAUJO, 2009).....	42
Figura 3.19 – Representação da interação do coletor catiônico na superfície mineral (NEDER & LEAL FILHO, 2005)	43
Figura 3.20 – Teor de SiO_2 no concentrado em função do tipo de coletor e minério de ferro (MATOS, 2017).....	45
Figura 3.21 – Recuperação metálica em função do tipo de coletor e amostra (MATOS, 2017).....	45
Figura 3.22 – Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B) (DERNARDIN & SILVA, 2009).....	46
Figura 3.23 – Flotabilidade da hematita em função do depressor (ARAUJO, VIANA & PERES, 2005).....	47
Figura 3.24 – Influência do pH na concentração de espécies em solução aquosa de dolomita em sistema aberto (Adaptado de CHEN & TAO, 2004).....	49
Figura 3.25 – Flotabilidade da dolomita e magnesita, em função da concentração do coletor DDA (A) e do pH (b) (ZHANG et al., 2018).....	50
Figura 3.26 – Flotabilidade e potencial zeta da dolomita com uso do coletor FLOTIGAM EDA (LOPES, 2013).....	50
Figura 3.27 – Flotabilidade do quartzo com amina em função do pH (COSTA, 2009). 51	
Figura 3.28 – Potencial zeta da dolomita (esquerda) e da hematita (direita) em função do pH e da concentração de óleo de soja (RASO et al. 2017).....	52
Figura 3.29 – Flotabilidade da dolomita (esquerda) e da hematita (direita) em função do pH e da concentração de óleo de soja (RASO et al. 2017).....	52
Figura 4.1 – Fluxograma geral de ensaios para amostra de minerais purificados	53
Figura 4.2 – Fluxograma geral de ensaios realizados para amostra de minério de ferro	54
Figura 4.3 – Fluxograma das etapas para obtenção da amostra de quartzo purificada (Adaptado de FERNANDES, 2017).....	55
Figura 4.4 – Fluxograma das etapas de preparo da amostra de dolomita.....	56
Figura 4.5 – Fluxograma simplificado do circuito de concentração.....	57
Figura 4.6 – Estrutura geral para um éster fosfórico (DOMINGOS et al, 2003)	59

Figura 4.7 – Equipamento Zetasizer Nano ZS com autotitulado	63
Figura 4.8 – Espectrômetro de infravermelho Bruker Alpha	65
Figura 4.9 – Esquema de flotação utilizado nos circuitos 01 e 04	70
Figura 4.10 – Esquema de flotação utilizado nos circuitos 02, 03 e 05	70
Figura 5.1 – Difratoograma de raios-X da amostra de quartzo purificada	72
Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X da amostra de dolomita purificada	74
Figura 5.3 – Curva granulométrica da amostra de minério	75
Figura 5.4 – Difratoograma de raios-X do minério com os picos identificados	77
Figura 5.5 – Distribuição de SiO ₂ , Fe, MgO e CaO por faixa granulométrica	79
Figura 5.6 – Fotomicrografia da amostra de minério da alimentação da flotação	82
Figura 5.7 – Associação mineralógica dos principais minerais presentes	83
Figura 5.8 – Imagens de elétrons retroespalhados via MEV, enfatizando a dolomita	84
Figura 5.9 – Gráfico de teor de SiO ₂ no concentrado <i>versus</i> recuperação metalúrgica utilizando o coletor FLOTIGAM 16424 em diferentes dosagens	86
Figura 5.10 – Gráfico de teor de Fe, SiO ₂ , CaO e MgO no concentrado em função da dosagem do coletor FLOTIGAM 16424	87
Figura 5.11 – Distribuição de MgO para o rejeito em relação à dosagem do coletor FLOTINOR 16551 para os circuitos 2 e 3	91
Figura 5.12 – Distribuição de CaO para o rejeito em relação à dosagem do coletor FLOTINOR 16551 para os circuitos 2 e 3	91
Figura 5.13 – Distribuição de MgO para o rejeito em relação à dosagem do coletor FLOTINOR 16551 para os circuitos 3, 4 e 5	94
Figura 5.14 – Distribuição de CaO para o rejeito em relação à dosagem do coletor FLOTINOR 16551 para os circuitos 3, 4 e 5	95
Figura 5.15 – Gráfico de teor de Fe, SiO ₂ , CaO e MgO no concentrado em função da dosagem do coletor FLOTINOR 16551 na etapa <i>Cleaner</i> (circuitos 3 e 5)	96
Figura 5.16 – Potencial zeta do quartzo em KNO ₃ (10 ⁻³ M)	98
Figura 5.17 – Potencial zeta da dolomita em KNO ₃ (10 ⁻³ M)	99
Figura 5.18 – Espectro de FTIR obtido para dolomita pelo módulo de ATR	101
Figura 5.19 – Espectro de FTIR-ATR obtido para o coletor FLOTINOR 16551	102
Figura 5.20 – Espectro de FTIR obtido para amostra de dolomita condicionada com 500 mg/l de FLOTINOR 16551, módulo de ATR	104

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1- pKa de diferentes eteraminas (FERNANDES, 2017)	44
Tabela IV.1 – Principais equipamentos utilizados.....	54
Tabela IV.2 – Principais insumos químicos utilizados.....	58
Tabela IV.3 – Elementos analisados por FRX.....	60
Tabela IV.4 – Série de peneiras Tyler utilizadas para análise granulométrica.....	61
Tabela IV.5– Tempos de sedimentação utilizados no preparo de amostras	64
Tabela IV.6– Parâmetros da flotação utilizados nos ensaios.....	68
Tabela IV.7– Variação na dosagem dos coletores para os circuitos avaliados.....	69
Tabela IV.8 – Metas considerados para os ensaios de flotação em bancada.....	71
Tabela V.1 – Análise mineralógica da amostra de quartzo purificada	72
Tabela V.2 – Análise química da amostra de quartzo purificada	73
Tabela V.3– Análise mineralógica da amostra de dolomita purificada	73
Tabela V.4 – Análise química da amostra de dolomita	74
Tabela V.5 – Análise mineralógica da amostra de minério	76
Tabela V.6 – Análise química da amostra de minério por FRX.....	78
Tabela V.7 – Análise granuloquímica da amostra de minério.....	79
Tabela V.8 – Grau de liberação da amostra de minério.....	81
Tabela V.9 – Feições mineralógicas a partir de MLR	81
Tabela V.10 – Composição mineralógica via QEMSCAN	83
Tabela V.11 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 50 g/t.....	85
Tabela V.12 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 75 g/t.....	85
Tabela V.13 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 100 g/t.....	85
Tabela V.14 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 150 g/t.....	86
Tabela V.15 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 200 g/t.....	86
Tabela V.16 – Circuito 2 - RG: FLOTINOR 16551 10 g/t CL:FLOTIGAM 16424 100 g/t	89
Tabela V.17 – Circuito 2 - RG: FLOTINOR 16551 30 g/t CL: FLOTIGAM 16424 100 g/t.....	89

Tabela V.18 – Circuito 2 - RG: FLOTINOR 16551 50 g/t CL: FLOTIGAM 16424 100 g/t.....	90
Tabela V.19 – Circuito 3 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t CL: FLOTINOR 16551 10 g/t.....	90
Tabela V.20 – Circuito 3 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t CL: FLOTINOR 16551 30 g/t.....	90
Tabela V.21 – Circuito 3 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t CL: FLOTINOR 16551 50 g/t.....	90
Tabela V.22 – Circuito 4 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t e FLOTINOR 16551 10 g/t	93
Tabela V.23 – Circuito 4 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t e FLOTINOR 16551 30 g/t	93
Tabela V.24 – Circuito 4 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t e FLOTINOR 16551 50 g/t	93
Tabela V.25 – Circuito 5 - RG: FLOTIGAM 16424 70 g/t CL: FLOTIGAM 16424 30 g/t e FLOTINOR 16551 10 g/t.....	93
Tabela V.26 – Circuito 5 - RG: FLOTIGAM 16424 70 g/t CL: FLOTIGAM 16424 30 g/t e FLOTINOR 16551 30 g/t.....	93
Tabela V.27 – Circuito 5 - RG: FLOTIGAM 16424 70 g/t CL: FLOTIGAM 16424 30 g/t e FLOTINOR 16551 50 g/t.....	94
Tabela V.28 – Sinais de absorção observados antes e após adsorção do coletor FLOTINOR 16551 com a dolomita.....	105

RESUMO

O Quadrilátero Ferrífero é uma importante província mineral localizada no estado de Minas Gerais, responsável por grande parte da produção de minério de ferro no Brasil. Dentre os métodos de concentração de minério de ferro utilizados pelas empresas com atividade nesta região, destaca-se a flotação reversa de minério de ferro. Nos processos convencionais, o quartzo apresenta-se como o principal mineral de ganga e, com uso de coletores catiônicos como as alquileteraminas, é facilmente flotado, possibilitando a concentração dos minerais portadores do ferro. Formações ferríferas dolomíticas, com presença de hematita, quartzo e dolomita, estão presentes em diversas áreas de mineração e, com o aprofundamento das jazidas de minério de ferro, este tipo de minério de baixo teor e com mineralogia mais complexa é cada vez mais recorrente. Os minerais carbonáticos, principalmente dolomita, apresentam um desafio tecnológico para a concentração de minério de ferro por flotação. No presente estudo, foi avaliada a concentração de um minério de ferro com 6% de teor de dolomita na alimentação da flotação. Os testes de flotação em bancada evidenciaram que a flotação catiônica reversa convencional não é seletiva para flotar a dolomita, comprometendo assim o teor de ferro no concentrado final. Foram avaliadas diferentes rotas de flotação e alcançou-se uma condição seletiva para flotar os minerais quartzo e dolomita utilizando a combinação do coletor catiônico FLOTIGAM 16424 e coletor aniônico FLOTINOR 16551. Foi demonstrado que a flotação da dolomita é favorecida com uma combinação entre os dois coletores na etapa *cleaner*, e por uma prévia flotação do quartzo na etapa *rougher*. As análises de potencial zeta e espectrometria de infravermelho indicaram a quimissorção como mecanismo de adsorção entre o coletor FLOTINOR 16551 e a dolomita, confirmando a alta seletividade observada nos testes de flotação em bancada.

Palavras chave: Flotação, minério de ferro, dolomita

ABSTRACT

Quadrilátero Ferrífero is an important mineral province located in Minas Gerais state, responsible for the greatest part of iron production in Brazil. Among the concentration methods for iron ore practiced by the companies with activities in this region, the most important is the reverse cationic flotation. In conventional processes, quartz is the main gangue mineral and with the use of cationic collector such as alkyletheramines it is easily floated allowing the concentration of the iron-bearing minerals. Dolomite iron formations, with the presence of hematite, quartz and dolomite, are present in several areas of mining and, with the deepening of the iron ore deposits, this type of ore with low iron content and more complex mineralogy is increasingly recurrent. Carbonaceous minerals, mainly dolomite, present a technological challenge for the concentration of iron ore by flotation. In the present study, it was evaluated the concentration of an iron ore with 6% of dolomite content. The bench flotation tests showed that conventional reverse cationic flotation is not selective to float dolomite, thus compromising the iron content in the final concentrate. Different flotation routes were evaluated, and a selective condition was reached to float both quartz and dolomite using the combination of the cationic collector FLOTIGAM 16424 with an anionic collector FLOTINOR 16551. It was demonstrated that the flotation of dolomite is favored with a combination between both collectors in the cleaner stage, and by a previous quartz flotation in the rougher stage. Zeta potential analysis and infrared spectrometry measurements indicated the chemisorption as the adsorption mechanism between FLOTINOR 16551 and dolomite, confirming the high selectivity observed in the bench flotation tests.

Key words: Flotation, iron ore, dolomite

1 - INTRODUÇÃO

Segundo dados publicados pela U.S. Geological Survey (2018) no Sumário de Commodities Minerais, o Brasil aparece como segundo maior produtor mundial de minério de ferro, atrás apenas da Austrália. Nos dados publicados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (2017) referentes ao ano de 2016, a produção brasileira de minério de ferro naquele ano foi da ordem de 307 milhões de toneladas de ferro contido, representando 63,4% de participação no valor da produção mineral entre as principais substâncias metálicas produzidas no país. O relatório indica ainda que deste montante, aproximadamente 268 milhões de toneladas são referentes à produção beneficiada, ou seja, a produção anual das usinas que realizam processos de fragmentação, classificação, concentração, homogeneização e desaguamento. Este valor representa 87% de toda a produção, mostrando assim a importância do processamento mineral para o país.

Dentre os estados produtores de minério de ferro no Brasil, Minas Gerais aparece com a maior produção, seguido do estado do Pará. Em Minas Gerais destaca-se a região do Quadrilátero Ferrífero com inúmeras minas e usinas em operação, enquanto no Pará os depósitos de Carajás destacam-se de alto teor de ferro no minério.

Os minérios de alto teor normalmente são submetidos apenas às etapas de cominuição e classificação. Já minérios pobres, ou seja, com menor teor de ferro, e de granulometria fina e ultrafina, conforme observado por MATOS (2017), devem ser submetidos às etapas de concentração para atender as especificações de mercado. Segundo SANTOS (2012), os processos mais comuns aplicados industrialmente na concentração de minério de ferro são métodos gravíticos, magnéticos e flotação.

A flotação é um processo de grande relevância para a concentração de minério de ferro, especialmente nos depósitos de minério itabirítico do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, uma vez que viabiliza o aproveitamento de minérios com liberação em faixa de granulometria fina, normalmente com P95 abaixo de 150 μm , baixo teor de ferro e alto teor de ganga silicatada.

Segundo PERES e ARAUJO (2009) a técnica de flotação amplamente utilizada no Brasil é a flotação reversa de minério de ferro, que explora as características de superfície dos minerais que se deseja separar. Com o emprego de um agente depressor, reforça-se a natureza hidrofílica dos minerais de ferro, enquanto a superfície da ganga silicatada, majoritariamente quartzo (SiO_2), é modificada com o emprego do agente coletor, tornando-se hidrofóbica, alcançando assim a característica diferenciadora entre os minerais.

Segundo LELIS (2014) o minério de ferro encontrado nos principais depósitos do Brasil é constituído de óxidos de ferro com presença majoritária de hematita (Fe_2O_3) e teores mais baixos de magnetita (Fe_3O_4) e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). A ganga silicosa é composta de quartzo (SiO_2) e menores proporções de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), clorita ($\text{Fe}^{2+}_3\text{Mg}_{1.5}\text{AlFe}^{3+}_{0.5}\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_8$) e talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Com a exaustão dos depósitos do Quadrilátero Ferrífero, as mineradoras estão utilizando minérios de teores mais baixos, que apresentam em sua composição minerais carbonáticos como a dolomita, minerais de manganês, entre outros.

Na concentração de minério de ferro espera-se sempre maximizar o teor de ferro no concentrado, aumentando assim o valor comercial do produto final. Nas áreas de mineração, os corpos de minério de ferro de alto teor descritos por ROSIÈRE (2000) estão cada vez mais escassos e a presença de minerais contaminantes é recorrente. FERRANTE (2014) observa que o empobrecimento das jazidas de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero ocorre paralelamente ao crescimento da demanda desta *commodity* no mercado internacional, e as empresas mineradoras necessitam sempre de investimentos para o aperfeiçoamento das operações, desenvolvimento de novas tecnologias e novos projetos.

Minério de ferro com mineralogia mais complexa apresenta um desafio tecnológico para a concentração por flotação reversa e exige condições de processos diferentes aos habituais. Assim, o minério de ferro dolomítico será o foco do estudo apresentado nesta dissertação.

2 - OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é identificar uma condição de flotação tecnicamente viável para o processamento de minério de ferro com presença de dolomita.

2.2 Objetivos específicos

- i. Realizar a caracterização tecnológica da amostra de minério de ferro proveniente da alimentação da flotação de uma usina de processamento do Quadrilátero Ferrífero (análise química, mineralógica, microestrutural, granulométrica, liberação).
- ii. Identificar uma rota de flotação tecnicamente viável para concentração de minério de ferro com a presença de dolomita, mediante ensaios de flotação em bancada.
- iii. Realizar a caracterização química e mineralógica das amostras de quartzo e dolomita purificada, utilizadas nas análises de potencial zeta.
- iv. Medir o potencial zeta das amostras minerais puras de quartzo e dolomita, antes e após adsorção dos reagentes coletores.
- v. Realizar análises de espectrometria de infravermelho (FTIR) para identificar a adsorção de coletor na dolomita.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contexto geológico do Quadrilátero Ferrífero

O Quadrilátero Ferrífero, conforme definido por BEZERRA (2014), é caracterizado como uma importante província metalogenética, devido principalmente à extensa atividade de minerais metálicos como ferro, ouro, manganês e alumínio. Segundo NOCE (1995), o Quadrilátero Ferrífero está localizado na borda sul do cráton São Francisco, na região sudeste do Estado de Minas Gerais ocupando uma área de cerca de 7.000 km². Devido à sua riqueza mineral, é uma região de importância econômica para o Brasil e dispõe de um vasto acervo de conhecimento geológico.

Ainda segundo NOCE (1995), o trabalho mais expressivo a respeito da região foi iniciado em 1946, liderado por uma equipe do *United Geological Survey* e pelo Departamento Nacional de Produção Mineral. Desde então, a região tem recebido inúmeras contribuições de diversos autores. Neste tópico, será revisada os principais domínios geológicos encontrados no Quadrilátero Ferrífero que estão relacionados à mineração de minério de ferro. Esta abordagem geológica contribui para um melhor entendimento a respeito da amostra foco do estudo e conhecimento dos desafios futuros na concentração de minério de ferro.

O Quadrilátero Ferrífero, segundo ROSIÈRE (2000), está dividido em três supergrupos com diferentes domínios geológicos: Supergrupo Espinhaço, Supergrupo Minas e Supergrupo Rio das Velhas. Tratando-se de mineração de ferro, destaca-se o Supergrupo Minas que é ainda dividido em quatro grupos (Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará). A figura 1 apresenta a coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero.

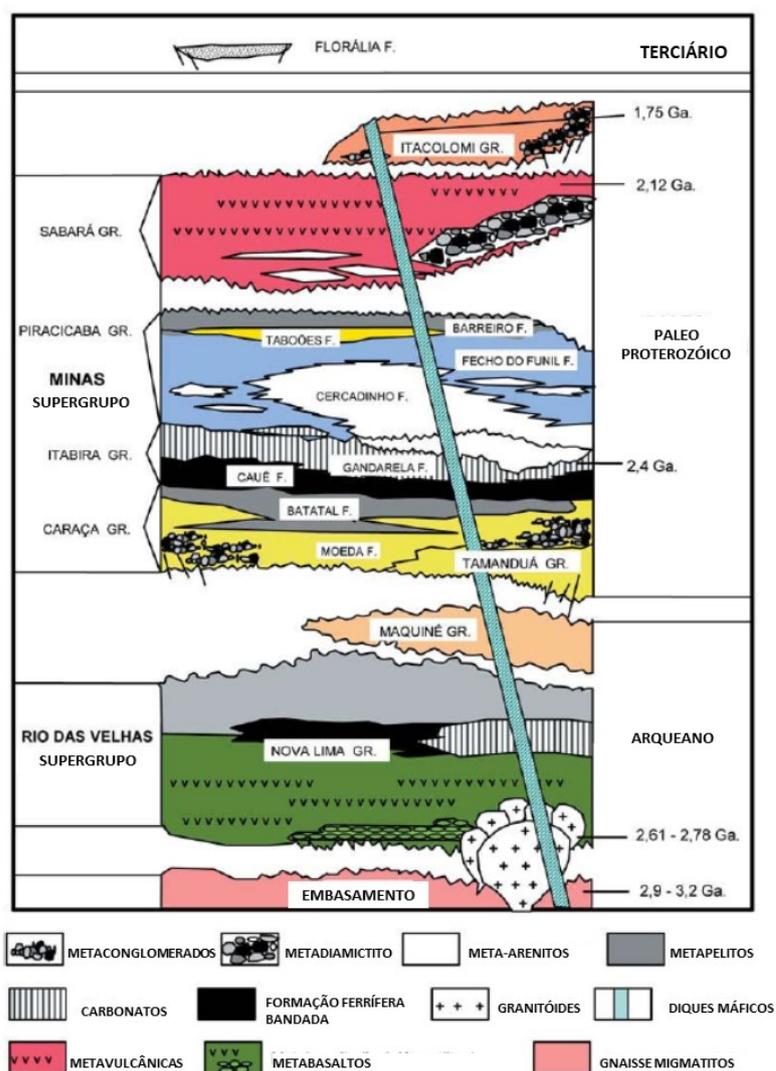


Figura 3.1 – Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero (Adaptado de ALKIMIN e NOCE, 2006)

O Grupo Itabira é a unidade intermediária e também é dividido em duas principais formações, sendo a Formação Cauê na parte inferior e a Formação Gandarela na porção superior. Segundo RUCHSKY (2007), a Formação Cauê é composta por itabiritos, itabiritos dolomíticos, dolomitos ferruginosos e filito. A Formação Gandarela é formada por dolomitos, filitos dolomíticos, e dolomitos silicosos.

ROSIÈRE (2000), descrevendo as formações ferríferas do grupo Itabira, caracteriza os itabiritos como uma formação ferrífera bandada metamórfica, sendo a hematita o óxido de ferro predominante. Na composição da ganga, o quartzo aparece como mineral predominante, além de dolomita e anfibólios. O autor destaca ainda a presença dos

itabiritos de alto teor intercalados com rochas carbonáticas. Segundo SOUSA (2016), quando o itabirito apresenta quantidades maiores de dolomita, o termo itabirito é acrescido pelo nome do mineral qualificador apropriado, no caso em questão, itabirito dolomítico, no qual a dolomita substitui o quartzo de maneira generalizada.

3.2 Itabirito dolomítico nas minas de minério de ferro

SPIER (2005) descreve o itabirito dolomítico como uma das formações encontradas na Mina de Águas Claras, presente em uma camada contínua com espessura de 150 a 400 metros. O autor evidencia que há uma transição entre os corpos ricos em itabirito dolomítico para corpos maciços de minério de ferro, existindo assim uma zona de contato entre as formações. Nos corpos de minério de ferro encontram-se ainda traços de dolomita porosa.

A Formação Cauê também foi estudada por ALKIMIN (2014) que relatou a presença dos itabiritos dolomíticos na região conhecida como Serra Azul, noroeste do Quadrilátero Ferrífero e de extensa atividade mineral. SOUSA (2016) afirma que a ocorrência dos minerais carbonáticos nesta região implica em altos teores de CaO, MgO e perdas por ignição, e teores de ferro entre 25-35%.

MAGALHÃES (2013), em seu estudo sobre os itabiritos presentes na Mina Casa de Pedra, pertencente à Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), cita o itabirito dolomítico entre os tipos composicionais que ocorrem nesta região.

COSTA (2013) estudou a presença de formações ferríferas dolomíticas presentes na mina de Conceição (VALE) e informou que são tratadas como estéreis e depositadas em pilhas permanentes devido à incapacidade de processamento e comercialização. O autor descreve os itabiritos dolomíticos entre os litotipos encontrados na Mina de Conceição, inserido no Grupo Itabira, Formação Cauê. Dentre as amostras utilizadas em seu trabalho estão itabiritos dolomíticos e hematitas dolomíticas coletadas em afloramentos presentes na mina. O teor global da amostra utilizada em seu trabalho está em 3,45% de MgO e 5,45% de CaO. Em seu trabalho o autor buscou uma alternativa para aproveitamento deste

minério como fundente na carga de alto-forno ou na composição de pelotas e/ou sinter feed. Resultados dos ensaios de caracterização tecnológica indicam até 2% de MgO na fração fina, ou seja, material passível de ser concentrado por flotação.

FREITAS (2014), estudando os itabiritos presentes no Complexo de Alegria que compreende minas explotadas pela Samarco e pela VALE, faz referência aos corpos de itabiritos dolomíticos alterados que são encontrados na região.

3.3 Principais operações no processamento mineral

O termo processamento mineral, também designado como beneficiamento ou tratamento de minérios, consiste nas operações aplicadas aos bens minerais visando sua adequação granulométrica, concentração relativa e forma, sem modificação da identidade química ou física dos minerais (LUZ & LINS, 2010). Estas etapas são divididas nas diversas operações unitárias em que o ROM (*run of mine*) é submetido como cominuição, peneiramento e classificação, concentração, desaguamento, secagem e disposição de rejeito.

A cominuição, segundo CHAVES & PERES (2003), é o conjunto de operações de redução de tamanho de partículas minerais, executado de maneira controlada com um objetivo pré-determinado. Os processos mais comuns de cominuição são a britagem e a moagem.

CHAVES & PERES (2003) descrevem que a britagem é aplicada para tamanhos de partículas maiores e tem uma relação de redução pequena. Os britadores mais comuns podem ser divididos em britadores de mandíbula, giratórios e de impacto.

A moagem, segundo LUZ et al. (2010), é a último estágio do processo de fragmentação em que as partículas são reduzidas pela combinação de impacto, compressão, abrasão e atrito. A operação da moagem permite maiores relações de redução e é utilizada principalmente para alcançar a liberação necessária entre espécies minerais, para as etapas de concentração. Os tipos de equipamentos mais comuns são moinhos de barras e moinhos de bolas, além dos moinhos de rolo, martelo e vibratório, conforme descrito por

LUZ et al. (2010). Além destes equipamentos, os moinhos verticais vêm ganhando espaço em circuitos de remoagem ou moagem secundária, conforme descrito por MAZZINGHY et al. (2015) em estudo sobre a instalação de moinhos Vertimill na Anglo American e por BERGERMAN (2013). Os moinhos SAG/AG (*semi autogenous and autogenous grinding mills*), conforme descrito por LUZ et al. (2010) utilizam o próprio minério como corpo moedor, e normalmente são utilizados quando se tem um minério competente e de alta dureza, como os taconitos nos Estados Unidos.

O peneiramento consiste na operação de separação de uma população de partículas em duas frações de tamanhos diferentes, mediante a sua apresentação a um gabarito de abertura fixa e pré-determinada (CHAVES & PERES, 2003). LUZ et al. (2010) dividem os principais equipamentos utilizados em três tipos: grelhas, crivos e telas. Os equipamentos podem ser classificados ainda quanto ao movimento em fixas ou móveis e podem operar a seco ou a úmido.

A classificação é conceituada por CHAVES & PERES (2003) como a separação de uma população original em duas outras populações, que diferem entre si pela distribuição relativa dos tamanhos das partículas que as constituem, sendo toda operação realizada em um meio fluido. Os equipamentos mais comuns utilizados no tratamento de minério são os classificadores espiral, os ciclones, e os cones.

A etapa de desaguamento, segundo LUZ & LINS (2010), é necessária para eliminar parte da água do concentrado para adequação ao transporte ou operações subsequentes. CHAVES & PERES (2003) descrevem dentre as operações mais utilizadas no tratamento de minério o desaguamento mecânico, os espessadores e a filtragem. LUZ et al. (2010) ressaltam que a escolha do equipamento é dependente da granulometria dos sólidos que se deseja desaguar. O desaguamento mecânico pode ser realizado por ciclones desaguadores, classificador espiral, centrífugas, peneiras desaguadoras e pilha desaguadora. Os espessadores são grandes tanques cilíndricos cônicos, em que as partículas são alimentadas pelo centro, sedimentam e são retiradas pelo fundo (*underflow*). A principal função do espessador é adensar o material até o valor requerido para etapa subsequente e permitir a recirculação de água no processo.

A filtração é a operação de separação sólido-líquido que consiste na passagem do líquido através de um meio poroso que retém as partículas sólidas. Os equipamentos mais comuns são os filtros a vácuo de disco, plano ou de mesa e filtro de tambor, além dos filtros prensa, que utilizam a pressão, e não o vácuo, e tem aplicação para materiais mais finos.

Dentre os processos de concentração mais comuns para minério de ferro estão a separação gravítica, magnética e a flotação. A flotação, foco do presente estudo, está abordada nos próximos capítulos de maneira mais aprofundada.

A concentração gravítica, segundo LUZ et al. (2010), é definida como um processo no qual partículas de diferentes densidades, tamanhos e formas são separadas umas das outras por ação da força da gravidade ou por forças centrífugas. Os principais equipamentos empregados na indústria mineral são o jig e o concentrador espiral.

Em relação à separação magnética, LUZ et al. (2010) descrevem que a propriedade de um mineral que determina sua resposta a um campo magnético é chamada de susceptibilidade magnética. Os minerais que são atraídos pelo campo magnético são divididos em ferromagnéticos, os quais são fortemente atraídos, e os paramagnéticos, que são fracamente atraídos. Já minerais que são repelidos pelo campo magnético são denominados diamagnéticos. Assim, a técnica é amplamente utilizada na concentração de minério de ferro uma vez que o quartzo, mineral de ganga majoritário, é classificado como diamagnético, enquanto a hematita, mineral minério predominante, é classificado como paramagnético. Os principais equipamentos utilizados neste processo são os separadores magnéticos de alta intensidade.

3.3.1 Processamento mineral de minério de ferro no Quadrilátero Ferrífero

Encontram-se no Quadrilátero Ferrífero inúmeras usinas de beneficiamento mineral. Neste tópico, será apresentado brevemente as principais operações existentes nas usinas das principais empresas, de acordo com informações de teses e estudos da área de minério de ferro.

SALES (2012) estudou amostra de minério da VALE Brucutu. Em seu trabalho o autor descreve os principais processos realizados na usina de processamento mineral. A instalação pode ser simplificada em processo a seco (planta de britagem) e processo a úmido (planta de concentração). O ROM alimenta duas linhas de britagem primária com britadores giratórios e/ou britadores de mandíbula. As britagens secundárias e terciárias são realizadas por britadores cônicos. A separação dos materiais é realizada por meio de grelhas e peneiras. O processo a úmido é constituído por peneiramento, classificação, concentração e desaguamento. As peneiras fazem um corte no material sendo o +8,00mm alimentação da britagem quaternária, enquanto a fração intermediária -8,00mm e +1,00mm alimenta a jigagem e a fração -1,00mm alimenta o circuito de classificação em 0,15mm. O rejeito da jigagem alimenta a etapa de moagem. Após a classificação em 0,15mm, realiza-se a separação magnética em um primeiro estágio para concentração dos minerais ferromagnéticos, no caso magnetita, utilizando equipamento tipo tambor de terras raras. O rejeito desta primeira etapa, alimenta o equipamento WHIMS (*Wet high intensity magnetic separator*), que é um separador magnético tipo carrossel que opera com campo de alta intensidade. Os finos gerados ao longo do processo alimentam o circuito de deslamagem por hidrociclones, e o *underflow* desta etapa alimenta a concentração por flotação. A flotação é composta pelos estágios *rougher*, *cleaner*, *re-cleaner* e *scavenger* e utilizam-se amido gelatinizado como depressor de hematita e amina como coletor de quartzo.

MAZZINGHY et al. (2015), em trabalho sobre o Vertimill, apresentam o fluxograma da planta de processamento mineral do projeto Anglo American Minas Rio (figura 3.2). O ROM, após separação em uma grelha, alimenta os britadores de mandíbulas da britagem primária e, em seguida, a britagem secundária composta por britadores cônicos. O material forma então uma pilha pulmão, que alimenta o circuito de prensa de rolos e, em seguida a moagem primária composta por moinhos de bolas. A classificação do minério é realizada por hidrociclones e o *overflow* da deslamagem segue para os espessadores de rejeito e o *underflow* para as etapas de flotação *rougher*, *cleaner* e *scavenger*. O concentrado da flotação é classificado, e o *underflow* alimenta a remoagem no equipamento Vertimill. O concentrado final alimenta o espessador de concentrados e é então bombeado pelo mineroduto e será filtrado e embarcado no Porto do Açú.

