

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais
Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais

MONOGRAFIA

Métodos de Flotação de Minérios de Ferro

Aluno: Cássio Roberto Nunes Ferreira

Orientador: Prof. Paulo Roberto de Magalhães Viana

Maio - 2015

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho
a meus pais e irmãos pela oportunidade de realização deste curso.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Paulo Viana por todo apoio e orientação para realização deste trabalho.

Aos demais professores do curso de especialização pela dedicação e oportunidade de aprendizado.

Aos colegas do curso de especialização pelo convívio e amizade.

Aos membros da Banca Examinadora, pela leitura do texto e sugestões oferecidas ao trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	09
2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 O Minério de Ferro.....	11
3.1.1 Gênese e constituição do Minério de Ferro.....	11
3.1.2 Principais minerais portadores de Ferro.....	12
3.1.3 Principais minerais de ganga associados ao minério de Ferro.....	14
3.2 Métodos de Flotação do Minério de Ferro.....	16
3.2.1 Um pouco da História da concentração por Flotação.....	16
3.2.2 A importância da Flotação na concentração do Minério de Ferro.....	18
3.2.3 Flotação Aniônica Direta de Minérios de Ferro.....	19
3.2.3.1 Coletores – Sulfonatos.....	20
3.2.3.2 Coletores – Ácidos Graxos.....	21
3.2.3.3 Coletores – Hidroxamatos.....	25
3.2.3.4 Depressores na flotação aniônica direta.....	26
3.2.4 Flotação Aniônica Reversa de Minérios de Ferro.....	28
3.2.4.1 Características e Aplicações.....	28
3.2.4.2 Ativação do Quartzo com íons Cálcio.....	31
3.2.4.3 Coletores na flotação aniônica da sílica.....	31
3.2.4.4 Depressores na flotação aniônica reversa.....	32
3.2.5 Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro.....	33
3.2.5.1 Aspectos Gerais.....	33
3.2.5.2 Aminas e Eteraminas como coletores na flotação catiônica.....	34
3.2.5.3 Outros coletores na flotação catiônica reversa.....	38
3.2.5.4 Depressores na flotação catiônica reversa.....	39
3.2.5.5 Aplicações e desafios da flotação catiônica reversa.....	42
4. CONCLUSÕES	45
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Estrutura Química do Ácido Oleico.....	22
Figura 3.2 Octil Hidroxamato de Sódio.....	25
Figura 3.3 Estrutura do Amido.....	32
Figura 3.4 Estrutura do Quebracho.....	32
Figura 3.5 Gráfico de dissociação das aminas em função do pH.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais características dos óxidos de ferro.....12

Tabela 3.2: Composição do Tall oil destilado.....21

RESUMO

Atualmente, o processo de flotação catiônica reversa é o único método de flotação utilizado como parte do processamento do minério de ferro no Brasil. A tendência de menores teores de ferro nas reservas atuais, além de outras características como aumento do percentual de partículas finas e maior quantidade de contaminantes incluindo quartzo e outros minerais, tem mostrado que outros processos podem ser mais eficientes na concentração destes minérios. Deste modo, a flotação aniônica direta e a flotação aniônica reversa, além da flotação catiônica reversa são abordadas numa revisão bibliográfica mostrando as vantagens e desvantagens de cada processo, avaliando as alternativas possíveis de serem empregadas no tratamento do minério de ferro com as características indicadas acima. As conclusões indicam um bom potencial para a aplicação da flotação aniônica direta e flotação aniônica reversa para os minérios brasileiros.

ABSTRACT

In Brazil, the mineral industries apply only the reverse cationic flotation as the flotation method in mineral processing for iron ore. The decreasing of iron content in the deposits besides the increasing in the amount of fines particles and presence of more contaminants in gangue, in addition to the quartz, has been shown that other process could be more efficient in the beneficiation of these ores. For this reason, the direct anionic flotation, the reverse anionic flotation are reviewed, as well as the reverse cationic flotation, in order to evaluate the advantages and disadvantages of each method searching for a possible alternative for low grade iron ore treatment. The conclusions show that the anionic direct flotation and anionic reverse flotation have good potential for Brazilian iron ore application.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de minério de ferro no mundo, tendo a China como seu principal comprador nos últimos anos. A China absorve metade do minério exportado pela Vale, cerca de 150 Mta, que quer dobrar este número até 2018.

As exportações de minério de ferro do país cresceram, de 329,6 milhões de toneladas em 2013 para 344,4 Mt em 2014, e somaram US\$ 25,8 bilhões, mostrando uma queda de 21 % em relação a 2013, (32,49 bilhões US\$), devido ao baixo preço do minério praticado no segundo semestre deste último ano (MDIC, 2015).

Para atender à crescente demanda mundial, minas deverão ser abertas e/ou ampliadas, e até rejeitos depositados em barragens já estão sendo aproveitados. Com isso, o teor de ferro está cada vez menor e o tratamento de minérios está cada vez mais complexo devido também à presença de novos contaminantes em quantidades cada vez maiores. Aliado a este cenário, existe uma tendência das indústrias siderúrgicas em favor da redução direta acoplada a fornos elétricos, que requer um minério com teor de SiO_2 abaixo de 2% (Ma, 2012) e o preço atual que está abaixo de US\$60/dmt (dry metric tonne, abril/2015). (thesteelindex.com, 2015).

Com isto, o emprego de novas tecnologias e melhorias no tratamento de minérios é uma incessante batalha na busca da minimização das perdas, aumento na recuperação metalúrgica e redução geral dos custos, de modo que o beneficiamento de minérios mais pobres possa ser econômica, social e ambientalmente viável. Para a melhoria na concentração de ferro e remoção dos contaminantes, a flotação tem sido utilizada como um eficiente método por mais de meio século ao redor de todo o mundo.

Desta maneira, métodos de flotação direta do minério de ferro, bem como flotação aniônica utilizada em outros países, devem ser avaliados como alternativas à flotação catiônica reversa aplicada atualmente no Brasil. Em um futuro não muito distante estas alternativas poderão ser aplicadas no beneficiamento de minérios pobres contendo além do quartzo em grande quantidade, anfibólios, carbonatos e outros contaminantes cada vez mais presentes nas reservas brasileiras atuais.

2. OBJETIVO E RELEVÂNCIA

A flotação é uma das efetivas soluções, tanto tecnológica quanto economicamente, quando se fala na concentração de minério de ferro. Os minérios de ferro com constituição cada vez mais complexa, minérios mais finos e mais pobres, atualmente estão cada vez mais presentes nas reservas e minas brasileiras em operação. O objetivo deste trabalho é fazer uma comparação entre os métodos de flotação que podem ser utilizados para a concentração de minério de ferro. A relevância em se fazer um levantamento dos diferentes métodos utilizados nos beneficiamentos ao redor do mundo reside na busca de alternativas para obtenção de melhores resultados com maior aproveitamento do bem mineral, melhor resultado final para atendimento às especificações dos clientes, bem como redução nos custos de produção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Minério de Ferro

3.1.1 Gênese e Constituição do Minério de Ferro

De acordo com estudos geológicos, a concentração química por laterização do ferro presente nas formações ferríferas bandadas FFB, ou em inglês, Banded Iron Formations BIF, deu origem às maiores jazidas de minério de ferro do Brasil e do mundo. BIF é uma nomenclatura usada para designar sedimentos e metassedimentos químicos caracterizados por finos leitos paralelos constituídos de chert (rocha sedimentar silicosa composta por sílica microcristalina) ou quartzo, alternados com óxidos de ferro (James, 1954).

Ainda com respeito a estas formações ferríferas, elas provavelmente sofreram ao longo de sua evolução geológica alterações mineralógicas e modificações na textura, entre as quais o desenvolvimento de uma orientação preferencial cristalográfica e morfológica de seus constituintes minerais, possibilitando que o óxido predominante de ferro, hematita, pudesse ocorrer em diferentes formas, sendo: hematita compacta, hematita especular (especularita), hematita lamelar, hematita porosa e martítica (Queiroz *et al.*, 2003).

Em muitas jazidas do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, podem ser encontrados minério hematítico e minério itabirítico. A hematita compacta, por exemplo, é um tipo especial de minério de ferro de alto grau que contém características químicas e físicas especiais, alto teor em ferro, baixo teor de sílica, que permitem que esse minério seja usado como granulado. Itabiritos são formações ferríferas bandadas metamórficas, deformadas e oxidadas, nas quais as bandas de chert ou jasper originais foram recristalizadas como quartzo granular e o ferro está presente como hematita, magnetita ou martita. As bandas de quartzo contêm pequenas quantidades variáveis de óxido de ferro, e as bandas de óxido de ferro podem conter quantidades variáveis, porém menores, de quartzo (Rosière e Chermale Jr., 2001).

3.1.2 Principais Minerais Portadores de Ferro

Os óxidos de ferro mais comuns e de maior relevância para a mineração são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4) e a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), este último sendo um oxihidróxido. Em alguns depósitos ainda podem ser encontrados em menores quantidades a limonita ($\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), a siderita (FeCO_3), a pirita (FeS_2) e a pirrotita (FeS). Algumas das características dos principais óxidos podem ser vistas na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Principais características dos óxidos de ferro (adaptado de Dana, 1976).

	Hematita	Magnetita	Goethita	Limonita
Fórmula Química	Fe_2O_3	Fe_3O_4	$\text{FeO}\cdot\text{OH}$	$\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$
Densidade (g/cm^3)	4,9 a 5,3	5,18	4,0 a 4,4	2,7 a 4,3
Densidade do Cristal (g/cm^3)	5,26	5,18	4,27	---
Dureza	5,5 a 6,5	6,0	5,0 a 5,5	4,0 a 5,5
Cor	Castanho avermelhada a preto	Preto	Castanho amarelado a cast. escuro	amarela, castanha, castanha alaranjada
Brilho	Metálico	Metálico	Adamantino a opaco	---
Traço	Vermelho acastanhado	Preto	Castanho amarelado	---
Composição	69,9 %Fe; 30,06 %O	72,4 %Fe; 27,6 %O	62,9 %Fe; 27,0 %O e 10,1% H_2O	---

Hematita

A hematita está presente na maioria dos depósitos de ferro brasileiros, ocorrendo em grandes massas compactas ou friáveis ou como rocha metamórfica, laminada em camadas alternadas com quartzo, denominada itabirito (Fernandes, 2008).

Seu nome tem origem grega, onde *hemos* significa sangue, em referência à cor avermelhada do traço deste mineral. A hematita é o mais importante mineral de ferro e um dos mais importantes óxidos de ferro, tendo como principais características: traço vermelho, dureza entre 5,5 a 6,5 na escala de Mohs, massa específica $5,26 \text{ g}/\text{cm}^3$ e sistema cristalino hexagonal (Dana, 1976). A hematita pode ocorrer sob diferentes formas: hematita compacta, especular, hematita porosa, granoblástica e ainda martita.

Magnetita

A magnetita é uma espinela (óxido duplo) e é um componente essencial de muitas formações ferríferas. Na natureza, as magnetitas, em virtude da extrema flexibilidade da estrutura atômica da espinela, pode conter quantidades menores de elementos como Mg, Mn, Zn, Al e Ti na sua estrutura.

A formação da Martita ou Hematita Martítica - A magnetita normalmente ocorre como octaedros, em camadas que se alternam com camadas silicosas nas formações ferríferas. A oxidação a baixa temperatura, frequentemente relacionada à lixiviação ou movimento do lençol d'água, pode converter o cristal de magnetita a grãos de hematita, conservando a morfologia octaédrica da magnetita. Essa forma de hematita é denominada martítica, que é, portanto, pseudomorfa da magnetita. A martitização é um processo muito comum de formação de minério e é usualmente associada à disseminação das formações ferríferas bandadas existentes nos minérios hematíticos (Cabral, 2010).

