

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

Dissertação de Mestrado

Efeito do Tipo de Éter Amina na Hidrofobicidade do Quartzo
no Processo de Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro

Autor: Pierre Azevedo Fernandes
Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Junho/2017

Pierre Azevedo Fernandes

Efeito do Tipo de Éter Amina na Hidrofobicidade do Quartzo
no Processo de Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro

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

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2017

Aos meus pais, Maria das Graças Azevedo
Fernandes (*in memoriam*) e Geraldo Dias Fernandes,
minha avó Maria Lopes de Azevedo (*in memoriam*)
e minha querida esposa Karine Tassara Fernandes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que colaboraram para a realização deste trabalho e, em especial:

Antônio Eduardo Clark Peres, pela excelente orientação, ensinamentos e amizade.

Demais professores do PPGEM/UFMG, pelo conhecimento transmitido, especialmente aos professores Roberto Galéry, Paulo Brandão, George Valadão e Paulo Viana.

Membros da banca examinadora, Wendel Johnson Rodrigues, Neymayer Pereira Lima e Antônio Eduardo Clark Peres, pelas orientações e sugestões.

Nilson Mar Bartalini, em nome da Clariant S/A, pelo incentivo, orientação e oportunidade de desenvolvimento profissional.

Fernando da Silva, Leandro Azevedo Silva e Mardon Borges Mendes, da Vale S/A Mina de Fábrica, pela obtenção da amostra mineral.

Alberto Afonso, Denildo Nonato, Victor Alves, Heitor Queiroz e Stefano Araujo, pela ajuda na preparação e purificação da amostra mineral.

Priscila de Oliveira, pela excelente orientação nos testes de microflotação.

Fabio de São José, Roberta Resende, Matheus Ruas e Kelly Ferreira pela grande ajuda nos testes de potencial zeta.

Raphael da Costa, Valdilene Rhodes, Maycon Ferreira, Thiago Rodrigues, Ngoni Mhonde e Belinda McFadzean, pela grande ajuda na determinação dos valores de pKa das éter aminas.

Wagner Silva, Leandro Bicalho, Paulo Mapa, Vanderson Eney, Gilberto Rodrigues, Elcio Cruz, Monica Cassola, Neymayer Lima, Klaydison Silva, Marcelo Calixto, Fernando Teodoro, Mario Trotta e Ludmila Motta pela troca de experiências e colaboração.

Minha querida esposa, Karine Tassara Fernandes, pelo companheirismo, paciência e incentivo durante todas as etapas deste trabalho.

Meus pais, Maria das Graças Azevedo Fernandes (*in memoriam*) e Geraldo Dias Fernandes, pelo carinho e esforços, que proporcionaram as condições necessárias de desenvolvimento pessoal e profissional.

Meus irmãos, Poliana, Peterson e Patrícia, pelo apoio e amizade.

E, principalmente, a Deus, pela existência e bênçãos.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo geral	4
2.2. Objetivos específicos	4
CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Minério de ferro	5
3.1.1. Hematita	6
3.1.2. Magnetita.....	7
3.1.3. Quartzo.....	8
3.2. Aspectos gerais sobre concentração mineral	10
3.3. Flotação e seus fundamentos	11
3.4. Mecanismos de flotação	16
3.4.1. Ângulo de contato, variação da energia livre e adsorção	16
3.4.2. Carga elétrica superficial nos minerais e potencial zeta	19
3.5. Rotas de concentração de minério de ferro via flotação	22
3.6. Reagentes na flotação catiônica reversa de minério de ferro	23
3.6.1. Depressores de hematita	23
3.6.2. Coletores de quartzo	26
3.6.2.1. Neutralização de aminas	30
3.6.2.2. Tamanho e tipo de cadeia hidrocarbônica.....	30
3.7. Dissociação de aminas e pKa	31
3.8. Éter aminas na flotação catiônica reversa de minério de ferro	37
CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA	43
4.1. Materiais	43
4.1.1. Equipamentos	43
4.1.2. Amostra mineral inicial	44