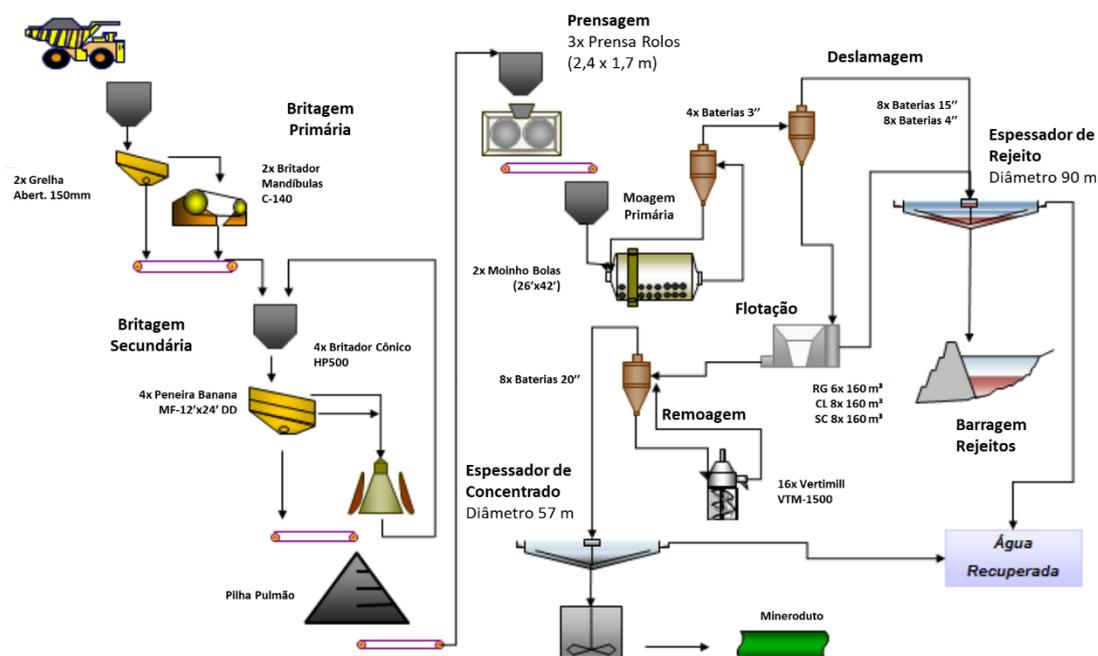


Figura 3.2 – Fluxograma geral do processamento mineral Anglo American Minas Rio (MAZZINGHY et al. 2015)

ROCHA (2008), em seu estudo sobre flotação de lamas, apresenta as principais características do circuito de processamento mineral da empresa CSN. O ROM da mina alimenta um britador primário tipo giratório e após separação das faixas granulométricas em peneiras, o material alimenta os britadores cônicos da britagem secundária e terciária. O material é então empilhado para alimentar as etapas de classificação e britagem quaternária. O circuito de classificação consiste em baterias de ciclones primários, secundários e terciários. Diferente dos outros circuitos mencionados, a CSN não realiza moagem e a flotação opera com os finos das etapas anteriores. A concentração é realizada por um sistema de colunas de flotação *rougher* e *cleaner*.

3.4 Aspectos gerais da flotação

Segundo PERES & ARAUJO (2009), a flotação em espuma, ou simplesmente flotação, é uma técnica de concentração aplicada no tratamento de minérios que explora diferenças nas características de superfície entre os vários minerais presentes no sistema. O sistema de flotação é composto pela fase líquida polar, a água, uma fase gasosa apolar, o ar e pelas partículas sólidas, minerais.

LEJA (1982) destaca que a concentração por flotação pode ser aplicada preferencialmente para polpas minerais nas quais os minerais constituintes apresentam alto grau de liberação. Ainda segundo o autor, para que as partículas possam ser carregadas pelas bolhas o tamanho máximo de partícula no sistema geralmente deve estar abaixo de 300 μm . Em relação ao limite de partícula inferior o autor destaca que pode variar dependendo do bem mineral. PERES & ARAUJO (2009), relatam que a faixa granulométrica pode variar entre 1 mm no caso de carvões até 5 μm no caso de oxi-minerais.

A seletividade no processo de flotação baseia-se nas características de hidrofobicidade dos minerais. LEJA (1982) discorre que esta característica está ligada aos parâmetros de energia e potencial de superfície que diferentes minerais apresentam para diferentes interfaces, no caso da flotação, a água e o ar. As diferenças nas tensões interfaciais levam a uma característica de alguns minerais terem menos afinidade pela água, sendo caracterizados como hidrofóbicos. PERES & ARAUJO (2009) associam esta característica quanto a molhabilidade dos minerais pela água, sendo partículas mais hidrofóbicas menos ávidas por água. O conceito oposto é definido como hidrofilicidade.

LUZ et al. (2010) apresentam o conceito sobre ângulo de contato utilizado para medir o grau de hidrofobicidade das partículas minerais (figura 3.3). Valores elevados no ângulo de contato entre as três fases, medido na fase líquida, indica que o sólido não foi molhado pelo líquido, sendo a partícula considerada hidrofóbica. Quando o grau de hidrofobicidade é pequeno, o ângulo formado pela gota de água em contato com o sólido também é pequeno.

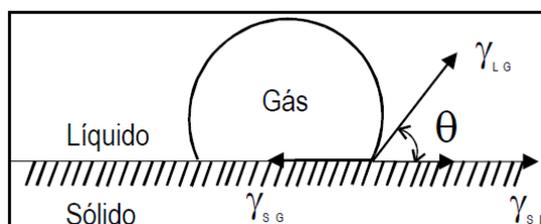


Figura 3.3 – Representação do ângulo de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa (LUZ et al. 2010)

A condição termodinâmica de equilíbrio entre as interfaces envolvidas é dada pela equação de Young, em que o ângulo de contato θ depende da tensão superficial das três interfaces. Segundo LUZ et al. (2010) a equação é válida para sistemas ideais, estando as três fases em equilíbrio.

$$\gamma_{SG}^0 - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta$$

γ_{SG}^0 = tensão superficial na interface sólido-gás

γ_{SL} = tensão superficial na interface sólido-líquido

γ_{LG} = tensão superficial na interface líquido-gás

A equação de Dupré relaciona a variação de energia livre (ΔG) de adesão entre partículas hidrofóbicas e a bolha de ar e, segundo LUZ et al. (2010), indica o máximo possível de energia livre do sistema que irá resultar no contato entre partícula-bolha.

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$$

Combinando as equações, obtém-se a equação de Young-Dupré que fornece o critério termodinâmico para flotação. A equação indica que a interação partícula-bolha só será possível quando a variação de energia livre da ligação é negativa, ou seja, quanto mais negativo ΔG maior será a probabilidade de flotação. (LUZ et al., 2010).

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1)$$

Além da condição termodinâmica favorável, outros critérios de flotabilidade devem ocorrer para a separação entre os bens minerais, como a probabilidade de colisão partícula-bolha, probabilidade de adesão e probabilidade de formação de um agregado estável. (PERES & ARAUJO, 2009; LEJA, 1982)

PERES & ARAUJO (2009) descrevem que uma substância hidrofóbica pode ser caracterizada por uma superfície essencialmente não polar, com maior afinidade pelo ar em relação à água. Do contrário, substâncias hidrofílicas apresentam superfície polar,

com maior afinidade pela água. Entre os minerais, são poucos os naturalmente hidrofóbicos, sendo estes a grafita, molibdenita, talco, pirofilita, ouro nativo livre de prata.

PASHLEY & KARAMAN (2004) descrevem que os minerais naturalmente hidrofóbicos podem ser facilmente separados dos minerais hidrofílicos, uma vez que a propriedade diferenciadora está naturalmente intrínseca aos minerais envolvidos. Porém, a separação entre minerais naturalmente hidrofílicos só é possível com o emprego de agentes surfatantes, mais conhecidos como coletores, que adsorvem na superfície mineral tornando-a hidrofóbica, sendo assim a propriedade diferenciadora induzida no sistema. LUZ et al. (2010) destacam que os minerais hidrofobizados pela ação do coletor apresentam fraca afinidade pela água e conseqüentemente podem ser ligados às bolhas de ar e separados na flotação.

PERES & ARAUJO (2009) descrevem ainda que, para uma melhor seletividade nos processos de flotação, faz-se necessária a adição de agentes modificadores ou reguladores. Os modificadores atuam no ajuste de pH e ou Eh do sistema, controlam o estado de dispersão das partículas, facilitam a atuação do coletor e tornam os minerais hidrofílicos imunes à ação do coletor.

3.5 Propriedade das interfaces: adsorção e tensão superficial

As interações que ocorrem durante um processo de flotação envolvem fenômenos referentes à propriedade das interfaces. RABOCKAI (1979) define interface como uma superfície que separa duas fases. A fase, conforme PERES & ARAUJO (2009), é definida como uma região do espaço em que a composição química é uniforme e as propriedades físicas e mecânicas são as mesmas. Nesse sentido, no sistema de flotação encontram-se cinco tipos de interfaces: sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás, líquido-líquido.

A adsorção pode ser conceituada como concentração de algum componente na interface, quantificada em termos de massa por área, e medida a partir da abstração de um reagente

em solução por um sólido PERES & ARAUJO (2009). GUPTA & YAN (2006) descrevem a adsorção como a existência de uma concentração mais alta de qualquer componente na superfície de uma interface do que sua concentração na solução.

Tradicionalmente, para os sistemas de flotação, a adsorção pode ser classificada em adsorção física e adsorção química, ou fisissorção e quimissorção (PERES & ARAUJO, 2009). As interações que envolvem ligações de *Van der Waals* e forças coulômbicas entre adsorvato e adsorvente são designadas como físicas e podem apresentar multicamadas. Já a quimissorção caracteriza-se por ligações do tipo iônica, covalente e ponte de hidrogênio, e está restrita a monocamadas.

Para que a flotação seja bem-sucedida, a adsorção de substâncias químicas na superfície mineral deve ser realizada seletivamente, de modo que apenas a superfície do mineral que se deseja flotar se torne hidrofóbica, enquanto a superfície dos minerais restantes permaneça hidrofílicas (GUPTA & YAN, 2006).

A tensão superficial é outra grandeza importante para sistemas de flotação, relacionada a interface líquido-gás. Para entendimento desta grandeza, pode-se observar vários fenômenos do dia-a-dia. LUZ et al. (2010) descrevem o processo de vaporização, no qual as moléculas do líquido necessitam de energia para vencer as forças coesivas para chegar à fase gasosa. Esta força atrativa, direcionada ao interior da fase líquida e perpendicular à superfície é definida como tensão superficial. Termodinamicamente, é definida como o trabalho reversível necessário para criar uma unidade de área da superfície entre duas fases, medida em unidades de força por comprimento. Quimicamente pode ser considerada como a resistência a formação de uma ligação química (PERES & ARAUJO, 2009; LUZ et al., 2010)

A tensão superficial é afetada pela concentração de solutos no sistema (figura 3.4). Em geral, a presença de eletrólitos eleva a tensão superficial em relação à da água, enquanto a maioria dos surfatantes reduzem a tensão superficial.

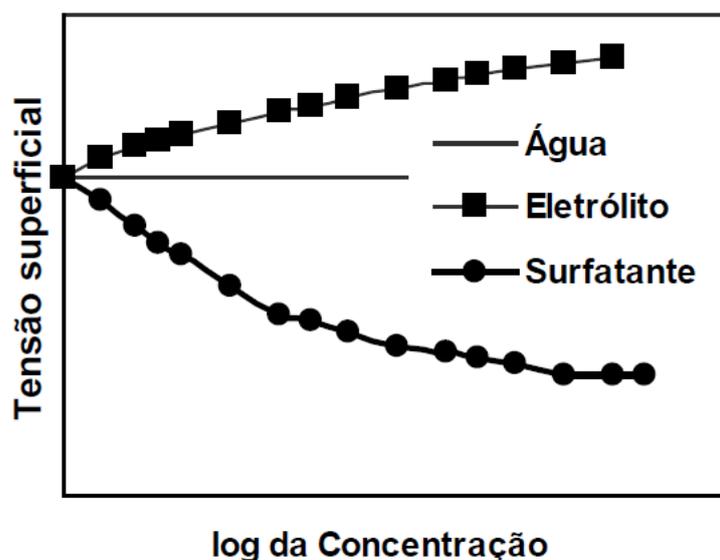


Figura 3.4 – Efeito da concentração de solutos na tensão superficial (LUZ et al. 2010)

Além das propriedades de adsorção, os surfatantes também apresentam a característica de formarem agregados, definidos por micelas. PASHLEY & KARAMAN (2004) explicam este comportamento devido a tendência dos surfatantes em reduzir a exposição da cadeia hidrocarbônica (apolar) em relação à água (polar). A concentração de formação de micelas é definida como concentração micelar crítica ou cmc, sendo este valor específico para cada surfatante. A figura 3.5 ilustra um diagrama esquemático de uma micela esférica, embora várias outras geometrias vêm sendo estudadas para diversos sistemas.

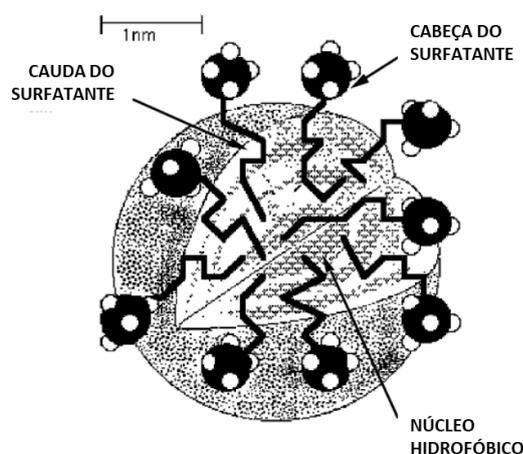


Figura 3.5 – Diagrama esquemático de uma micela (Adaptado de PASHLEY & KARAMAN, 2004)

A concentração micelar crítica pode ser avaliada pela curva de tensão superficial em função da concentração do surfatante no sistema. A adição do surfatante irá reduzir a tensão superficial do sistema até um certo limite. Este valor limite é caracterizado como a concentração micelar crítica do surfatante. BRAGA et al. (2015) demonstraram este comportamento para o coletor de quartzo da empresa Clariant denominado FLOTIGAM EDA. Os autores evidenciaram a formação de micelas a partir da concentração de 80 ppm.

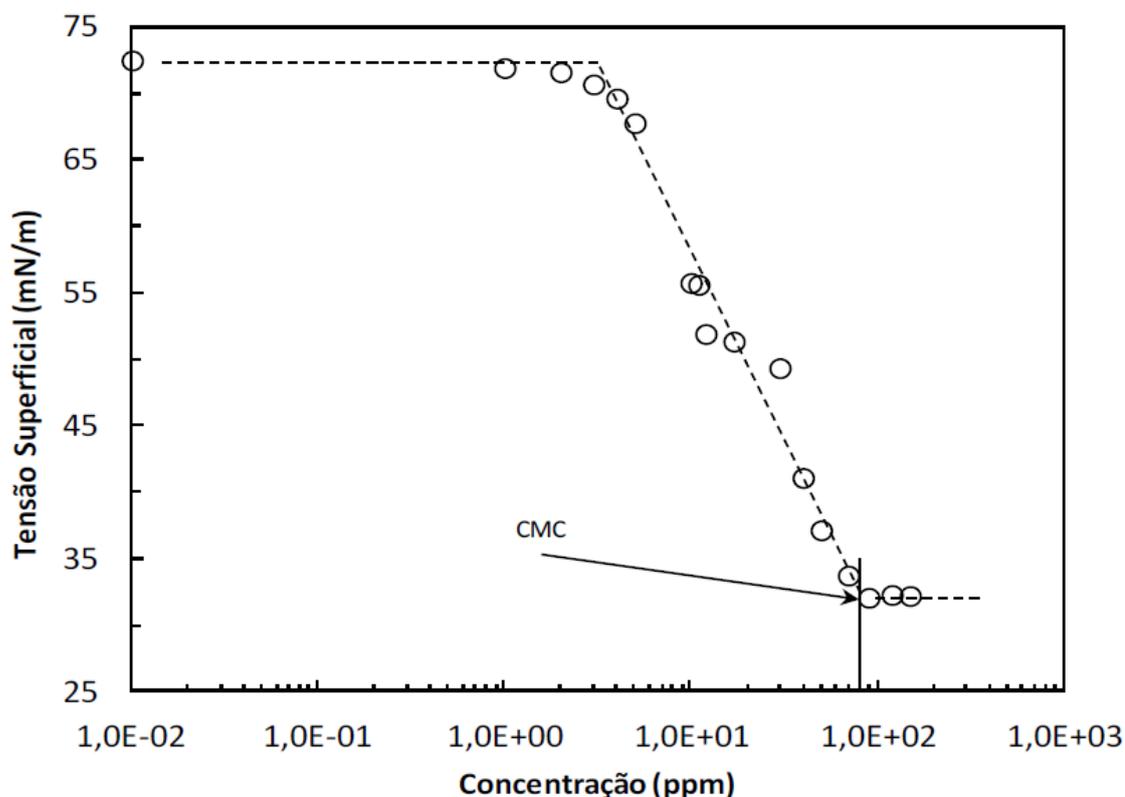


Figura 3.6 – Influência na dosagem de FLOTIGAM EDA na tensão superficial líquido/gás (BRAGA et al., 2015)

3.6 Potencial Zeta

A maioria das partículas minerais, quando em contato com o meio aquoso, adquire uma carga elétrica na superfície. LUZ et al. (2009) descrevem que os mecanismos mais importantes são a ionização da superfície, dissolução de íons, adsorção de íons provenientes da solução e defeitos na rede cristalina mineral. PERES & ARAUJO (2009) descrevem que, em sistemas de flotação, a geração de cargas na superfície de óxidos e

silicatos está ligada à ruptura das ligações causadas pelas etapas de fragmentação. Para o caso do quartzo, por exemplo, o cátion hidrogênio pode se adsorver em sítios oxigênio, enquanto o ânion hidroxila em sítios silício. VIANA (2006) apresenta na figura 3.7 a reação de geração de cargas para o quartzo.

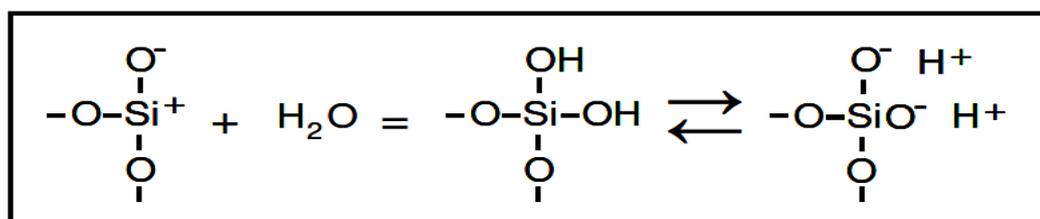


Figura 3.7 – Formação de carga na interface quartzo-água (VIANA, 2006)

As reações podem ser descritas segundo a dissociação anfotérica, segundo as reações abaixo, em que M representa o cátion. A carga superficial do sólido será função da densidade de adsorção dos íons H^+ e OH^- , sendo assim influenciada pelo pH do sistema de flotação (PERES & ARAUJO, 2009).

- I- $\text{MOH} = \text{MO}^- + \text{H}^+$
- II- $\text{MOH} = \text{M}^+ + \text{OH}^-$
- III- $\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{MOH}^+$
- IV- $\text{MOH} + \text{H}^+ = \text{MOH}_2^+$

As propriedades elétricas presente nas interfaces podem ser estudadas através do modelo da Dupla Camada Elétrica ou DCE. RABOCKAI (1979) conceitua a dupla camada elétrica como o conjunto de cargas presentes na interface, que irá ainda gerar um campo elétrico e, portanto, uma diferença de potencial entre as duas fases. A figura 3.8 ilustra a estrutura da dupla camada elétrica.

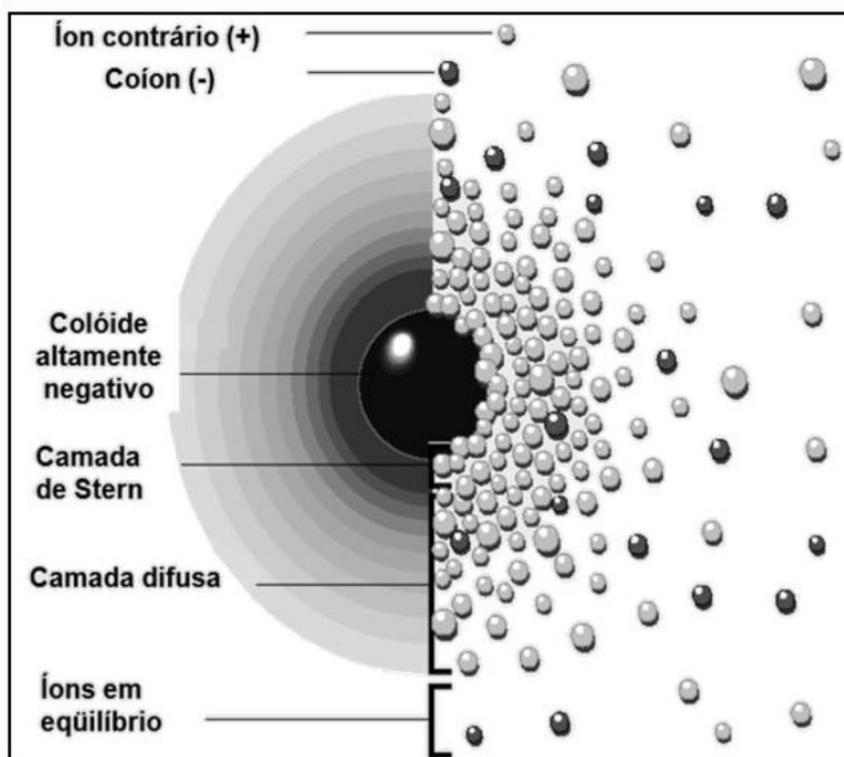


Figura 3.8 – Representação da dupla camada elétrica (ZETA METER, ---)

As principais regiões da dupla camada elétrica são descritas a seguir segundo os conceitos apresentados por PARKS (1975), PERES & ARAUJO (2009) e LUZ et al. (2009). A Camada de Stern é a região onde os íons estão adsorvidos por interações específicas. Pode ser dividida em Plano Interno de Helmholtz (PIH), plano que passa pelos centros de íons não hidratados e adsorvidos especificamente na superfície do sólido, e Plano Externo de Helmholtz (PEH), plano que passa pelos centros dos íons hidratados e situados próximos à superfície do sólido. A Camada difusa ou de Gouy é a região de concentração dos íons na fase aquosa em proximidade com a superfície em que os contraíons e coíons estão adsorvidos não especificamente.

O potencial zeta é o potencial elétrico medido no plano de cisalhamento entre partícula e solução quando ambos estão em movimento relativo. Dentre as técnicas mais utilizadas para medida do potencial zeta estão a eletroforese e o potencial de escoamento (LUZ et al., 2010).

A utilização da técnica da eletroforese permite calcular o potencial zeta a partir da medida da mobilidade eletroforética pela relação de Smoluchowski apresentada por RABOCKAI (1979), conforme equação 1:

$$\text{Eq. (1)} \quad M = \frac{\varepsilon Z}{4 \pi \eta}$$

M = mobilidade eletroforética

Z = potencial zeta

ε = permissividade da suspensão

η = viscosidade do fluido

RABOCKAI (1979) observa que a equação 1 é válida para sistemas onde os planos de Helmholtz estão condensados por eletrólitos em solução, e quando uma condição de estado estacionário é atingida, sendo as cargas levadas pela convecção do sistema compensadas pela eletrocinética. Esta condição é alcançada sendo o parâmetro Ka acima de 100, sendo k o comprimento recíproco de Debye-Huckel e a o raio da partícula.

LELIS (2014) avalia, em seu trabalho, a influência de cátions cálcio, magnésio e manganês na flotação reversa de minério de ferro, utilizando entre os diversos métodos, a medida do potencial zeta da hematita, figura 3.9. É possível observar que, na ausência de sais, os íons OH^- são caracterizados como os íons determinadores de potencial, uma vez que o valor de potencial zeta do sistema apresenta valores negativos. Porém, a presença de sais, principalmente cloreto de cálcio e magnésio, leva a uma mudança no potencial zeta, causada pela formação dos hidroxicomplexos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Conforme descrito por PERES & ARAUJO (2009), para o caso em questão os íons de cálcio e magnésio são denominados íons determinadores de potencial de segunda ordem.

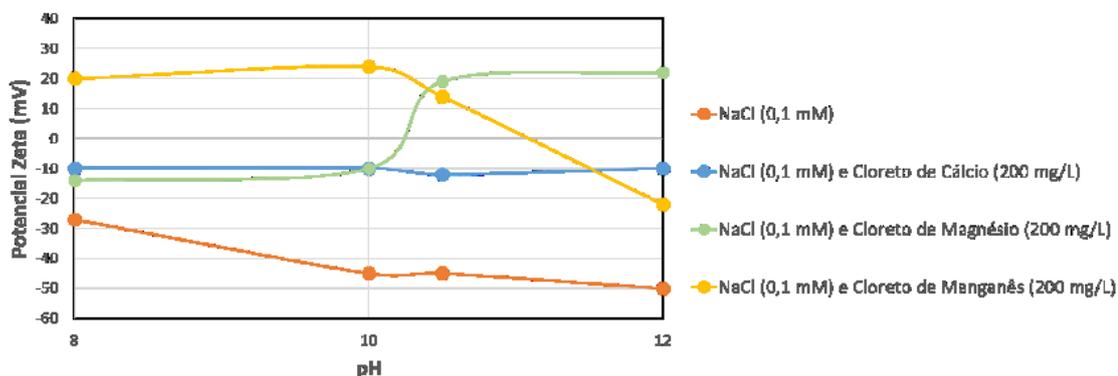


Figura 3.9 – Potencial zeta da hematita em função do valor de pH e presença de diferentes sais (Adaptado de LELIS, 2014)

AGUIAR (2014) avaliou a relação da adsorção de eteramina no potencial zeta do quartzo (figura 3.10). O ponto isoelétrico é caracterizado por PERES & ARAUJO (2009) como o logaritmo negativo da atividade do íon determinador de potencial para a qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. No estudo de AGUIAR (2014) o ponto isoelétrico do quartzo foi encontrado no valor de pH 2. Observou-se que a adição do coletor promoveu a reversão de carga na superfície mineral, principalmente na faixa de pH ácida, e a diminuição do módulo do potencial zeta para valores de pH alcalino, evidenciando assim a adsorção entre coletor e mineral. A presença do coletor alterou o ponto isoelétrico do quartzo, elevando o PIE para 6 na concentração de 50 mg/l e próximo a 8,5 na concentração de 80 mg/l.

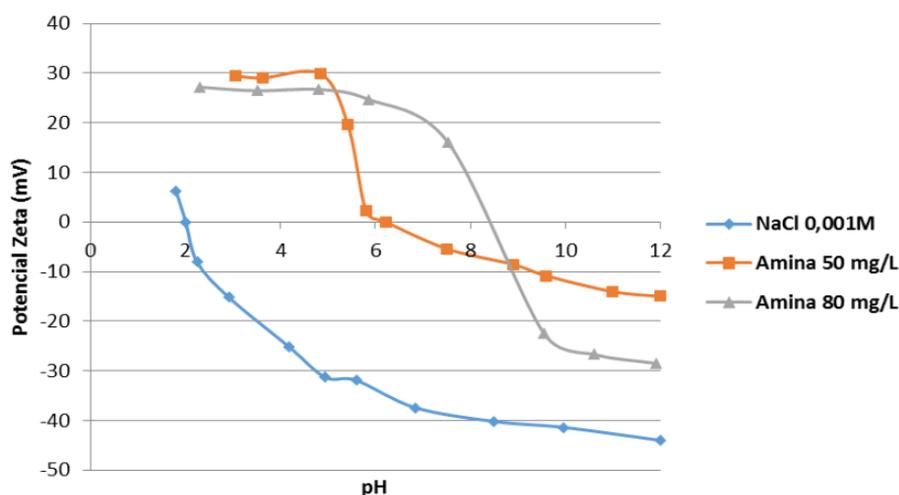


Figura 3.10 – Potencial zeta do quartzo em função do valor de pH e presença do coletor eteramina (AGUIAR, 2014)

3.7 Flotação de minério de ferro

PERES & ARAUJO (2009) apresentam três principais rotas de flotação para a concentração de minério de ferro, quando o mineral de ganga predominante é o quartzo:

- i. Flotação catiônica reversa
- ii. Flotação aniônica direta
- iii. Flotação aniônica reversa

3.7.1 Flotação aniônica direta

A flotação aniônica direta é uma alternativa em potencial para minério de baixo teor, bem como para o reprocessamento de rejeitos. Envolve a flotação direta da hematita e depressão dos silicatos, majoritariamente o quartzo.

MARTINS et al. (2015) estudaram a flotação direta para concentração do rejeito proveniente da mina de Cauê, da VALE. Boa condição de seletividade foi alcançada com o emprego de coletores aniônicos tipo ácido graxo e sulfonato em faixa de pH ácida, e ácido fluorsilícico e fluorsilicato de sódio como depressor (figura 3.11). A amostra da alimentação apresenta um teor de ferro de 26,8% e teor de SiO₂ de 58,1%.

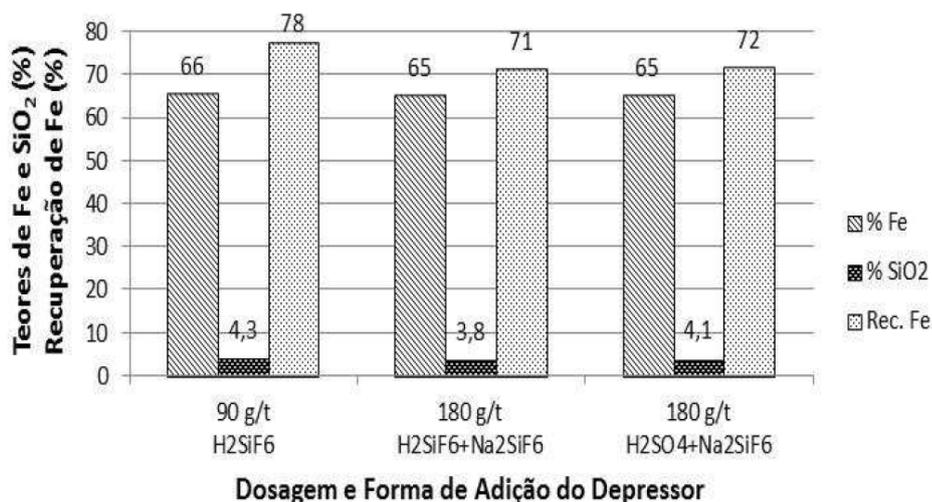


Figura 3.11 – Resultados de ensaios de flotação direta do rejeito de VALE Cauê utilizando sulfonato como coletor (MARTINS et al., 2015)

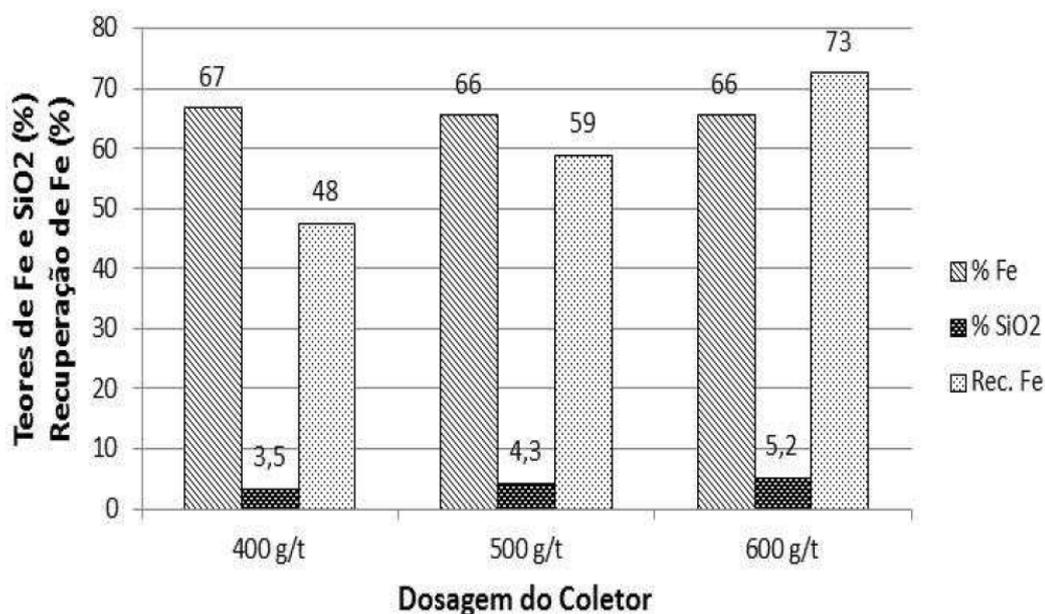


Figura 3.12 – Resultados de ensaios de flotação direta do rejeito de VALE Cauê utilizando ácido graxo como coletor (MARTINS et al., 2015)

3.7.2 Flotação aniônica reversa

MA (2012), em sua revisão sobre métodos de flotação para minério de ferro, comenta que a flotação aniônica reversa de minério de ferro vem sendo aplicada para minérios da China com excelentes resultados. O autor cita um estudo chinês que partiu de um teor de ferro na alimentação de 29,9%, alcançando um concentrado com teor de 67,5% de ferro e rejeito com teor de 8,31%, utilizando a flotação aniônica reversa. Na comparação com a flotação catiônica reversa, MA (2012) apresenta as vantagens desta técnica pela menor sensibilidade à presença de lamas e o menor custo para reagente.