Goethita

A goethita é um dos principais oxi-hidróxidos presentes na natureza, sendo formada sob condições oxidantes como produto de intemperismo de outros minerais portadores de ferro. A goethita pode ser formada também pela hidratação da hematita ou pelo processo de gênese por enriquecimento supergênico, onde simultaneamente ao processo de lixiviação da sílica e enriquecimento de ferro e alumina, ocorreu a solubilização do ferro e redeposição deste sob a forma de goethita nos interstícios deixados pela sílica (Barcelos e Buchi, 1986).

Com aquecimento em temperaturas entre 250 e 350°C, a goethita se transforma em hematita (Schwertmann e Taylor, 1989).

Dentre suas características estão: Brilho adamantino e opaco, cor marrom amarelado até marrom escuro, dureza entre 5,0 e 5,5 na escala Mohs, massa específica 4,27 g/cm³ e apresenta clivagem perfeita, textura porosa e sistema cristalino ortorrômbico (Dana, 1976; Klein, 2001).

Limonita

O termo limonita é principalmente usado em campo, para se referir a óxidos de ferro hidratados, de aspecto terroso e grau de cristalinidade mais baixo.

A fórmula da limonita pode ser considerada como $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Entre suas características, considera-se como sendo amorfa ou criptocristalina, apresentando uma cor que varia de amarela, castanha, castanha alaranjada a negra amarronzada. Possui dureza entre 4,0 a 5,5 na escala Mohs e massa específica entre 2,7 a 4,3 g/cm^3 (Dana, 1976; Klein, 2001).

3.1.3 Principais Minerais de Ganga Associados ao Minério de Ferro

Quartzo

Quartzo é o mineral mais abundante da crosta terrestre e pode ser encontrado na grande maioria dos depósitos minerais. Além dele, geralmente, encontram-se como minerais de ganga a gibbsita, a caulinita, podendo também ser encontrados outros silicatos como os anfibólios. Os minerais de ganga podem estar disseminados em todas as frações granulométricas, bem como aprisionados nos poros de minerais como a goethita e martita e/ou na estrutura da goethita.

O quartzo possui fórmula química SiO_2 , com 46,7% de silício e 53,3% de oxigênio; sua dureza é 7,0 na escala de Mohs e sua densidade é 2,65 g/cm^3 . Geralmente é transparente ou branco, mas pode ser colorido pela presença de impurezas, apresentando diferentes variedades. Possui um sistema cristalino trigonal, traço branco e uma extrema resistência ao ataque químico e físico (Dana, 1976).

Gibbsita

A gibbsita é o principal mineral constituinte da bauxita, sendo um hidróxido de alumínio composto por 62,8 a 65,3% de Al_2O_3 e 31,8 a 34,1% de perda ao fogo. Sua dureza varia entre 2,3 a 2,4 na escala Mohs e a densidade entre 2,5 e 3,5 g/cm^3 . Possui clivagem perfeita e sistema cristalino monoclinico (Dana, 1976; Klein, 2001).

Caulinita

A caulinita é um argilo-mineral formado pelo intemperismo de feldspatos e considerado um alumínio-silicato hidratado. Sua fórmula é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, possuindo 39,5% de Al_2O_3 ; 46,5% de SiO_2 e 14% de H_2O . Eventualmente, a caulinita se apresenta sob o aspecto de argilas, compactas ou friáveis. Sua clivagem é perfeita e sua dureza varia entre 2,0 e 2,5. A densidade é de aproximadamente 2,6 a 2,63 g/cm^3 e sistema cristalino monoclinico. Sua cor mais frequente é o branco, entretanto, muitas vezes pode apresentar coloração variada, devido a presença de impurezas de outros elementos. (Dana, 1976; Klein, 2001).

Silicatos – Anfibólios

Em algumas formações ferríferas podem ser encontrados silicatos do tipo anfibólios. A unidade fundamental da estrutura dos silicatos é o grupo aniônico $(\text{SiO}_4)^{4-}$, no qual quatro átomos de oxigênio circundam um átomo de silício em um arranjo tetraédrico. Cada átomo de oxigênio pode se ligar a outro átomo de silício unindo-se a outros grupos tetraédricos. Desta maneira, pode ocorrer o compartilhamento de oxigênios de diversas formas possíveis, resultando em diferentes arranjos estruturais e, portanto, em diferentes grupos de silicatos. São designados anfibólios os silicatos, que compartilham em cada tetraedro, dois ou três oxigênios, formando infinitas cadeias duplas e possuem em sua composição íons hidroxila e vários cátions metálicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , e outros, possuindo como unidade básica $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ (Klein, 2001 *apud* Santos, 2011).

De acordo com Santos *et al.* (2009) os anfibólios eventualmente ocorrem associados aos minérios de ferro itabiríticos em proporções variadas e em algumas regiões específicas brasileiras. No Quadrilátero Ferrífero pode ser encontrado o itabirito anfibolítico que é caracterizado pela presença de pseudomorfos de anfibólios (goethita/limonita).

Desta maneira, os anfibólios são potencialmente contaminantes e indesejáveis no beneficiamento do minério de ferro.

3.2 Métodos de Flotação do Minério de Ferro

3.2.1 Um pouco da História da Concentração por Flotação

As primeiras pesquisas sobre flotação em laboratório ou bancada foram realizadas por volta de 1931, onde silicatos eram os principais minerais constituintes da ganga do minério de ferro. A primeira planta industrial a integrar a flotação em seu processo data de 1954, Humboldt Mine, USA. Em 1960, as quatro minerações que adotaram a flotação como método de concentração de minério de ferro, produziam juntas somente 5700 t/dia. Já em 1974, os Estados Unidos produziam cerca de 130.000 t/dia, os quais eram submetidos, inteira ou parcialmente à concentração por flotação (Houot, 1983).

Historicamente, os métodos de flotação direta de óxidos de ferro por reagentes aniônicos foram os primeiros a serem testados e aplicados industrialmente. Dentre os reagentes usados estão os sulfonatos de petróleo, óleo combustível (querosene), ácidos graxos e hidroxamatos.

Por volta de 1945 foram obtidas diversas patentes estudando-se os sulfonatos de petróleo como coletores na flotação direta de minério de ferro. Já existiam algumas investigações da flotação com este reagente, por volta de 1949 na Hanna Mining Company, USA, e a flotação era feita em meio ácido e querosene também era adicionado aos sulfonatos.

Com o avanço dos estudos, chegou-se à conclusão que uma pequena adição de ácido graxo, resultava numa melhor recuperação metalúrgica, colocando fim aos estudos sobre este tipo de flotação.

A flotação com sulfonato de petróleo deu logo lugar à flotação com ácidos graxos, ambos coletores aniônicos, porém a seletividade destes últimos era bem maior. Assim, a planta de Humboldt, construída para sulfonato, iniciou suas operações já com ácidos graxos, pois testes realizados durante a construção mostraram bons resultados e justificaram a mudança.

Os principais parâmetros deste processo de flotação eram:

- Deslamagem em 15 μm , realizada por dois estágios de ciclones.
- Condicionamento com adição do coletor, durante 5 a 8 minutos, numa polpa de 65 a 70% de sólidos.
- O ácido graxo mais seletivo era o ácido oleico, porém a espuma formada dificultava a operação. Usava-se mais comumente o “Tall oil”, que é uma mistura de ácido oleico e linoleico, um subproduto da indústria do papel, sendo necessária a adição de um espumante (MIBC).
- De acordo com as características do minério, o circuito era constituído de um estágio rougher, um scavenger e dois cleaner.
- Para melhorar o teor final, considerando que uma remoagem era necessária para atender as especificações da pelotização, uma etapa de flotação foi adicionada para separar o quartzo e silicatos residuais, liberados durante a remoagem.
- O teor final de ferro chegava acima de 66%.

Na década de 70 houve várias tentativas utilizando-se modificadores, de modo a aumentar a seletividade das flotações aniônicas diretas. Emprego de reagentes como uma mistura de silicato de sódio e sulfato ferroso, sulfato férrico e sulfato de alumínio, mantendo-se um pH em torno de 8,8 e espumantes tipo MIBC e óleo combustível.

A flotação direta foi então seguida pela aplicação de outros métodos de flotação, onde a fração ferrosa passou a ser deprimida. As seguintes rotas foram testadas sucessivamente:

- Flotação aniônica de sílica ativada
- Flotação catiônica da sílica
- Flocculação seletiva dos minerais ferrosos, eliminando os silicatos pelo overflow, associada com flotação aniônica ou catiônica do quartzo.

A maioria destes processos foi implantada em uma ou mais plantas de flotação, que ao passar do tempo foram convertidos para métodos diferentes, de acordo com a necessidade do minério a ser concentrado (Houot, 1983).

Foi então que surgiu a flotação catiônica reversa, onde a sílica era coletada por um reagente catiônico em pH alcalino e os minerais ferrosos eram deprimidos com amido ou reagentes da família das dextrinas.

Desde o início as aminas eram usadas como coletores, num primeiro momento na forma de cloridrato ou acetato de alquilaminas. Estes reagentes eram difíceis de gerenciar na produção, devido à baixa solubilidade em água, já que as aminas possuíam uma grande cadeia carbônica, geralmente 18 carbonos como a estearilamina e amina derivada do ácido oleico. A solubilidade da lauryl amina (Amina C-12) era um pouco melhor, porém ainda muito sensível à presença de material com níveis de finos elevados. Com a chegada ao mercado de éter-aminas resolveu-se o problema da solubilidade, sendo também menos sensíveis à variação de pH e à presença de partículas finas.

Todos estes estudos, desde o início, levaram à consolidação da flotação como uma das tecnologias mais largamente utilizadas na concentração de minérios de ferro.

3.2.2 A importância da Flotação na Concentração do Minério de Ferro

A cada dia os minérios estão mais pobres em ferro e a presença de outros minerais indesejados na ganga, além do quartzo, está cada vez tornando os minérios mais complexos, dificultando seu beneficiamento.

A própria hematita, como foi visto anteriormente, por exemplo, pode se apresentar com diversas morfologias (texturas) diferentes, o que pode impactar no beneficiamento do minério na planta de concentração.

A produção industrial de ferro por redução direta requer um “pellet feed” (alimentação da pelotização) e outros produtos metalúrgicos de alta qualidade, com teores bem baixos de sílica, óxido de alumínio e outras impurezas. Estes requisitos têm aumentado o uso da flotação na concentração dos minérios objetivando reduzir estas impurezas prejudiciais (Filippov *et al.*, 2014).

Desta maneira, a procura por novas rotas de processo é imprescindível, buscando melhorias e novas tecnologias para manter a mineração uma operação economicamente

viável e sustentável, possibilitando a exploração de depósitos de teores cada vez mais baixos. Assim, a flotação vem sendo amplamente utilizada na grande maioria das usinas de concentração em todo mundo, se destacando pela alta seletividade e flexibilidade quanto à separação dos diversos minerais presentes e pela granulometria de liberação dos minerais entre outros aspectos. Comparando-se com os demais métodos de separação, o processo de flotação possui vantagens significativas quando é processado um minério de baixo teor de ferro e minério com partículas finamente divididas. De acordo com Peres e Mapa (2008), a flotação catiônica reversa é um processo importante para a produção de pellet feed em todas as plantas de tratamento de minério de ferro no Brasil.