4.1.3.	Reagentes e insumos.....	44
4.1.3.1.	Coletores.....	44
4.1.3.2.	Depressor de hematita.....	46
4.1.3.3.	Moduladores de pH.....	46
4.1.3.4.	Água deionizada.....	46
4.2.	Métodos.....	47
4.2.1.	Determinação do pKa das éter aminas.....	47
4.2.2.	Purificação e caracterização da amostra mineral.....	48
4.2.2.1.	Concentração magnética.....	50
4.2.2.2.	Análise química.....	51
4.2.2.3.	Quantificação de fases por difratometria de raios X.....	51
4.2.3.	Plano de testes com a amostra de quartzo purificada.....	52
4.2.4.	Medições de potencial zeta.....	53
4.2.5.	Testes de microflotação.....	54
4.2.5.1.	Testes de microflotação com coletores e sem depressor.....	59
4.2.5.2.	Testes de microflotação com coletores e depressor.....	59
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		60
5.1.	Determinação do pKa das éter aminas.....	60
5.2.	Caracterização tecnológica da amostra mineral.....	62
5.2.1.	Análise granulométrica da amostra mineral inicial.....	62
5.2.2.	Análise química da amostra de quartzo purificada.....	63
5.2.3.	Difratometria de raios X da amostra de quartzo purificada.....	64
5.3.	Medições de potencial zeta.....	65
5.4.	Ensaio de microflotação.....	66
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....		77
CAPÍTULO 7 - RELEVÂNCIAS DOS RESULTADOS.....		79
CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		81

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1: Estrutura cristalina da hematita (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2013)	7
Figura 3. 2: Estrutura cristalina da magnetita (PEREZ, 2011)	8
Figura 3. 3: Estrutura cristalina do quartzo. Cátions Si ⁴⁺ mais escuros (CIULLO, 1996)	9
Figura 3. 4: Representação de um coletor usado na flotação (CLARIANT, 2017)	12
Figura 3. 5: Adsorção de coletores na superfície mineral (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).....	13
Figura 3. 6: Hidrofobização mineral e adesão partícula-bolha (Adaptado de GUPTA e YAN, 2006)	13
Figura 3. 7: Fenômeno de adesão bolha-partícula hidrofílica e hidrofobizada (VERAS, 2010).....	14
Figura 3. 8: Ângulos de contato em sólidos hidrofílicos e hidrofóbicos (VERAS, 2010)	16
Figura 3. 9: Contato entre fases sólido, líquido e ar (Adaptado de GUPTA e YAN, 2006).....	16
Figura 3. 10: Formação de carga elétrica com a fratura (BRANDÃO, 2014 apud AGUIAR, 2014)	20
Figura 3. 11: Variação da carga elétrica por meio das reações com a água (BRANDÃO, 2014 apud AGUIAR, 2014)	20
Figura 3. 12: Potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula até o seio da solução iônica (HUNTER, 1993 apud HENRIQUES <i>et al.</i> , 2011)	21
Figura 3. 13: Estrutura da α-D-(+)-glucopiranosose. Átomos de hidrogênio ligados aos carbonos C-2 e C-5 não estão apresentados (Adaptado de LEJA, 1982).....	24
Figura 3. 14: Fluxograma com o resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados (NEDER e LEAL FILHO, 2005)	28
Figura 3. 15: Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na flotabilidade do quartzo na presença de soluções de acetato de amônio em pH neutro (Adaptado de FUERSTENAU <i>et al.</i> , 1985)	31
Figura 3. 16: Diagrama de distribuição de espécies para a dodecilamina em função do pH (FUERSTENAU <i>et al.</i> , 1985).....	33
Figura 3. 17: Diagrama de distribuição de espécies para a C12 propano-diamina em função do pH (ARI, 2001).....	33