A condição de seletividade na flotação aniônica reversa é alcançada em faixa de pH básica, normalmente acima de 11, com o emprego de cátions de cálcio na solução. Nesta faixa de pH, os íons cálcio atuam como íons determinadores de potencial de segunda ordem, revertendo a carga superficial do quartzo de negativa para positiva. O emprego de coletores aniônicos, na maioria dos casos ácido graxo, permite então a flotação (MA, 2012. FERREIRA, 2015).

MA et al. (2011) avaliaram as técnicas de flotação aniônica reversa e catiônica reversa para o minério de ferro da VALE. Na flotação aniônica reversa foi utilizado oleato como coletor. Para flotação catiônica reversa utilizou-se eteramina. Para os dois casos o depressor utilizado foi amido de milho gelatinizado. Considerando estudo com amostra deslamada, os autores concluíram que na flotação aniônica reversa a perda de ultrafinos de hematita é menor. Para partículas mais grosseiras, acima de 210 μm , a flotação catiônica reversa apresenta melhores resultados, conforme mostrado na figura 3.13.

Nos testes realizados sem deslamagem, os autores observam que, para as duas técnicas houve aumento na dosagem de coletor e do depressor e os efeitos negativos da fração de lama impactou a qualidade da flotação (figura 3.14). Na flotação aniônica reversa a recuperação metalúrgica foi maior, porém, na dosagem máxima de depressor e coletor avaliada não foi possível alcançar seletividade com baixo teor de SiO_2 e alto teor de ferro no concentrado.

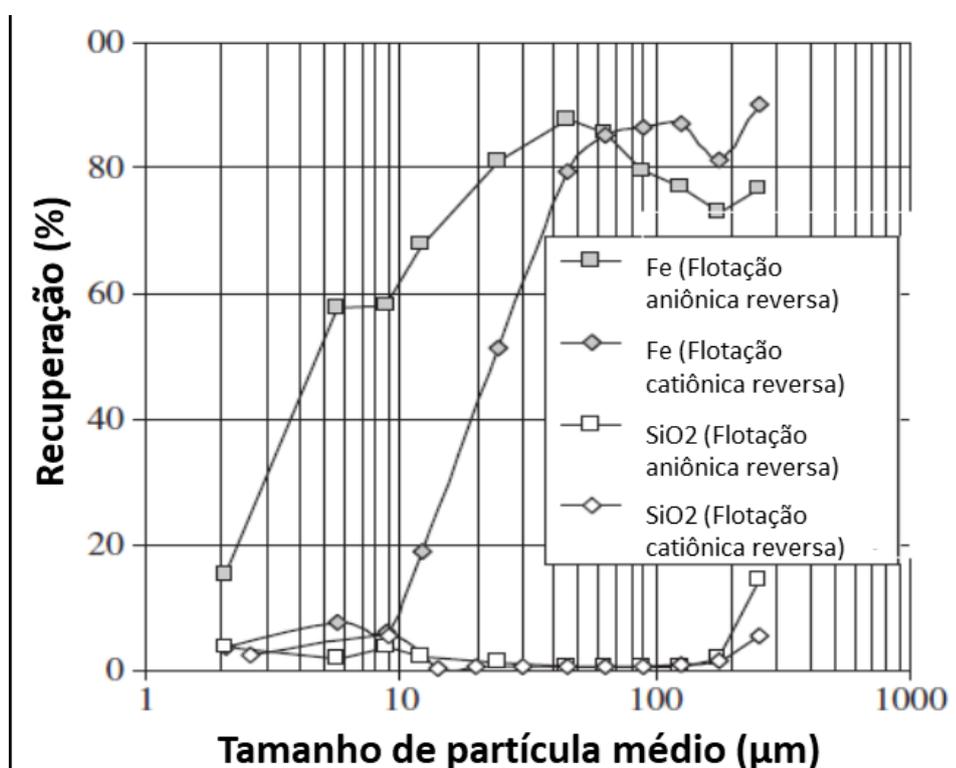


Figura 3.13 – Recuperação por faixa granulométrica para amostra após deslamagem (Adaptado de MA, MARQUES & GONTIJO, 2011)

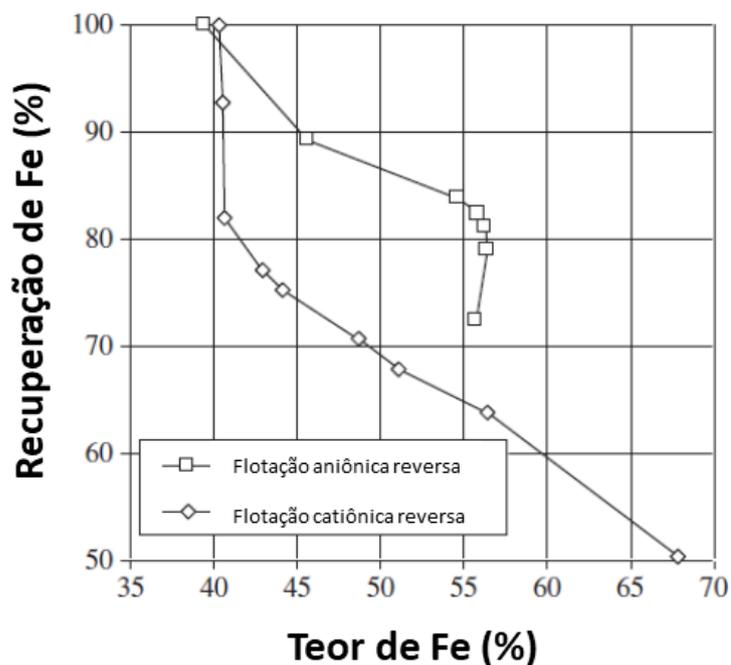


Figura 3.14 – Recuperação e teor de ferro em amostra sem deslamagem (Adaptado de MA, MARQUES & GONTIJO, 2011)

3.7.3 Flotação catiônica reversa

No Brasil, o método de flotação para minério de ferro mais consagrado e utilizado nas usinas de processamento é a flotação catiônica reversa. Nesta técnica, o quartzo, principal mineral de ganga, é flotado com o uso de coletores catiônicos, enquanto a hematita, principal mineral minério, é deprimida com o uso de amidos não modificados (PERES & ARAUJO, 2009). A flotação ocorre em faixa de pH básica, normalmente entre 9,5 e 10,5, onde a superfície o quartzo é altamente negativa, com maior diferença para a carga superficial da hematita. Os principais aspectos relacionados aos coletores e depressores serão tratados a seguir.

3.7.3.1 Coletores catiônicos

BULATOVIC (2007) descreve as aminas e seus derivados como os coletores catiônicos utilizados na flotação reversa de minério de ferro. As principais matérias-primas utilizadas para produção destes coletores são óleos ou gorduras com cadeia carbônica

variando normalmente entre 8 a 22 carbonos, além de álcoois sintéticos que podem apresentar número ímpar de carbono na cadeia. Segundo NEDER & LEAL FILHO (2005), a partir da obtenção dos ácidos e álcoois graxos é possível a obtenção de vários tipos de aminas, segundo fluxograma apresentado na figura 3.15.

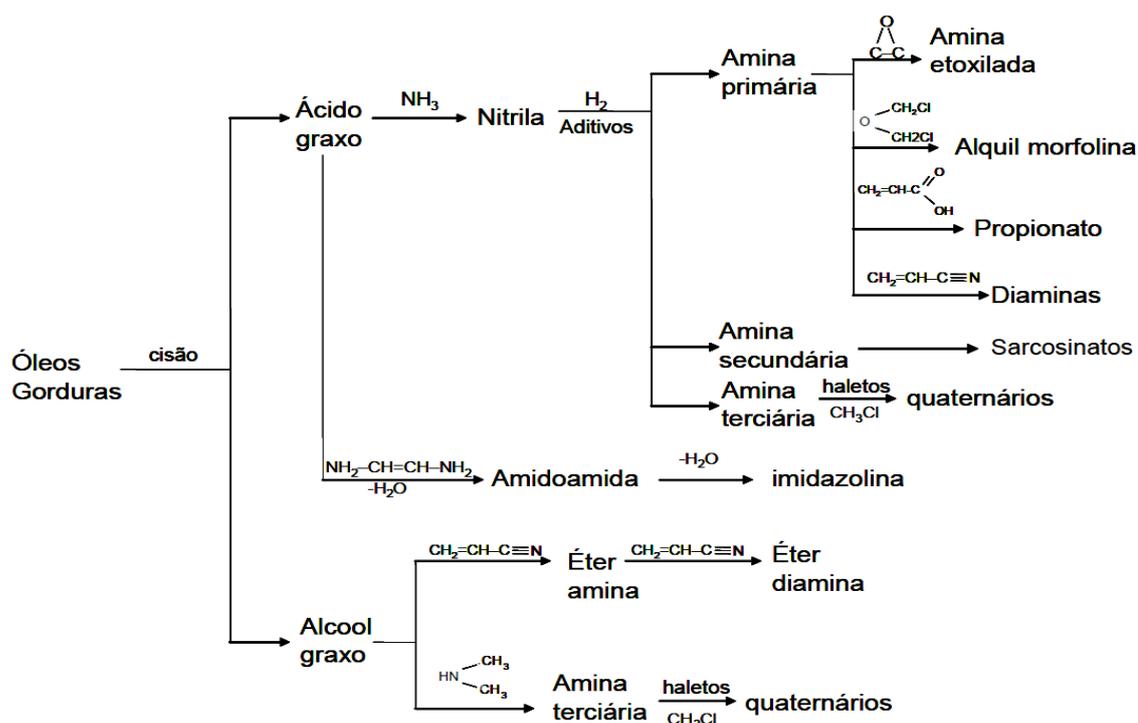


Figura 3.15 – Fluxograma resumo das rotas de produção de aminas e derivados (NEDER & LEAL FILHO, 2005)

As alquileteraminas, de fórmula geral $(\text{R-O}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2)$, são os coletores mais empregados na flotação reversa do minério de ferro brasileiro (PERES & ARAUJO, 2009). Segundo BULATOVIC (2007), a presença do átomo de oxigênio na estrutura confere uma característica hidrofílica ao coletor, em oposição à cadeia hidrofóbica. Devido a esta configuração as eteraminas são mais solúveis e mais seletivas para flotação, em comparação às aminas primárias. PERES & ARAUJO (2009) observam que eterdiaminas, de fórmula geral $(\text{R-O}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2)$, também são utilizadas para flotação reversa de minério de ferro.

PAPINI et al. (2001), em estudos com diferentes tipos de aminas, mostraram a maior seletividade das alquileteraminas para flotação reversa de minério de ferro, conforme

mostrado nas figuras 3.16 e 3.17. Segundo os autores, a presença do grupo $O(CH_2)_3$ aumentou a solubilidade do coletor facilitando a interação na interface com o mineral quartzo, além de melhorar a elasticidade do filme líquido nas bolhas, conferindo maior estabilidade na espumação.

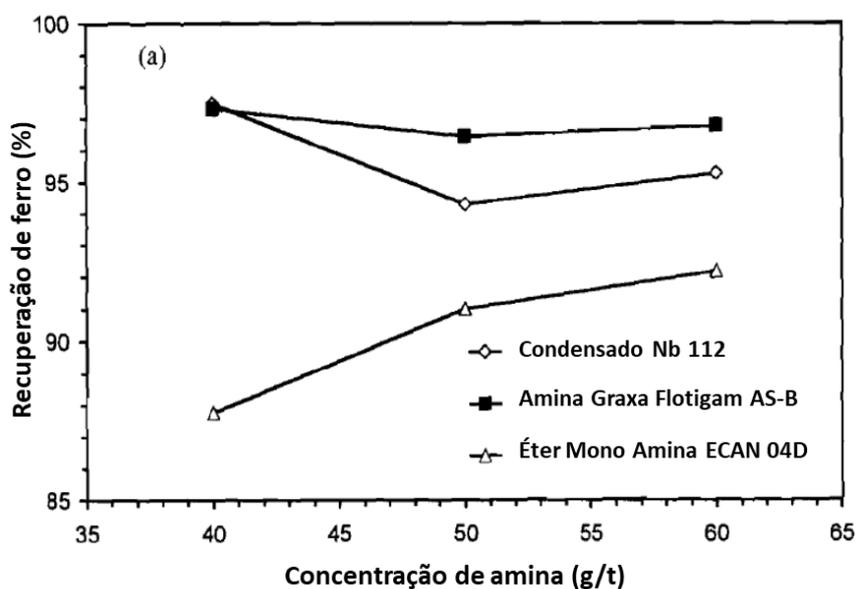


Figura 3.16 – Gráficos de recuperação em função da dosagem de coletor para diferentes tipos de amina (Adaptado de PAPINI et al., 2001)

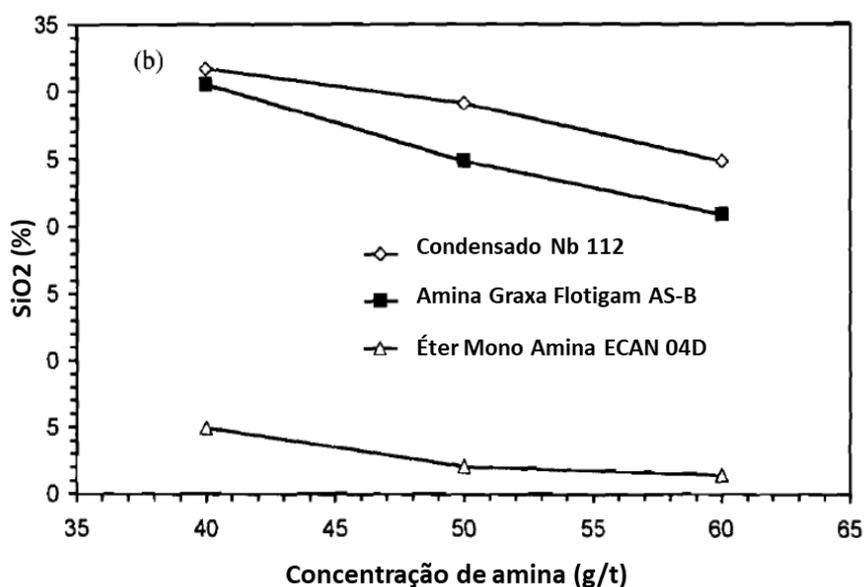


Figura 3.17 – Gráficos de teor de sílica em função da dosagem de coletor para diferentes tipos de amina (PAPINI et al., 2001)

Para melhorar a solubilidade nos sistemas de flotação, as eteraminas são parcialmente neutralizadas com o uso de ácido acético, onde forma-se o acetato de eteramina, conforme descrito na reação abaixo. NEDER & LEAL FILHO (2005) comentam que industrialmente o grau de neutralização pode variar entre 30% e 100%.



Uma outra característica importante dos coletores catiônicos para flotação é a dissociação em solução aquosa. A dissociação das aminas em solução aquosa pode ser descrita conforme reação abaixo (BULATOVIC, 2007).



PERES & ARAUJO (2009) apresentam na figura 3.18 o diagrama de distribuição de espécies para uma dodecilamina.

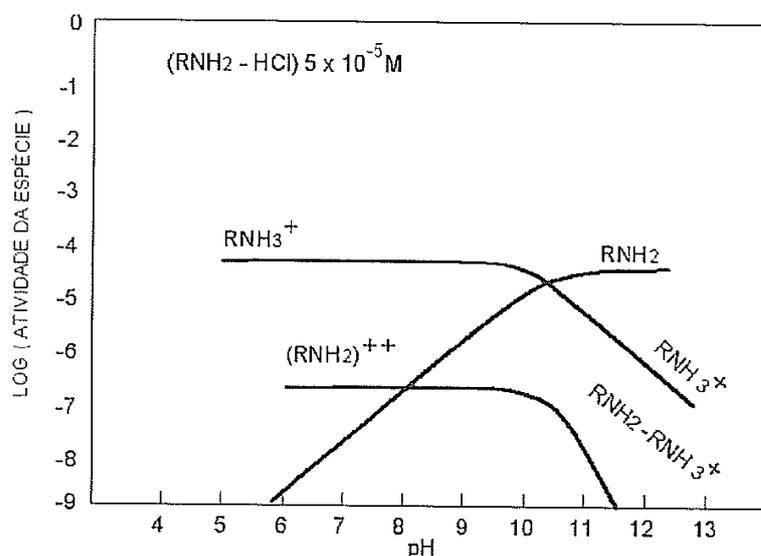


Figura 3.18 – Diagrama de dissociação da dodecilamina $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ (PERES & ARAUJO, 2009)

Observa-se que, em faixa de pH ácida há predominância da espécie iônica, enquanto na faixa de pH básica predomina a espécie molecular. O pH em que a concentração das duas espécies é igual é definido como pKa.

A interação dos coletores catiônicos, em especial eteraminas, na superfície de minerais da família dos óxidos e silicatos é governada pelas propriedades elétricas interfaciais. O mecanismo de adsorção apresentado por NEDER & LEAL FILHO, 2005, segue as etapas ilustradas na figura 3.19 abaixo.

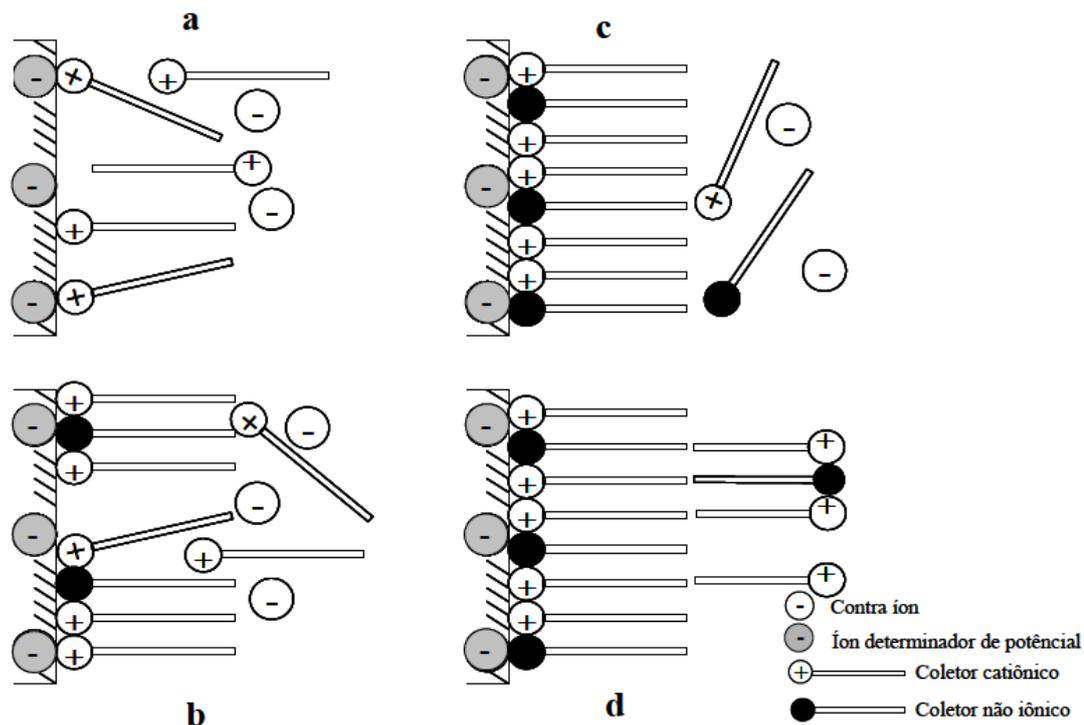


Figura 3.19 – Representação da interação do coletor catiônico na superfície mineral (NEDER & LEAL FILHO, 2005)

Os coletores irão adsorver por atração eletrostática na superfície negativa do mineral (a), porém é importante que a espécie molecular também esteja presente, posicionando-se entre as espécies carregadas do coletor (b). As interações intermoleculares laterais, entre as cadeias hidrocarbônicas, governadas por forças de van der Waals, também são importantes para compactação do filme hidrofóbico formado na interface da partícula mineral (c). Em concentrações do coletor acima da concentração micelar crítica (d), ocorre adsorção de uma segunda cama com orientação reversa e a formação de micelas, reduzindo assim a flotabilidade do mineral. (NEDER & LEAL FILHO, 2005)

Todas estas características são individuais para cada coletor catiônico e irão influenciar diretamente a seletividade nos sistemas de flotação. FERNANDES (2017), estudou o pKa de etermonoaminas de cadeia hidrocarbônica média e eterdiaminas de cadeias média e longas, encontrando valores distintos para cada coletor, conforme tabela III.1.

Tabela III.1- pKa de diferentes eteraminas (FERNANDES, 2017)

Coletor	pKa
Etermonoamina de cadeia média (MCM)	9,02
Eterdiamina de cadeia média (DCM)	8,87
Eterdiamina de cadeia longa (DCL)	8,17

Para o sistema de microflotação de quartzo, sem a presença de depressor, a região de máxima flotabilidade para cada coletor ocorreu no valor do pKa. Na comparação entre eteraminas e eterdiaminas, observa-se que, na ausência de depressor, a eterdiamina provocou maior hidrofobicidade do quartzo, sendo a de cadeia mais longa mais efetiva. Já na presença do depressor amido de milho, a flotabilidade do quartzo foi reduzida e a região de máxima flotabilidade foi deslocada para valores de pH superiores ao pKa, e a etermonoamina proporcionou maior flotabilidade do quartzo. (FERNANDES, 2019)

MATOS (2017), em seu estudo sobre flotação reversa de minério de ferro, avaliou diferentes tipos de coletores para amostras de finos e grossos de minério. Foi possível observar que amostras de diferentes granulometrias apresentam comportamento distinto na flotação, assim como os coletores empregados. O autor destaca que etermonoaminas apresentam maior facilidade para obtenção de qualidade nos concentrados (menor teor de SiO₂), enquanto eterdiaminas apresentam tendência de maior recuperação metalúrgica, conforme ilustrado nas figuras 3.20 e 3.21.

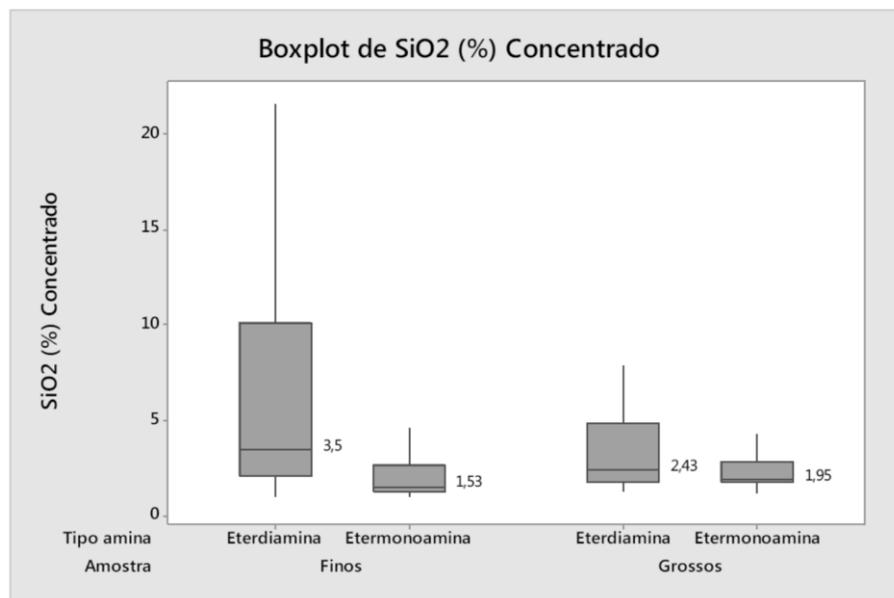


Figura 3.20 – Teor de SiO₂ no concentrado em função do tipo de coletor e minério de ferro (MATOS, 2017)

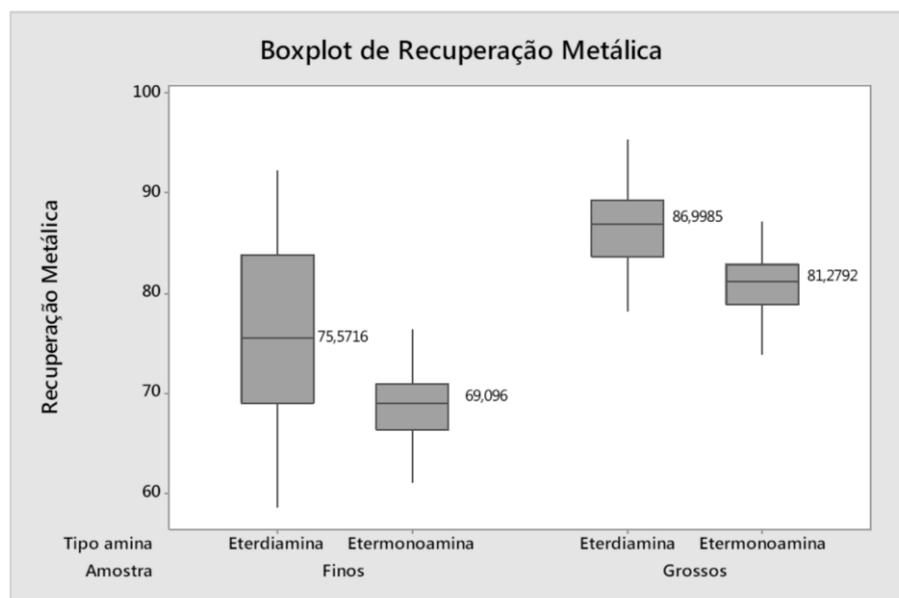


Figura 3.21 – Recuperação metálica em função do tipo de coletor e amostra (MATOS, 2017)

3.7.3.2 Depressores

Dentre os depressores utilizados na flotação reversa de minério de ferro, na função de deprimir os minerais de hematita, os amidos de milho são os polímeros naturais mais

empregados, devido principalmente à elevada disponibilidade no mercado, além do bom desempenho na flotação (PERES & ARAUJO, 2009).

Segundo PERES & ARAUJO (2009), a composição dos amidos varia de quase 100% das estruturas de amilose e amilopectina, até produtos contendo impurezas como óleos e proteínas. Altos teores de óleos podem impactar a flotação, uma vez que inibem a formação de espuma.

Segundo DENARDIN & SILVA (2009), a amilopectina é o componente ramificado do amido com peso molecular variando entre 50 e 500 x 10⁶ Daltons. A amilose é um polímero essencialmente linear, com peso molecular da ordem de 250.000 Daltons, podendo variar bastante em relação à fonte. A estrutura destes polímeros é ilustrada na figura 3.22.

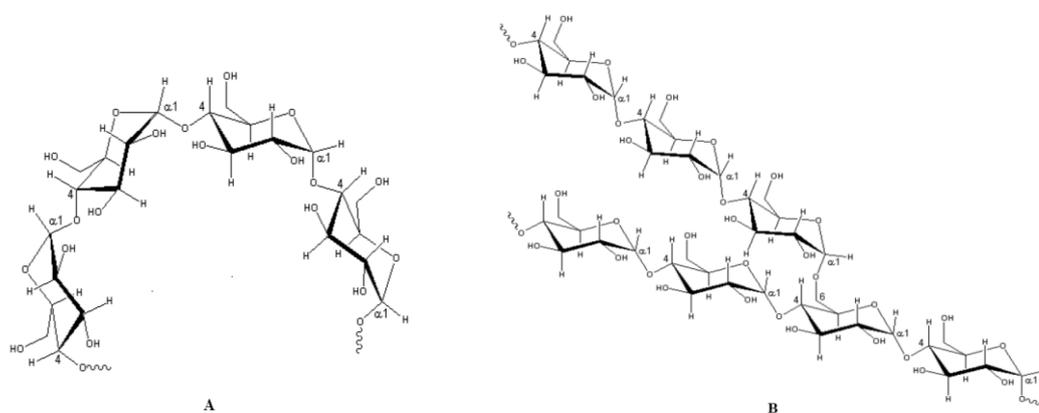


Figura 3.22 – Estrutura da amilose (A) e amilopectina (B) (DENARDIN & SILVA, 2009)

ARAUJO, VIANA & PERES (2005) mostraram em estudo de microflotação que a amilopectina é o componente presente no amido que mais contribui efetivamente para a depressão dos minerais de hematita, conforme figura 3.23.

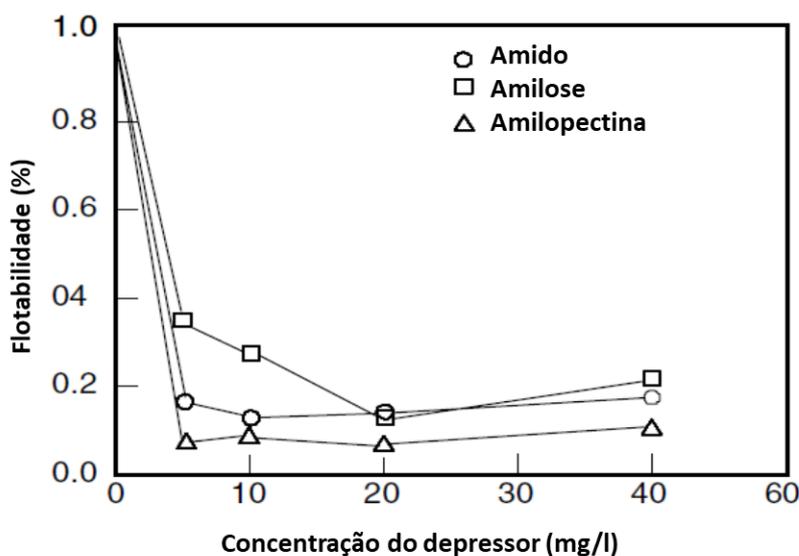


Figura 3.23 – Flotabilidade da hematita em função do depressor (ARAÚJO, VIANA & PERES, 2005)

PEARSE (2005) indica que os amidos são insolúveis em água fria devido ao alinhamento das suas cadeias e, para uso na flotação, o amido deve ser preparado de maneira a aumentar sua solubilidade na polpa mineral. A solubilidade pode ser alcançada com emprego de aquecimento de uma solução de amido, ou pela adição de soda cáustica. Nas usinas atuais, o método de preparo habitual é a gelatinização com NaOH.

O estudo de outras fontes de polímeros, naturais ou sintéticos, vem crescendo na indústria mineral. TURRER (2007) apresenta um trabalho em que avaliou dezesseis depressores alternativos, classificados como carboximetilcelulose, lignossulfonato, ácido húmico, goma de guar e poliacrilamida. De todas as amostras avaliadas, apenas a goma guar apresentou resultado semelhante quando comparado ao amido, em termos de flotabilidade e potencial zeta do quartzo e hematita.