Um determinado minério é sempre diferente de outro, podendo até dentro de uma mesma reserva existirem diversos tipos que se comportam diferentemente frente às rotas de beneficiamento. Na flotação existem diversas variáveis que impactam no resultado do tratamento do minério, como: dosagem e condicionamento de reagentes; tempo de residência; pH do meio; vazão de ar; concentração de sólidos; velocidade do rotor; tamanho das partículas minerais e tamanho das bolhas.

Essas variáveis podem ter efeito significativo sobre o rendimento metalúrgico do processo, traduzido pelo teor e/ou a recuperação do mineral de interesse. Assim, ainda há grandes desafios a serem enfrentados no campo da flotação.

3.2.3 Flotação Aniônica Direta de Minérios de Ferro

Atualmente, devido à escassez de minérios de alto teor, tem-se aumentado o processamento de minérios de baixo teor de ferro, bem como o reprocessamento de rejeitos antes depositados em barragens, possuindo conseqüentemente uma vasta quantidade de quartzo. Embora a rota por flotação catiônica reversa tenha se tornado a mais popular rota na indústria do minério de ferro, nestes casos, a flotação aniônica direta tem se tornado uma potencial alternativa atraente para as minerações, como pode ser visto nos estudos de Santana (2012) e Lopes (2009).

Na flotação direta de minério de ferro podem ser utilizados coletores aniônicos, como sulfonatos de petróleo, ácidos graxos e hidroxamatos (Houot, 1983). Os coletores mais

estudados são os ácidos graxos, principalmente o ácido oleico e seu sal oleato de sódio, que tem sido usado por vários anos como um coletor superior para flotação de hematita (Shibata, 2003). Os coletores iônicos, como os ácidos graxos, são propensos à dissociação, ionização e hidrólise em meio aquoso e a extensão destas propriedades é dependente do pH. Por este motivo, o pH de cada tipo de flotação é um parâmetro de extrema importância.

Alguns coletores, como o “Tall oil” (mistura de ácidos graxos), possuem componentes que atuam como espumante, como o ácido abiético, porém alguns espumantes podem ser utilizados para estabilizar a espuma, como Óleo de Pinho, MBIC, além de outros espumantes industrializados.

Quanto aos depressores os silicatos são amplamente usados, mas há vários estudos em busca de melhores resultados para a ganga formada de silicatos, como exemplificado em Arantes e Lima (2013).

3.2.3.1 Coletores - Sulfonatos

Na flotação, os alquilssulfonatos e sulfonatos podem ser empregados como coletores de alguns óxidos metálicos como hematita e alumina. Os primeiros estudos com estes coletores foram realizados por volta de 1949 na Hanna Mining Company, onde a flotação era realizada em condições ácidas (pH próximo de 3) na presença de combustível (querosene) e sulfonato (Houot, 1983).

A maioria dos sulfonatos comerciais é derivada de coprodutos industriais como os destilados de alcatrão de carvão, derivados da lignina e derivados de petróleo. Cada matéria prima apresenta uma variedade de hidrocarbonetos, inclusive insaturados, podendo ser alguns destes oxidados a álcoois, éteres e ácidos carboxílicos. Uma subsequente sulfonação resulta em uma grande variedade de produtos. Na maioria dos casos o grupo sulfonato está ligado aos grupos hidrofóbicos em sítios diferentes ou através de um grupo polar intermediário como carboxila e amida (Rao, 2004).

Os sulfonatos são eletrólitos fortes e se ionizam em pH em torno de 3 a 4, e portanto a flotação deve ser realizada nesta faixa de pH, o que pode ser uma vantagem para a

separação de alguns minerais em relação aos ácidos carboxílicos, que atuam em pH em torno de 7,5 a 9,5.

Como um exemplo prático, Lopes (2009) realizou um ensaio de flotação direta usando uma dosagem de 1200 g/t de sulfonato e 2100 g/t de silicato de sódio como depressor, obtendo-se uma recuperação metalúrgica de 89,9% e teores no concentrado de 57,9% de Fe e 13,3% de SiO₂.

Possivelmente devido à natureza heterogênea dos produtos sulfonados comerciais e de seu mecanismo de adsorção, estes reagentes não se mostraram seletivos o bastante na flotação e não têm sido utilizados industrialmente (Rao, 2004 *apud* Lopes, 2009).

3.2.3.2 Coletores - Ácidos Graxos

Desde o início dos trabalhos com a flotação, ácidos graxos têm sido usados como coletores de óxidos na flotação direta de minério de ferro. Por exemplo, na Republic Mine, Michigan, USA, o minério era beneficiado elevando o teor de ferro de 36,5% para 65,4%, obtendo-se uma recuperação de 82,5% usando a flotação direta. “Tall oil”, uma mistura contendo principalmente de ácido oleico e linoleico, foi usado como coletor (Ma, 2012). “Tall oil” é extraído do pinheiro através de polpeamento com NaOH e também pode ser obtido como subproduto na indústria do papel. Na tabela 3.2 pode ser encontrada a composição de uma fração de “tall oil” destilado, que pode ainda ser purificado para aumentar a concentração de ácidos oleico e linoleico.

Tabela 3.2- Composição do “Tall Oil” (Fonte: Pine Chemicals Association, 2001).

Nome	Fórmula	%
Ácido Palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	3
Ácido Palmitoleico	CH ₃ (CH ₂) _x CH=CH(CH ₂) _y COOH	1
Ácido Estearico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	1
Ácido Oleico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	28
Ácido Linoleico	CH ₃ (CH ₂) ₄ H=CH-CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	19
Ácido Linoleico conjugado	CH ₃ (CH ₂) _x CH=CHCH=CH-(CH ₂) _y COOH	9
Outros ácidos graxos	----	7
Ácido Isopimárico	----	3
Ácido Abiético	----	10
Ácido Desidroabiético	----	5
Outros ácidos resínicos	----	11

A solubilidade em água é um fator muito importante para a seleção de um ácido graxo como coletor, e aqueles de cadeias muito longas não são relevantes. Assim, os ácidos com 5 carbonos são os menores empregados na flotação e os de 18 carbonos são os ácidos de maior cadeia carbônica que ainda são suficientemente solúveis em água para serem usados na flotação. Dentre eles, o ácido oleico (ácido cis-9-en-dodecanóico), figura 3.1, ainda é o mais amplamente usado (Rao, 2004 *apud* Lopes, 2009).

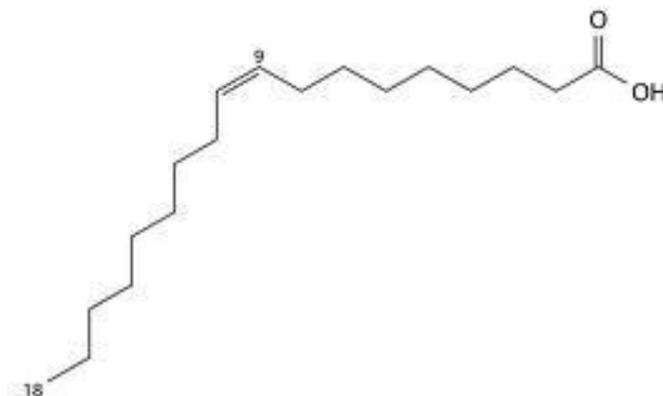


Figura 3.1- Estrutura Química do Ácido Oleico

A adsorção dos ácidos graxos na superfície da hematita tem um grande papel na rota da flotação direta. Eles podem adsorver química ou fisicamente na superfície do mineral. Na literatura é geralmente aceito que os ácidos graxos se adsorvem através de ligações químicas às superfícies da hematita. Através de estudos no infravermelho foram estabelecidas propostas para o mecanismo de adsorção química do ácido oleico/oleato de sódio sobre a hematita. Além da adsorção química, os ácidos graxos podem também se adsorver na superfície mineral através de precipitação superficial (Ma, 2012).

A eficiência dos ácidos graxos como coletores está intimamente ligada ao grau de dissociação dos mesmos em solução. Em pH maiores eles se dissociam para formar ânions (RCOO^-), enquanto que a espécie neutra está mais presente em regiões de pH baixo, onde o ácido acaba precipitando. Em pH intermediário eles coexistem e podem formar um complexo íon-molecular (Lopes, 2009).

Os sais de sódio dos ácidos graxos são usados na maioria das vezes, devido a sua maior solubilidade em água. Para estes sais também existem variações nas espécies dissociadas de acordo com a variação de pH.

Em estudos realizados por (Quast, 1999 *apud* Lopes, 2009), foi observado que a máxima adsorção e recuperação da flotação ocorrem efetivamente no ponto de carga zero para a hematita. Usando uma concentração de 10^{-5} M de ácido oleico, foi encontrado um PCZ igual a 6,5, sendo o mesmo pH onde ocorre a máxima flotação. Foi observado também que, a recuperação de hematita diminui em valores de pH fortemente alcalinos, provavelmente devido à competição entre os grupos oleato e hidroxila pelos sítios superficiais das partículas de hematita.

Em um extenso estudo da flotação de hematita com ácidos graxos de cadeia saturada de C6 a C18 carbonos (Quast, 2006) verificou um gradual aumento da eficiência dos coletores com o aumento da cadeia carbônica (alguns destes ácidos possuem um percentual misturado de um ácido com cadeia logo maior ou menor). Uma avaliação das características da tensão superficial destes ácidos como função do pH fornece um indicativo das condições em que eles são mais superficialmente ativos, ou seja, onde eles adsorvem mais facilmente às partículas de hematita. Para os ácidos de cadeia mais curtas, a espécie não dissociada mostrou ser predominantemente mais ativa à superfície do mineral, sendo responsável pela capacidade coletora, ou seja, atua por mecanismos de adsorção física. Os ácidos hexadecanóico (90% C-16; 6% C-18; 4% C-14) e octadecanóico (30% C-16; 70% C-18) não são suficientemente solúveis de modo a flotar a hematita satisfatoriamente. Neste mesmo trabalho, verificou-se que o ácido hexanóico é um fraco coletor para hematita, enquanto que o sal do ácido estereno, mistura dos sais palmitato e estearato, (48% C-16; 48% C-18) mostrou ser um forte coletor em pH neutro indicando que a adsorção química foi preponderante.

Muitos estudos e trabalhos foram realizados com a utilização de ácidos graxos e seus sais como coletores de óxidos de ferro e uma extensa gama de informações estão disponíveis na literatura. A seguir estão alguns destes trabalhos e seus resultados.

Em 1932 um trabalho de Gaudin envolveu a separação de uma mistura de hematita especular e quartzo usando 90 g/t de óleo de pinho e 450 g/t de oleato de sódio. A melhor seletividade na separação de hematita do quartzo ocorreu em uma faixa de pH de 3,5 a 4,0. O tamanho das partículas minerais foi entre 25-150 μ m. A recuperação da hematita foi em torno de 90 % e a recuperação do quartzo ficou próxima dos 10 %.

Outro experimento foi realizado por Yang (1979) *apud* Santana (2012), que desenvolveu um processo para a flotação de minérios de ferro não magnéticos utilizando ácidos graxos, concluindo que este processo depende do desenvolvimento de um estado controlado de dispersão do óxido de ferro e minerais de ganga. O ensaio foi realizado em minérios de ferro com granulometria 85 % passante em 25 μm para liberar os minerais de ferro. Como depressor foi utilizada uma mistura de silicato de sódio, nitrato de ferro e ácido sulfúrico. O pH foi ajustado para 8,8 e 450-675 g/t de um coletor ácido foi adicionado. Após várias etapas cleaner, o concentrado típico atingiu um teor de 65 % de Fe e a recuperação foi de 88 %, sendo os resultados confirmados nos testes em escala piloto.