Figura 3. 18: Diagrama de distribuição de espécies para aminas primária, secundária, terciária e quaternária (solução de 4×10^{-4} mol de cadeia C12) em função do pH (Adaptado de SMITH, 1987 apud BULATOVIC, 2007)	34
Figura 3. 19: Representação esquemática (a) adsorção de surfatantes apenas na forma iônica e (b) co-adsorção de surfatantes nas formas iônica e molecular na superfície mineral (Adaptado de FUERSTENAU <i>et al.</i> , 1985)	35
Figura 3. 20: Comparação de performance entre éter uma monoamina e uma éter diamina para diferentes dosagens e valores de pH, na presença de depressor (Adaptado de CASSOLA <i>et al.</i> , 2011)	39
Figura 3. 21: Efeito do pH na qualidade do concentrado de flotação catiônica reversa de minério magnetítico na presença de uma éter diamina de cadeia longa e na ausência de depressor (Adaptado de XU, 2013)	40
Figura 4. 1: Montagem do equipamento 808 Titrandos	48
Figura 4. 2: Representação esquemática das etapas de purificação e caracterização da amostra mineral	49
Figura 4. 3: Separador magnético de rolo terras raras a seco a 8000 Gauss	50
Figura 4. 4: Separador magnético tipo Jones a 21.000 Gauss	51
Figura 4. 5: Representação esquemática dos testes tecnológicos realizados com a amostra de quartzo purificada	52
Figura 4. 6: Montagem para determinação do potencial zeta do quartzo no equipamento Zeta-Meter 4.0	53
Figura 4. 7: Montagem do Tubo de Hallimond modificado para determinação da flotabilidade do quartzo em diferentes condições	55
Figura 5. 1: Determinação do pKa de uma éter monoamina de cadeia média (MCM). Pico da primeira derivada mostra pKa ~9,02	60
Figura 5. 2: Determinação do pKa de uma éter diamina de cadeia média (DCM). Pico da primeira derivada mostra pKa ~8,87	61
Figura 5. 3: Determinação do pKa de uma éter diamina de cadeia longa (DCL). Pico da primeira derivada mostra pKa ~8,17	61
Figura 5. 4: Difratoograma de raios X da amostra purificada de quartzo	64
Figura 5. 5: Potencial zeta do quartzo em função do pH	65
Figura 5. 6: Flotabilidade do quartzo com uma éter monoamina de cadeia média (MCM ~9,02 pKa) em função do pH e da concentração de coletor	67

Figura 5. 7: Flotabilidade do quartzo com uma éter diamina de cadeia média (DCM ~8,87 pKa) em função do pH e da concentração de coletor	67
Figura 5. 8: Flotabilidade do quartzo com uma éter diamina de cadeia longa (DCL ~8,17 pKa) em função do pH e da concentração de coletor	68
Figura 5. 9: Flotabilidade do quartzo em função do pH em concentração de 3mg/L de uma éter monoamina e de uma éter diamina, ambas de cadeia médias	69
Figura 5. 10: Flotabilidade do quartzo em função do pH em concentração de 1mg/L de uma éter monoamina e de uma éter diamina, ambas de cadeias médias.....	69
Figura 5. 11: Flotabilidade do quartzo em função do pH em concentração de 3mg/L de éter diamina de cadeia média (DCM) e de éter diamina de cadeia longa (DCL).....	70
Figura 5. 12: Flotabilidade do quartzo em função do pH em concentração de 1mg/L de éter diamina de cadeia média (DCM) e de éter diamina de cadeia longa (DCL).....	70
Figura 5. 13: Flotabilidade do quartzo em pH 8 em função da concentração dos diferentes tipos de éter aminas	71
Figura 5. 14: Flotabilidade do quartzo em pH 9 em função da concentração dos diferentes tipos de éter aminas	71
Figura 5. 15: Flotabilidade do quartzo em função do pH com uma éter monoamina de cadeia média (MCM) na ausência e na presença de um depressor de hematita.....	73
Figura 5. 16: Flotabilidade do quartzo em função do pH com uma éter diamina de cadeia média (DCM) na ausência e na presença de um depressor de hematita	73
Figura 5. 17: Flotabilidade do quartzo em função do pH com uma éter diamina de cadeia longa (DCL) na ausência e na presença de um depressor de hematita	74
Figura 5. 18: Flotabilidade do quartzo em função do pH para os diferentes tipos de éter aminas na presença de um depressor.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1: Minerais de ferro com importância econômica (Adaptado de MOHR <i>et al.</i> , 2015).....	6
Tabela III. 2: Lista representativa de coletores catiônicos (MAGRITIS, 1995).....	27
Tabela III. 3: Grupos representativos de coletores aminas (Adaptado de BULATOVIC, 2007).....	29
Tabela IV. 1: Lista dos equipamentos e materiais utilizados.....	43
Tabela IV. 2: Monitoramento de qualidade da água deionizada	46
Tabela IV. 3: Ensaio tecnológicos realizados com a amostra purificada de quartzo ..	52
Tabela V. 1: Valores aproximados de pKa das éter aminas em estudo	61
Tabela V. 2: Análise química por faixa da amostra mineral inicial	63
Tabela V. 3: Análise química da amostra mineral purificada na granulometria avaliada	63
Tabela V. 4: Análise mineralógica da amostra purificada de quartzo.....	64