MOREIRA (2013) estudou o desempenho de amidos provenientes de diferentes fontes botânicas. O autor mostra resultados superiores ao amido de milho utilizando como fonte de amido a araruta, banana verde, mandiocinha salsa branca e a raspa de mandioca.

BRANDÃO (2005) estudou a seletividade da flotação reversa de minério de ferro com amido e alquileteraminas. O autor evidencia que o amido adsorve preferencialmente na

hematita, deixando o mineral predominantemente com caráter hidrofílico, impedindo a interação deste mineral com o coletor catiônico. Além deste comportamento, o amido atua como um floculante seletivo aumentando o tamanho do agregado de hematita e diminuindo também assim a sua flotação. Além disso, os estudos de adsorção realizados com análises de espectrometria de infravermelho confirmaram que a densidade de adsorção do amido pela hematita é maior que a densidade de adsorção deste mesmo reagente pelo quartzo. O contrário ocorre para o coletor tipo acetato de eteramina. O autor sugere que a adsorção do amido na hematita ocorre principalmente entre os grupos COH e ligações de *van der Waals* do oxigênio do anel de glicosepiranose com a sua superfície, além de uma fraca adsorção por ligações de hidrogênio entre o grupo metanol do amido com o FeOH.

3.8 Aspectos da flotação de dolomita

A dolomita é caracterizada como um mineral carbonático de fórmula química $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Para sistemas de flotação é classificada como um mineral semissolúvel, por se dissociar em sistemas aquosos. CHEN & TAO (2004) comprovaram em seu estudo que ocorre uma elevação na concentração de cátions cálcio e magnésio na solução em função do tempo de agitação de uma solução contendo dolomita. No estudo ocorre também uma elevação no pH até valores próximos de 9. Os autores indicam assim um diagrama de espécie em função do pH para a dolomita, conforme figura 3.24. Em pH inferior a aproximadamente 7 predominam as espécies catiônicas de cálcio e magnésio, enquanto que em faixa de pH alcalina predominam as espécies aniônicas HCO_3^- e CO_3^{2-} .

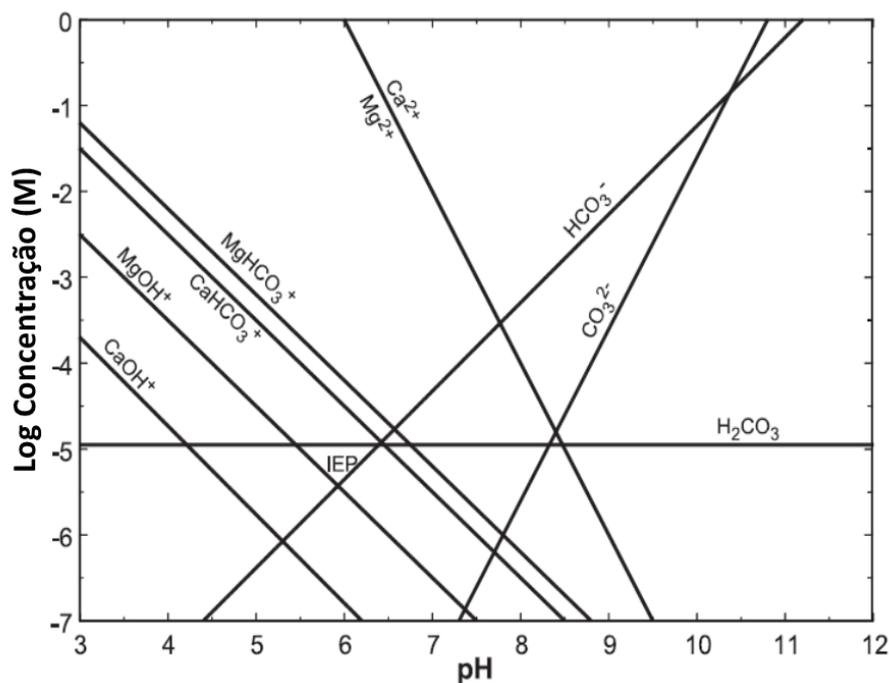


Figura 3.24 – Influência do pH na concentração de espécies em solução aquosa de dolomita em sistema aberto (Adaptado de CHEN & TAO, 2004)

LOPES (2013) avaliou o potencial zeta da dolomita, encontrando o ponto isoelétrico na faixa de pH de 7,73 e 8,00. ESPIRITU & WATERS (2018) estudaram sistemas de flotação para monazita e dolomita, conduzindo testes de microflotação e potencial zeta. O ponto isoelétrico encontrado para dolomita foi no valor de pH em torno de 5. No trabalho de ZHANG et al. (2018) o valor encontrado foi próximo de 5.

MARTINS (2011) estudou a flotação de carbonatos em minério de zinco e atingiu seletividade com uso de óleos graxos saponificados, em faixa de pH básica. Neste valor de pH, a dolomita apresenta carga superficial negativa, assim a adsorção do coletor se dá por adsorção específica.

O uso de coletores catiônicos para flotação de dolomita também foi estudado. ZHANG et al. (2018) utilizou como coletor uma dodecilamina (DDA). No estudo o autor encontrou uma condição de alta flotabilidade em pH 8 (figura 3.25), enquanto o acréscimo de pH reduziu a flotabilidade da dolomita. Já LOPES (2013) avaliou o potencial zeta e a microflotação de dolomita utilizando como coletor o FLOTIGAM EDA, uma eteramina

comercial da empresa Clariant. Os resultados, indicados na figura 3.26, mostram que ocorre interação deste tipo de coletor com a superfície da dolomita, porém a flotabilidade alcançada nos ensaios de microflotação foi baixa. COSTA (2009) também avaliou a flotabilidade da dolomita utilizando amina como coletor, e mesmo na dosagem de 1500 g/t, considerada alta para sistemas de flotação, a flotabilidade alcançada foi menor que 50%.

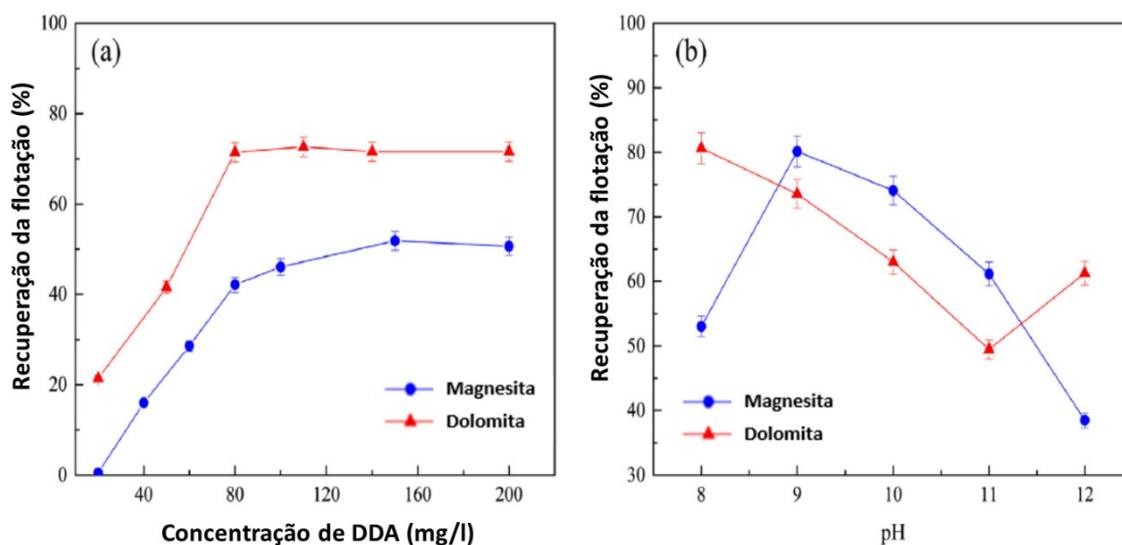


Figura 3.25 – Flotabilidade da dolomita e magnesita, em função da concentração do coletor DDA (A) e do pH (b) (ZHANG et al., 2018)

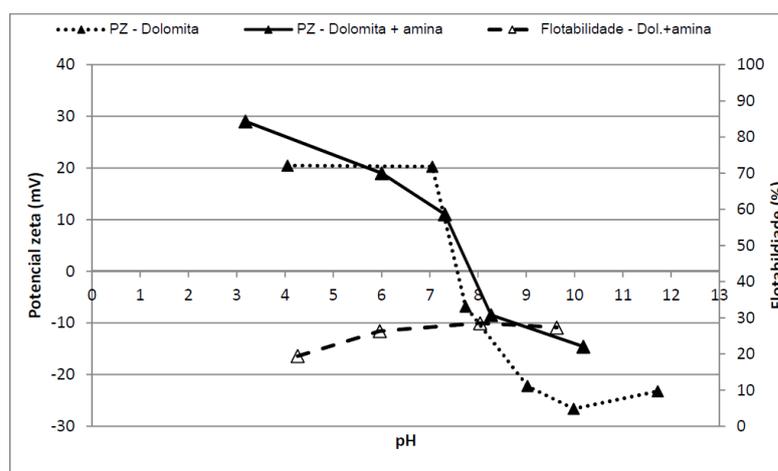


Figura 3.26 – Flotabilidade e potencial zeta da dolomita com uso do coletor FLOTIGAM EDA (LOPES, 2013)

Ainda são poucos os estudos para concentração por flotação de minério de ferro com a presença de dolomita. COSTA (2009) faz um estudo de microflotação com amostras de hematita, quartzo e dolomita, utilizando diferentes classes de coletores e depressores. O autor propõe condições para concentração das fases minerais individuais, porém não apresenta uma condição possível para separação de um sistema contendo os três minerais. O autor avaliou ainda a flotabilidade do quartzo em uma solução de sobrenadante de dolomita (figura 3.27). Conforme indicado nos resultados, a flotabilidade do quartzo não foi reduzida.

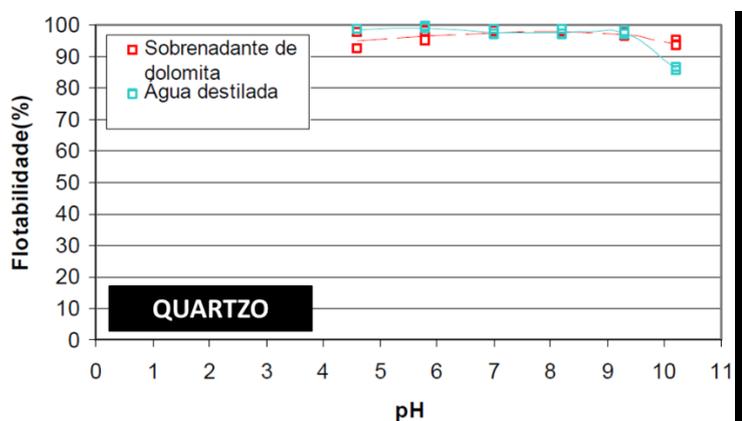


Figura 3.27 – Flotabilidade do quartzo com amina em função do pH (COSTA, 2009)

Em estudo mais recente de RASO et al, (2017), foi avaliada a separação seletiva entre hematita e dolomita. Os autores utilizaram análises de potencial zeta e testes de microflotação em tubo de *Hallimond* para avaliar a flotação seletiva utilizando óleo de soja como coletor. Como pode ser observado na figura 3.28, o óleo de soja apresenta interação para os dois minerais, modificando a carga de superfície para uma ampla faixa de pH. Porém, os testes de microflotação indicaram uma condição seletiva para separar os dois minerais em pH 6 com 2 mg/l de óleo de soja, conforme figura 3.29. Nesta condição a flotabilidade da dolomita alcançou valor de aproximadamente 80% enquanto a hematita apresentou flotabilidade de 20%.

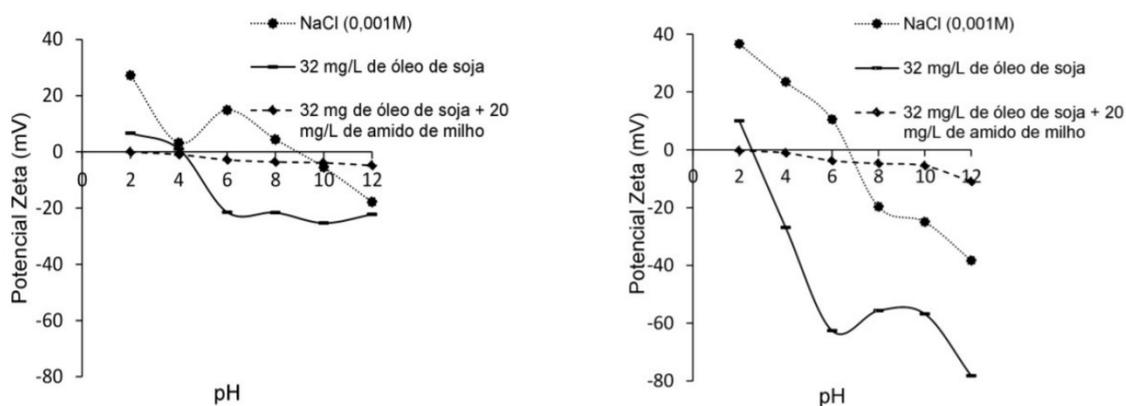


Figura 3.28 – Potencial zeta da dolomita (esquerda) e da hematita (direita) em função do pH e da concentração de óleo de soja (RASO et al. 2017)

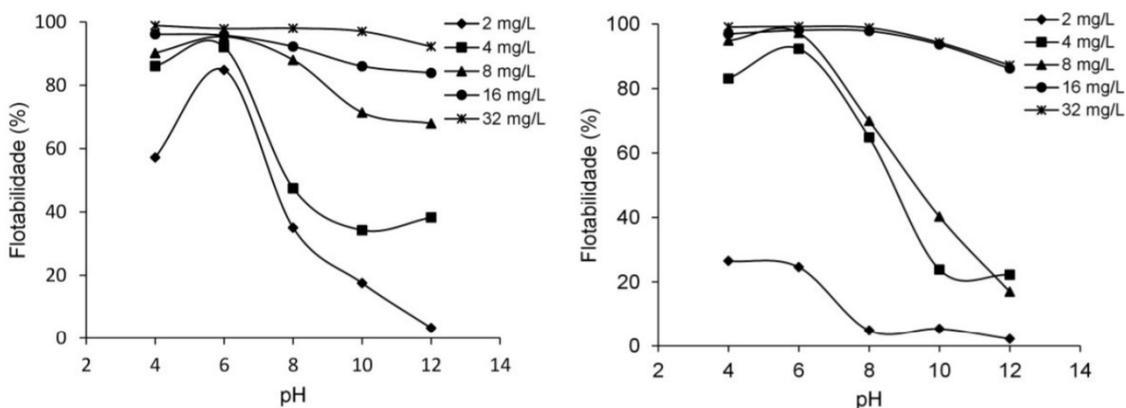


Figura 3.29 – Flotabilidade da dolomita (esquerda) e da hematita (direita) em função do pH e da concentração de óleo de soja (RASO et al. 2017)

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental do presente trabalho envolveu diferentes análises para as amostras de minerais puros de quartzo e dolomita e para a amostra de minério de ferro amostrado na alimentação da flotação de uma usina do Quadrilátero Ferrífero.

Os minerais puros de quartzo e dolomita foram submetidos à análise química via fluorescência de raios-X e análise mineralógica por difratometria de raios-X, a fim de se avaliar o grau de pureza. As amostras foram utilizadas para as análises de potencial zeta e espectrometria de infravermelho, com a finalidade de estudar a adsorção dos coletores de flotação. A figura 4.1 apresenta um esquema das análises realizadas para estas amostras.



Figura 4.1 – Fluxograma geral de ensaios para amostra de minerais purificados

Para a amostra de minério foi realizada a caracterização tecnológica com análises de granulometria por peneiramento a úmido, análise química por espectrometria de fluorescência de raios-X, análise mineralógica por difratometria de raios-X, estudo de liberação e mineralogia por microscopia de luz refletida (MLR) e análise mineralógica e associação mineralógica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) combinada com microanálises por dispersão de energia de raios-X (EDS), automatizada pelo sistema QEMSCAN. A amostra foi utilizada nos ensaios de flotação em bancada a fim de se identificar a melhor rota para concentração do minério de ferro. A figura 4.2 apresenta um esquema das análises realizadas.



Figura 4.2 – Fluxograma geral de ensaios realizados para amostra de minério de ferro

4.1 Materiais

4.1.1 Equipamentos utilizados

A lista dos principais equipamentos utilizados na parte experimental está descrita na tabela IV.1.

Tabela IV.1 – Principais equipamentos utilizados

Etapa	Equipamento	Modelo	Fabricante
Preparo de amostras de minerais	Peneiras	Abertura 38 μm	Bertel
	Britador de mandíbulas	-	Brastorno
	Moinho de panela	I-4227	Contenco
	Peneirador vibratório	PV-08	CDC
	Agitador magnético	RCT	Ikamag
	Balança analítica	Pioneer	OHAUS
	Vidrarias de laboratório	-	-
Potencial zeta	pHmetro	DM22	Digimed
	Zetasizer	Nano-ZS	Malvern Panalytical
Caracterização de amostras minerais	Peneiras	-	Bertel
	Difratômetro de raios-X	-	X'Pert Philips
	Espectrômetro de raios-X	Magix Fast DY1086	Panalytical
	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	-	FEI
	Espectrômetro de dispersão de energia (EDS)	-	Oxford Inca Eenergy
	Microscópio Óptico	-	-
Espectros de infravermelho	Espectrômetro de infravermelho	Alpha	Bruker
Ensaio de flotação em bancada	Célula de flotação de bancada	D12	Denver
	Vidrarias de laboratório	-	-
	Agitador magnético	RCT	Ikamag
	pHmetro	DM22	Digimed
	Balança	PE1600	Metler

4.1.2 Amostras minerais

4.1.2.1 Minerais purificados

Amostras de quartzo

A amostra de quartzo utilizada neste trabalho refere-se à mesma utilizada no trabalho de FERNANDES (2017) e foi gentilmente cedida pelo autor para os estudos propostos nesta tese. A amostra foi originada a partir da purificação de um minério de ferro coletado no complexo de Mina de Fábrica (VALE). A amostra inicial foi purificada em múltiplos estágios de separação magnética até a obtenção das amostras finais de quartzo e hematita. Como ressaltou FERNANDES (2017), buscou-se utilizar uma amostra mineral encontrada nos itabiritos do Quadrilátero Ferrífero para que o estudo seja o mais representativo possível de amostras comumente processadas nas usinas da região, em relação à origem geológica, cristalinidade e características de superfície. A figura 4.3 representa os estágios para obtenção da fração utilizada nos ensaios de caracterização química e mineralógica, assim como nos ensaios de potencial zeta e espectrometria de infravermelho.

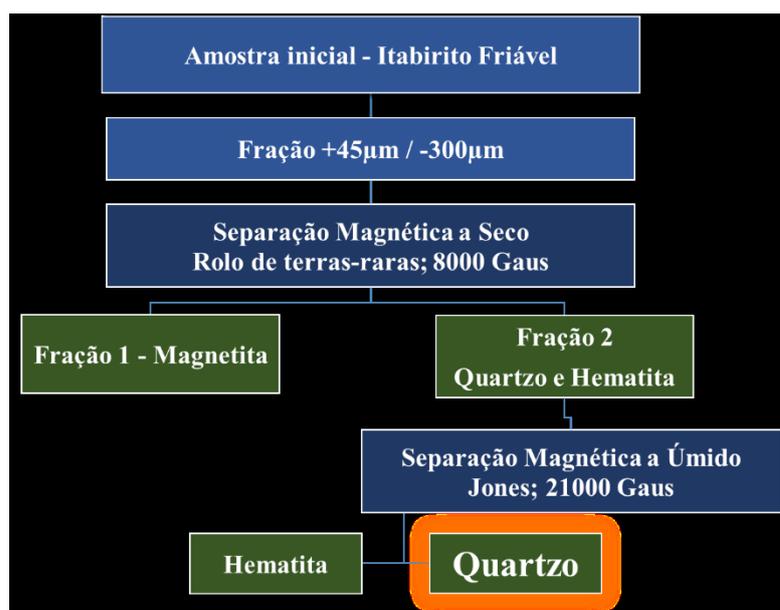


Figura 4.3 – Fluxograma das etapas para obtenção da amostra de quartzo purificada (Adaptado de FERNANDES, 2017)

Amostra de Dolomita

A amostra de dolomita utilizada neste estudo foi disponibilizada pela empresa BEMIL, que faz exploração e comercialização de dolomita no Quadrilátero Ferrífero, na região de Ouro Preto.

Foram amostrados dolomitos de afloramentos pertencentes à Formação Gandarela, encontrados na área de lavra da empresa. Assim como para a amostra de quartzo, buscou-se utilizar uma amostra de dolomita da mesma origem geológica das comumente encontradas nas minerações de minério de ferro da região. A figura 4.4 representa os estágios para obtenção da fração utilizada nos ensaios de caracterização química e mineralógica, potencial zeta e espectrometria de infravermelho.

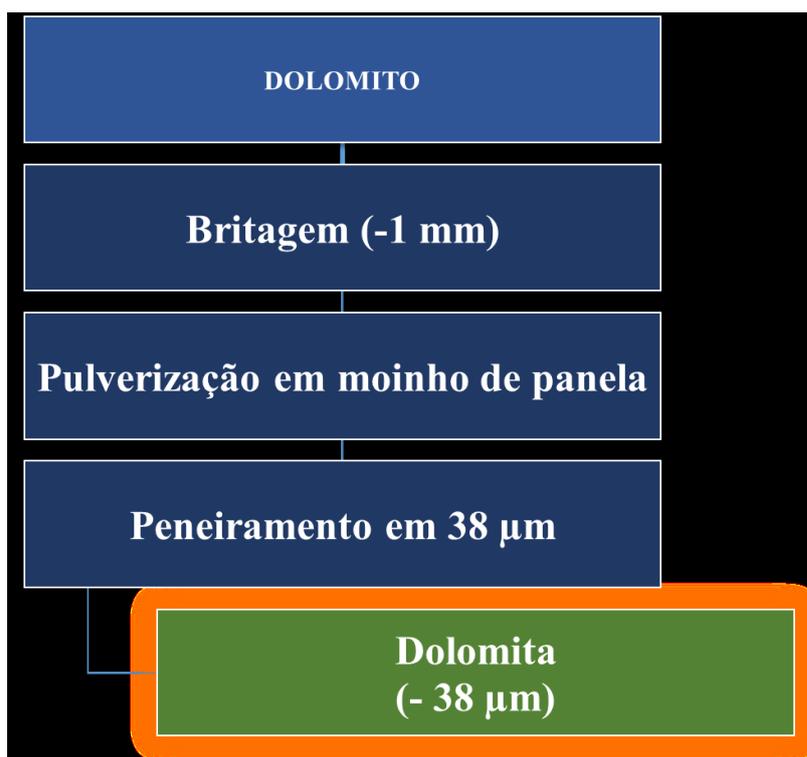


Figura 4.4 – Fluxograma das etapas de preparo da amostra de dolomita

4.1.2.2 Amostra de minério (alimentação da flotação)

A amostra de minério de ferro utilizada para os testes de flotação em bancada foi disponibilizada por uma empresa de processamento mineral de minério de ferro localizada no Quadrilátero Ferrífero. Trata-se de uma amostra da alimentação do circuito de flotação, amostrada previamente à adição dos insumos químicos (amido e eteramina).

A amostra, obtida a partir do ROM, passou pelos processos industriais de britagem, classificação por peneiras e deslamagem em hidrociclones. A figura 4.5 ilustra o fluxograma simplificado do circuito de concentração da usina em que a amostra foi coletada.

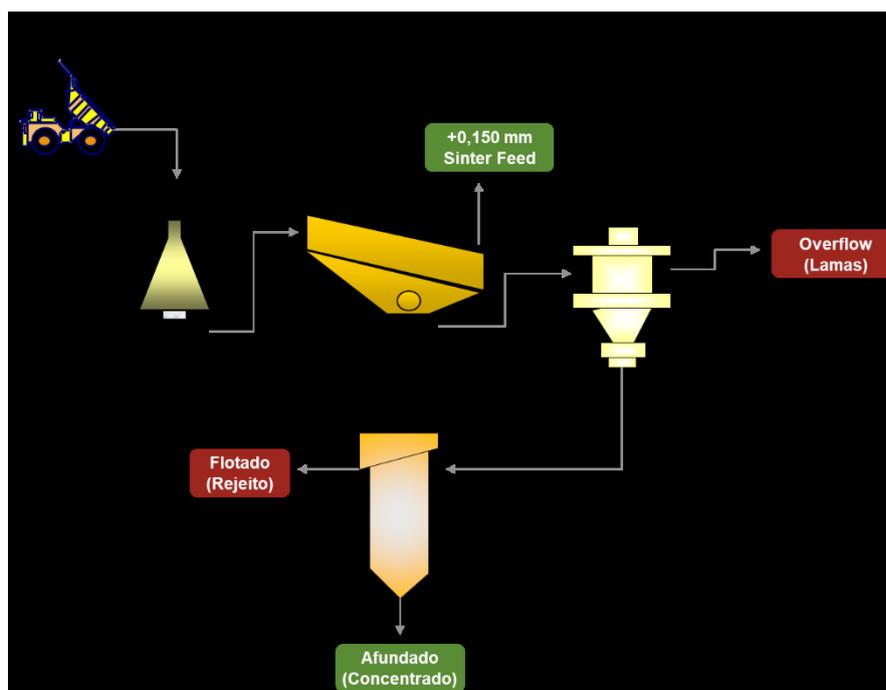


Figura 4.5 – Fluxograma simplificado do circuito de concentração

A amostragem foi realizada durante o período em que foram identificados altos teores de cálcio e magnésio na alimentação da flotação e assim, foi possível obter uma amostra com teores de dolomita acima dos níveis habituais praticados nas usinas de processamento mineral do Quadrilátero Ferrífero.

Além dos ensaios de flotação em bancada, a amostra de minério foi submetida à análise granulométrica utilizando peneiramento a úmido; análise mineralógica utilizando a técnica de difratometria de raios-X, microscopia de luz refletida (MLR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS); análise química por fluorescência de raios-X; estudo de liberação utilizando microscopia de luz refletida (MLR).

4.1.3 Insumos químicos

Os principais insumos químicos utilizados neste trabalho foram disponibilizados pela empresa Clariant. A tabela IV.2 apresenta a relação dos principais reagentes químicos utilizados no estudo.

Tabela IV.2 – Principais insumos químicos utilizados

Reagente	Função
FLOTIGAM 16424	Coletor catiônico (eteramina)
FLOTINOR 16551	Coletor aniônico (éster fosfórico)
Ácido clorídrico – HCl	Modulador de pH
Hidróxido de sódio – NaOH	Modulador de pH
Nitrato de potássio – KNO ₃	Eletrólito indiferente
Amido de milho	Depressor de hematita

Segundo informações da empresa Clariant, o coletor FLOTIGAM 16424 é caracterizado como uma eteramina parcialmente neutralizada, utilizada para flotação de silicatos. O FLOTINOR 16551 é um coletor aniônico base éster fosfórico e, para o trabalho em questão, foi estudado com o objetivo de flotação seletiva da dolomita. Os dois coletores foram utilizados nos ensaios de potencial zeta, espectrometria de infravermelho e ensaios de flotação em bancada.

A estrutura geral de uma eteramina, já descrita neste trabalho, é definida como (R-O-(CH₂)₃-NH₂). Já o éster fosfórico pode ser classificado em monoéster, diéster e triéster, de acordo com o número de ésteres presentes, conforme descrito por DOMINGOS et al (2003). A figura 4.6 ilustra a estrutura geral deste tipo de coletor.

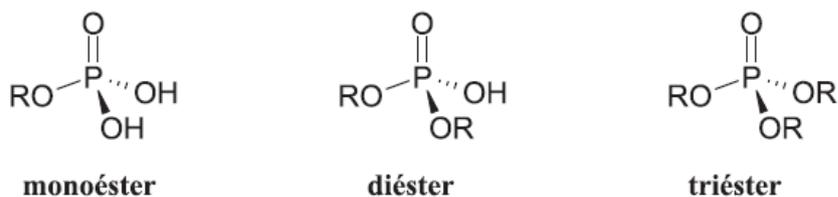


Figura 4.6 – Estrutura geral para um éster fosfórico (DOMINGOS et al, 2003)

Importante ressaltar que existem diversas configurações estruturais possíveis seja para eteramina ou para o éster fosfórico, como por exemplo, diferentes cadeias hidrocarbônicas, grupos alquila ou arila, graus de neutralização com ácidos carbônicos fracos, adição de novos grupos orgânicos nas composições, entre outros. A melhor configuração para cada tipo de flotação é definida a partir de prévio conhecimento das estruturas químicas além de comprovações a partir de testes de aplicação. O conhecimento e domínio desse campo de estudo é a base tecnológica no desenvolvimento de insumos químicos para a indústria de mineração.

Para os ensaios de flotação em bancada foi utilizado o amido de milho como depressor. A amostra foi coletada na usina de processamento mineral, juntamente com a amostra de minério de ferro. Optou-se pela utilização do mesmo amido utilizado industrialmente para maior representatividade dos ensaios de flotação em bancada.

Como moduladores de pH foram utilizados soda cáustica (NaOH) na concentração de 10% m/m e ácido clorídrico (HCl) na concentração 5% m/m. Como eletrólito indiferente para as medidas de potencial zeta foi utilizado nitrato de potássio (KNO₃).

4.2 Metodologia

4.2.1 Caracterização das amostras minerais

Para a caracterização das amostras minerais purificadas, assim como a amostra de minério, foram realizadas análises para identificação das fases minerais, análises químicas e granulométricas. Para a amostra de minério foi realizada também análise de liberação. A metodologia adotada está descrita nos tópicos seguintes.

4.2.1.1 Análise mineralógica via DRX

A quantificação de fases mineralógicas foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Universidade de São Paulo (LCT-USP), através da análise por difratometria de raios X, utilizando o difratômetro X'Pert Philips com detector sensível à posição e tubo de raios-X com anodo de cobre. O estudo foi efetuado através do método do pó e a identificação das fases cristalinas obtidas por comparação do difratograma da amostra com banco de dados PDF2 do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) e *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A quantificação foi realizada pelo método baseado no refinamento segundo *Rietveld*, utilizando a abordagem e as estruturas cristalinas do banco de dados do *software* TOPAS – Bruker.

4.2.1.2 Análise química via FRX

A análise química das amostras foi realizada em laboratório da SGS Geosol, localizado em Vespasiano, Minas Gerais, através do método de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), utilizando o espectrômetro da marca Panalytical, modelo Magix Fast DY 1086. As amostras foram preparadas pela técnica de fusão com tetraborato de lítio. Os resultados são reportados pelo teor dos elementos indicados na tabela IV.3. A perda por calcinação (PPC) foi efetuada por gravimetria.

Tabela IV.3 – Elementos analisados por FRX

Elemento	Faixa de detecção (%)
Al ₂ O ₃	0,1 – 100
K ₂ O	0,01 – 25
MgO	0,1 – 100
CaO	0,01 – 70
P ₂ O ₅	0,01 – 45
MnO	0,01 – 75
SiO ₂	0,1 – 99
Fe	0,01 – 71
Na ₂ O	0,1 – 12
TiO ₂	0,01 - 100

4.2.1.3 Peneiramento e análise granulométrica

Para as amostras de minerais purificadas, foi realizado peneiramento na malha de 38 micrometros para classificação na faixa necessária ao preparo para medidas de potencial zeta e espectrometria de infravermelho. O peneiramento foi realizado a seco em peneirador vibratório suspenso da marca CDC, modelo PV-08.

Para a amostra de minério foi realizada a caracterização quanto à granulometria utilizando o mesmo peneirador vibratório suspenso. Foi utilizada a série de peneiras Tyler, indicadas na tabela IV.4 e o peneiramento foi realizado a úmido.