Como exemplo no Brasil de uma aplicação da flotação aniônica direta de minério de ferro, Vieira (1994) estudou a viabilidade técnica de concentração de um itabirito com 46% de Fe proveniente da mina de Conceição da Vale. O estudo foi em escala de bancada com oleato de sódio como coletor dos óxidos de ferro e silicato de sódio como depressor da ganga silicatada. O pH de maior recuperação foi 7 e a dosagem de oleato de sódio foi de 30 g/t, na ausência de silicato de sódio. O concentrado obtido nessas condições apresentou recuperação metalúrgica de 78,46% e teores de 65,5% de Fe, e 4,7% de SiO_2 , em comparação com os testes de flotação reversa, que atingiram 91,45% de recuperação e teores de 67% de Fe, e 4,46% de SiO_2 .

No trabalho de Shibata (2003), é investigada a floculação e flotação de finos de hematita com oleato de sódio, levando em consideração as propriedades hidrofóbicas, medidas de adsorção e mobilidade eletroforética das partículas. O estudo é interessante devido à grande produção de partículas finas durante a moagem para se liberar os minerais presentes, sendo as partículas finas floculadas para, então se proceder à flotação direta. A recuperação de ferro é baixa em meio ácido, pH baixo, mas aumenta a partir de pH 7 com máxima recuperação ocorrendo em pH 9-9,5. Entretanto, uma boa flotação não ocorre em pH ácido, onde se tem a melhor floculação, pois a adsorção do ácido oleico não é suficiente para deixar a hematita satisfatoriamente hidrofóbica.

Em um ensaio de flotação direta com 1200 g/t de oleato de sódio, realizado com minério de ferro da Serra da Serpentina, Lopes e Lima (2009) alcançaram uma recuperação

metalúrgica de 88% e teores de 58,1% de Fe, e 14,4% de SiO₂ no concentrado, dosando 600g/t de silicato de sódio como depressor.

No trabalho de Santana (2012), foi estudada a flotação direta com ácido oleico, um óleo graxo vegetal industrial, óleo de pinho e dois outros produtos industrializados. O minério da alimentação tinha teor de Fe igual a 25,8 e SiO₂ igual a 60,3%. Os melhores resultados foram obtidos com ácido oleico em pH 7,0 com uma dosagem de 300,0 g/t e sem a necessidade de utilização de depressor e espumante. As recuperações metalúrgicas atingiram valores da ordem de 90,0 % e a seletividade do processo possibilitou atingir teores inferiores a 5,0 % de Fe nos rejeitos, usando-se um circuito aberto com até quatro estágios de limpeza no concentrado. No concentrado, os teores de Fe atingiram um valor em torno de 65,5 a 66,1% e sílica abaixo de 1% com 3 e 4 etapas cleaner.

Nos exemplos mostrados anteriormente, observa-se que os ácidos graxos são realmente coletores bastante eficientes para hematita na flotação direta e sua aplicação industrial pode ser bem explorada para minérios de baixo teor. Desde os primeiros testes, como o de Gaudin em 1932, os resultados já se mostravam promissores, com recuperações de Fe próximas de 90%.

3.2.3.3 Coletores – Hidroxamatos

A principal característica dos hidroxamatos é sua habilidade de formar compostos de coordenação, isto é, formar complexos com os metais de transição como o Fe²⁺, Ag⁺ e Cu²⁺, onde o átomo de oxigênio negativamente carregado é o doador de elétrons. Um hidroxamato possui uma estrutura igual à mostrada abaixo:

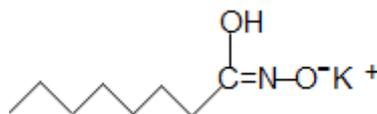


Figura 3.2 – Octil hidroxamato de potássio

Estes complexos formados com os metais de transição dão um caráter de especificidade aos hidroxamatos, facilitando a separação seletiva de minerais. Esta seletividade depende da constante de estabilidade K , do complexo formado e os principais fatores que influenciam K são a natureza dos átomos doadores, o pK_a do agente ligante e seus substituintes e o átomo metálico central (Lopes, 2009).

Os hidroxamatos são coletores seletivos com relação aos carbonatos. Uma tentativa foi feita usando-se este associado a ácidos graxos para um minério de 15,5% de Fe contendo ganga carbonática e silicatada. O resultado obtido foi de 62,2% Fe com 1,7% de SiO_2 no concentrado, contudo foi observado que os hidroxamatos eram muito sensíveis à presença de finos, e uma deslamagem extensiva era necessária antes do condicionamento, aumentando assim a perda de ferro (Rao, 2004 *apud* Lopes, 2009).

Num teste com minério de ferro de baixo teor, Lopes (2009) utilizou uma dosagem de 1200 g/t de hidroxamato e 1500 g/t de depressor silicato de sódio, obtendo-se uma recuperação de 77,9% de Fe e teores no concentrado de 61,5% de Fe e 9,8% de SiO_2 .

Outro problema é a toxicidade de resíduos de hidroxamatos nas barragens de rejeito, não devendo ser descartados em cursos de água sem prévio tratamento. Embora a seletividade seja um fator diferencial, não se chegou a ter aplicação industrial para os hidroxamatos (Houot, 1983).

3.2.3.4 Depressores na Flotação Aniônica Direta

Entre os aditivos inorgânicos mais empregados na depressão de oximinerais estão os silicatos de sódio, polifosfatos de cálcio e sais de alumínio (Rao, 2004 *apud* Lopes, 2009). O silicato de sódio é amplamente usado como depressor, especialmente na flotação de minerais não sulfetados para deprimir gangas silicatadas e minerais carbonatados. Por apresentar fácil manipulação, ser atóxico e não inflamável, o silicato de sódio tem também grande aplicação na indústria como dispersante de lamas e destaca-se como substituto em formulações e processos que procuram soluções ecologicamente corretas.

O silicato de sódio é constituído de dióxido de silício (SiO_2) e óxido de sódio (Na_2O) e sua produção baseia-se na fusão alcalina em alta temperatura a partir do carbonato de sódio e sílica. A proporção dos constituintes (SiO_2 e Na_2O) no produto final depende da dosagem inicial dos componentes. Os silicatos geralmente comercializados consistem em uma mistura de metassilicato (Na_2SiO_3), dimetassilicato ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) e ortossilicato (Na_4SiO_4) e possuem uma composição variada. A fórmula geral pode ser escrita como ($n\text{SiO}_2:m\text{Na}_2\text{O}$) sendo a relação (n/m) chamada de módulo (Andrade, 2010).

Teoricamente, quanto maior o módulo, maior a efetividade do silicato como depressor, devido à maior proporção dos íons silicatos e das espécies mostradas na fórmula geral anterior. Porém, num estudo de efeito do módulo do silicato de sódio na flotação de minério de ferro, Arantes e Lima (2013), observaram que o aumento do módulo teve pouca influência nas variáveis estudadas como recuperação de ferro, teor de ferro e teor de SiO_2 no concentrado.

Geralmente, os silicatos de sódio cujo módulo variam de 2,2 a 3 são utilizados na flotação, enquanto que aqueles que apresentam módulo inferior a 2,2 formam uma polpa fortemente alcalina e são depressores fracos. Já os silicatos com módulo superior a 3 são insolúveis em água (Bulatovic, 2007 *apud* Andrade, 2010).

Quando dissolvidos em água, os silicatos sofrem hidrólises cujos produtos são espécies hidroxiladas altamente carregadas. As espécies altamente hidrofílicas formadas pela dissolução do silicato de sódio em água são responsáveis pelo aumento da hidrofilicidade da ganga silicatada, fazendo com que esta não seja flotada.

De acordo com Lagerstrom (1959) *apud* Lopes (2009), as seguintes espécies de silicato estão presentes, quando em solução:

- Monoméricas $\text{Si}(\text{OH})_4$, $[\text{Si}(\text{OH})_3]^-$ e $[\text{Si}(\text{OH})_4]^{4-}$
- Diméricas: $[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4]^{2-}$
- Tetramérica: $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]^{4-}$

O efeito de depressor do silicato é sensível ao pH, sendo efetivo numa faixa estreita de pH. O silicato de sódio está na sua forma protonada em $\text{pH} < 6$ e por isso não é efetivo

como depressor. Em $\text{pH} > 10$ a proporção de Na_2O aumenta, diminuindo a quantidade das espécies silicatadas, não sendo também efetivo. Portanto, a faixa em que sua efetividade é melhor como depressor está entre 6 a 10 (Rao, 2004 *apud* Lopes, 2009).

3.2.4 Flotação Aniônica Reversa de Minérios de Ferro

3.2.4.1 Características e Aplicações

Embora a flotação direta tenha sido a primeira rota empregada na concentração de minério de ferro, ela foi largamente substituída pela flotação catiônica reversa que se mostrou mais eficiente. Entretanto, a flotação aniônica reversa tem sido aplicada na China, superando alguns problemas da flotação catiônica reversa como custos de reagentes e altas perdas de ferro na etapa de deslamagem, que é uma etapa essencial na flotação catiônica reversa (Ma, 2012).

Na flotação aniônica reversa, o quartzo é primeiramente ativado com íons cálcio. O ativador usado pode ser cloreto de cálcio ou cal, sendo este último amplamente usado e mais barato, e então, o quartzo é flotado utilizando-se ácidos graxos como coletores e os óxidos de ferro são deprimidos e coletados no fundo da célula. O condicionamento pode ser feito em estágios, numa polpa contendo de 25 a 64% de sólidos e o pH necessário para ativação da sílica e processar a flotação é por volta de 11,5. As vantagens desta flotação, em comparação com a flotação catiônica reversa incluem a sensibilidade relativamente baixa à presença de finos (lama $< 10 \mu\text{m}$) e o baixo custo dos coletores, que podem ser obtidos como rejeito na indústria do papel (Ma, 2012).

É importante salientar a importância do pH na flotação aniônica reversa, bem como o importante papel da formação do hidroxocomplexo dos íons Ca^{2+} .

A tolerância à lama que ocorre na flotação aniônica reversa é atribuída ao aumento das cargas superficiais dos óxidos em pH aproximadamente 11 a 12. As forças eletrostáticas repulsivas entre as partículas minerais maiores e as partículas de lama são tão fortes neste nível de pH que a etapa de deslamagem não é necessária (Houot, 1983).

A presença de alta quantidade de finos aumenta substancialmente o consumo de reagentes numa flotação. À medida que o percentual de lama aumenta, há necessidade de aumentar a dosagem de coletor e depressor até o momento em que o aumento de reagentes não mais corrige o efeito do excesso de lama. Embora a flotação aniônica reversa possua um melhor desempenho para partículas ultrafinas, uma deslamagem prévia ainda é necessária quando a quantidade de finos é muito alta. A flotação aniônica praticada na China sem a deslamagem se beneficia do fato do uso de separação magnética antes da flotação, favorecendo a eliminação parcial de finos (Ma, 2011).

Como já citado anteriormente, a flotação aniônica reversa tem sido aplicada com sucesso na indústria mineral de ferro chinesa, atingindo excelentes resultados. Em 1998, três circuitos de flotação aniônica reversa foram construídos em Anshan, a maior área de minério de ferro na China. Em 2003 estes circuitos produziram 6,77 milhões de toneladas de minério de ferro com uma concentração de 29,9% Fe na alimentação, atingindo uma recuperação de 82,1% em Fe com teor de 67,5% no concentrado e 8,31% Fe no rejeito (Zhang *et al.*, 2006 *apud* Ma, 2012).