LISTA DE NOTAÇÕES

d_{50}	diâmetro mediano de partição; tamanho das partículas que se distribuem igualmente entre overflow e underflow
DCL	éter diamina de cadeia longa
DCM	éter diamina de cadeia média
ICDD	International Centre for Diffraction Data
M	mobilidade eletroforética
MCM	éter monoamina de cadeia média
Poli/USP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
PPC	perda por calcinação
PPGEM/UFMG	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG
R	grupo de hidrocarbonetos dos coletores
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
Z	potencial zeta
θ	ângulo de contato
μm	micrômetro
ε	permissividade do meio eletrolítico
γ_{LA}	tensão interfacial líquido-ar
γ_{SA}	tensão interfacial sólido-ar
γ_{SL}	tensão interfacial sólido-líquido
ΔG	variação da energia livre
η	viscosidade do fluido

RESUMO

A flotação é um dos principais processos de concentração de minérios de ferro, sendo a flotação catiônica reversa a rota mais empregada para a remoção do quartzo (mineral de ganga mais comum no minério de ferro). Neste processo, modifica-se a hidrofobicidade da superfície do quartzo, de hidrofílica para hidrofóbica, através da adsorção de surfatantes/coletores em sua superfície. Surfatantes são compostos orgânicos que possuem um grupo polar hidrofílico e um grupo apolar hidrofóbico, sendo as éter aminas os coletores mais utilizados. Além da clássica diferenciação entre éter monoaminas e éter diaminas, as éter aminas podem apresentar diferenças quanto às fontes de matéria-prima, tamanho e tipo da cadeia hidrocarbônica e grau de neutralização. Apesar do vasto conhecimento técnico existente em relação a concentração de minério de ferro por flotação, a definição da éter amina mais adequada para cada tipo de minério de ferro é normalmente realizada apenas através de testes empíricos, onde a compreensão teórica sempre esteve defasada da prática. O objetivo deste trabalho é contribuir para um maior entendimento científico sobre o efeito do tipo de éter amina na hidrofobicidade do quartzo, no processo de flotação catiônica reversa de minério de ferro. Neste estudo foram identificados os valores de pKa (ponto do pH em que a concentração de espécies iônicas e moleculares do surfatante são iguais) para diferentes tipos de éter aminas. Investigou-se, ainda, a flotabilidade do quartzo em diferentes condições de pH, concentrações e tipos de coletores, na presença ou ausência de um depressor de minerais de ferro. Foram esclarecidos os efeitos do tamanho da cadeia hidrocarbônica e das diferenças entre éter monoaminas e éter diaminas na flotabilidade do quartzo para distintas condições de processo. Em sistemas de flotação sem a presença de um depressor de minerais de ferro, a máxima flotabilidade do quartzo foi obtida no pH correspondente ao pKa de cada coletor. Nestas condições, as éter diaminas provocaram maior hidrofobicidade do quartzo do que a éter monoamina. Nos sistemas com a presença de um depressor, a máxima flotabilidade do quartzo foi obtida em valores de pH superiores ao valor de pKa de cada coletor. Nestas condições, a éter monoamina provocou maior hidrofobicidade do que as éter diaminas e o coletor com cadeia hidrocarbônica mais longa mostrou-se mais forte do que o coletor com cadeia mais curta.