Tabela IV.4 – Série de peneiras Tyler utilizadas para análise granulométrica

Mesh	Abertura - μm
65	212
100	150
150	106
200	75
270	53
400	38

4.2.1.4 Análise de mineralogia e liberação por microscopia óptica

A análise de mineralogia e liberação das amostras de minério foi realizada no laboratório de caracterização mineral PCM (Processamento & Caracterização Mineral), localizado no distrito de Antônio Pereira, Ouro Preto.

O grau de liberação foi determinado a partir da obtenção de imagens via microscopia de luz refletida (MLR) e a contagem e classificação de pelo menos 500 partículas por faixa granulométrica avaliada. Foi utilizada a seguinte configuração: luz refletida, nicóis paralelos, lente objetiva de 10x, ocular de 10x e zoom da câmera de 4x. O preparo das amostras se deu pelo método de seção polida, utilizando resina cristal e catalizador.

Todas as frações granulométricas do peneiramento foram analisadas a fim de se entender a variação no grau de liberação de acordo com o tamanho das partículas. Os resultados foram expressos em grau de liberação de óxidos e hidróxidos de ferro e grau de liberação para ganga, a partir da seguinte fórmula:

$$GL = \frac{\text{Área mineralizada das partículas livres}}{\text{Área mineralizada das partículas livres + mistas}}$$

Sendo GL definido como o grau de liberação.

A análise mineralógica foi realizada a partir da obtenção das mesmas imagens, com o objetivo de identificar os minerais presentes na amostra de minério. Os resultados foram expressos como porcentagem em área de cada mineral identificado.

4.2.2 Análise de mineralogia via MEV/EDS

Foram realizadas análises de composição mineralógica e associação mineralógica utilizando microscópio eletrônico de varredura com emissão de elétrons por canhão de emissão de campo – FEG (*field emission gun*) da marca FEI, equipado com espectrômetro de dispersão de energia (EDS), marca Oxford – Inca Energy. As imagens foram geradas por elétrons retroespalhados (BSE). Foi utilizado o sistema automatizado para análise mineralógica QEMSCAN 650 (*Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy*) em operação com fonte de filamento de tungstênio e modo alto vácuo. O QEMSCAN identifica os minerais pelas imagens de elétrons retroespalhados e pelos espectros de EDS obtidos.

A composição mineralógica foi estimada pelo cálculo a partir da porcentagem da área das imagens obtidas ponderada com a densidade de cada fase. A associação mineralógica foi calculada pelas principais fases associadas a cada mineral, em porcentagem de transições de pixels normalizada a 100% por mineral.

Além das análises citadas, foram obtidas ainda imagens eletrônicas geradas por detector de elétrons retroespalhados (BSE) com a finalidade de localizar e ilustrar aspectos microestruturais relacionados à dolomita presente na amostra de minério.

4.2.3 Medida do potencial zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento Zetasizer, modelo Nano ZS, do fabricante Malvern Panalytical (figura 4.7), disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais Nanoestruturados do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), localizado no campus da UFMG em Belo Horizonte. Como eletrólito indifferente foi utilizado KNO_3 (10^{-3} M) e para ajuste do pH foram utilizadas soluções diluídas de NaOH e HCl. O equipamento é acoplado a um autotitulador para ajuste do pH necessário a cada medida.



Figura 4.7 – Equipamento Zetasizer Nano ZS com autotitulador acoplado

O procedimento de preparo das amostras minerais para as análises de potencial zeta seguiu a metodologia descrita a seguir:

- i. Preparar 2 litros de solução de água deionizada com eletrólito indifferente KNO_3 (10^{-3}M);
- ii. Pesar 1 grama de amostra mineral purificada, adicionar e homogeneizar na solução preparada;
- iii. Deixar o sistema em repouso durante o tempo necessário para sedimentação das partículas com granulometria acima de 5 micrometros;

- iv. Transferir a fração do sobrenadante (1800 ml) para recipiente identificado;

Para o cálculo do tempo de sedimentação foi utilizada como base a equação de Stokes, descrita abaixo.

$$V_s = \frac{d^2 \cdot g \cdot (\rho_s - \rho_f)}{18 \cdot \eta}$$

Sendo:

V_s = velocidade terminal de sedimentação (m/s)

ρ_s e ρ_f = pesos específicos do sólido e fluido, respectivamente (kgf/m^3)

η = viscosidade do fluido (kg/m.s)

g = aceleração da gravidade (m/s^2)

d = diâmetro da partícula (m)

A tabela IV.5 apresenta os tempos de sedimentação para cada amostra trabalhada.

Tabela IV.5– Tempos de sedimentação utilizados no preparo de amostras

Amostra	Densidade (kg/m^3)	Tempo de sedimentação* (horas)
Dolomita	2840	4,4
Quartzo	2650	4,9

* O tempo de sedimentação foi calculado a partir da velocidade de sedimentação e a altura da proveta considerada em 40 centímetros para retirada do sobrenadante.

A medida do potencial zeta seguiu a metodologia descrita a seguir:

- i. Após o tempo de sedimentação o sobrenadante recolhido foi homogeneizado e dividido em diversos béqueres com 50 mililitros de volume;
- ii. Para os ensaios com coletor, adicionou-se ao béquer com 50 mililitros de dispersão, o volume necessário de coletor para preparar uma solução na concentração desejada ao ensaio;

- iii. A amostra ficou em agitação durante 5 minutos para condicionamento;
- iv. Com o auxílio de uma seringa, injetou-se na cubeta do tipo DTS1070 uma alíquota da dispersão recolhida no béquer;
- v. Introduziu-se a cubeta no equipamento previamente programado para realização das medidas;
- vi. Acionou-se o equipamento Zetasizer Nano ZS acoplado ao autotitulado para iniciar o ajuste do pH e as medidas de potencial zeta;
- vii. Para todas as baterias de análises foi realizada também uma medida com solução padrão DTS 1235 com resultados em $-42 \text{ mV} \pm 2,4 \text{ mV}$.
- viii. Os resultados de cada amostra avaliada foram planilhados e construiu-se um gráfico de pH em função do potencial zeta expresso em mV.

O equipamento foi configurado para realizar medidas em faixa de pH ácida e básica, utilizando HCl e NaOH em diferentes concentrações para ajuste dos valores. As análises de potencial zeta foram realizadas em triplicata.

4.2.4 Espectrometria de infravermelho

A espectrometria de infravermelho foi realizada com o objetivo de avaliar a adsorção dos coletores FLOTIGAM 16424 e FLOTINOR 16551 na amostra de dolomita.

Foi utilizado o equipamento da Bruker, modelo Alpha, disponível no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, com espectros obtidos na faixa de número de onda de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ (figura 4.8).



Figura 4.8 – Espectrômetro de infravermelho Bruker Alpha

Utilizou-se o módulo de reflectância total atenuada (ATR), com prisma de diamante, para obtenção dos espectros, seguindo os passos descritos a seguir:

- i. Com o equipamento ligado, inicia-se o software OPUS;
- ii. Os testes de avaliação interna para conferir se o equipamento está apto para uso são realizados automaticamente pelo *software*. Caso exista algum erro no equipamento, o *software* irá indicar;
- iii. Com o equipamento liberado, inicia-se o ensaio realizando a leitura do “branco” ou “*background*”. Esta etapa é necessária para descontar todos os sinais presentes que não correspondem à amostra;
- iv. Com o auxílio de uma espátula, a amostra é colocada no módulo de ATR. A quantidade de amostra necessária é aquela que possibilite cobrir toda a superfície da janela de saída do sinal de infravermelho;
- v. Realiza-se então a leitura da amostra com o comando no *software*, com os seguintes critérios: número de *scans* 32, resolução 4, *auto gain* ativado;
- vi. Após obtenção do espectro, foram utilizadas as ferramentas do *software* OPUS para a formatação do mesmo;
- vii. Para os espectros apresentados neste estudo, foram utilizadas as seguintes ferramentas: “*convert ABS/%T*”, “*automatic baseline correct*”, “*find peaks*”.

Foram realizadas leituras da amostra de dolomita pura, assim como dos coletores utilizados na flotação, com o objetivo de se obter as bandas características de cada amostra e possibilitar uma comparação que evidencie a adsorção após o contato entre coletor e mineral.

O preparo da amostra de dolomita com os coletores se deu seguindo o procedimento descrito a seguir:

- i. A amostra de dolomita, com granulometria inicial menor que 38 micrometros, foi triturada utilizando gral e pistilo, a fim de se obter uma

- amostra ainda mais fina. Esta etapa é essencial para se alcançar a sensibilidade para detecção de adsorvato;
- ii. Os coletores, na concentração de 500 mg/l, foram condicionados com a amostra mineral por um tempo fixo de 10 minutos, em pH 10;
 - iii. Em seguida, a amostra foi filtrada utilizando um sistema de filtração *Millipore*, com filtro de diâmetro médio de abertura de poro de 2 micrometros.
 - iv. Durante a filtração, a amostra mineral foi lavada com água em abundância (aproximadamente 1 litro de água, adicionada gradualmente) para remoção do excesso de coletor que possivelmente poderia estar presente na amostra e não adsorvido. O pH da água também foi ajustado para 10 com solução de hidróxido de sódio 10% m/m.
 - v. Após a filtração, o mineral retido no filtro foi colocado em estufa a 30°C por aproximadamente 4 horas para remoção da umidade remanescente.
 - vi. Após este processo, o mineral foi analisado por espectrometria de infravermelho.

Conforme descrito e demonstrado por AVELAR (2018), uma elevada área superficial das amostras minerais, assim como uma alta concentração dos coletores, são condições relevantes no preparo das amostras. Isto se dá porque o espectro dos coletores adsorvidos é de intensidade muito menor em relação ao espectro dos minerais, conforme descrito por BRANDÃO et al. (1990).

4.2.5 Ensaio de flotação em bancada

Os ensaios de flotação em bancada foram realizados em célula de flotação, marca Denver, modelo D12, autoaerada, instalada no laboratório de flotação do Centro de Aplicação e Desenvolvimento para Mineração da Clariant localizado em Belo Horizonte.

Os parâmetros de flotação utilizados no estudo estão indicados na tabela IV.6 e correspondem a valores típicos utilizados em testes de flotação em bancada para minério de ferro. Os parâmetros indicados na tabela foram fixos para todos os ensaios de flotação.

Apenas a dosagem e ordem de adição dos coletores foi alterada para avaliar a eficiência do processo.

Os testes de flotação em bancada foram realizados com o objetivo de avaliar diferentes rotas de concentração por flotação para o minério de ferro dolomítico, utilizando um coletor convencional, tipo eteramina, e o coletor base éster fosfórico.

Tabela IV.6– Parâmetros da flotação utilizados nos ensaios

Parâmetro	Valor
Massa de minério, base seca (g)	500
% Sólidos da flotação (%)	50
Volume da cuba (l)	1
Rotação (rpm)	800
Tipo de depressor	Amido de milho
Concentração da solução de depressor	1
Relação amido:NaOH na gelatinização do depressor	6:1
Dosagem de depressor (g/t)	700
pH da flotação	9,8
Tempo de condicionamento inicial (min)	1
Tempo de condicionamento do depressor (min)	3
Tempo de condicionamento do coletor (min)	1

O amido foi utilizado como depressor de hematita. O preparo da solução gelatinizada do amido seguiu os passos descritos a seguir:

- i. Utilizando um béquer, pesar 10g de amido de milho;
- ii. Adicionar 300g de água no béquer e iniciar a agitação utilizando um agitador mecânico com quatro lâminas;
- iii. Adicionar, gradualmente, 6g de NaOH (10%) na solução. Neste momento a solução começará a ficar mais viscosa, indicando a abertura da cadeia do amido;

- iv. Ainda sob agitação, adicionar água até a obtenção de 1000g de solução;
- v. Deixar o sistema em agitação por aproximadamente 30 minutos, para garantir uma boa abertura e homogeneização da solução de amido.

Os ensaios de flotação foram realizados em diferentes circuitos de flotação com o objetivo de avaliar a melhor seletividade para concentração do minério de ferro. Foram realizados ensaios *rougher* e *rougher-cleaner* variando os reagentes e dosagens em cada etapa. Em todos os circuitos o depressor amido de milho foi dosado na etapa *rougher* da flotação. A tabela IV.7 indica a variação dos coletores para cada circuito estudado.

Tabela IV.7– Variação na dosagem dos coletores para os circuitos avaliados

Circuito	Etapa <i>rougher</i>	Etapa <i>cleaner</i>
Circuito 01	FLOTIGAM 16424 (50 – 75 – 100 – 150 – 200) g/t	---
Circuito 02	FLOTINOR 16551 (10 – 30 – 50) g/t	FLOTIGAM 16424 (100 g/t)
Circuito 03	FLOTIGAM 16424 100 g/t	FLOTINOR 16551 (10 – 30 – 50) g/t
Circuito 04	FLOTIGAM 16424 (100 g/t) + FLOTINOR 16551 (10 – 30 – 50) g/t	---
Circuito 05	FLOTIGAM 16424 (70 g/t)	FLOTIGAM 16424 (30 g/t) + FLOTINOR 16551 (10 – 30 – 50) g/t

No circuito 01 foi utilizado apenas o coletor catiônico FLOTIGAM 16424, tipo eteramina, para avaliar os resultados considerando um ensaio típico para flotação reversa de minério de ferro. No circuito 02 e 03 foi avaliada a melhor rota para flotação da dolomita: prévia ou após a flotação do quartzo. Nos circuitos 04 e 05 foi avaliada a combinação entre os coletores em um mesmo estágio de flotação. As figuras 4.9 e 4.10 ilustram os circuitos de flotação adotados.

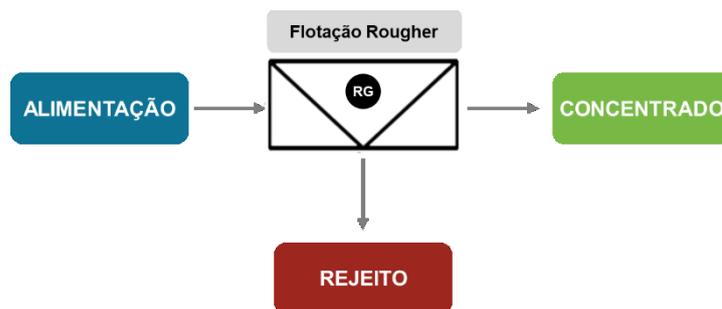


Figura 4.9 – Esquema de flotação utilizado nos circuitos 01 e 04

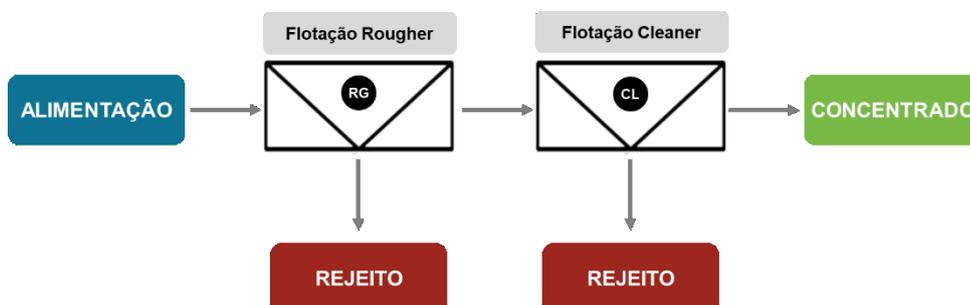


Figura 4.10 – Esquema de flotação utilizado nos circuitos 02, 03 e 05

O procedimento geral adotado nos ensaios de flotação está descrito a seguir:

- i. Pesar 500g do minério e adicionar na cuba de flotação;
- ii. Adicionar 500g de água para formação da polpa com 50% de sólidos;
- iii. Iniciar a agitação da célula de flotação e condicionar a polpa por 1 minuto;
- iv. Aferir o pH inicial da polpa;
- v. Adicionar o depressor na dosagem requerida;
- vi. Aferir o pH da polpa e, se necessário, ajustar o pH para faixa requerida no ensaio;
- vii. Condicionar o depressor por 3 minutos;
- viii. Adicionar o coletor na dosagem requerida ao ensaio e condicionar por 1 minuto;
- ix. Abrir a vazão de ar da célula e iniciar a flotação;
- x. Flotar até exaustão;
- xi. Recolher o flotado e afundado para bandejas e secar em estufa;
- xii. Pesar as amostras geradas nos ensaios de flotação;
- xiii. Seguir com as amostras para quarteamento e posterior análise química.

Nos ensaios com dosagem de coletor na etapa *cleaner*, o pH da polpa foi verificado e, quando necessário, ajustado novamente para o valor de 9,8.

Os parâmetros de resposta avaliados para os ensaios de flotação foram o teor de SiO₂, teor de ferro, teor de MgO e CaO no concentrado e rejeito. As metas consideradas para a flotação desta amostra estão indicadas na tabela IV.8 e foram estabelecidos de acordo com a especificação da usina em que o minério foi amostrado.

Tabela IV.8 – Metas considerados para os ensaios de flotação em bancada

Parâmetro	Valor
%SiO ₂ (concentrado)	< 2,0 %
%Fe (concentrado)	> 65,0 %
%CaO (concentrado)	< 1,0 %
%MgO (concentrado)	< 1,0 %
Recuperação metalúrgica	> 70 %

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras de minerais purificados

As amostras de minerais purificados, quartzo, hematita e dolomita, foram analisados por difratometria de raios-X e espectrometria de fluorescência de raios-X, a fim de se verificar o grau de pureza das amostras que, em seguida foram submetidas às análises de potencial zeta e espectrometria de infravermelho.

5.1.1 Quartzo: análise química e mineralógica

Os resultados da quantificação de fases por DRX são apresentados na tabela V.1. A figura 5.1 apresenta o difratograma obtido, assinalando as linhas de difração correspondentes às fases identificadas, assim como o difratograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld com difratômetro com tubo de raios-X de anodo de cobre.

Tabela V.1 – Análise mineralógica da amostra de quartzo purificada

ICDD	Mineral	Fórmula Química	% Estimada
78-2315	Quartzo	SiO ₂	99
87-1164	Hematita	Fe ₂ O ₃	1

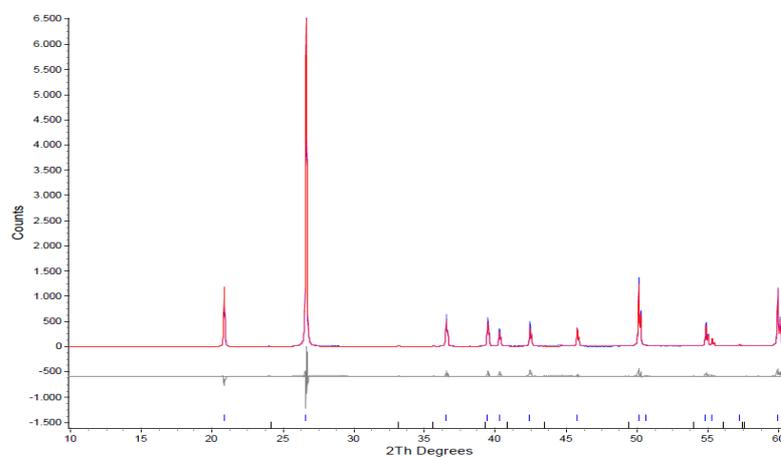


Figura 5.1 – Difratograma de raios-X da amostra de quartzo purificada

Os resultados da análise química por fluorescência de raios-X são apresentados na tabela V.2:

Tabela V.2 – Análise química da amostra de quartzo purificada

Amostra	SiO ₂ (%)	Fe (%)	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	PPC (%)
Quartzo	99,0	0,73	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01	0,15

Os resultados confirmam que a amostra de quartzo apresenta um elevado grau de pureza, adequadas para as medidas de potencial zeta e obtenção do espectro de infravermelho do presente estudo. PEÇANHA & SCHNEIDER (2016) utilizaram uma amostra com teor de 99,3% de SiO₂ para as medidas de potencial zeta; LIMA & QUIRINO (2003), em estudos para avaliar adsorção de amina em quartzo, utilizaram uma amostra com teor de 98,2% de SiO₂ para as análises de potencial zeta.

5.1.2 Dolomita: análise química e mineralógica

Os resultados da quantificação de fases por DRX são apresentados na tabela V.3. A figura 5.2 apresenta o difratograma obtido, assinalando as linhas de difração correspondentes às fases identificadas, assim como o difratograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld utilizando difratômetro com tubo de raios-X de anodo de cobre.

Tabela V.3– Análise mineralógica da amostra de dolomita purificada

ICDD	Mineral	Fórmula Química	% Estimada
01-083-1766	Dolomita	MgCa(CO ₃) ₂	100
98-001-2481	Quartzo	SiO ₂	pp *

* possível presença (teor inferior a 1%)

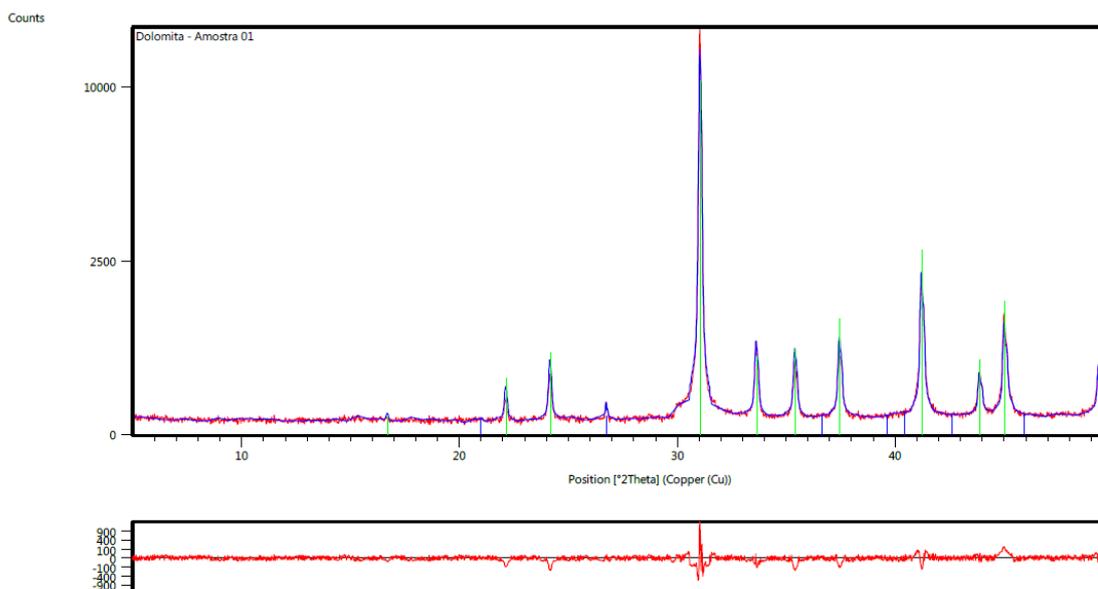


Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X da amostra de dolomita purificada

Os resultados da análise química por fluorescência de raios-X são apresentados na tabela V.4:

Tabela V.4 – Análise química da amostra de dolomita

Amostra	SiO ₂ (%)	Fe (%)	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	PPC (%)
Dolomita	0,40	0,78	0,01	<0,1	<0,1	21,2	0,58	0,01	30,7	0,01	46,0

Pelos cálculos estequiométricos, os teores de CaO e MgO na dolomita são da ordem de 30,4% e 21,9%, respectivamente. A análise química por FRX indicou que a amostra trabalhada apresenta valores muito próximos a estes, mostrando que a amostra de dolomita estudada apresenta um grau de pureza elevado, sendo adequada para as medidas de potencial zeta e obtenção do espectro de infravermelho do presente estudo.

5.2 Caracterização da amostra de minério (alimentação da flotação)

5.2.1 Amostra de minério: análise granulométrica

A amostra de minério foi submetida a análise granulométrica, utilizando peneiramento a úmido. O gráfico da figura 5.3 apresenta a curva granulométrica para a amostra.

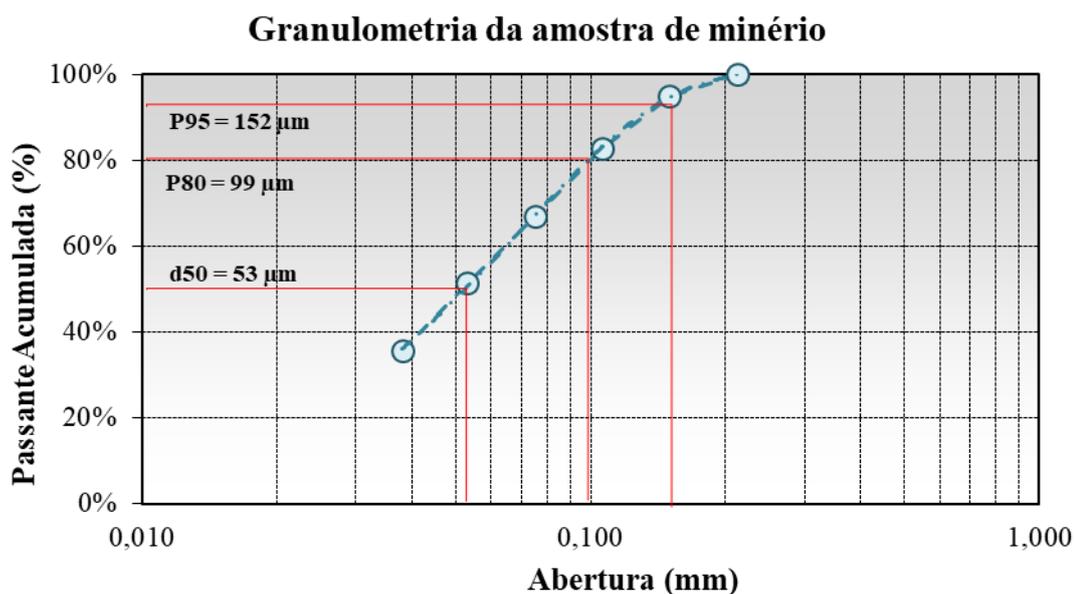


Figura 5.3 – Curva granulométrica da amostra de minério

O minério apresentou valor de *top size* em 212 micrometros; P95 (noventa e cinco por cento passante) na granulometria de aproximadamente 152 micrometros; P80 (oitenta por cento passante) na granulometria de aproximadamente 99 micrometros e d50 (diâmetro médio de partícula) na ordem de 53 micrometros. Importante ressaltar que o minério foi amostrado diretamente do circuito industrial da planta de concentração e os valores indicados são habituais aos praticados na flotação das usinas de processamento mineral do Quadrilátero Ferrífero. Esta observação pode ser confirmada também com o estudo de MATOS (2017), em que a amostra denominada grossos da Samarco apresentou curva granulométrica similar, com *top size* em 210 micrometros. O estudo feito por ROBERTO (2010) também utilizou amostra com o mesmo *top size* para os ensaios de flotação em bancada.

5.2.2 Amostra de minério: análise química e mineralógica

Os resultados da quantificação de fases por DRX são apresentados na tabela V.5. A figura 5.4 apresenta o difratograma obtido, assinalando as linhas de difração correspondentes às fases identificadas, assim como a lista de picos dos minerais identificados pelo difratômetro com tubo de raios-X de anodo de cobre.

Tabela V.5 – Análise mineralógica da amostra de minério

ICDD	Mineral	Fórmula Química	% Estimada
01-089-0599	Hematita	Fe ₂ O ₃	64
01-085-0796	Quartzo	SiO ₂	24
01-073-2324	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	6
01-081-0464	Goethita	FeO(OH)	6
01-074-1775	Gibbsita	Al(OH) ₃	pp
01-072-1650	Calcita	CaCO ₃	pp
01-083-1768	Talco	Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀	pp
01-083-0971	Caulinita	Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	pp

* pp = possível presença (teor inferior a 1%)

O resultado da análise mineralógica indicou a presença de hematita como o principal mineral-minério presente na amostra. O quartzo aparece como principal mineral de ganga, além de dolomita. Outros contaminantes aparecem na composição mineralógica como possível presença (teores inferiores a 1%), como a calcita, talco e caulinita. Todos os minerais evidenciados na análise mineralógica já foram descritos para o Quadrilátero Ferrífero, como pode-se avaliar no trabalho de MACHADO (2009) sobre a geologia desta região e em outros trabalhos já apresentados no capítulo de revisão bibliográfica do presente estudo.

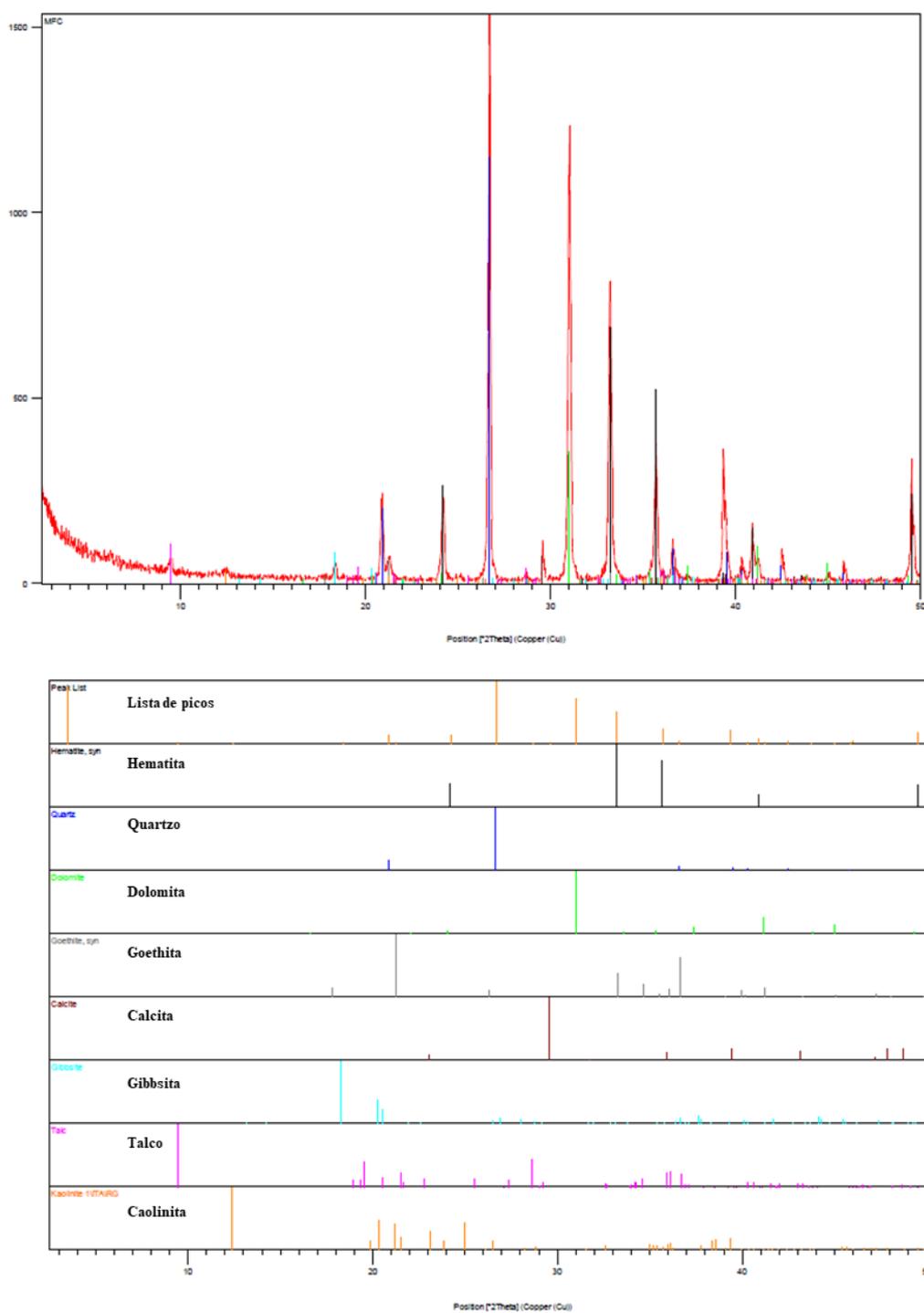


Figura 5.4 – Difratoograma de raios-X do minério com os picos identificados

Os resultados da análise química por fluorescência de raios-X são apresentados na tabela V.6:

Tabela V.6 – Análise química da amostra de minério por FRX

Amostra	SiO ₂ (%)	Fe (%)	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	PPC (%)
Minério	25,6	45,9	0,07	0,65	<0,1	1,48	0,17	0,08	2,21	0,01	3,93

Os teores indicados na análise química do minério estão de acordo com a composição dos minerais apresentados na análise mineralógica por DRX. Os teores apresentados para SiO₂ e para Fe podem ser considerados típicos para operações de flotação reversa de minério de ferro no Quadrilátero Ferrífero. Já os teores de MgO e CaO, presentes principalmente a partir da dolomita, podem ser considerados elevados para uma amostra da alimentação da flotação. Esta observação pode ser comprovada avaliando diversos estudos com amostras de minério de ferro de diferentes usinas do Quadrilátero Ferrífero.