É interessante citar que na região de Anshan, a separação magnética é utilizada como pré-tratamento do minério, elevando o teor de Fe de $\cong 29\%$ para $\cong 50\%$. Esta configuração tem a vantagem de eliminar alguma lama na etapa de separação magnética. Nos circuitos onde a flotação catiônica reversa é empregada, o efeito de deslamagem oferecido pela separação magnética não é adequado, produzindo concentrados de 65,2% Fe e uma recuperação de 78,4%, para uma alimentação de 29,1% Fe. O desempenho superior da flotação aniônica reversa em Anshan demonstra sua melhor tolerância frente à presença de lama (Ma, 2012).

Um interessante trabalho foi desenvolvido por Ma (2011), comparando as flotações reversas, aniônica e catiônica, com respeito à sensibilidade perante a presença de finos usando minério de ferro da Vale. A flotação catiônica foi feita usando-se isononil éter amina como coletor em pH 10,5, enquanto que a aniônica foi conduzida usando-se oleato de sódio como coletor em pH 11-12. Duas amostras, uma da alimentação da ciclonação, $d_{80} = 109\mu\text{m}$ e outra do underflow dos ciclones $d_{80} = 129\mu\text{m}$, foram usadas no teste. Para partículas ultrafinas ($<10\mu\text{m}$), a perda de metal foi superior a 92%

na flotação catiônica, enquanto que na flotação aniônica a perda foi menor que 42% e a flotabilidade do quartzo foi quase total. Já para partículas mais grossas ($> 210\mu\text{m}$), o desempenho da flotação catiônica reversa foi levemente superior, mostrando maior flotabilidade do quartzo. Isto é, a maior vantagem da flotação aniônica reversa sobre a catiônica é a excelente capacidade seletiva de separação das partículas ultrafinas de quartzo e hematita.

Um desafio para a indústria mineral é a remoção de fósforo em concentrados de minério de ferro, onde a flotação aniônica pode também ser aplicada. A remoção de fósforo a partir de minérios de ferro depende da mineralogia do minério. Em minério magnetítico, geralmente o fósforo encontra-se na forma de apatitas (fluoroapatita, hidroxiapatita). As apatitas podem ser removidas por métodos físicos como flotação. Minerais de apatita podem ser flotados usando-se coletores aniônicos como ácidos graxos, principalmente com o aumento da dosagem de coletor, porém com alguma perda no teor de ferro. Neste processo silicato de sódio é usado como agente dispersante da ganga e também atua como depressor dos óxidos de ferro (Potapova, 2010).

Utilizando esta linha de pesquisa, uma interessante aplicação da flotação aniônica reversa foi realizada por Nunes *et al.* (2011), com o objetivo de se separar minerais secundários de fósforo (wavelita) do minério de ferro. A wavelita, de fórmula $[\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, é um aluminofosfato que pode ocorrer como mineral secundário de fósforo, já que é mais comum a presença de apatita em minérios de ferro. A estrutura cristalina da wavelita sugere uma ruptura do cristal de modo que átomos de alumínio ficam expostos. Foi observada uma alta flotabilidade da wavelita com oleato numa faixa de pH entre 7,5 e 10, sugerindo que, quando se usa o oleato como coletor aniônico, formam-se interações alumínio-oleato, sendo este possivelmente o mecanismo de adsorção coletor-partícula mineral, porém, a flotabilidade decresce abruptamente de 90% para 30% quando se sobe de pH=10 até pH=12.

Já em minérios hematíticos e goetíticos, o fósforo tende a estar disseminado na estrutura cristalina dos minerais ferrosos. Desta maneira, os métodos físicos não são capazes de retirar este fósforo e somente processos químicos poderão fazê-lo.

3.2.4.2 Ativação do Quartzo com íons Cálcio

Cátions polivalentes podem adsorver-se fortemente às superfícies de óxidos, especialmente quando estes cátions são capazes de formar hidroxocomplexos, como é o caso do Cálcio. Existem várias linhas de raciocínio para explicar o mecanismo de adsorção de hidroxocomplexos em óxidos metálicos. Uma destas teorias baseia-se na formação de ligações de hidrogênio entre o hidroxocomplexo metálico e a superfície do óxido hidratado (Fuerstenau e Han, 1988 *apud* Lopes, 2009). Outro mecanismo para explicar a adsorção envolve a nucleação e crescimento de um precipitado de hidróxido metálico na superfície do sólido. Contudo, o fenômeno de ativação pelo íon Ca^{2+} em quartzo pode ser atribuído a três mecanismos:

- adsorção do coletor pela interação do Ca^{2+} depositado na superfície deste mineral.
- quimissorção do coletor no filme de Ca^{2+} depositado na superfície do mineral.
- adsorção do cálcio na interface sólido-líquido, melhorando as forças de atração entre as partículas minerais e as bolhas de ar.

Em alguns estudos sobre o efeito de Ca^{2+} , Fe^{2+} e Ba^{2+} em silicatos minerais, pesquisadores sugeriram que a quimissorção desses íons na superfície dos minerais é responsável pelo fenômeno de ativação (Fuerstenau e Han, 1988 *apud* Lopes, 2009).

3.2.4.3 Coletores na Flotação Aniônica da Sílica

A flotação aniônica da sílica é conduzida num pH entre 11 e 12. Nesta faixa de pH as cargas superficiais tanto da hematita quanto do quartzo são negativas. Após a adição de íons Ca^{2+} , a carga superficial do quartzo é revertida e se torna positiva, de forma a acomodar a adsorção dos coletores ácidos graxos (Ma, 2011).

Como já citado anteriormente, os coletores usados na flotação aniônica da sílica são ácidos graxos e seus sais sódicos. Oleato de sódio é geralmente usado, entretanto o “Tall Oil” é uma fonte barata de ácidos graxos que pode ser explorada para esta aplicação. Sua composição é mostrada na tabela 3.2 no item 3.2.3.2, coletores ácidos graxos na flotação direta de minério de ferro.

3.2.4.4 Depressores na Flotação Aniônica Reversa

Os depressores mais utilizados na depressão da hematita são gomas, vários tipos de amidos, podendo-se também usar o quebracho e dextrinas. Porém, na flotação aniônica de sílica, para que o amido de milho seja um depressor efetivo para os óxidos de ferro, precisa ser adicionado em grandes quantidades, próximas ao excesso crítico, pois acima desta dosagem o amido aparece em quantidades mensuráveis na polpa (Lopes, 2009).

O amido e o quebracho são classificados como agentes reguladores orgânicos. Possuem vários sítios polares hidroxila (HO^-) em sua estrutura, que na adsorção seletiva de um mineral, torna-o hidrofílico, expondo os grupos polares de sua cadeia para o meio aquoso (Rao, 2004 *apud* Andrade, 2010). As fórmulas estruturais do amido e do quebracho estão mostrados nas figuras 3.3 e 3.4, respectivamente.

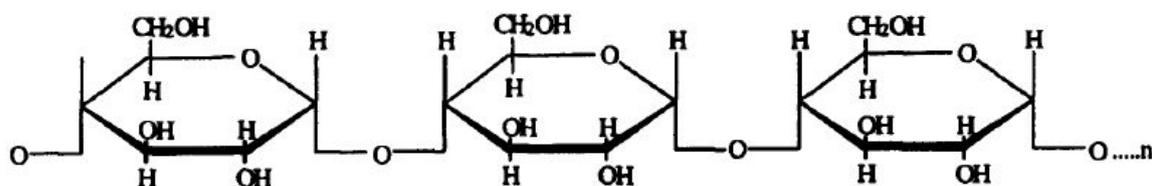


Figura 3.3 Estrutura do Amido (Amilose)

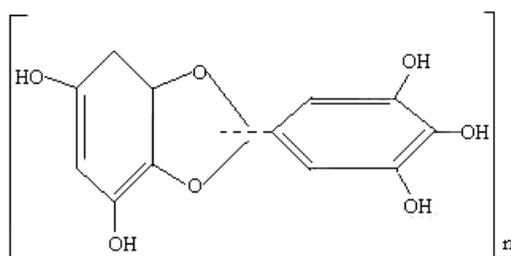


Figura 3.4 Estrutura do Quebracho, onde n varia de 1 a 200

O quebracho é um derivado do ácido tânico, contendo grupos fenólicos como resorcinol e catecol, sendo largamente usado na flotação. Segundo Bulatovic (1999), o quebracho pode ser encontrado comercialmente de três formas e cada um possui um efeito diferente como depressor e são eles:

- Quebracho padrão, que é extraído diretamente da madeira com água quente;
- Quebracho sulfetado, no qual grupos de ácidos sulfônicos são introduzidos;
- Quebracho aminado, onde grupos amina são introduzidos ao quebracho padrão, formando um polímero anfotérico com ponto isoelétrico em pH 7.

As dextrinas, também usados na depressão de óxidos minerais, são polissacarídeos de massa molar dentre 800 a 70.000 Daltons (relativamente baixa); são obtidos pela quebra térmica do amido sob condições ácidas e mais recentemente, por hidrólise enzimática. A solubilidade é dependente dos parâmetros de processo de quebra como a temperatura, tempo de aquecimento e acidez (Bulatovic, 1999).

Para depressão de óxidos de ferro no Brasil, praticamente se usa apenas o amido de milho. Já a Goma Guar é muito usada no Oriente, Oriente Médio e África. Detalhes destes produtos poderão ser vistos no item 3.2.5.4.

3.2.5 Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro

3.2.5.1 Aspectos Gerais

A flotação catiônica reversa é o método de flotação mais amplamente usado no beneficiamento de minério de ferro. No Brasil, é a principal técnica usada na produção de pellet feed. Este processo remove o quartzo e outros silicatos na espuma, enquanto os óxidos de ferro são deprimidos usando o amido de milho. Na maioria dos casos a faixa de pH da flotação é entre 10 e 10,5.

As vantagens da flotação catiônica reversa sobre a aniônica incluem a alta seletividade e altas taxas de produção. A flotação de silicatos a partir de minérios de ferro ou concentrados magnéticos ou gravimétricos é principalmente realizada empregando-se éteraminas ou eterdiaminas primárias com cadeia carbônica entre 10 e 16 carbonos.

Pode-se empregar também a mistura das duas eteraminas e outros reagentes como coletores. Um reagente universal para a flotação catiônica reversa não pode ser proposto devido as diferentes composições mineralógicas de cada depósito, segundo Filippov (2014).

A deslamagem é uma importante etapa antes da flotação, pois o excesso de finos aumenta a dosagem de coletor e reduz a seletividade do processo. Num teste realizado na planta de Mikhailovsky na Rússia, a deslamagem a 10 μm de um minério proveniente da barragem da separação magnética, não apresentou uma melhora significativa na seletividade da flotação catiônica reversa. Porém, quando a deslamagem foi realizada removendo finos a 20 μm da alimentação, a seletividade aumentou dramaticamente, embora a perda de ferro tivesse aumentado de 7,6% para 16,6% (Filippov *et al.*, 2014). Uma deslamagem efetiva requer a dispersão das partículas, que é obtida com um alto pH, onde as forças de repulsão entre as partículas igualmente carregadas aumentam suficientemente. Em alguns casos utiliza-se silicato de sódio para auxiliar a dispersão.