Palavras Chave: flotação, minério de ferro, éter aminas, pKa

ABSTRACT

The cationic reverse flotation route is one of the main processes to remove quartz from iron ore. The ether amines are the most common surfactant used to modify quartz's surface hydrophobicity from hydrophilic to hydrophobic. Beyond the traditional differentiation between ether monoamines and ether diamines, these reagents may have other differences as raw materials' source, carbon chain length and type and neutralization degree. The definition of the best ether amine for a given iron ore is commonly performed through empirical testwork only. The target of this work is to contribute for a better scientific understanding about the ether amine type effect on quartz hydrophobicity in iron ore cationic reverse flotation process. The pKa value (pH where collector's molecular and ionic species have equal concentration) for different ether amine types were determined and quartz floatability was investigated at different pH conditions, different collector concentration and type, in the presence and absence of an iron minerals depressant. The effect of carbon chain length and differences between ether monoamines and ether diamines for quartz floatability were clarified for distinct flotation conditions. In the absence of depressant, the maximum quartz floatability was achieved at pH corresponding to the collector's pKa. In these conditions, the ether diamines provide higher quartz hydrophobicity than the ether monoamine. With depressant, the maximum quartz floatability was achieved at pH values higher than the collector's pKa. In these conditions, the ether monoamine provides higher quartz hydrophobicity than the ether diamines and the collector with longer carbon chain length was stronger than the one with shorter carbon chain length.

Keywords: flotation, iron ore, ether amines, pKa

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Um dos processos industriais consagrados de concentração mineral é a flotação, que explora diferenças nas características de superfície das diversas espécies presentes em uma polpa de minério. A seletividade do processo baseia-se no fato de que a superfície de diferentes minerais pode apresentar distintos graus de hidrofobicidade (PERES e ARAUJO, 2009).

A grande maioria dos minerais são naturalmente hidrofílicos mas, graças a ação de surfatantes, esta propriedade pode ser induzida. Os surfatantes que agem como coletores são compostos orgânicos que contêm tanto um grupo polar hidrofílico quanto um grupo não polar hidrofóbico. Esses surfatantes adsorvem seletivamente na superfície de determinados minerais, transformando-os de hidrofílicos em hidrofóbicos. Em uma célula de flotação, onde as bolhas de ar estão em ascensão, estes minerais hidrofobizados são flotados para fora da célula (PERES e ARAUJO, 2009).

A separação via flotação de minerais-minério de ferro das partículas de quartzo mais utilizada industrialmente é através da rota de flotação catiônica reversa de minério de ferro. Este processo, que também poderia ser chamado de flotação direta de quartzo dos minerais-minério de ferro, explora o fato da água não espalhar-se completamente sobre a superfície do quartzo pré-tratado com surfatantes catiônicos. A adição prévia de depressores de minerais-minério de ferro muitas das vezes se faz necessária, a fim de fazer com que esses minerais-minério permaneçam hidrofílicos e não sejam também flotados.

Industrialmente, os principais surfatantes utilizados nesta aplicação são as éter aminas parcialmente neutralizadas com ácido acético (formando assim o sal acetato de éter amina), que se dividem entre as diversas éter monoaminas ($R-O(CH_2)_3NH_2$) e éter diaminas ($R-O(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$) disponíveis no mercado. Além desta clássica diferenciação, as éter aminas podem, ainda, apresentar diferenças quanto às fontes de matéria-prima, tamanho e tipo da cadeia hidrocarbônica e grau de neutralização (CASSOLA *et al.*, 2011). Cada tipo de éter amina proporciona distintos resultados na

flotação para cada tipo de minério de ferro, tanto em relação ao teor de sílica no concentrado, quanto em relação à recuperação de ferro. A seleção do melhor tipo de éter amina a ser utilizado em um sistema de flotação baseia-se normalmente em uma abordagem empírica, através de testes de flotação de bancada e em escala industrial. Nesta abordagem, a compreensão teórica sempre esteve defasada da prática.

Mundialmente, existem diferenças marcantes quanto às melhores condições para se flotar o quartzo de minerais de ferro. Como exemplos, quando o principal mineral-minério é a hematita, a flotação frequentemente ocorre na presença de um depressor, em faixa de pH entre 9,5 e 10,5 e com alguma éter monoamina de cadeia média como coletor. Já quando o principal mineral de interesse é a magnetita, normalmente não se utiliza depressor, o pH é o natural (8,0 a 8,5) e o coletor geralmente é uma éter diamina de cadeia longa.