No estudo de concentração realizado por MAGALHÃES (2013), com itabirito da mina Casa de Pedra, os teores de CaO e MgO do ROM eram da ordem de 0,034% e 0,01%, respectivamente. MATOS (2017), em trabalho com amostras de grossos e finos da flotação da Samarco também apresentou teores na ordem de 0,02% para os minérios que alimentam a flotação. SANTOS (2010), em estudo com amostra de ultrafinos da usina de concentração de VALE Pico, avaliou amostra com teor médio de 0,08% para CaO e 0,12% para MgO.

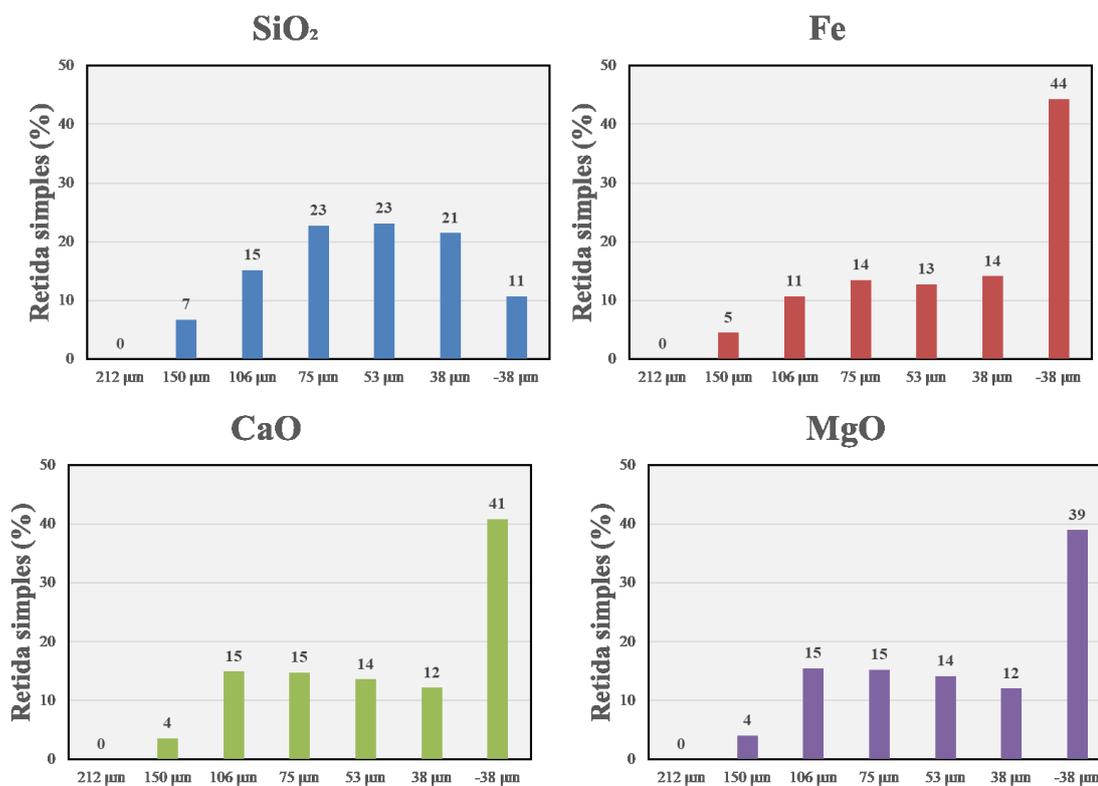
5.2.3 Amostra de minério: análise granuloquímica

Para a análise granuloquímica, as frações retidas em cada malha do peneiramento a úmido foram analisadas por FRX. O resultado dos teores por malha de abertura é apresentado na tabela V.7.

É possível observar que na fração mais fina, abaixo de 38 micrometros, há um enriquecimento para o elemento ferro na amostra e, conseqüentemente, um empobrecimento de SiO₂. Esta observação indica que o mineral quartzo está presente principalmente nas frações mais grossas da amostra. Para melhor entendimento da distribuição dos elementos na amostra, foi construído o gráfico da figura 5.5.

Tabela V.7 – Análise granulométrica da amostra de minério

Abertura (mm)	%Retida simples	SiO ₂ (%)	Fe (%)	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	PPC (%)
0,212	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,150	5,09	32,8	41,0	0,10	0,99	1,13	0,31	0,10	1,54	3,64
0,106	12,25	30,8	40,5	0,08	0,57	1,80	0,18	0,07	2,68	4,74
0,075	15,84	35,7	39,4	0,07	0,42	1,37	0,15	0,05	2,05	3,87
0,053	15,50	37,0	38,0	0,07	0,59	1,30	0,15	0,06	1,93	3,40
0,038	15,73	33,9	41,5	0,06	0,50	1,09	0,15	0,06	1,70	3,14
-0,038	35,58	7,5	57,5	0,09	0,55	1,56	0,16	0,08	2,52	4,24
TOTAL (calculado)	100	24,9	46,2	0,08	0,55	1,42	0,17	0,07	2,19	3,91

Figura 5.5 – Distribuição de SiO₂, Fe, MgO e CaO por faixa granulométrica

A partir do gráfico 5.5 pode-se confirmar que o quartzo, SiO_2 , está presente em uma granulometria intermediária na amostra de minério. O diâmetro médio para este mineral está na faixa de 69 micrometros, e apenas 10,8% na granulometria abaixo de 38 micrometros. Este comportamento é comum para amostras de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero, observados também nos trabalhos de MATOS (2017) e SALES (2012). O elemento ferro, principalmente como hematita, está presente em maior quantidade na fração mais fina da amostra, com diâmetro médio em aproximadamente 44 micrometros e 44% passante na granulometria de 38 micrometros. Como pode ser observado na figura 5.5, para CaO e MgO o perfil dos gráficos foi muito similar. Este comportamento era esperado, uma vez que ambos são provenientes principalmente da dolomita. Este mineral também está distribuído em maior quantidade nas frações finas, uma vez que apresentou diâmetro médio de aproximadamente 50 micrometros e 40% passante na granulometria de 38 micrometros.

5.2.4 Amostra de minério: análise de liberação e mineralogia

Os resultados das análises de liberação por imagem estão apresentados na tabela V.8. Para a amostra de minério tal qual, o grau de liberação para os minerais portadores de ferro foi de 97,15%, enquanto a liberação para ganga alcançou um valor de 90,07%. Conforme esperado, observa-se que, para as faixas granulométricas mais finas a liberação é maior. Para os minerais de ganga, apenas a faixa acima de 106 micrometros apresentou grau de liberação inferior a 90%. Os valores encontrados são próximos aos valores descritos por RODRIGUES (2016) para diferentes amostras da alimentação da flotação de uma usina de concentração por flotação do Quadrilátero Ferrífero. O estudo de ROBERTO (2010) também indicou valores de grau de liberação acima de 90% para minerais de ganga em amostras da alimentação da flotação.

Tabela V.8 – Grau de liberação da amostra de minério

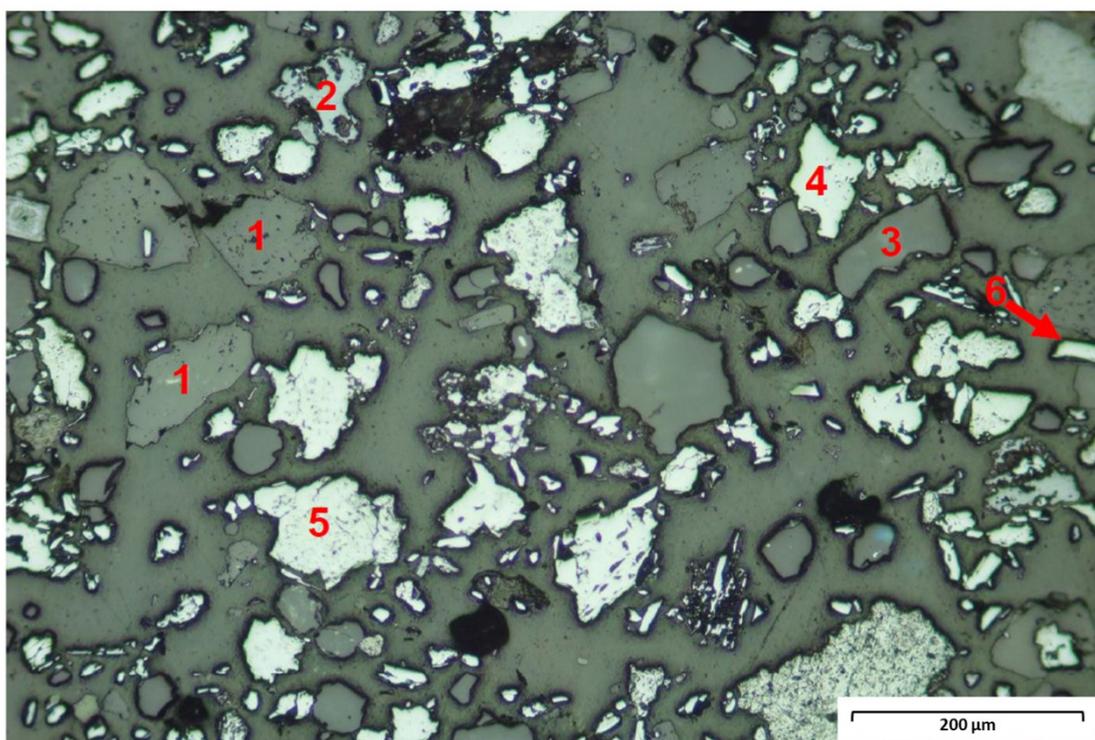
Amostra (mm)	Óxidos / Hidróxido de Ferro (%)	Ganga (%)
-0,212 +0,150	74,76	81,68
-0,150 +0,106	81,02	87,73
-0,106 +0,075	88,60	91,49
-0,075 +0,053	89,72	92,19
-0,053 +0,038	95,96	92,38
-0,038	97,73	93,28
Amostra tal qual	97,15	90,07

A tabela V.9 apresenta o resultado das feições mineralógicas microestruturais, a partir das imagens obtidas por microscopia de luz refletida.

Tabela V.9 – Feições mineralógicas a partir de MLR

Mineral	% em área
Hematita especular	8,59
Hematita lamelar	27,1
Hematita granular	3,24
Hematita recristalizada	24,05
Hematita martítica	5,73
Goethita botrioidal	4,24
Goethita terrosa	0,19
Quartzo livre	19,47
Quartzo misto	0,67
Minerais de manganês	0,38
Filossilicato	1,50
Carbonato	4,83
Partículas contadas	524

Os minerais observados nas imagens via microscopia óptica estão de acordo com a análise mineralógica por DRX. Dentre os minerais portadores de ferro, destaca-se na amostra a hematita, nas feições lamelar e recristalizada. Dentre os minerais de ganga destacam-se o quartzo e carbonatos, confirmados na análise de DRX, principalmente a dolomita. A figura 5.6 ilustra uma fotomicrografia da amostra de minério.



Fotomicrografia da amostra de minério (alimentação da flotação). Aspecto textural do minério. Presença de partículas liberadas constituídas de carbonato (1); goethita botrioidal (2); quartzo liberado (3); hematita recristalizada (4); hematita martítica (5); hematita lamelar (6). Luz refletida, nicóis paralelos, objetiva de 10x, ocular de 10x e zoom da câmera de 4x

Figura 5.6 – Fotomicrografia da amostra de minério da alimentação da flotação

5.2.5 Análise de mineralogia e associação mineralógica via QEMSCAN

A composição mineralógica da amostra de minério obtida via imagens de microscopia eletrônica de varredura com sistema automatizado de análises de imagens com apoio de EDS (QEMSCAN) está apresentada na tabela V.10. A composição mineralógica foi estimada pelo cálculo da porcentagem da área das imagens obtidas ponderada com a densidade de cada fase.

Os resultados confirmam a hematita como principal mineral minério e o quartzo e a dolomita como principais minerais de ganga da amostra.

Tabela V.10 – Composição mineralógica via QEMSCAN

Classe mineral	Mineral	% em massa dos minerais
Óxidos/hidróxidos de ferro	Hematita	67,87
	Goethita	3,34
Silicatos	Quartzo	23,16
	Caulinita	0,17
	Feldspato	0,01
	Clorita	0,08
	Anfibólios	0,21
	Talco	0,13
	Carbonatos	Dolomita
Calcita		0,11
Óxidos	Óxidos de Manganês	0,21
	Gibbsita	0,10
	Ilmenita	0,06
Outros	Apatita	0,04
	Outras fases	0,01

A associação mineralógica para os minerais óxidos/hidróxidos de ferro, quartzo e dolomita, foi calculada pelas principais fases associadas a cada mineral, em porcentagem de transições de pixels normalizada a 100% por mineral. O resultado está apresentado na figura 5.7.

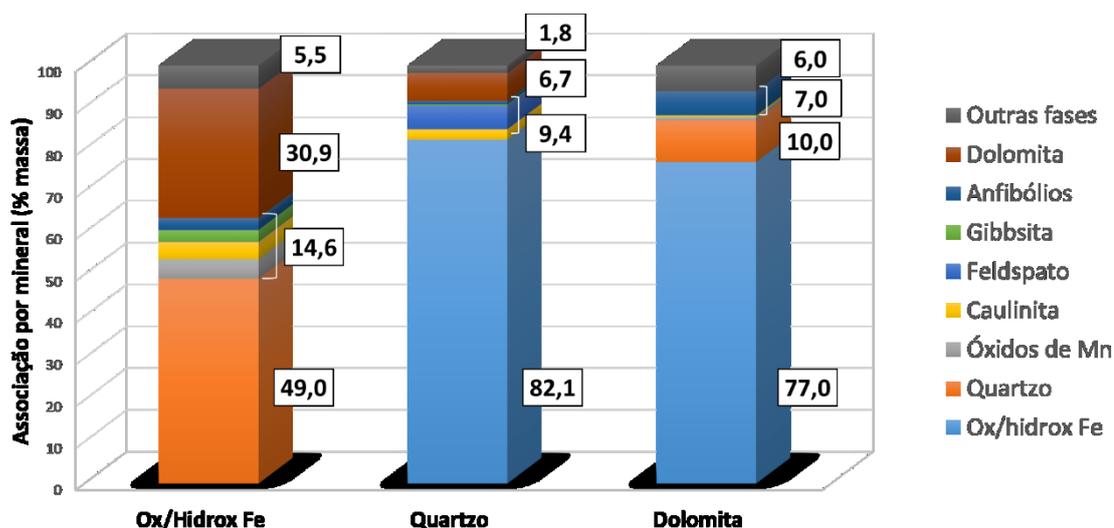


Figura 5.7 – Associação mineralógica dos principais minerais presentes

Os óxido e hidróxido de ferro, majoritariamente hematita, estão associados em maior parte com quartzo e dolomita. O quartzo e a dolomita apresentaram 82,1% e 77,0% de

associação com óxido/hidróxido de ferro, respectivamente. Apesar da amostra de minério apresentar um grau de liberação da ganga satisfatório para concentração via flotação (conforme indicado na seção 5.2.4), devido à associação com os minerais portadores de ferro, espera-se que haja um comprometimento na recuperação metalúrgica a partir da flotação do quartzo e dolomita.

Foram obtidas ainda imagens de MEV, com apoio de EDS, para ilustrar aspectos microestruturais relacionados à dolomita presente na amostra, conforme figura 5.8. As imagens obtidas confirmam a associação da dolomita com a hematita, seja em partículas mistas ou em pequenas inclusões nas partículas da dolomita. Observa-se nas imagens os cristais de dolomita com hábito romboédrico e clivagem perfeita com ângulo $73^{\circ}45'$.

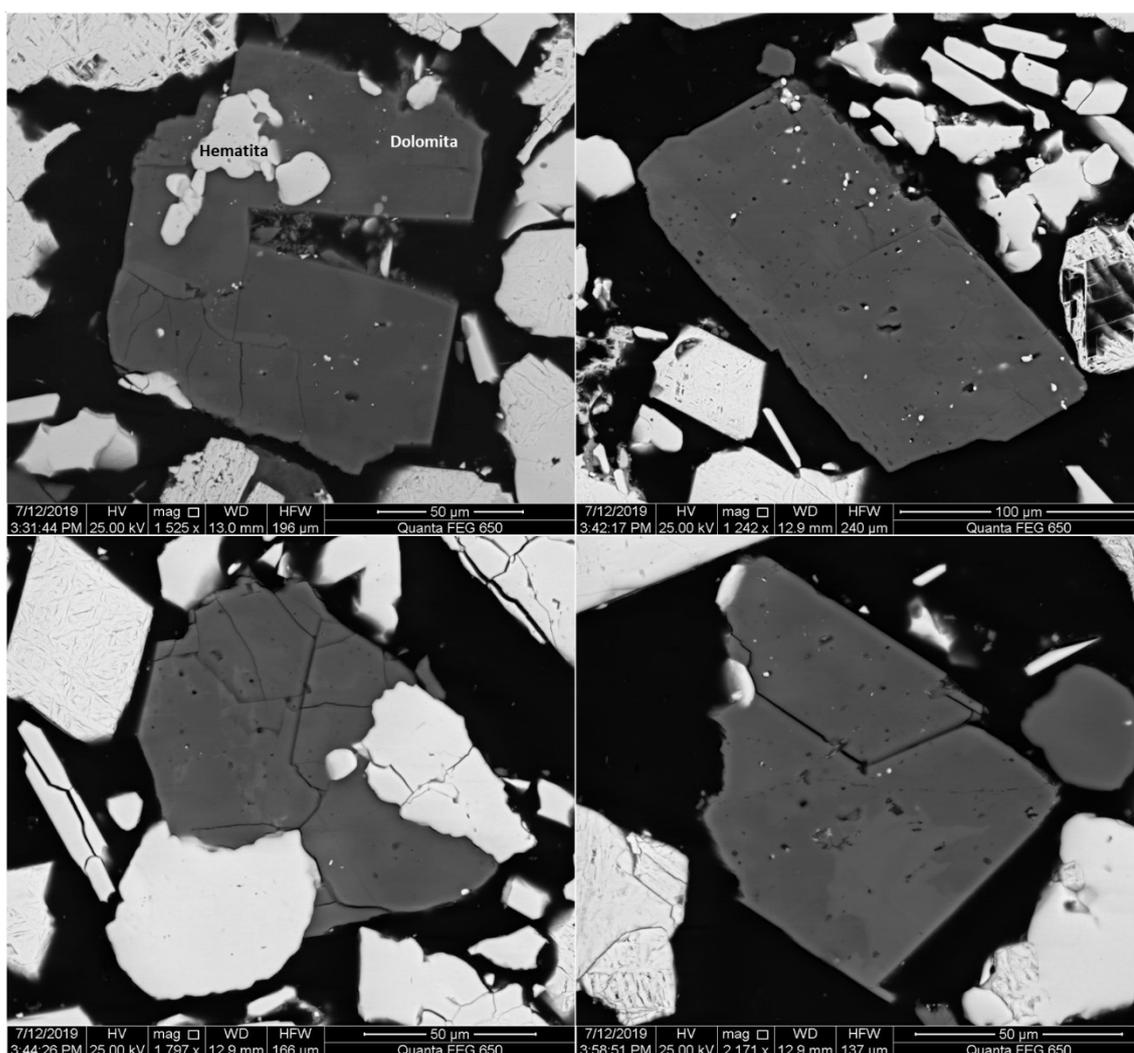


Figura 5.8 – Imagens de elétrons retroespalhados via MEV, enfatizando a dolomita

5.3 Ensaios de flotação em bancada

5.3.1 Circuito 1: flotação catiônica reversa convencional em circuito *rougher*

A primeira série de ensaios de flotação em bancada foi realizada utilizando apenas o coletor FLOTIGAM 16424 (eteramina), a fim de se ter um entendimento dos resultados alcançados para uma condição convencional de flotação reversa de minério de ferro, onde apenas o coletor catiônico é utilizado para flotar o quartzo.

Foram realizados cinco testes de flotação, variando apenas a dosagem do coletor (50, 75, 100, 150 e 200 g/t). A dosagem do depressor amido de milho gelatinizado foi mantida fixa em 600 g/t e o pH da flotação se manteve em 9,8. As demais condições podem ser consultadas na tabela IV.6 do presente trabalho. Os resultados são indicados nas tabelas V.11 à V.15.

Tabela V.11 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 50 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito	25,64	81,32	12,05	0,92	0,60	6,49	87,96	10,58	10,53
Concentrado	74,36	3,84	59,88	2,68	1,77	93,51	12,04	89,42	89,47
Alim. (calc.)	100,0	23,71	47,62	2,23	1,47	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.12 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 75 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito	29,53	76,30	14,65	0,85	0,56	9,11	92,11	11,21	11,07
Concentrado	70,47	2,74	61,22	2,82	1,89	90,89	7,89	88,79	88,93
Alim. (calc.)	100,0	24,46	47,47	2,24	1,50	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.13 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 100 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito	31,22	74,24	16,87	0,85	0,57	11,07	94,45	12,15	12,22
Concentrado	68,78	1,98	61,50	2,79	1,86	88,93	5,55	87,85	87,78
Alim. (calc.)	100,0	24,54	47,57	2,18	1,46	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.14 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 150 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito	40,39	60,05	25,42	1,42	0,95	21,64	97,65	26,06	26,15
Concentrado	59,61	0,98	62,35	2,73	1,82	78,36	2,35	73,94	73,85
Alim. (calc.)	100,0	24,84	47,43	2,20	1,47	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.15 – Flotação em bancada: FLOTIGAM 16424 200 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito	46,10	53,76	30,10	1,81	1,19	29,20	98,10	35,77	35,45
Concentrado	53,90	0,89	62,43	2,78	1,85	70,80	1,90	64,23	64,55
Alim. (calc.)	100,0	25,26	47,53	2,33	1,55	100,0	100,0	100,0	100,0

Com os resultados das tabelas V.11 à V.15, plotou-se o gráfico da figura 5.9 para avaliar a redução do teor de quartzo no concentrado (SiO₂) e a recuperação metalúrgica do sistema.

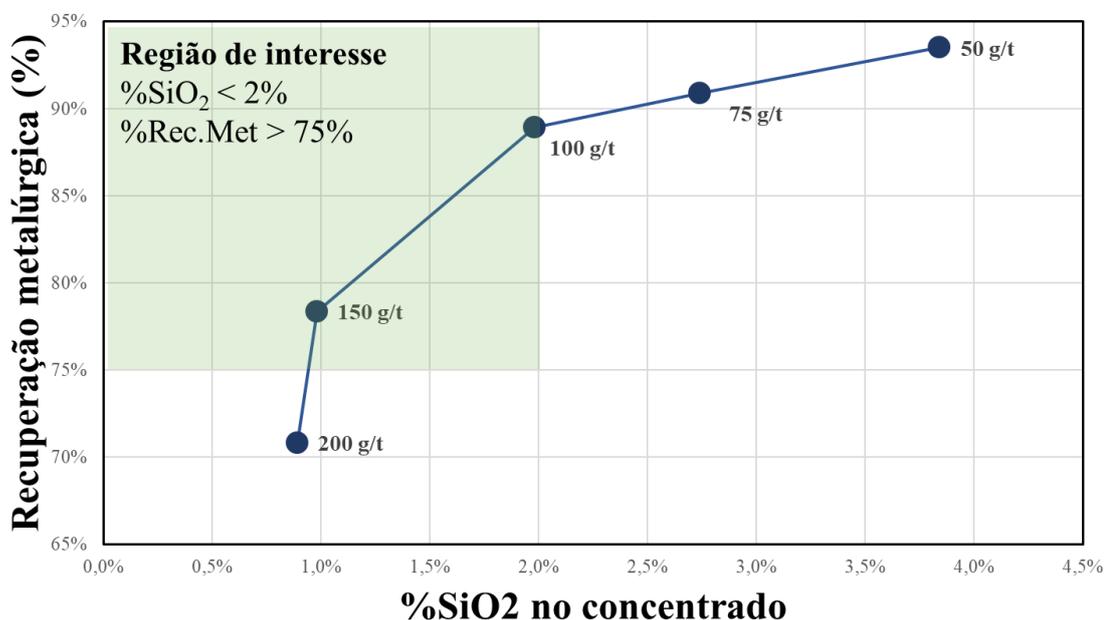


Figura 5.9 – Gráfico de teor de SiO₂ no concentrado *versus* recuperação metalúrgica utilizando o coletor FLOTIGAM 16424 em diferentes dosagens

Os resultados comprovam a eficiência do coletor FLOTIGAM 16424 para flotação de quartzo. Na dosagem de 100 g/t o coletor possibilitou alcançar a meta de recuperação

metalúrgica (maior que 75%) e teor de sílica (menor que 2%), com a flotação de 94% de todo o quartzo contido na amostra.

Em dosagens superiores (150 e 200 g/t) foi possível obter teor de quartzo (SiO_2) de aproximadamente 1,0%, porém houve um decréscimo também na recuperação metalúrgica da flotação.

Mesmo com a redução no teor de quartzo da amostra, nenhuma condição avaliada alcançou a meta para o teor de ferro no concentrado (>65%), conforme pode ser observado nos gráficos da figura 5.10 a seguir.

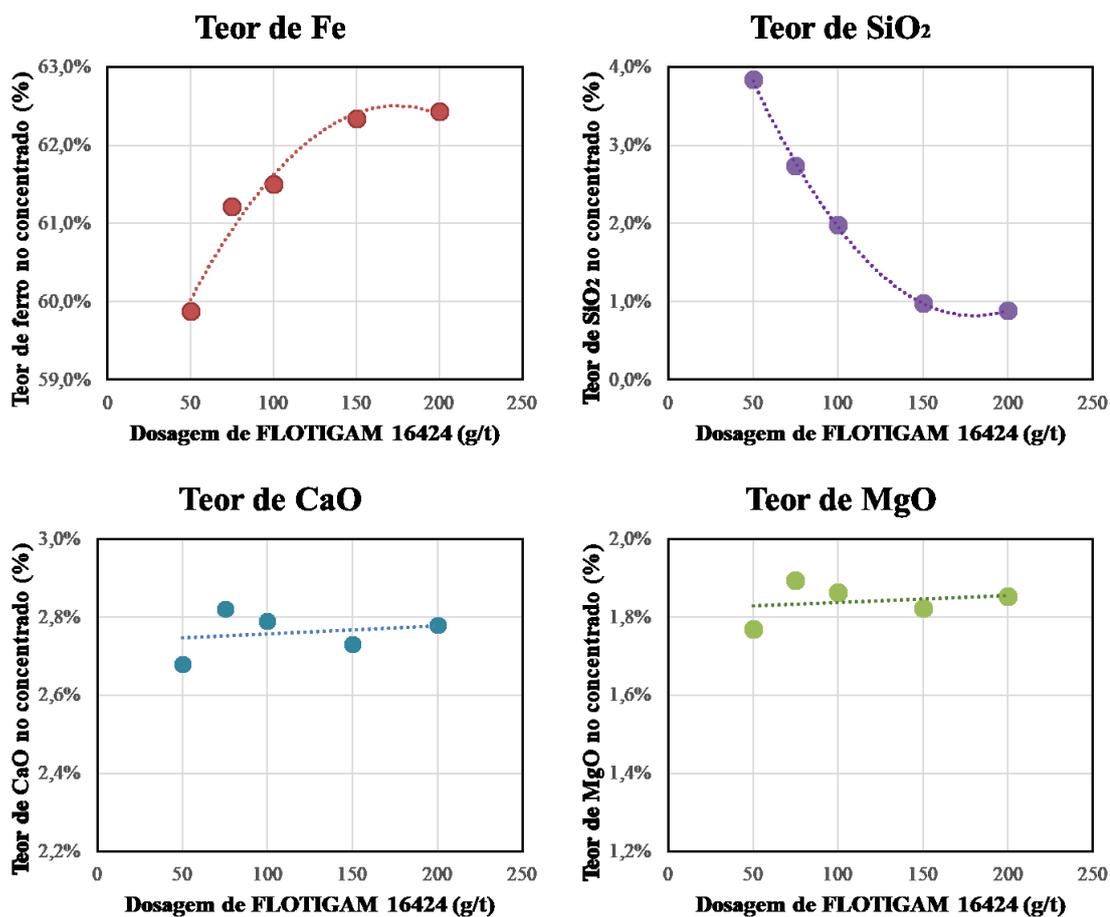


Figura 5.10 – Gráfico de teor de Fe, SiO_2 , CaO e MgO no concentrado em função da dosagem do coletor FLOTIGAM 16424

Analisando os gráficos da figura 5.10 é possível observar que o aumento na dosagem do coletor FLOTIGAM 16424 possibilitou a redução no teor de SiO_2 no concentrado e, conseqüentemente, um aumento no teor de ferro, evidenciando assim a alta seletividade do coletor para flotação do quartzo. A partir da dosagem de 150 g/t já não se observou grande variação nos resultados, com o teor de quartzo permanecendo em torno de 1% e o teor de ferro alcançando um valor máximo próximo a 62,5%.

Os gráficos da figura 5.10 evidenciam que, mesmo com o aumento na dosagem do coletor, o teor de CaO e MgO no concentrado não foi reduzido, permanecendo em valores próximos ao da alimentação, indicando baixa seletividade do coletor para a flotação da dolomita. Conseqüentemente, sem a separação seletiva deste mineral, não foi possível alcançar teores de ferro acima de 65% no concentrado, utilizando apenas o coletor catiônico do tipo eteramina FLOTIGAM 16424.

O comportamento alcançado nos ensaios de flotação em bancada está de acordo com as observações feitas no trabalho de LOPES (2013) que indicaram uma baixa flotabilidade da dolomita utilizando o coletor FLOTIGAM EDA (eteramina) em ensaios de microflotação. Na maior dosagem avaliada (50 mg/L) a flotabilidade da dolomita permaneceu em valores próximos a 30% para a faixa de pH alcalina. COSTA (2009), utilizando a mesma metodologia, alcançou uma flotabilidade de aproximadamente 40% de dolomita em uma dosagem de 1500 g/t, considerada alta para este sistema. Os estudos de microflotação realizados por ANDRADE et al. (2017), utilizando coletor tipo eteramina, indicaram uma flotabilidade de aproximadamente 20% da dolomita em faixa de pH 10, enquanto o quartzo, neste mesmo sistema, alcançou 100% de flotabilidade. Apesar de se tratar de sistemas e metodologias diferentes, as evidências apresentadas por estes autores confirmam as observações dos ensaios de flotação em bancada realizados no presente trabalho.