Outro aspecto importante é a gama muito grande de diferentes gangas que a cada dia estão presentes nos depósitos de minerais, entre eles os “iron-bearing silicates”, que são silicatos contendo ferro em sua estrutura cristalina. Devido este fato esse tipo de ganga pode ser parcialmente deprimido, já que há certa afinidade pelos depressores de óxido de ferro, interferindo diretamente no teor de contaminantes e conseqüentemente no teor de ferro no concentrado final.

3.2.5.2 Aminas e Eteraminas como Coletores na Flotação Catiônica

Inicialmente, na flotação catiônica reversa de minério de ferro, as aminas graxas semelhantes à dodecilamina foram utilizadas como coletores, porém, devido à sua baixa solubilidade em água, mais tarde foram substituídas por eteraminas. As aminas podem ser obtidas a partir de álcoois e ácidos graxos, e as mais empregadas são aquelas de C-6 a C-20 carbonos, sendo que as de cadeias inferiores a C-6 não apresentam atividade superficial suficiente para se adsorverem nas partículas e aquelas com cadeias superiores a 20 carbonos são excessivamente insolúveis em água.

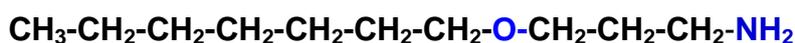
Em estudo realizado por Papini *et al.* (2001), foram comparados coletores catiônicos incluindo as monoaminas graxas, diaminas graxas, eteraminas e eterdiaminas. Foi mostrado que as eteraminas em geral são coletores de quartzo mais eficientes que as aminas graxas. Ainda foi encontrado que as eteraminas possuem um melhor desempenho do que as eterdiaminas.

A seguir podem ser vistos exemplos de cada classe das aminas e eteraminas, onde R é a cadeia hidrocarbônica:

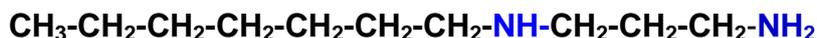
Amina primária



Éteramina primária



Diamina primária



Éterdiamina primária



Além do tamanho da cadeia e da presença do grupo éter, a solubilidade é também favorecida pela neutralização parcial da amina. O grau de neutralização das aminas primárias, e também das eteraminas, é variável. Os produtos industriais normalmente são comercializados com graus de neutralização de 25 a 30%. A neutralização pode ser realizada com ácido acético, sendo mais comum por razões econômicas, resultando em acetatos das aminas. Embora a neutralização seja necessária para se melhorar a solubilidade do coletor, graus de neutralização elevados podem reduzir o índice de remoção de quartzo na espuma, segundo Monte e Peres (2004). Ainda neste trabalho, é

mostrado que quando se usa uma mistura de etermonoamina e eterdiamina como coletor, podem-se produzir concentrados mais puros na flotação, “*pellet feed*”, pois, assim obtém-se um reagente com maior poder de coleta.

A teoria clássica sobre o mecanismo de adsorção das aminas na superfície do quartzo é de natureza eletrostática, estabilizada por associações hidrofóbicas das cadeias carbônicas. Este ponto de vista é amplamente suportado por vários estudos na literatura como, por exemplo, em (Fuerstenau, 1956) e (Somasundaran *et al.*, 1964 *apud* Ma, 2012), onde foi observado que a flotação de hematita/quartzo utilizando aminas ocorre somente quando os óxidos estavam negativamente carregados, sendo proposto que os íons amônio, na interface óxido-água, comportam-se quase como um eletrólito indiferente. Entretanto, em estudo mais recente, usando espectroscopia no infravermelho, demonstrou-se que os cátions da amina também podem formar fortes ligações de hidrogênio com a superfície de grupos silanol do quartzo (Vidyadhar, 2002 *apud* Ma, 2012).

Dentre as hipóteses propostas para os mecanismos de adsorção dos coletores em superfícies de minerais não sulfetados, destacam-se as duas principais teorias a seguir, estando em acordo com a teoria clássica citada anteriormente (Silva, 2008).

Teoria da adsorção iônica ou da formação de hemi-micelas: Essa teoria admite que os coletores sejam adsorvidos de acordo com dois mecanismos principais a seguir:

O primeiro é a interação eletrostática de íons coletores e a superfície do mineral de acordo com a teoria da dupla camada elétrica. Em baixas concentrações, observa-se uma adsorção física não específica dos íons. Basicamente ocorre uma simples troca iônica na dupla camada elétrica. Óxidos e silicatos flutuam bem com coletores catiônicos em pH maior que aquele do ponto de carga zero. Isto significa dizer que o mecanismo é proposto pela teoria da adsorção iônica, pois a atração inicial será entre espécies de cargas de sinais contrários, a superfície do mineral negativa e o íon coletor positivo. O segundo mecanismo é aquele onde ocorre a associação das cadeias hidrocarbônicas dos íons coletores por forças laterais de Van der Waals, formando hemi-micelas.

Teoria de formação de complexos ionomoleculares: Admite-se a adsorção de moléculas neutras e íons de um mesmo coletor. Ocorre uma interação entre as cadeias hidrocarbônicas das moléculas neutras e iônicas na solução através de forças de van der Waals, ocorrendo posteriormente a adsorção na interface sólido-líquido. A formação destes complexos ionomoleculares foi considerada como o principal mecanismo responsável pela adsorção de coletores em alguns óxidos e silicatos.

O uso de aminas e éteraminas como coletores possui a grande vantagem destes reagentes atuarem também como espumantes. Como elas estão parcialmente dissociadas em determinadas faixas de pH, a fração presente na forma iônica atua como coletor e a fração na forma molecular, ou neutra, atua como espumante. Desta maneira, há uma simplificação do processo não sendo necessário adicionar espumante. Esse grau de dissociação é função do pH, como pode ser visto na figura 3.5.

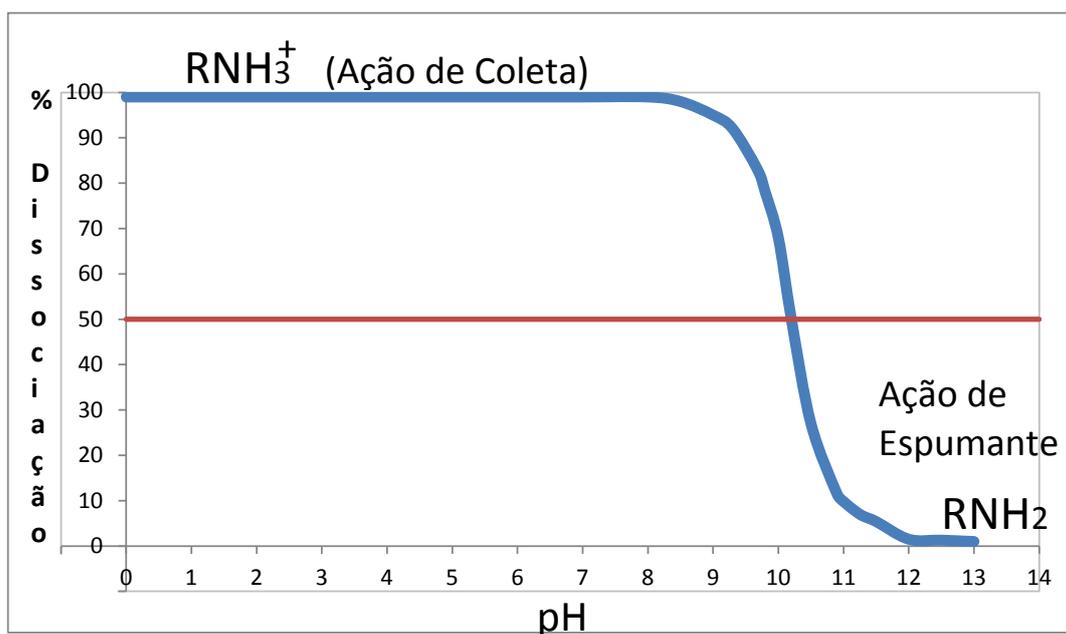


Figura 3.5: Gráfico de dissociação de Aminas em função do pH

As aminas também podem ser usadas para flotação de caulinita, que é o contaminante argiloso mais comum nos minérios de ferro no Brasil, possuindo uma forte dependência do pH e força iônica do meio. Algumas diferenças podem ser observadas, em contraste com a flotação de quartzo. Em água destilada, uma éteramina não induz nenhuma flotação ou uma fraca flotação da caulinita, numa ampla faixa de pH que vai de 3 a 10,5.

Já a etermonoamina causa forte flotação da caulinita, especialmente em pH baixo, embora uma alta dosagem do coletor seja necessária. Em contraste com a sílica, a flotação da caulinita melhora com o aumento da força iônica (Ma *et al.*, 2009).

3.2.5.3 Outros Coletores na Flotação Catiônica Reversa

Em alguns estudos tem sido reportado que compostos de amônio quaternário são mais seletivos que aminas primárias na flotação de minério de ferro. Os sais quaternários de amônio têm sido usados em escala de laboratório quando se deseja investigar o efeito de um coletor catiônico completamente dissociado em toda faixa de pH. Um sal de amônio quaternário combinado, (cloreto de dodecil-dimetil-benzil amônio e cloreto de dodecil-trimetil amônio na proporção 2:1) foi usado como coletor na flotação de quartzo na separação de um minério de magnetita e especularita. Este coletor combinado mostrou uma melhor seletividade e poder de coleta do que cloreto de dodecilamina e brometo de cetil-trimetilamônio, adsorvendo-se mais eficientemente ao quartzo e melhorando sua hidrofobicidade. A eficiência do quebracho como depressor, na separação de quartzo da especularita foi muito superior à eficiência do amido (Yuhua, 2005).

Outra aplicação dos sais de amônio quaternários como coletores é na separação de hematita e caulinita, onde o brometo de dodecil-trimetilamônio (DTAB), apresentou uma boa seletividade numa larga faixa de pH entre 4 e 10 (Rodrigues *et al.*, 2013).

A mistura de coletores com diferentes estruturas moleculares também tem sido uma das técnicas utilizadas para melhorar a seletividade na flotação. As propriedades interfaciais resultantes da combinação de diferentes surfactantes são diferentes daquelas apresentadas pelos componentes individuais.

Experimentos foram realizados com um concentrado magnético contendo anfibólios dos grupos da cummingtonita e da tremolita, sendo utilizada uma mistura de aminas e um álcool como coletor. Foi obtido um concentrado com recuperação de Fe acima de 93%, teor de Fe maior que 70% e teor de quartzo de 0,8 %. A adição de álcool, um surfactante não iônico, contribuiu para a formação de uma camada de adsorção mais compacta de coletor sobre a superfície dos silicatos, favorecendo a flotação (Filippov *et al.*, 2010).

Outra alternativa conhecida é o uso de óleos apolares. Geralmente os óleos apolares são usados na técnica de flotação designada de extensor de cadeia mais coletor, onde os óleos são empregados em quantidades limitadas, usados em adição aos coletores heteropolares. O número de minerais extraídos por esses coletores é relativamente baixo, sendo restrito o uso industrial. A principal fonte de óleos apolares é a destilação fracionada do petróleo, a qual é uma mistura não uniforme e altamente complexa de hidrocarbonetos. Os óleos apolares ficam fixados à superfície dos minerais somente como gotas e como são moléculas apolares, as interações com a superfície dos minerais é devido às forças de van der Waals (Pereira, 2004).

Diversas vantagens têm sido observadas quando se usa óleos apolares na flotação: Redução da dosagem de coletor requerida, resultante da co-adsorção do óleo e do coletor nas superfícies dos minerais; Aumento da taxa de hidrofobicidade do mineral a ser flotado devido uma melhor adesão partícula-bolha; melhor recuperação de partículas grossas sem prejudicar a seletividade. Em alguns casos ocorre a redução ou eliminação da super-espumação devido à presença de lamas (Pereira, 2004). Em seu trabalho, Pereira chegou à conclusão que é possível substituir 20% da dodecil eteramina, no caso foi usado o Flotigam EDA 3 da Clariant, por óleo diesel, sem prejuízo à performance da flotação catiônica reversa.