MARTINS *et al.* (2012) demonstram que a flotabilidade da magnetita é muito inferior à da hematita (com éter amina e sem depressor). Isto ratifica a dependência do uso de depressor para aumentar a seletividade da separação do quartzo e da hematita via flotação, o que geralmente não se faz necessário quando o mineral-minério é a magnetita. MONTES-SOTOMAYOR *et al.* (1998) descrevem que o amido adsorve tanto na superfície mineral da hematita quanto na do quartzo. Contudo, a afinidade das interações entre o amido e a hematita é mais forte do que entre o amido e o quartzo.

LIMA (1997) concluiu que a adsorção da éter amina sobre a superfície do quartzo e da hematita ocorre pela atração eletrostática entre o grupo polar da éter amina (forma iônica do coletor) e a superfície negativamente carregada desses minerais e também pelas ligações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas das éter aminas presentes no sistema.

BULATOVIC (2007) descreve que os coletores catiônicos (como as aminas) ionizam em meio aquoso de acordo com a reação $\text{RNH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$. Assim, o pH da solução controla a dissociação das aminas em espécies iônicas ou moleculares. Em

baixos valores de pH, a concentração da espécie iônica (RNH_3^+) é a predominante, enquanto que em maiores valores de pH, a espécie molecular (RNH_2) é a mais abundante. Em um sistema saturado, a espécie molecular se precipita de acordo com a reação $\text{RNH}_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{RNH}_2(\text{s})$. O ponto do pH em que a concentração das espécies iônica e molecular é igual define o valor de pKa, o qual representa a forma exponencial da constante de dissociação ácida do coletor.

Diversos autores, dentre eles GAUDIN (1957), SOMASUNDARAN (1976), ARI (2001) e MHONDE (2016), mencionam que a máxima flotabilidade dos minerais é obtida no pH correspondente ao pKa do coletor em uso. A coexistência do coletor na forma molecular e iônica reduz a repulsão eletrostática entre os grupos polares catiônicos (no caso das aminas) na superfície mineral, contribuindo para uma maior densidade de adsorção e maiores interações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas. O fenômeno desta co-adsorção é mais pronunciado quando 50% da amina molecular está dissociada, ou seja, no ponto do pH correspondente ao valor de pKa do coletor. Neste ponto, tem-se um maior caráter hidrofóbico da superfície e uma maior flotabilidade do mineral.

Buscando-se investigar uma relação de causa-efeito entre características de alguns tipos de éter aminas com suas performances da flotação catiônica reversa de minério de ferro, a molhabilidade do quartzo (tratado com diferentes éter aminas) foi caracterizada através de ensaios de microflotação em distintas condições de concentração e pH, na presença e ausência de um depressor de minerais de ferro. A identificação do pH em que a concentração das espécies iônicas e moleculares estão em equilíbrio (pKa), para as diferentes éter aminas, também foi realizada.

Este estudo espera contribuir para um maior entendimento científico sobre o efeito do tipo de éter amina na flotabilidade do quartzo em um sistema de flotação catiônica reversa de minério de ferro.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste estudo é contribuir para um maior entendimento científico sobre o efeito do tipo de éter amina na flotabilidade do quartzo em um sistema de flotação catiônica reversa de minério de ferro.

2.2. Objetivos específicos

- i. Caracterizar três diferentes éter aminas através da determinação de seus valores de pKa, pH em que espécies iônicas (catiônicas) e moleculares (neutras) têm a mesma concentração.
- ii. Investigar a carga elétrica superficial do mineral quartzo para diferentes valores de pH, através do fenômeno de eletroforese.
- iii. Caracterizar a flotabilidade do mineral quartzo (pré-tratado com diferentes éter aminas, na ausência e presença de depressor) através de ensaios de microflotação.
- iv. Investigar eventuais diferenças entre éter monoaminas e éter diaminas, quanto a flotabilidade do quartzo, na presença e ausência de um depressor.
- v. Investigar eventuais diferenças entre éter aminas com diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica, quanto a flotabilidade do quartzo, na presença e ausência de um depressor.