5.3.2 Circuitos 2 e 3: flotação dos minerais quartzo e dolomita em circuito *rougher* e *cleaner*

Foram realizados ensaios de flotação em bancada avaliando o coletor catiônico FLOTIGAM 16424 com o objetivo de flotar principalmente o mineral quartzo e o coletor aniônico FLOTINOR 16551 para flotação da dolomita. Inicialmente os ensaios foram realizados com a dosagem de cada coletor em uma etapa. Para o circuito 2 foi adicionado o coletor FLOTINOR 16551 na etapa *rougher* e o coletor FLOTIGAM 16424 na etapa *cleaner*. No circuito 3 utilizou-se o coletor FLOTIGAM 16424 na etapa *rougher* e o FLOTINOR 16551 na etapa *cleaner*. Em todos os ensaios, a dosagem do coletor catiônico FLOTIGAM 16424 foi fixada em 100 g/t, uma vez que os testes nesta dosagem alcançaram o valor desejado para teor de quartzo (SiO₂) no concentrado. Para o coletor aniônico FLOTINOR 16551 foi realizada uma curva de dosagem (10, 30 e 50 g/t) para identificar a melhor condição para flotação da dolomita. Todos os ensaios foram realizados em pH 9,8, utilizando amido de milho gelatinizado como depressor de hematita. Os resultados são apresentados nas tabelas V.16 à V.21.

Tabela V.16 – Circuito 2 - RG: FLOTINOR 16551 10 g/t CL:FLOTIGAM 16424 100 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	1,56	5,51	24,10	18,20	12,20	0,80	0,34	12,96	14,21
Rejeito CL	33,99	69,70	18,10	1,30	0,87	13,14	94,59	20,12	21,94
Concentrado	64,45	1,97	62,50	2,28	1,33	86,05	5,07	66,92	63,85
Alim. (calc.)	100,0	25,05	46,81	2,20	1,34	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.17 – Circuito 2 - RG: FLOTINOR 16551 30 g/t CL: FLOTIGAM 16424 100 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	2,09	3,92	23,60	18,24	11,90	1,05	0,34	17,84	17,96
Rejeito CL	37,50	61,50	20,10	2,19	1,47	16,08	94,84	38,39	39,76
Concentrado	60,41	1,94	64,30	1,55	0,97	82,87	4,82	43,77	42,27
Alim. (calc.)	100,0	24,31	46,88	2,14	1,39	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.18 – Circuito 2 - RG: FLOTINOR 16551 50 g/t CL: FLOTIGAM 16424 100 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	2,68	4,36	28,40	19,20	12,35	1,64	0,48	23,64	23,72
Rejeito CL	43,82	52,70	25,80	2,50	1,66	24,36	95,34	50,32	52,13
Concentrado	53,49	1,89	64,20	1,06	0,63	74,00	4,17	26,04	24,15
Alim. (calc.)	100,0	24,22	46,41	2,18	1,40	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.19 – Circuito 3 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t CL: FLOTINOR 16551 10 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	30,25	77,00	14,40	0,83	0,55	9,35	93,98	11,49	12,04
Rejeito CL	6,23	3,76	33,30	12,90	8,62	4,45	0,94	36,76	38,61
Concentrado	63,52	1,98	63,20	1,78	1,08	86,20	5,08	51,75	49,35
Alim. (calc.)	100,0	24,78	46,58	2,19	1,39	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.20 – Circuito 3 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t CL: FLOTINOR 16551 30 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	30,51	76,10	15,80	0,80	0,53	10,25	93,83	11,61	12,01
Rejeito CL	10,34	3,62	37,60	12,70	8,27	8,27	1,51	62,50	63,12
Concentrado	59,15	1,95	64,80	0,92	0,57	81,48	4,66	25,89	24,87
Alim. (calc.)	100,0	24,75	47,04	2,10	1,36	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.21 – Circuito 3 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t CL: FLOTINOR 16551 50 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	31,42	74,50	16,70	0,86	0,57	11,05	94,42	12,11	12,84
Rejeito CL	18,34	2,17	49,90	8,78	5,52	19,27	1,61	72,14	72,13
Concentrado	50,24	1,96	65,90	0,70	0,42	69,69	3,97	15,75	15,03
Alim. (calc.)	100,0	24,79	47,51	2,14	1,40	100,0	100,0	100,0	100,0

Conforme pode ser observado nos resultados, o teor de SiO₂ no concentrado de todos os ensaios ficou abaixo da meta de 2,00%, confirmando o valor observado nos testes já apresentados no capítulo 5.3.1.

O uso do coletor FLOTINOR 16551 aumentou a seletividade da flotação para remoção da dolomita, indicada pelos teores de CaO e MgO nas análises químicas. Com os resultados apresentados nas tabelas V.16 à V.21 foram plotados os gráficos apresentados nas figuras 5.11 e 5.12 para avaliar o circuito de flotação com maior potencial para remoção da dolomita no concentrado final.

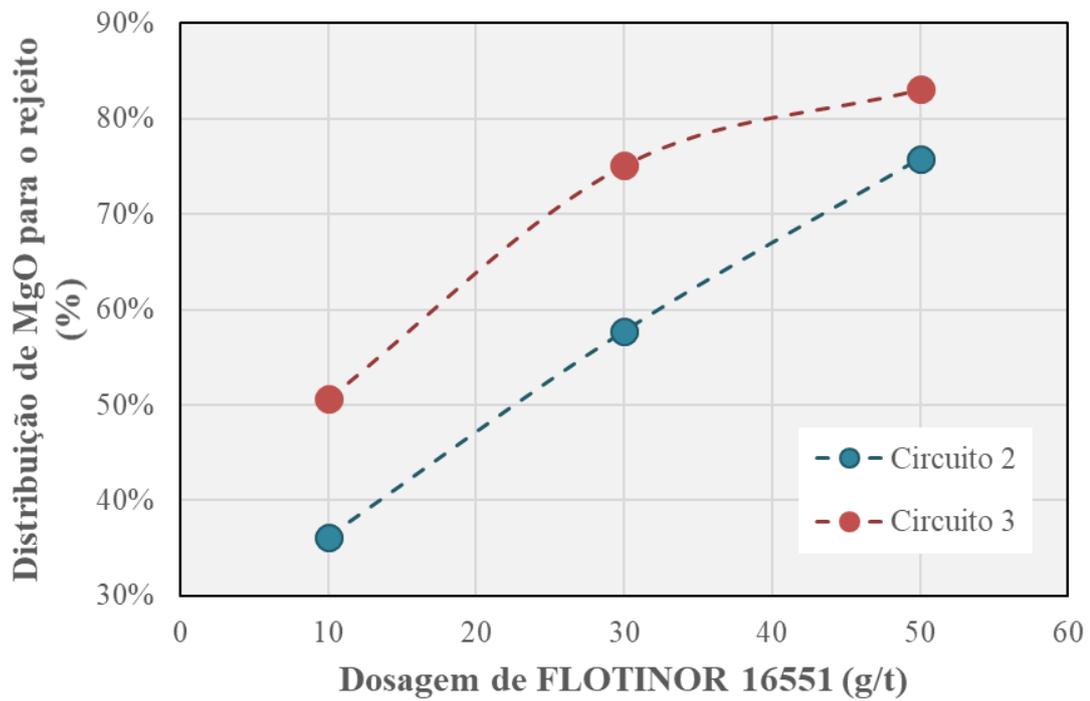


Figura 5.11 – Distribuição de MgO para o rejeito em relação à dosagem do coletor FLOTINOR 16551 para os circuitos 2 e 3

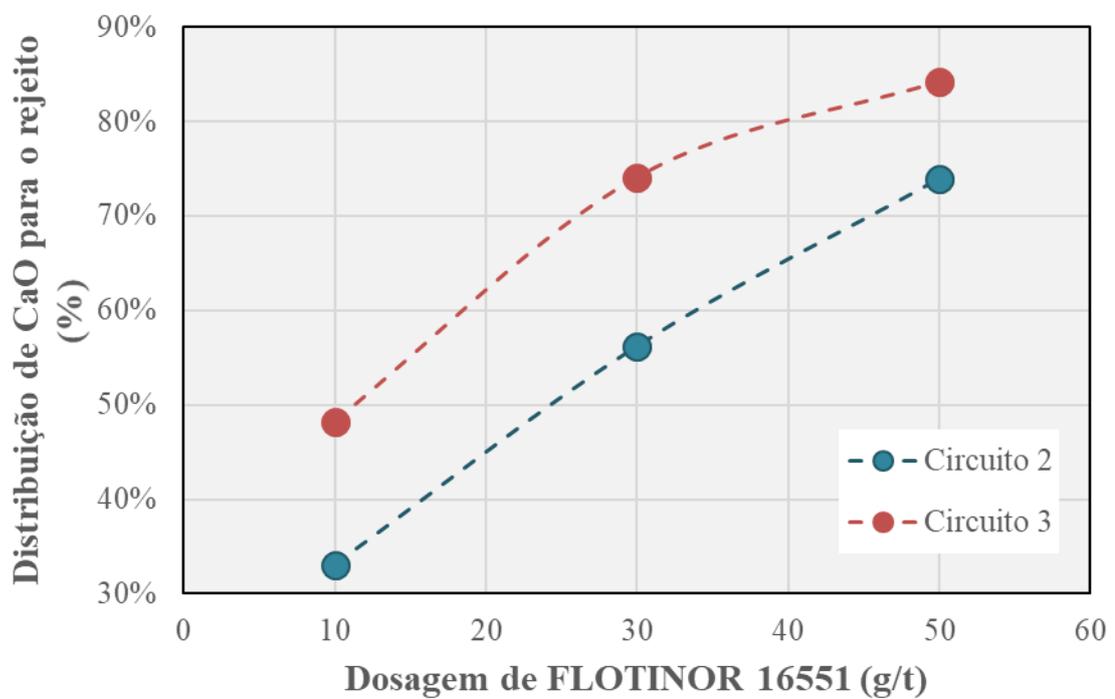


Figura 5.12 – Distribuição de CaO para o rejeito em relação à dosagem do coletor FLOTINOR 16551 para os circuitos 2 e 3

Os resultados plotados nos gráficos acima indicam que o circuito de flotação 3 alcançou maior poder de coleta para a dolomita em todas as dosagens do coletor FLOTINOR 16551 avaliadas, indicado por uma maior distribuição de MgO e CaO para o rejeito. Na dosagem de 50 g/t deste coletor, a remoção passou de 80%.

Neste circuito, realizou-se inicialmente a flotação de quartzo em uma etapa *rougher* com o coletor catiônico e em seguida, na etapa *cleaner*, a flotação da dolomita. Nesta condição espera-se que haja maior probabilidade de interação entre a partícula de dolomita e o coletor aniônico, uma vez que grande parte das partículas de quartzo foram previamente flotadas na etapa *rougher*. Além disso, para o circuito 3 observou-se que a espuma da etapa *cleaner* apresentou aspecto mais consistente, em comparação com o teste do circuito 2 onde a espuma da etapa *rougher* estava mais fraca. Este fenômeno pode estar associado à dosagem prévia de eteramina na etapa *rougher* do circuito 3, atuando na característica da espuma da flotação e contribuindo assim para uma melhor coleta das partículas de dolomita na etapa *cleaner*.

5.3.3 Circuito 4 e 5: interação entre os coletores FLOTIGAM 16424 e FLOTINOR 16551

Após os ensaios dos circuitos 2 e 3 indicarem a viabilidade para concentração seletiva do minério de ferro a partir da flotação dos minerais quartzo e dolomita utilizando os coletores FLOTIGAM 16424 e FLOTINOR 16551, foram realizados ensaios de flotação com o objetivo de avaliar a utilização dos dois coletores na mesma etapa da flotação.

Para o circuito 4 foi realizada uma flotação com apenas o estágio *rougher* utilizando 100 g/t do coletor FLOTIGAM 16424 em combinação com o coletor FLOTINOR 16551 em curva de dosagem (10, 30 e 50 g/t). Já no circuito 5 utilizou-se o coletor FLOTIGAM 16424 na dosagem de 70 g/t na etapa *rougher* e 30 g/t na etapa *cleaner*. O coletor FLOTINOR 16551 foi dosado em uma curva de dosagem na etapa *cleaner* (10, 30 e 50 g/t).

Os resultados dos ensaios de flotação estão indicados nas tabelas V.22 à V.27.

Tabela V.22 – Circuito 4 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t e FLOTINOR 16551 10 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	33,20	71,30	16,30	1,61	1,07	11,64	94,78	24,48	26,70
Concentrado	66,80	1,95	61,50	2,46	1,46	88,36	5,22	75,52	73,30
Alim. (calc.)	100,0	24,97	46,49	2,18	1,33	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.23 – Circuito 4 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t e FLOTINOR 16551 30 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	37,54	62,50	19,20	2,44	1,67	15,62	95,23	43,69	46,82
Concentrado	62,46	1,88	62,34	1,89	1,14	84,38	4,77	56,31	53,18
Alim. (calc.)	100,0	24,64	46,15	2,10	1,34	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.24 – Circuito 4 - RG: FLOTIGAM 16424 100 g/t e FLOTINOR 16551 50 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	41,69	56,10	22,40	2,91	1,93	20,13	95,36	56,53	59,23
Concentrado	58,31	1,95	63,55	1,60	0,95	79,87	4,64	43,47	40,77
Alim. (calc.)	100,0	24,53	46,39	2,15	1,36	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.25 – Circuito 5 - RG: FLOTIGAM 16424 70 g/t CL: FLOTIGAM 16424 30 g/t e FLOTINOR 16551 10 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	30,56	75,30	15,40	1,14	0,76	9,94	92,45	16,35	17,69
Rejeito CL	9,11	12,40	43,50	8,83	5,55	8,38	4,54	37,78	38,53
Concentrado	60,32	1,24	64,10	1,62	0,95	81,68	3,01	45,87	43,78
Alim. (calc.)	100,0	24,89	47,34	2,13	1,31	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.26 – Circuito 5 - RG: FLOTIGAM 16424 70 g/t CL: FLOTIGAM 16424 30 g/t e FLOTINOR 16551 30 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	29,46	76,20	13,50	1,05	0,70	8,45	92,39	13,88	14,45
Rejeito CL	17,08	6,69	46,00	8,92	5,58	16,70	4,70	68,37	66,81
Concentrado	53,46	1,32	65,90	0,74	0,50	74,85	2,90	17,75	18,73
Alim. (calc.)	100,0	24,30	47,06	2,23	1,43	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela V.27 – Circuito 5 - RG: FLOTIGAM 16424 70 g/t CL: FLOTIGAM 16424 30 g/t e FLOTINOR 16551 50 g/t

Amostra	Rec.Mas (%)	SiO ₂ %	Fe %	CaO %	MgO %	Distribuição			
						Fe	SiO ₂	CaO	MgO
Rejeito RG	30,39	75,60	14,60	1,04	0,69	9,35	92,82	13,23	14,02
Rejeito CL	19,38	5,86	49,80	9,12	5,70	20,35	4,59	74,32	73,88
Concentrado	50,23	1,28	66,40	0,59	0,36	70,30	2,60	12,46	12,09
Alim. (calc.)	100,0	24,76	47,44	2,31	1,38	100,0	100,0	100,0	100,0

Com os resultados apresentados nas tabelas V.2 à V.27 construiu-se os gráficos apresentados nas figuras 5.13 e 5.14 para avaliar qual o circuito de flotação com maior potencial para remoção da dolomita no concentrado final. Os resultados do circuito 3 também serão referenciados no gráfico para comparação.

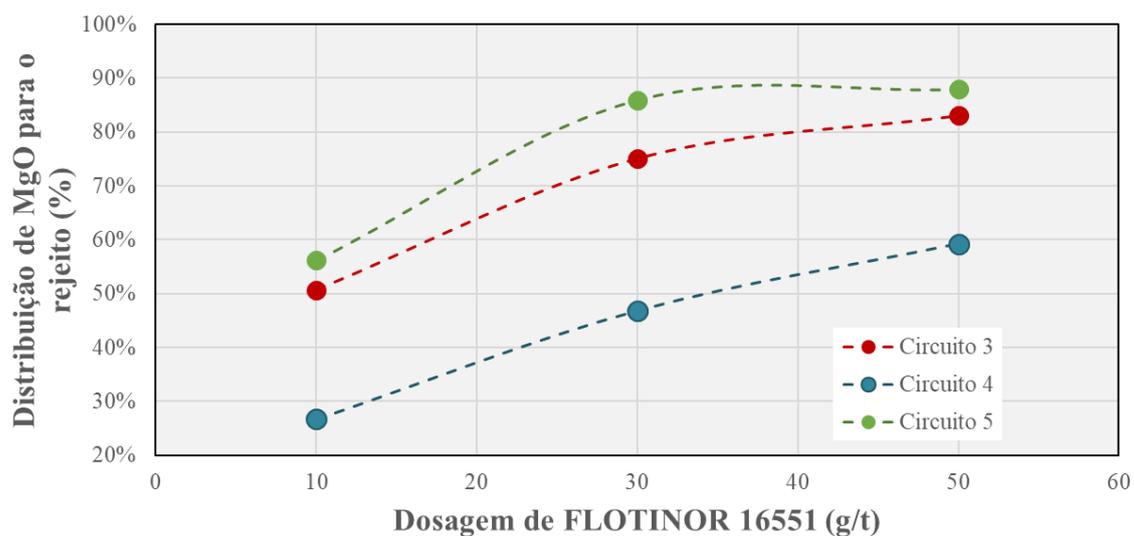


Figura 5.13 – Distribuição de MgO para o rejeito em relação à dosagem do coletor FLOTINOR 16551 para os circuitos 3, 4 e 5

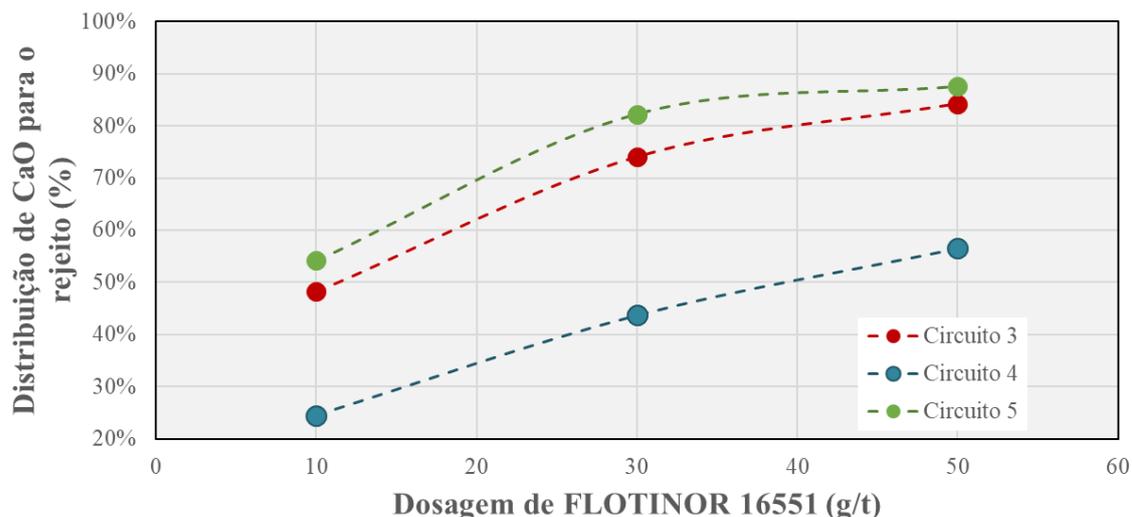


Figura 5.14 – Distribuição de CaO para o rejeito em relação à dosagem do coletor FLOTINOR 16551 para os circuitos 3, 4 e 5

Na comparação com o circuito 4, os resultados plotados nos gráficos acima indicam que o circuito de flotação 5 alcançou maior capacidade de coleta para a dolomita em todas as dosagens do coletor FLOTINOR 16551 avaliadas, indicado por uma maior distribuição de MgO e CaO para o rejeito. Os resultados do circuito 4, em que o coletor FLOTINOR 16551 foi utilizado na etapa *rougher* em combinação com 100 g/t do FLOTIGAM 16424, não foram satisfatórios e a distribuição de dolomita para o rejeito ficou abaixo do observado quando o coletor foi dosado em estágios distintos (circuitos 2 e 3). Os resultados confirmam a observação de que uma flotação prévia de quartzo na etapa *rougher* melhora a coleta de dolomita na etapa *cleaner*.

Por outro lado, a combinação entre os dois coletores na etapa *cleaner* aumentou a seletividade da flotação, alcançando uma distribuição da dolomita para o rejeito superior ao observado no circuito de flotação 3, onde o coletor FLOTIGAM 16424 foi utilizado na etapa *rougher* e o FLOTINOR 16551 na etapa *cleaner*. Os gráficos da figura 5.15 apresentam os resultados para as variáveis avaliadas.

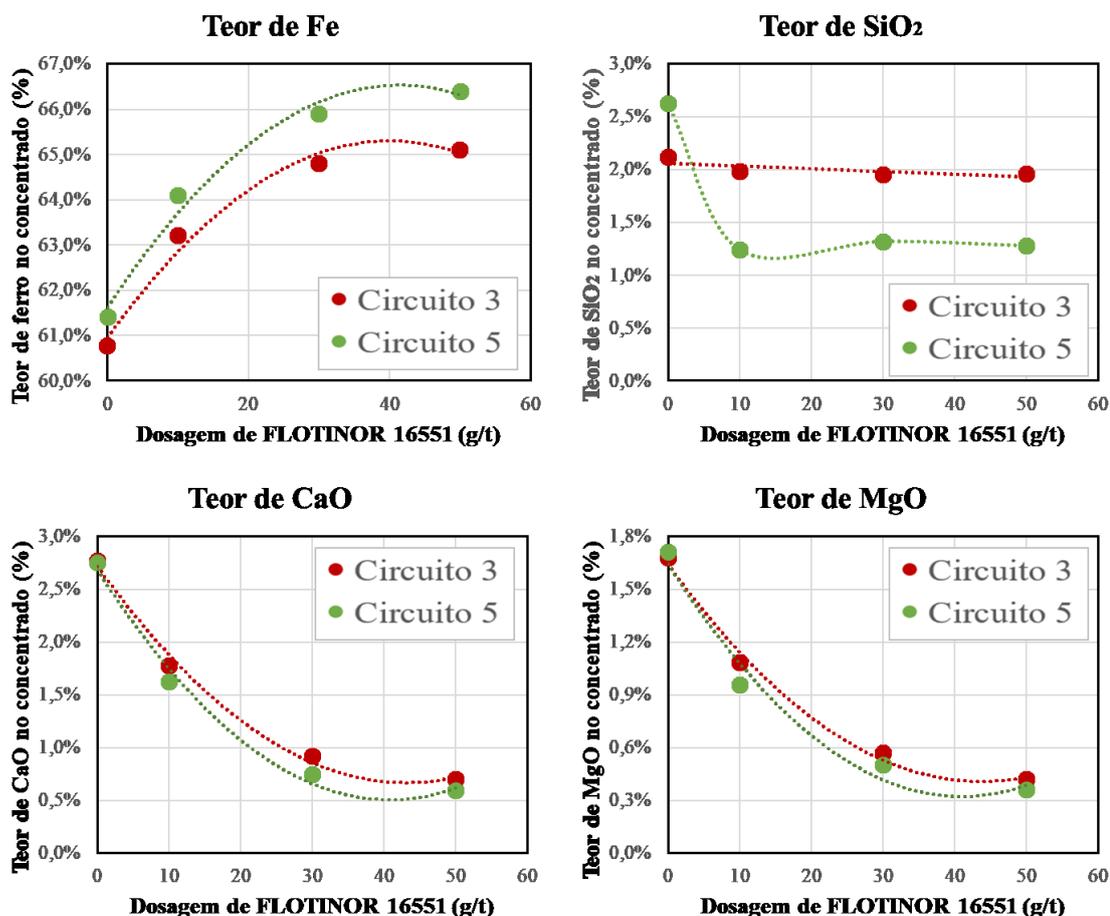


Figura 5.15 – Gráfico de teor de Fe, SiO₂, CaO e MgO no concentrado em função da dosagem do coletor FLOTINOR 16551 na etapa *Cleaner* (circuitos 3 e 5)

Avaliando os gráficos da figura 5.15 observa-se que, para todos os parâmetros avaliados, a combinação entre os coletores na etapa *cleaner* melhorou o resultado da flotação. Com a flotação do circuito 5, foi possível uma redução ainda maior no teor de quartzo do concentrado, alcançando valores de aproximadamente 1,3% de SiO₂. Os teores de CaO e MgO no concentrado também tiveram uma pequena redução, confirmando a observação de uma maior distribuição de dolomita para o rejeito. Com a redução de quartzo e dolomita no concentrado, foi possível aumentar o teor de ferro no concentrado para até 66%, valor superior ao observado no circuito 3.

Os resultados confirmam uma melhora na seletividade da flotação quando os coletores FLOTIGAM 16424 e FLOTINOR 16551 foram utilizados em conjunto na etapa *cleaner*,

após uma prévia flotação de quartzo na etapa *rougher* com o coletor FLOTIGAM 16424, de acordo com o trabalho de outros autores, conforme descrito a seguir.

A combinação de coletores também foi tema de estudo do trabalho de VIANA et al. (2006). Os autores avaliaram a mistura de diferentes coletores para flotação de silicatos e comprovaram que há uma proporção ótima para que ocorra sinergia entre coletores aniônicos e catiônicos para flotação do quartzo. Os autores atribuem a maior flotabilidade à coadsorção entre espécies moleculares, produto da interação entre os reagentes, e os íons dos coletores.

HELBIG et al. (1998) também avaliaram a mistura de coletores catiônicos e aniônicos, indicando uma sinergia na flotação a partir de uma proporção ideal entre os coletores, influenciada principalmente pelo fator estérico relativo à cabeça polar dos reagentes e cadeia hidrocarbônica.

5.4 Medidas de potencial zeta dos minerais quartzo e dolomita

As medidas de potencial zeta foram realizadas para as amostras de quartzo e dolomita pelo método da eletroforese em suspensões preparadas com o eletrólito indiferente KNO_3 na concentração 10^{-3}M , a fim de se identificar a influência dos coletores FLOTIGAM 16424 e FLOTINOR 16551 na carga de superfície desses minerais.

5.4.1 Potencial zeta: quartzo

A figura 5.16 apresenta a curva de potencial zeta do quartzo, antes e após condicionamento com os coletores.

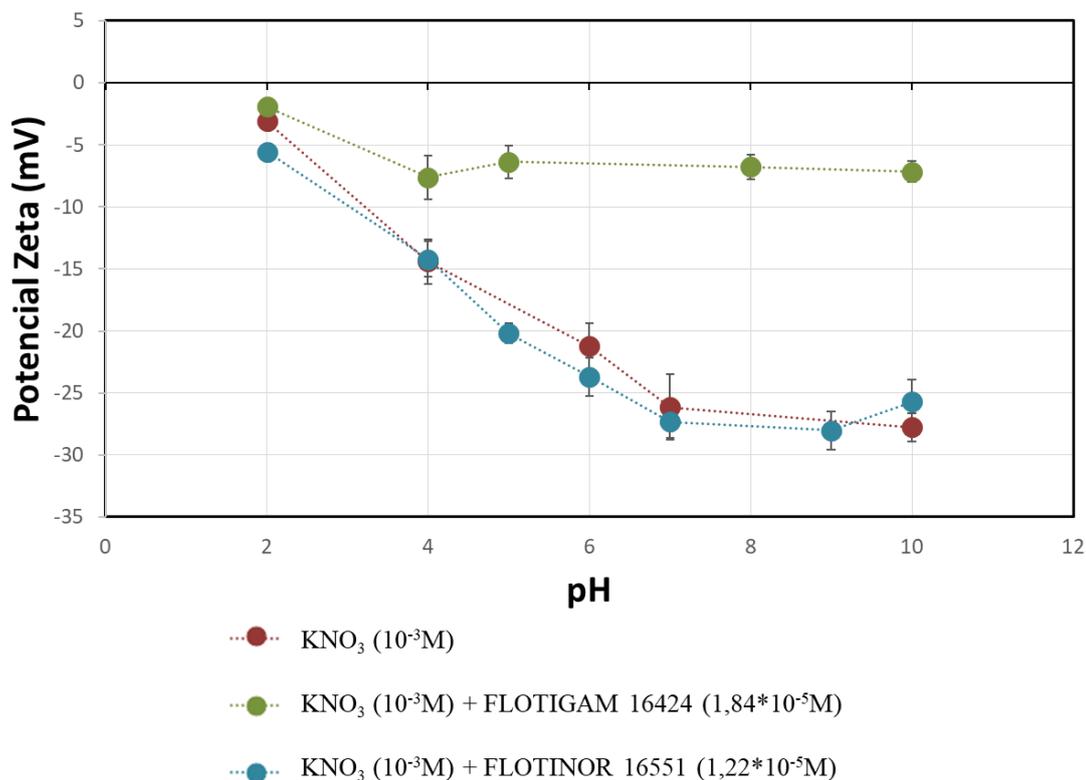


Figura 5.16 – Potencial zeta do quartzo em KNO_3 (10^{-3}M)

Observa-se pelo gráfico da figura 5.16 que o ponto isoelétrico (PIE) não foi encontrado para o quartzo que, mesmo em pH 2 apresentou carga de superfície levemente negativa. O mesmo comportamento foi observado nos trabalhos de FERNANDES (2017) e SILVA (2014). A intensidade de carga no plano de cisalhamento do quartzo ficou mais negativa conforme o pH da solução foi aumentado, alcançando os menores valores absolutos em torno do pH de 8 a 10.

Após o condicionamento com o coletor tipo eteramina FLOTIGAM 16424, na concentração de $1,84 \cdot 10^{-5}\text{M}$, o potencial zeta do quartzo ficou expressivamente menos negativo, para toda a faixa de pH medida. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de PEÇANHA & SCHNEIDER (2016), porém, no estudo destes autores houve reversão de carga em pH 10, o que não ocorreu no presente estudo. A mudança de carga, conforme demonstrado por FUERSTENAU & PRADIP (2005), ocorre em função não apenas do tipo de coletor, mas também em função do tamanho da cadeia hidrocarbônica e da dosagem utilizada. Os autores indicam ainda que a mudança na intensidade de carga

na superfície do quartzo ocorre em função da interação eletrostática entre os íons do coletor catiônico com a superfície do quartzo, carregada negativamente.

Após o condicionamento com o coletor aniônico FLOTINOR 16551, o perfil da curva de potencial zeta do quartzo ficou semelhante ao condicionado apenas com o eletrólito KNO_3 , indicando que não ocorreu adsorção significativa entre coletor e mineral. O mesmo se deu nos estudos de SILVA (2014) avaliando a interação entre quartzo e diferentes coletores aniônicos. Este autor evidenciou ainda a não adsorção entre quartzo e coletor pela baixa flotabilidade nos ensaios de microflotação.

As curvas de potencial zeta obtidas confirmam o comportamento observado nos ensaios de flotação em bancada em que o coletor FLOTIGAM 16424 apresentou boa seletividade para coleta de partículas de quartzo. O contrário se deu para o coletor FLOTINOR 16551.

5.4.2 Potencial zeta: dolomita

A figura 5.17 apresenta a curva de potencial zeta da dolomita, antes e após condicionamento com os coletores.