3.2.5.4 Depressores na Flotação Catiônica Reversa

Os amidos são depressores universais para óxidos de ferro na flotação de minério de ferro. Amido pode ser extraído de diversos vegetais como milho, arroz, mandioca, batata. Na indústria mineral o amido de milho é de longe o mais empregado devido sua grande disponibilidade e boa eficiência, sendo usado no Brasil desde 1978. Vários estudos têm indicado que é tecnicamente possível substituir parcialmente o amido por CMC ou Goma Guar (Filippov *et al.*, 2014), no entanto, do ponto de vista econômico, esta substituição não é viável.

O amido de milho contém não menos que 98% de amilose e amilopectina. O milho amarelo convencional possui uma relação aproximada de 75%/25% de amilopectina/amilose. A importância da relação amilose/amilopectina no amido foi explicada por Araújo *et al.* (2005), onde foi observado através de experimentos em tubo

modificado de Hallimond que a amilopectina é o componente mais eficiente na depressão da hematita, porém, testes industriais com um milho geneticamente modificado, contendo 96% de amilopectina, não mostraram benefícios.

O amido de milho não é solúvel em água fria e para ser utilizado deve passar por um processo chamado gelatinização. Neste processo de solubilização do amido, há duas possibilidades: aquecimento da suspensão de amido em água a 56°C ou adicionando-se soda cáustica. A gelatinização térmica é menos utilizada devido ao risco do uso de água quente no processo, mas é uma alternativa que pode ser estudada, devido o alto preço da soda cáustica em determinados períodos. Os mecanismos envolvidos nestes processos não são bem conhecidos, porém, no processo térmico, acredita-se que a temperatura aumenta vigorosamente a vibração das moléculas, quebrando assim ligações de hidrogênio intermoleculares, o que possibilita a penetração de água (Ma, 2012).

Outro fato que deve ser levado em consideração é a presença de óleos acima de 1,8% no amido, que é considerado um risco para a estabilidade da espuma. O risco aumenta se a perda por calcinação do minério é alta.

Em 1984 algumas empresas buscaram por amidos alternativos, os chamados amidos não convencionais. O amido de milho convencional era chamado de Collamil. Viana & Souza (1985), realizaram testes em escala de bancada e em escala industrial, comparando o amido convencional com amido não convencional (*gritz*). Os testes realizados mostraram que o “*gritz*” atingiu a recuperação de ferro e a qualidade do concentrado, sendo adequado ao processo de flotação.

O amido extraído da mandioca possui diversas vantagens sobre o amido de milho. O custo de produção é menor e o conteúdo de óleo é mais baixo, o que previne a supressão da espuma. A maior viscosidade deste amido gelatinizado, comparado com o amido de milho, indica que seu peso molecular é mais alto. Outra vantagem é o maior conteúdo de amilopectina, porém por razões comerciais não é produzido em larga escala para uma utilização industrial (Araújo *et al.*, 2005).

Existem poucos estudos sobre a eficiência do amido como depressor durante a flotação de óxidos de ferro e silicatos contendo ferro em sua estrutura “iron-bearing silicates”.

Estes silicatos frequentemente reduzem a qualidade dos concentrados de ferro no processo da flotação catiônica reversa. Um estudo mostrou que os anfibólios possuem uma afinidade com o amido e que a adsorção do amido nestes minerais é independente do pH, numa faixa entre 2 e 12 (Filippov *et al.*, 2014).

Dentre os depressores de fontes diferentes do amido, destacam-se as carboximetilceluloses (CMC), que é uma alternativa tecnicamente viável, embora o preço possa inviabilizar seu uso. Vários testes de laboratórios realizados com diversos tipos de minério de ferro, em geral obtiveram resultados de concentrados com menores teores de quartzo, embora a perda de ferro para o rejeito tenha sido ligeiramente maior, em comparação com o amido (Araújo *et al.*, 2005).

Goma Guar ou “Guar gum” em sido utilizada consideravelmente como depressor em países do Oriente, Oriente Médio e África. É extraída do feijão guar, produzido principalmente na Índia e no Paquistão. É um polissacarídeo linear composto pelos açúcares galactose e manose; o esqueleto é composto por ligações β -1,4 do dímero manose, com ramificações curtas 1,6 de galactose. Possui eficiência comparada ao amido, na depressão dos minerais de ferro (Brandão, 2014).

Um estudo foi realizado testando ácidos húmicos como depressores de hematita. Os ácidos húmicos são constituintes da matéria orgânica natural contida em solos e em ambientes aquáticos, provenientes da decomposição natural e posterior polimerização de matéria orgânica proveniente de animais e vegetais. Como resultados da microflotação de uma mistura de 75% de hematita com 25% de quartzo, a recuperação de quartzo foi em torno de 90% com teor de Fe_2O_3 no concentrado chegando a 86%. Embora os resultados tenham sido iniciais, o autor sugere que os ácidos húmicos podem ser utilizados como alternativa ao amido (Santos e Oliveira, 2007).

Em contrapartida, no estudo realizado por Turrer e Peres (2010), chegou-se à conclusão que os ácidos húmicos não foram seletivos na depressão de hematita levando a altos teores de sílica no concentrado e baixa recuperação de ferro. Estes testes foram realizados com um minério coletado de uma planta industrial, apresentando os teores de 39,5% de Fe e 42,0% de SiO_2 .

Os resultados de Turrer e Peres parecem ser mais contundentes, pois foi utilizado um minério coletado de uma planta em operação, enquanto que os testes de Santos e Oliveira foram conduzidos com uma mistura feita de quartzo/hematita muito rica no óxido de ferro (75%).

Turrer e Peres também testaram outros depressores como lignossulfonatos, Goma Guar e alguns tipos de carboximetilceluloses, CMC. Apenas a Goma Guar e um tipo de CMC com baixo grau de substituição mostraram eficiência na depressão similares ao amido.

Em geral, os mesmos depressores para óxidos de ferro podem ser utilizados na flotação catiônica e aniônica reversa, sendo que a eficiência pode variar devido ao pH, a força iônica do meio em que se conduz a flotação, entre outros parâmetros que são diferentes nestes dois processos (Yuhua, 2005).

3.2.5.5 Aplicações e Desafios da Flotação Catiônica Reversa

A flotação catiônica reversa de minério de ferro é de longe a mais usada e estudada. Um dos maiores desafios está em processar minérios de baixo teor de ferro, minérios com partículas muito finas e a presença de gangas silicatadas contendo ferro em sua estrutura cristalina, os “iron-bearing silicates”, como os anfibólios e piroxenos. A recuperação destes minerais no flotado é baixa quando são usados reagentes comuns. Para facilitar a remoção destes silicatos, uma mistura de coletores contendo éteraminas primárias e um surfactante não iônico como álcoois graxos é recomendada, sendo que estudos estão na busca de melhores resultados (Santos, 2011) e (Filippov *et al.*, 2014).

Ensaio exploratório de flotação em bancada foram executados com o minério anfibolítico sendo o minério deslamado, para retirada de parte dos contaminantes (Viana e Araújo, 2007 *apud* Santos 2011). A concentração de sólidos utilizada foi de 40 % em pH 10,5. Os reagentes usados foram amido de milho convencional como depressor e éteramina primária como coletor. Nos vários testes realizados não foi obtido nenhum resultado satisfatório apresentando teores de sílica altos no concentrado, mesmo aumentando-se a dosagem do coletor e intensificando-se a deslamagem, o que levou à diminuição severa dos índices de recuperação.

Em outro estudo interessante, Filippova *et al.* (2007) *apud* Santos (2011), realizaram estudos com rejeitos de separação magnética de uma usina de beneficiamento na região de Kursk na Rússia. Os depósitos da Kursk são caracterizados por ter uma composição mineral bastante complexa, contendo com os seguintes minerais de gangas: mica, anfibólios (cummingtonita), piroxênios e carbonatos. Devido à complexa mineralogia do minério, as perdas de ferro na forma de hematita chegam a ser de 2 milhões de toneladas por ano. O objetivo deste estudo de Filippova foi investigar possibilidades de se obter concentrado de hematita com teor de Fe acima de 63 % e teor de sílica menor que 6 % a partir desses rejeitos da separação magnética utilizando flotação catiônica reversa. O rejeito de alimentação tinha teor de Fe próximo de 25% e 54% de SiO₂. Como resultado a sílica foi quase totalmente removida, chegando-se a 4,9%, utilizando-se alquileteramina como coletor. Entretanto, o teor de Fe atingido foi menor que 60 %, não alcançando o valor desejado. Esse resultado mostrou que uma quantidade significativa de silicatos e carbonatos de ferro está presente no concentrado de flotação.

Estes dois últimos exemplos mostram que, utilizando-se unicamente um tipo de coletor, neste caso o catiônico, não são obtidos resultados satisfatórios na separação do ferro e silicatos contendo ferro em sua estrutura cristalina, os chamados “iron-bearing silicates”. Neste caso, para obtenção de resultados aceitáveis, a utilização de misturas de coletores catiônicos e aniônicos e também surfactantes não iônicos é uma solução já discutida anteriormente.

Além dos “iron-bearing silicates”, a presença de minerais contendo fósforo e alumínio na estrutura, como caulinita e gibbsita, também tem chamado à atenção dos pesquisadores, devido aos pênaltis cobrados no preço final da commodity no momento do embarque.

Minerais contendo alumínio são prejudiciais para os fornos e plantas de sinterização. A flotação catiônica reversa é menos seletiva na separação alumina/hematita do que na separação quartzo/hematita. Em estudo realizado no beneficiamento de minérios de ferro ricos em alumina, foi reportado que para se atingir a redução de 4% no teor de alumina, perde-se cerca de 45% do ferro no processo, tornando-se o mesmo inviável (Ma, 2012).

Para as interações caulinita-depressor, foi observado que a depressão seletiva da hematita frente à caulinita é fortemente dependente do controle de pH e da força iônica da polpa na flotação. A presença de cálcio e magnésio é particularmente prejudicial à remoção da caulinita. Já na interação com dispersante, observou-se que silicato de sódio, muito usado na dispersão de silicatos, é inadequado para dispersar a caulinita e um ácido poliacrílico de baixo peso molecular pode dispersar a caulinita, mesmo na presença de íons cálcio e magnésio (Ma, 2012).

Para a remoção de fósforo a partir de minérios de ferro, geralmente utiliza-se a flotação aniônica reversa, como já discutido anteriormente no item 3.2.4.1.

As vantagens e interferências da flotação catiônica reversa estão sempre em foco, sendo a presença de superfinos outra grande preocupação. Em um trabalho detalhado, Araujo (1982), desenvolveu uma investigação dos efeitos de lamas na flotação de minério de ferro, onde as seguintes conclusões foram ressaltadas:

- As lamas interferem no processo de separação tanto por “*slimes coating*” como através do aumento do consumo de coletor, o que é desvantajoso;
- A flotabilidade e a intensidade de “*slimes coating*” do quartzo na presença de lamas de óxidos de ferro são muito dependentes do tamanho e da quantidade de lamas existente no processo.
- O efeito do tamanho da lama é um fator de grande relevância no sistema quartzo-lamas de goethita, sendo mais nítido na flotação catiônica do que em outras flotações, sendo que esta observação corrobora com aquelas feitas em flotações de hematita por Ma, (2011), Ma, (2012) e Houot, (1983).