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Minério de ferro

A estimativa dos recursos mundiais de minério de ferro são superiores a 800 bilhões de toneladas, com mais de 230 bilhões de toneladas de ferro contido (USGS, 2017). A produção mundial de minério de ferro no ano de 2014 foi de aproximadamente 2 bilhões de toneladas (WORLDSTEEL, 2016).

O ferro (Fe) é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, atrás do oxigênio, silício e alumínio (VLACH, 2017). Grande parte das rochas e solos contêm pelo menos traços do elemento ferro, sendo que a maior parte do ferro na crosta terrestre está presente na forma de Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidada na superfície a Fe^{3+} (OLIVEIRA *et al.*, 2013). O elemento ferro, normalmente, está associado ao oxigênio, carbono, enxofre ou silício formando respectivamente os óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos (TURRER, 2007).

Dos mais de 300 minerais que possuem o elemento ferro, as seis fontes primárias de minerais usados na produção de aço são hematita, magnetita, goethita, siderita, ilmenita e pirita. A composição mineral destas fontes está na tabela III.1. Atualmente, a maior parte da produção mundial de minério de ferro é a partir da hematita, seguida pela magnetita e depois, em menor escala, pela goethita. Estes três minerais ocorrem em grandes quantidades e são economicamente lavráveis (MOHR *et al.*, 2015).

Juntamente com os minerais-minério de ferro, ocorrem também os minerais associados à ganga (MARQUES, 2013; AGUIAR, 2014). Dentre esses, pode-se citar alguns silicatos (como quartzo, feldspatos, micas e caulinita), carbonatos (como dolomita e calcita), fosfatos (como apatita), sulfetos (como calcopirita e pirrotita) e óxidos (como gibbsita e pirolusita). A ocorrência ou não de cada um desses minerais depende da formação geológica de cada corpo mineral.

Tabela III. 1: Minerais de ferro com importância econômica (Adaptado de MOHR *et al.*, 2015)

	Hematita	Magnetita	Goethita	Siderita	Ilmenita	Pirita
Nome químico	Óxido férrico	Óxido ferroso férrico	Óxido de ferro hidratado	Carbonato de ferro	Óxido de ferro-titânio	Sulfeto de ferro
Formula química	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	HFeO ₂	FeCO ₃	FeTiO ₃	FeS ₂
%Fe	69,94	72,36	62,85	48,2	36,8	46,55
Cor	Cinza aço até vermelho	Cinza escuro até preto	Amarelo ou marrom até quase preto	Branco ao cinza esverdeado até preto	Preto	Pálido bronze-amarelo
Cristal	Hexagonal	Cúbico	Ortorrômbico	Hexagonal	Hexagonal	Cúbico
Gravidade específica	5,24	5,18	3,3 - 4,3	3,83 - 3,88	4,72	4,95 - 5,10
Dureza de Mohs	6,5	6	5 - 5,5	3,5 - 4	5 - 6	6 - 6,5
Ponto de Fusão, °C	1565	1600	-	-	1370	-

Em muitos circuitos de flotação que processam minério de ferro, a hematita e a magnetita são os principais minerais-minério e o quartzo é o principal mineral de ganga. Na sequência, alguns detalhes destes minerais são apresentados.

3.1.1. Hematita

Segundo OLIVEIRA *et al.* (2013), a hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo pelo homem e está presente em rochas e no solo. Este óxido, de fórmula Fe₂O₃, é extremamente estável e muitas vezes é a última etapa na transformação de outros óxidos de ferro. O mesmo consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe³⁺ e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (Figura 3.1).

A hematita ocorre como mineral primário associado a depósitos de veios, rochas ígneas, metamórficas e sedimentares e também como produto de alteração da magnetita (AGUIAR, 2014).