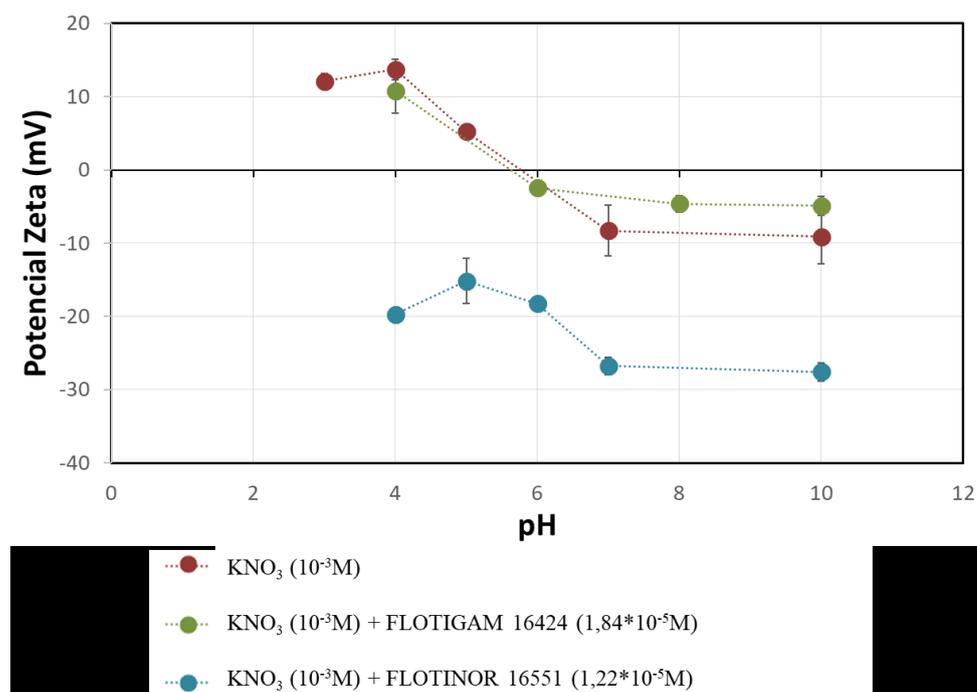


Figura 5.17 – Potencial zeta da dolomita em KNO_3 (10^{-3}M)

Observa-se pelo gráfico da figura 5.17 que o ponto isoelétrico (PIE) da dolomita ocorre em aproximadamente pH 6. Para valores de pH abaixo de 6 a dolomita apresentou carga positiva e, para valores superiores, carga negativa. Diferentes valores de PIE têm sido observados para dolomita em diferentes estudos. LOPES (2013) identificou PIE em pH de aproximadamente 8; RASO et al. (2017) em pH 8,8; ZORZAL et al. (2011) em pH 13; ZHANG et al. (2018) e ESPIRITU & WATERS (2018) em pH de aproximadamente 5; AVELAR (2018) e CHEN & TAO (2004) em pH de aproximadamente 6. A diferença entre os valores pode ser atribuída, dentre diversos fatores, à origem e ao grau de pureza de cada amostra de dolomita avaliada, além da metodologia de preparo e tempo para análise, uma vez que a dolomita é um mineral carbonático semissolúvel, conforme observado por CHEN & TAO (2004).

Considerando a faixa de pH abaixo do PIE, após o condicionamento com o coletor tipo eteramina FLOTIGAM 16424 na concentração de $1,84 \cdot 10^{-5}$ M, o potencial zeta da dolomita permaneceu com os valores similares à condição com uso de apenas o eletrólito indiferente KNO_3 . Para os valores de pH acima do PIE, observou-se um aumento (pouco expressivo) no potencial zeta da dolomita, sem ocorrer a reversão da carga. O mesmo foi observado no trabalho de LOPES (2013), que comprovou ainda a baixa seletividade deste tipo de coletor para flotação da dolomita a partir dos testes de microflotação. VIANA (1981), em estudo com coletores catiônicos tipo aminas primárias de cadeia curta, sugeriu o mecanismo por atração eletrostática como principal responsável pela adsorção deste tipo de coletor na superfície da dolomita.

Após o condicionamento com o coletor aniônico FLOTINOR 16551, tipo éster fosfórico, observou-se uma redução no potencial zeta da dolomita para toda faixa de pH avaliada. ESPIRITU & WATERS (2018) observaram o mesmo comportamento utilizando o coletor aniônico FLOTINOR 1682. Os autores sugerem a quimissorção como responsável pela adsorção deste tipo de coletor com a dolomita, uma vez que a carga negativa da dolomita foi reduzida ainda mais após condicionamento com coletor aniônico. O mesmo foi observado por autores que estudaram a interação de coletores aniônicos com a dolomita, como AVELAR (2018), LOPES (2013) e ARAUJO (2016). As curvas de potencial zeta obtidas confirmam o comportamento observado nos ensaios

de flotação em bancada em que o coletor FLOTIGAM 16424 apresentou baixa seletividade para coleta de dolomita, enquanto o coletor FLOTINOR 16551 mostrou-se eficiente para flotação deste mineral.

5.5 Medidas de espectrometria de infravermelho

As análises de espectrometria de infravermelho foram realizadas a fim de identificar a adsorção dos coletores na superfície da dolomita. Os resultados são apresentados nos tópicos a seguir.

5.5.1 Espectro de infravermelho para dolomita

A amostra de dolomita pura foi submetida a análise de infravermelho pelo módulo de reflectância total atenuada (ATR). O espectro obtido é apresentado na figura 5.18.

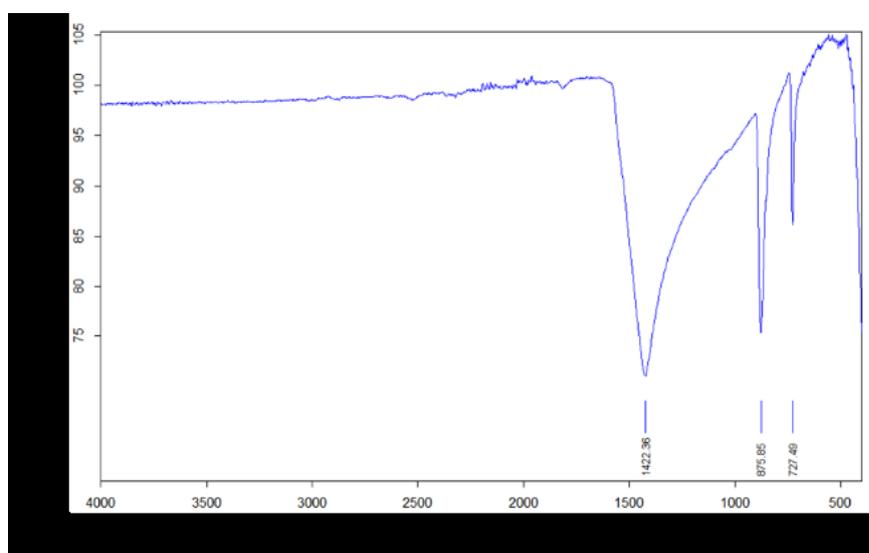


Figura 5.18 – Espectro de FTIR obtido para dolomita pelo módulo de ATR

Através da ferramenta *find peaks* foram definidas as bandas de maior intensidade de absorção, características para a amostra de dolomita. Foram identificadas bandas nas frequências de 1422 cm^{-1} , $875,9 \text{ cm}^{-1}$ e $727,5 \text{ cm}^{-1}$. As bandas identificadas são características para dolomita e correspondem àquelas também relatadas nos trabalhos de VIANA (1981), AVELAR (2018), BARROS (2015) e GUNASEKARAN et al (2007).

Conforme descrito por VIANA (1981) e GUNASEKARAN (2007), as bandas identificadas correspondem às vibrações moleculares referentes à absorção do grupo carbonato (CO_3). A banda na região de 1422 cm^{-1} corresponde à deformação axial assimétrica, a banda na região de 876 cm^{-1} ocorre devido à deformação angular fora do plano e a região em torno de 727 cm^{-1} é característica da deformação angular no plano. Na amostra de dolomita analisada, ocorrem ainda bandas nas regiões de 1800 cm^{-1} e 2525 cm^{-1} , porém em menor intensidade. As mesmas regiões foram identificadas nos trabalhos citados acima, porém os espectros foram obtidos pelos autores utilizando o módulo de transmitância, que possibilita uma maior intensidade de sinais. Conforme descrito por GUNASEKARAN (2007), as bandas nas regiões de 1800 cm^{-1} e 2525 cm^{-1} são atribuídas às combinações das frequências de maior intensidade (harmônicos). As bandas entre 1800 cm^{-1} e 400 cm^{-1} são conhecidas como bandas da região de definição espectral (impressão digital), ou seja, são bandas que definem os grupos funcionais presentes, conforme descrito em SILVERSTEIN, BASSLER e MORRIL (1994).

5.5.2 Espectro de infravermelho do coletor FLOTINOR 16551

O coletor FLOTINOR 16551 foi submetido a análise de infravermelho pelo módulo de reflectância total atenuada (ATR). O espectro obtido é apresentado na figura 5.19.

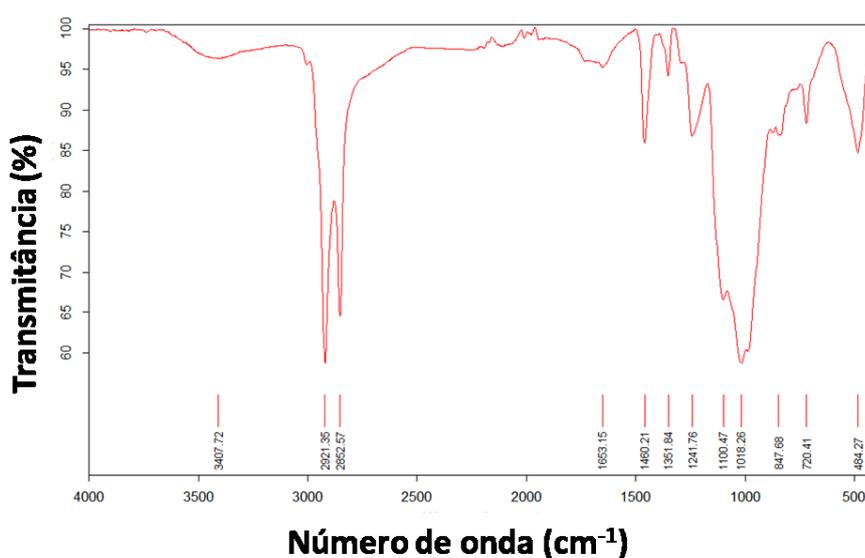


Figura 5.19 – Espectro de FTIR-ATR obtido para o coletor FLOTINOR 16551

Através da ferramenta *find peaks* foram definidos os principais sinais de absorção característicos para a amostra do coletor. As frequências de maior intensidade observadas no padrão do coletor são descritas a seguir.

Conforme descrito por SILVERSTEIN, BASSLER e MORRIL (1994), os sinais obtidos em 2921 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} são relacionados à deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, dos grupamentos metileno, representativo à cadeia alquil presente no coletor. O sinal obtido em 1460 cm^{-1} está relacionado com a deformação angular simétrica das ligações C-H. O sinal obtido em 720 cm^{-1} é relacionado às vibrações de deformação angular assimétrica das ligações C-H do grupo metileno (vibração *rock*). Os sinais presentes na amostra na região de 1350 cm^{-1} - 1150 cm^{-1} ocorrem pela absorção devida às vibrações de deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano do C-H. Os autores observam que uma série de bandas nesta região é comum em ésteres de cadeia graxa, sendo frequentemente tomadas como evidência da presença destes compostos. Todos estes sinais são característicos da cadeia hidrocarbônica do coletor e também foram observados no trabalho de ESPIRITU et al. (2018) utilizando o coletor FLOTINOR 1682, tipo éster fosfórico.

Outras bandas de maior intensidade evidenciadas na amostra do coletor foram em 1018 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . Conforme descrito por SILVERSTEIN, BASSLER e MORRIL (1994), estas bandas podem ser atribuídas às absorções de compostos de fósforo. A banda em 1018 cm^{-1} é característica para ligação P-O-C, enquanto bandas na região de 1100 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação axial da ligação P=O em compostos alifáticos. A banda em 847 cm^{-1} observada na amostra do coletor também pode ser atribuída a absorção pela ligação P-O, conforme descrito pelos mesmos autores. SHIH (2003) e ARAI (2001), em diferentes trabalhos com análises de espectrometria de infravermelho com compostos fosfatados, também identificaram sinais de absorção similares ao do presente trabalho, atribuindo-os à presença das ligações P-O e P=O.

5.5.3 Espectro de infravermelho da dolomita após condicionamento com coletor FLOTINOR 16551

A amostra de dolomita, após condicionamento em uma solução com 500 mg/l do coletor FLOTINOR 16551, foi submetida a análise de infravermelho pelo módulo de reflectância total atenuada (ATR). O espectro obtido é apresentado na figura 5.20.

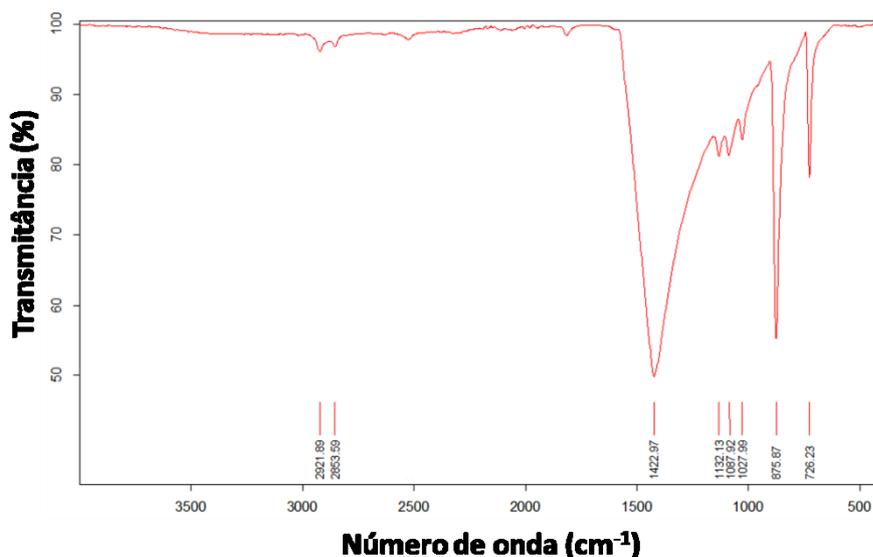


Figura 5.20– Espectro de FTIR obtido para amostra de dolomita condicionada com 500 mg/l de FLOTINOR 16551, módulo de ATR

Através da ferramenta *find peaks* foram definidos os principais sinais de absorção característicos para a amostra em análise. As bandas de maior intensidade foram aquelas características para dolomita, já apresentadas no presente trabalho, com bandas nas frequências de 1422 cm^{-1} , $875,9\text{ cm}^{-1}$ e $727,5\text{ cm}^{-1}$.

Foram identificadas ainda bandas de menor intensidade que correspondem aos sinais de absorção observados para o coletor FLOTINOR 16551, evidenciando assim a adsorção na dolomita.

Os sinais obtidos em 1132 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} são característicos para as ligações de compostos fosfatados (P-O, P-O-C, P=O), conforme já descrito no tópico 5.5.2. Após

o condicionamento e adsorção do coletor na amostra de dolomita, os sinais obtidos nestas regiões foram deslocados. Este comportamento evidencia que houve uma modificação nos modos vibracionais, indicando uma quimissorção entre a parte polar do coletor com a superfície da dolomita.

Os sinais obtidos em 2921 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} são devidos à cadeia hidrocarbônica e correspondem aos mesmos valores observados no coletor antes da adsorção na amostra de dolomita, indicando assim que a fração apolar do coletor não é a responsável pela adsorção na superfície da dolomita.

A tabela V.28 apresenta a comparação dos padrões vibracionais observados para o coletor antes e após adsorção na dolomita, conforme supradescrito neste capítulo.

Tabela V.28 – Sinais de absorção observados antes e após adsorção do coletor FLOTINOR 16551 com a dolomita

Sinais de absorção do coletor Antes da adsorção com a dolomita	Sinais de absorção do coletor Após da adsorção com a dolomita
2921 cm^{-1}	2921 cm^{-1}
2852 cm^{-1}	2852 cm^{-1}
1100 cm^{-1}	1132 cm^{-1} e 1088 cm^{-1}
1018 cm^{-1}	1028 cm^{-1}

6 - CONCLUSÕES

Os ensaios de caracterização propostos evidenciaram que a amostra de minério trabalhada apresentou o quartzo como principal mineral de ganga, além de um teor elevado de dolomita (6%), em comparação com os minérios convencionais do Quadrilátero Ferrífero.

Os ensaios em bancada comprovaram que a condição típica de flotação reversa de minério de ferro, utilizando apenas o coletor catiônico eteramina, não possibilitou a obtenção de um concentrado dentro da meta de teor de ferro definido (>65%). O coletor FLOTIGAM 16424 mostrou-se seletivo para flotar o quartzo, mas não foi efetivo para flotar a dolomita, permanecendo o teor de ferro no concentrado em aproximadamente 62%, mesmo com o baixo teor de SiO₂ (<3%).

O coletor aniônico FLOTINOR 16551 foi eficiente para a flotação seletiva da dolomita, possibilitando o aumento no teor de ferro do concentrado para valores acima da meta de 65% definido para a amostra trabalhada.

Os ensaios evidenciaram que a eficiência do coletor FLOTINOR 16551 é favorecida com uma prévia flotação de quartzo na etapa *rougher* e combinação com o coletor catiônico FLOTIGAM 16424 na etapa *cleaner*, apresentando-se como uma rota tecnicamente viável para a concentração de minério de ferro com a presença de dolomita.

As análises de potencial zeta e espectrometria de infravermelho possibilitaram uma melhor compreensão dos fenômenos observados nos testes de bancada, segundo as conclusões a seguir:

- O coletor catiônico FLOTIGAM 16424, nas condições avaliadas, aumentou o potencial zeta do quartzo, evidenciando uma adsorção física eletrostática;
- O coletor aniônico FLOTINOR 16551, nas condições avaliadas, não modificou o potencial zeta do quartzo, indicando assim que não há uma interação significativa para este sistema, confirmando as observações dos ensaios de flotação em bancada;

- O coletor catiônico FLOTIGAM 16424, nas condições avaliadas, possibilitou um ligeiro aumento no potencial zeta da dolomita, indicando assim que há uma interação fraca para este sistema. Esta observação confirma a baixa seletividade demonstrada nos ensaios de bancada;
- O coletor aniônico FLOTINOR 16551 reduziu o potencial zeta da dolomita para toda faixa de pH avaliada (aprox. entre -20 e -30 mV), evidenciando assim a adsorção específica para o sistema em questão;
- Os espectros de infravermelho indicaram que houve mudança no padrão vibracional das bandas características para a parte polar do coletor, após contato com a superfície da dolomita, confirmando assim a quimissorção como mecanismo de adsorção atuante neste sistema.

7 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos fundamentais (potencial zeta, espectrometria de infravermelho, microflotação) avaliando a interação entre o coletor aniônico FLOTINOR 16551, depressor e hematita;
- Estudar a rota proposta no presente trabalho com diferentes coletores catiônicos e aniônicos em diferentes condições de flotação (pH, dosagem de coletores, etc);
- Estudar a rota proposta no presente trabalho para amostras de minério com teor de dolomita mais elevado, otimizando a condição de flotação e dosagens de coletor para cada condição.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M.A.M. **Clatratos na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. Escola de Engenharia, UFMG. 2014, 108 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).
- ALKMIN, A.A. **Investigação geoquímica e estratigráfica da Formação Ferrífera Cauê na porção centro-oriental do Quadrilátero Ferrífero, MG**. Escola de Minas, UFOP, 2014. 178 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais)
- ALKMIN, F.F. NOCE, C.M. (eds.) 2006. **The Paleoproterozoic Record of the São Francisco Craton**. IGCP 509 Field workshop, Bahia and Minas Gerais, Brazil. Field Guide & Abstracts, 114 p.
- ANDRADE, C.B.L.C., BALTAS, C.A.M., OLIVEIRA, A.C., FREIRE, E.M.P.L. **Flotação com amina molecular**. XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belém, PA, Outubro, 2017.
- ARAI, Y., SPARKS, D.L. **ATR-FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at Ferrihydrite-Water Interface**. Journal of Colloid and Interface Science, 241, 317-326, 2001.
- ARAÚJO, A.C., VIANA, P.R.M., PERES, A.E.C. **Reagents in iron ore flotation**. Minerals Engineering, 18, 2005, 219-224.
- ARAÚJO, A.C.A. **Flotação da smithsonita e dolomita com oleato de sódio/silicato de sódio: estudos fundamentais**. Departamento de Engenharia de Minas, UFOP, 2016. (Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral)
- AVELAR, A.N. **Caracterização dos minerais do grupo da apatita e carbonatos no minério silico-carbonatado de Catalão, GO, e sua relevância no processo de flotação**. Escola de Engenharia, UFMG. 2018. 207 p. (Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)
- BARROS, F.J.S. **Avaliação da dolomita e da casca de ovo como catalisadores na oligomerização do glicerol**. Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará. 2015. 94 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química)
- BERGERMAN, M.G. **Dimensionamento e simulação de moinhos verticais**. Escola Politécnica, USP, 2013. 282 p. (Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo)
- BEZERRA, D.P. **Quadrilátero Ferrífero - MG: Fatores condicionantes do relevo**. Instituto de Geografia, UFMG. 2014, 148 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geografia).

BRAGA, A.S., SOUZA PINTO, T.C., MATAI, P.H.L.S., LEAL FILHO, L.S. **Concentração micelar crítica e concentração crítica de coalescência de reagentes de flotação.** HOLOS, Ano 31, Vol.7, 2015.

BRANDÃO, P.R.G. **A seletividade na flotação reversa de minério de ferro: adsorção de reagentes.** In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN, 2005.

BRANDÃO, P.G.R., ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C. **Espectrometria infravermelha na investigação de espécies adsorvidas.** In: Simpósio EPUSP de Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral. São Paulo. 1990. p. 211-230.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents; Chemistry, theory and practice.** v.1, 1 ed. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2007. 446p.

CHAVES, A.P., PERES, A.E.C. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Britagem, Moagem e Peneiramento.** São Paulo, 2003, ed. Signus.

CHEN, G., TAO, D. **Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite.** International Journal of Mineral Processing. 2004, vol. 74, 343-357

COSTA, J.C.V. **Caracterização do itabirito dolomítico da Mina de Conceição, visando aproveitamento como matéria-prima na siderurgia.** Escola de Engenharia, UFMG, 2013. 90 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

COSTA, J.L. **Seletividade na flotação de minérios ferríferos dolomíticos.** Escola de Minas, UFOP, 2009. 136 p. (Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral)

DENARDIN, C.C., DA SILVA, L.P. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas.** Revista Ciência Rural, Volume.39, n.3, mai-jun, 2009. Universidade Federal de Santa Maria - RS

Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas 2017 ano base 2016.** Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves; Equipe Técnica por Marina Dalla Costa... [et. Al.]; – Brasília: DNPM, 2018. 33 p.: il.

DOMINGOS, J.B. et al. **A química dos ésteres de fosfato.** Quím. Nova, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 745-753, Oct. 2003.

ESPIRITU, E.R.L., WATERS, K.E. **Flotation studies of monazite and dolomite.** Minerals Engineering, 2018, vol. 116, 101-106.

FERNANDES, P.A. **Efeito do Tipo de Éter Amina na Hidrofobicidade do Quartzo no Processo de Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro.** Escola de

Engenharia, UFMG, 2017. 100 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

FERRANTE, F. **Estudo de viabilidade para recuperação de minério de ferro em rejeitos contidos em barragens.** Escola de Minas, UFOP, 2014. 86 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral)

FERREIRA, C.R.N. **Métodos de flotação de minérios de ferro.** Escola de Engenharia, UFMG, 2015. 52 p. (Dissertação de Mestrado, Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais).

FREITAS, L.S. **Avaliação dos minérios itabiritos compactos e semi-compactos em um circuito de britagem da Samarco Mineração S/A.** Escola de Engenharia, UFMG, 2014. 79 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potential in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science.* v. 114-115, p. 9-26. 2005.

GUNASEKARAN, S., ANBALAGAN, G. **Thermal decomposition of natural dolomite.** *Bull Mater Sci.* Vol. 30, No. 4, August 2007.

GUPTA, A., YAN, D. S. ***Mineral processing design and operations; An introduction.*** 1st edition. Oxford: Elsevier Science & Technology Books, 2006, 693p.

HELBIG, C., BALDAUF, H., MAHNKE, J., STOCKELHUBER, K. W., SCHULZE, H. J. **Investigation of Langmuir Monofilms and flotation experiments with anionic/cationic collector mixtures.** *International Journal of Mineral Processing,* v. 53, p. 135-144, 1998.

LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation.** New York, Plenum Press 1982, 758 p.

LELIS, D.F. **Influência dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} na flotação catiônica de minério de ferro.** Ouro Preto. Escola de Minas, 2014, 89p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).

LIMA, R.M.F., QUIRINO, L. **Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo.** *Revista Escola de Minas, Ouro Preto,* 56 (1): 45-49, 2003.

LOPES, G.M. **Coletores Potencialmente Seletivos na Separação de Apatita, Calcita e Dolomita.** Escola de Engenharia, UFMG, 2013. 165 p. (Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

LUZ, A.B., LINS, F.A.F. **Introdução ao tratamento de minérios.** Coordenação de Processos Mineral – COPM/CETEM. Rio de Janeiro, 2010.

LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., FRANÇA, S.C.A. **Tratamento de Minérios – 5ª Edição.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 965 p.

MA, M. **Froth flotation of iron ores.** International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing, 2012, 1(2): 56-61.

MA, X., MARQUES, M., GONTIJO, C. **Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation with VALE iron ore.** International Journal of Mineral Processing, 2011, 179-183.

MACHADO, M.M.M. **Construindo a imagem geológica do Quadrilátero Ferrífero: conceitos e representações.** Instituto de Geociência, UFMG, 2009. 256 p. (Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Geologia)

MAGALHÃES, D.G. **Concentração do itabirito silicoso brando, da mina Casa de Pedra, visando à produção de pellet feed.** Escola de Minas, UFOP, 2013. 70 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral)

MARTINS, M., MONTE, M.B.M., SILVA, W., BICALHO, L.S., LEAL FILHO, L.S. **Flotação aniônica de rejeito de minério de ferro de Cauê.** 45º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 16º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 3º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro. ABM Week, Rio de Janeiro, 2015.

MARTINS, L. **Produção de concentrado de zinco a partir de minério silicatado com redução no teor de carbonatos.** Escola de Engenharia, UFMG, 2011, 152 p. (Dissertação de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

MATOS, V.E. de. **Seletividade de reagentes na flotação reversa de minério de ferro.** Escola de Engenharia, UFMG, 2017. 116 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

MAZZINGHY, D.B., RUSSO, J.F.C., PEREIRA, P.M.M. **Operação do maior circuito de remoagem do mundo utilizando vertimill.** 16º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. ABM Week, Rio de Janeiro, 2015.

MOREIRA, W.R. **Fontes de amido aplicáveis à flotação de minério de ferro.** Escola de Engenharia, UFMG, 2013, 129 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

NEDER, E. E., LEAL FILHO, L. S. **O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros.** In: Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN, v.1, p-395-404, 2005.

NOCE, C.M. **Geocronologia dos eventos magmáticos, sedimentares e metamórficos na região do quadrilátero ferrífero, Minas Gerais.** Instituto de Geociências, USP. 1995, 128 p. (Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e geotectônica).

PAPINI, R.M., BRANDÃO, P.R.G., PERES, A.E.C. **Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance.** Minerals and Metallurgical Processing, 2001, Vol. 18, NO.1.

PASHLEY, R.M., KARAMAN, M.E. **Applied Colloid and Surface Chemistry.** John Wiley & Sons, Ltd. Inglaterra, 2004.

PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment, in: Riley, J., Skirrow, F. eds, Chemical Oceanography, Academic Press, London, 1975.

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

PEÇANHA, E. R.; SCHNEIDER, C. L. **Interações hematita-quartzo e suas implicações na recuperação de finos de hematita.** In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INTERNA DO CETEM, 5. Rio de Janeiro. Anais. CETEM/MCTIC, 2016.

PERES, A.E.C., ARAÚJO, A.A. **A flotação como operação unitária no tratamento de minérios.** In: chaves, a.p. (org.) Teoria e prática do tratamento de minérios: a flotação no brasil. Signus. V.4, 2ª ed., 484p., São Paulo, 2009.

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, 2007.

RABOCKAI, T. **Físico-Química de Superfícies.** Secretaria Geral de Organização dos estados americanos. Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Washington: D.C., 1979, 128 p.

RASO, E.F., ALBUQUERQUE, R.O., LAMEIRAS, F.S., OLIVEIRA, M.F.M. **Estudo de flotabilidade para separação seletiva dolomita/hematita.** XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belém, PA. Outubro, 2017.

RIBEIRO, E.Q. **Caracterização tecnológica do itabirito pobre compacto – “IPC” da Mina Casa de Pedra.** Escola de Engenharia, UFMG, 2011, 90 p. (Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

ROBERTO, J.B. **Influência dos diversos tipos litológicos nas operações de concentração da instalação de beneficiamento de Brucutu.** Escola de Engenharia, UFMG, 2010. 119 p. (Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

ROCHA, L. **Estudo do aproveitamento econômico das lamas de uma mineração de ferro, através de concentração por flotação catiônica reversa.** Escola de Engenharia, UFMG, 2008. 126 p. (Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

RODRIGUES, R.S. **Grau de liberação de diferentes tipos de minério de ferro das minas de Alegria (Mariana-MG) e sua influência nas etapas de cominuição e concentração.** Escola de Engenharia, UFMG, 2016. 275 p. (Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

ROSIÈRE, C.A., JUNIOR, F.C. **Itabiritos e os minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero: visão geral e discussão.** Revista Geonomos, Belo Horizonte, v.8 n.2, 2000.

RUCHSKY, U.A. **Patrimônio Geológico e Conservação no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais: Potencial para criação de um geoparque da UNESCO.** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, UFMG. 2007, 211 p.

SALES, C.G.de. **Rotas de beneficiamento para recuperação de minerais portadores de ferro do underflow do espessador de lamas da usina de Brucutu.** Escola de Engenharia, UFMG, 2012. 136 p. (Tese de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

SANTOS, E.P. **Alternativas para o tratamento de ultrafinos de minério de ferro da mina do Pico/MG por flotação em coluna.** Escola de Engenharia, UFMG, 2010. 136 p. (Tese de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

SANTOS, R.H. **Flotação de minério de ferro.** Escola de Engenharia da UFMG, 2012, 24p. (Dissertação, Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Minerais).

SHIH, P.Y. **Properties and FTIR spectra of lead phosphate glasses for nuclear waste immobilization.** Materials chemistry and physics. V.80, p.299-304, 2003.

SILVA, G.R. **Caracterização, estudos fundamentais e flotação de minério de ferro goethítico.** Escola de Engenharia da UFMG, 2014. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro, Laura F. Wircker e Rosane Aguiar San Gil. Rio de Janeiro: LTC, 1994.

SOUSA, D.V.M. **Estudo geoquímico-mineral das formações ferríferas bandadas do sinclinal Gandarela, Quadrilátero Ferrífero (MG).** Departamento de Geologia, UFOP. 2016, 85 p. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em evolução crustal e recursos naturais).

SPIER, C.A. **Geoquímica e gênese das formações ferríferas bandadas e do minério de ferro da Mina de Águas Claras, Quadrilátero Ferrífero, MG.** Instituto de Geociências, USP, 2005. 298 p. (Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica)

TURRER, H.D.G. **Polímeros depressores na flotação de minério de ferro**. Escola de Engenharia, UFMG, 2007, 203 p. (Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2018**: U.S. Geological Survey, 2018, 200p.

VIANA, P.R.M. **Estudo da interação entre a dolomita e reagentes de flotação**. Departamento de Engenharia Metalúrgica, UFMG, 1981. (Dissertação de Mestrado, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica)

VIANA, P.R.M. **Flotação de espodumênio, microclima, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores**. Escola de Engenharia, UFMG, 2006. 224 p. (Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

VIANA, P.R.M., ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C., VALADÃO, G.E.S. **Adsorção de mistura de coletores em silicatos**. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 59 (4): 421-425, out-dez, (2006).

ZETA METER INC. **Zeta Potential – A complete course in five minutes**. Disponível em: <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>. Acessado em: 30/07/2019

ZHANG, H., LIU, W., HAN, C., WEI, D. **Intensify dodecylamine adsorption on magnesite and dolomite surfaces by monohydric alcohols**. Applied Surface Science. 2018, vol. 444, 729-738.

ZORZAL, C.B., ABREU, F.P.V.F., PEREIRA, C.A., PERES, A.E.C. **Avaliação do comportamento da dolomita na presença de depressores**. XXIV ENTMME, 2011, Salvador, Bahia.