Desenvolvimentos da flotação catiônica reversa requerem considerações mais detalhadas sobre a natureza das partículas minerais portadoras de ferro e dos minerais de ganga, aplicando novas tecnologias e conhecimentos para remoção seletiva dos contaminantes.

4. CONCLUSÕES

No cenário atual brasileiro, com minérios apresentando uma mineralogia complexa contendo diversos minerais de ganga associados, pode-se perceber que existem ainda muitos desafios a serem perseguidos na concentração de minérios de ferro por flotação. São estes desafios que movem as pesquisas em grandes empresas fornecedoras de equipamentos e reagentes e universidades na busca de novos equipamentos e tecnologias, objetivando melhores desempenhos e menores custos de operação.

Vantagens e desvantagens dos métodos de flotação estudados:

Flotação Direta

(v) Baixo custo dos coletores (ác. Graxos)

Flotação Aniônica Reversa

- (v) Baixa sensibilidade à presença de finos; (lama < 10 mm)
- (v) Baixo custo dos coletores (ác. graxos; rejeitos indústria papel)
- (v) Ajuda na remoção do fósforo proveniente de Apatitas
- (v) Amplamente testada e utilizada na China
- (d) Falta explorar melhor aplicações com minérios brasileiros

Flotação Catiônica Reversa

- (v) Alta seletividade na separação de óxidos de ferro e silicatos.
- (v) Aminas atuam como coletores e espumantes.
- (d) Alta sensibilidade à presença de finos: “slimes coating” e aumento do consumo de coletor.

A flotação aniônica direta utilizando-se ácido oleico/oleato de sódio como coletor mostrou-se uma alternativa promissora para minérios de baixo teor de ferro, onde testes realizados apresentaram recuperações metalúrgicas em torno de 90%, teores de Fe acima de 65% e teores de sílica inferiores a 2%.

No geral, observa-se que a flotação aniônica reversa possui algumas aplicações específicas que ainda precisam ser estudadas mais profundamente, principalmente para

alguns minérios brasileiros. Ficam evidentes suas vantagens através dos resultados obtidos nas operações da China e em testes realizados com minérios brasileiros, como a menor sensibilidade à presença de finos. Estas vantagens e especificidades podem no futuro levar a aplicações industriais aqui no Brasil, com o objetivo de se oferecer soluções para problemas que aparecem nos cenários da nossa mineração atual.

A flotação catiônica reversa é sem dúvida o mais utilizado e estudado dentre todos os métodos de flotação existentes. Sua eficiência é bastante comprovada na concentração de minério de ferro, principalmente aqueles de alto teor e onde o quartzo é o principal ou único constituinte da ganga. O fato das aminas atuarem como espumante é uma vantagem significativa e que também simplifica o processo de flotação. Otimizações em termos de dosagem de reagentes e adequação a cada tipo de minério devem estar sempre em foco para melhoria dos resultados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, E. M. **Estudo de depressores na Flotação de Finos de Minério de Manganês com Oleato de Sódio**. Ouro Preto: Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto, 2010. 132p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral).

ARANTES, R. S.; LIMA, R. M. F. **Influence of sodium silicate modulus on iron ore flotation with sodium oleate**. Int. J. Miner. Process. 125, p.157-160, 2013.

ARAUJO, A. C. **Influência de íons de alumínio e caolinita na flotação catiônica reversa de quartzo e hematita**. Belo Horizonte. Escola de Engenharia da UFMG, 1982. 158p. (Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

ARAÚJO, A. C. VIANA, P. R. M., PERES, A. E. C. **Reagents in iron ore flotation**. Minerals Engineering. 18, p.219–224, 2005.

BARCELOS, J. P.; BUCHI J. **Mina de Ferro Alegria, MG**. In: Principais depósitos minerais do Brasil; ferro e metais da indústria de aço. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 1986. v.2, p.77-85.

BRANDÃO, P. R. G. Notas de aula CEERMIN. EMN 522: Agregação e dispersão. Reagentes usados em agregação e dispersão. Belo Horizonte. Escola de Engenharia da UFMG, 2014.

BULATOVIC, S.M. **Use of Organic Polymers in the Flotation of polymetallic Ores: A Review**; Minerals Engineering. v.12(4), p. 341-354, 1999.

CABRAL, A. S. **Rotas de processos para minérios goethíticos**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2010.132p. (Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Rev. Cornelius S. Hurlbut, Jr. Trad. Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976. v.1, p.303-342.

FERNANDES, E. Z. **Caracterização física, química, mineralógica e metalúrgica dos produtos granulados de minério de ferro**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008. 329p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

FILIPPOV, L. O., FILIPPOVA, I. V., SEVEROV, V. V. **The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite: The role of Fe-bearing silicates**. Minerals Engineering, Amsterdam, 23, p. 91-98, 2010.

FILIPPOV, L. O., SEVEROV, V. V., FILIPPOVA, I. V. **An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation**. Int. J. Miner. Process. 127, p. 62-69, 2014.

FUERSTENAU, D.W. **Streaming potential studies on quartz in solutions of aminium acetates in relation to the formation of hemi-micelles at the quartz-solution interface**. J. Phys. Chem. 60, p. 981-985, 1956.

GAUDIN, A M. **Flotation**, New York: McGrawHill, 1932. 375p.

HOUOT, R. **Beneficiation of iron ore by flotation -- Review of industrial and potential applications**. Int. J. Miner. Process. Amsterdam, 10, p.183-204, 1983.

JAMES, H. L. **Sedimentary facies of iron-formations**. Econ. Geol. 49, p. 235-293, 1954.

KLEIN, C. **The Manual of Mineral Science**. New York: John Wiley & Sons, 2001. 646p.

LOPES, G. M. **Flotação direta de Minério de Ferro**. Ouro Preto: Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto, 2009. 176p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral).

LOPES, G. M., LIMA, R. M. F. **Flotação direta de Minério de Ferro com Oleato de Sódio**. Revista Escola de Minas. Ouro Preto, 62 (3) p.323-329, jul. set. 2009.

MA, M. **Froth Flotation of Iron Ores** Int. J. of Mining Eng. and Miner. Process. 1(2), p. 56-61, 2012.

MA, X., MARQUES, M., GONTIJO C. **Comparative studies of reverse cationic & anionic flotation of Vale iron ore.** Int. J. Miner. Process. 100, p.179-183, 2011.

MA, X., BRUCKARD, W.J., HOLMES, R. **Effect of collector, pH and ionic strength on the cationic flotation of kaolinite.** Int. J. Miner. Process. 93, p.54–58, 2009.

MDIC. www.mdic.gov.br/. Estatísticas de Comércio Exterior – DEAEEX. Relatórios da balança comercial brasileira mensal. Consultado em 15 de março de 2015.

MONTE, M. B. M. & PERES, A. E. C. **Química de Superfície na Flotação.** In: LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M. Tratamento de Minérios. 4. ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2004. cap. 9, p. 339-407.

NUNES, A. P. L., PERES, A. E. C., ARAUJO, A. C., VALADÃO, G. E. S. **Electrokinetic properties of wavellite and its floatability with cationic and anionic collectors.** Journal of Colloid and Interface Science. 361, p.632-638, 2011.

PAPINI, R.M., BRANDÃO, P.R.G., PERES, A.E.C. **Cationic flotation of iron ores: amine characterisation and performance.** Minerals & Metallurgical Processing. 17, p.1–5, 2001.

PEREIRA, S. R. N. **O uso de óleos apolares na flotação catiônica reversa de um minério de ferro.** Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004. 256p (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

PERES, A.E.C., MAPA, P.S. **Innovative flotation routes in an iron ore concentrator.** Proceedings of the XXIV International Mineral Processing Congress, 2008. Beijing, China.

PINE CHEMICALS ASSOCIATION. **HPV test plans and robust summaries for Tall Oil and related substances and Tall Oil fatty acids and related substances.** In: Communication sent for US EPA, Atlanta, 2001. 31p.

POTAPOVA, E., GRAHN, M., HOLMGREN, A., HEDLUND, J. **The effect of calcium ions and sodium silicate on the adsorption of a model anionic flotation collector on magnetite studied by ATR-FTIR spectroscopy.** J. of Colloid and Interface Science. 345, p.96-102, 2010.

QUAST, K. B. **Flotation of hematite using C6-C18 saturated fatty acids.** Minerals Engineering. v.19, p.582-597, 2006.

QUEIROZ, L.A., FERREIRA, A.D., PADOVEZI, A.D., CÂNDIDO, M. H. Z. **Análise mineralógica aplicada ao desenvolvimento de processos e produtos de minérios de ferro.** In: III Seminário de Laboratórios da CVRD, 2003.

RODRIGUES, O. M. S., PERES, A. E. C., ARTINS, A. H., PEREIRA, C. A. **Kaolinite and hematite flotation separation using etheramine and ammonium quaternary salts.** Minerals Engineering. 40, p.12-15, 2013.

ROSIERE, C. A., CHEMALE JR, F. **Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero – Uma visão geral e discussão,** Geonomos 8(2), p. 27-43, 2001.

SANTANA, P. P. **Flotação direta de Minério de Ferro Itabirítico.** Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2012. 163p (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SANTOS, D. F., **Flotação de anfibólios com amina primária e sais quaternários de amônio.** Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2011. 94p (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SANTOS, I. D., OLIVEIRA, J. F. **Utilization of humic acid as a depressant for hematite in the reverse flotation of iron ore.** Minerals Engineering. 20, p.1003–1007, 2007.

SANTOS, D. F., VIANA, P. R. M., ARAÚJO, A. C., ROCHA, S. D. F. **Caracterização e Flotação de Minérios de Ferro Anfíbolíticos.** Anais do XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, 2009, Gramado-RS. Gramado, 2009. p.287-292.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. **Iron oxides.** In: **DIXON, J. B. and WEED, S. B. Minerals in soil environments, 2nd edn.** Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.379-438.

SHIBATA, J., FUERSTENAU, D. W., **Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate.** Int. J. Miner. Process. 72, p.25-32, 2003.

SILVA, R. R. R. **Interação entre Surfatantes na Flotação de Minérios de Ferro.** Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008. 153p. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SOMASUNDARAN, P., HEALY, T.W., FUERSTENAU, D.W. **Surfactant adsorption at the solid-liquid interface-dependence of mechanism on chain length.** J. Phys. Chem. 68, p.3562-3566, 1964.

Thesteelindex.com. www.thesteelindex.com **Iron Ore products and price specifications** – China imports. Consultado em 17 de abril, 2015.

TURRER, H.D.G., PERES, A.E.C. **Investigation on alternative depressants for iron ore flotation.** Minerals Engineering. 23, p. 1066–1069, 2010.

VIANA, P.R.M. & SOUZA, H.S. **The use of corn grits as a depressant for the flotation of quartz in hematite ore.** In: Castro, S.H.F., ALVAREZ, J.M. (Eds.). Proceedings of the 2nd Latin-American Congress on Froth Flotation, Developments in Mineral Processing, 9, 1985, Concepción, Chile. Amsterdam, Elsevier, 1985. p.233-244.

VIANA, P. R. M. e ARAUJO, A. C. 2007. **Relatório interno**. Belo Horizonte: Fundação Cristiano Otoni, 2007.

VIEIRA, A. M. **Estudo da viabilidade técnica da concentração de um minério de ferro de baixo teor**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1994. 174p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

YUHUA, W., JIANWEI, R. **The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt**. Int. J. Miner. Process. 77, p.116–122, 2005.