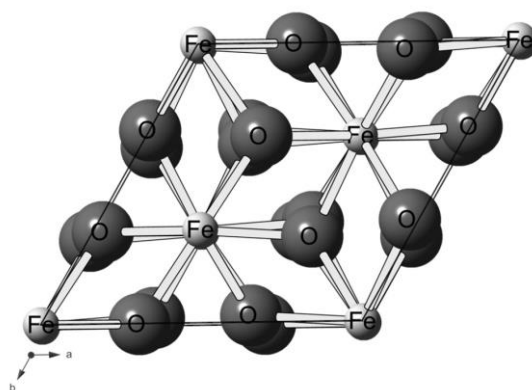


Figura 3. 1: Estrutura cristalina da hematita (OLIVEIRA *et al.*, 2013)

Ao longo de sua evolução geológica, as formações ferríferas sofreram, além de alterações mineralógicas ou estruturais, intensas modificações texturais como, por exemplo, o desenvolvimento de uma orientação preferencial cristalográfica e morfológica dos constituintes minerais. Assim, a hematita pode ocorrer sob diversos tipos morfológicos. Uma das classificações subdivide o mineral em hematita microcristalina, hematita especular, hematita lamelar, hematita granular, hematita sinuosa e hematita martítica, todas originadas em diferentes gerações e com clara relação com o grau de metamorfismo e deformação (HENRIQUES, 2009; MARQUES, 2013).

Quanto às propriedades de superfície, a hematita apresenta ponto isoelétrico (PIE) em pH próximo a 6,7 (AGUIAR, 2014).

3.1.2. Magnetita

A magnetita é um mineral magnético constituído pelos óxidos de ferro II e III. Sua fórmula molecular é Fe_3O_4 , que também pode ser escrita como $FeO.Fe_2O_3$. Sua cristalografia é isométrica de classe hexaoctaédrica (Figura 3.2). A magnetita possui estrutura magnética, tendo as resultantes dos momentos magnéticos não nulas, o que a torna de caráter ferromagnética (LEAL, 2006).

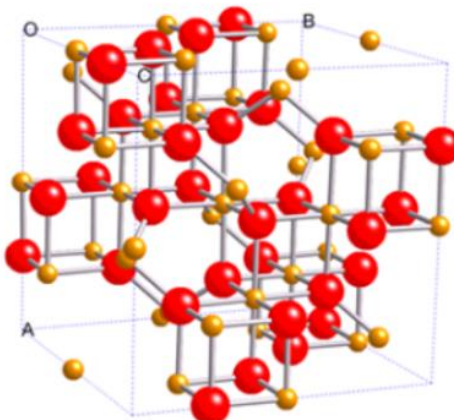


Figura 3. 2: Estrutura cristalina da magnetita (PEREZ, 2011)

Quanto às propriedades de superfície, a magnetita apresenta ponto isoelétrico (PIE) em pH próximo a 5,2 (FILIPPOV *et al.*, 2010).

3.1.3. Quartzo

ARAUJO *et al.* (2009) indicam que o quartzo é o principal mineral de ganga presente em minérios de ferro.

O quartzo é o mineral mais abundante do planeta. Ocorre na forma de cristais prismáticos, com romboedros em suas pontas, dando um efeito de bipirâmide hexagonal. Usualmente é transparente ou branco, mas frequentemente é colorido por impurezas, apresentando diferentes variedades (AGUIAR, 2014; MARQUES, 2013; SILVA, 2004).

O mineral quartzo é um silicato, do grupo dos tectossilicatos, de fórmula SiO_2 . Os silicatos são formados por grupos aniônicos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ que se constituem na unidade básica de todos os arranjos de estruturas dos silicatos. O elemento silício ocupa o espaço central de um tetraedro formado pelos átomos de oxigênio. Os silicatos são classificados em grupos distintos em função das diversas possibilidades de compartilhamento dos íons de oxigênio e dos diferentes arranjos de estruturas

resultantes deste compartilhamento. Tem-se então os nesossilicatos, os sorossilicatos, os ciclossilicatos, os inossilicatos, os filossilicatos e os tectossilicatos. Nos tectossilicatos, grupo no qual o quartzo está inserido, cada tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ compartilha os quatro oxigênios gerando estruturas tridimensionais de composição unitária $[\text{SiO}_2]^0$ (VIANA *et al.*, 2009).

VLACH (2017) menciona que, nos tectossilicatos, cada átomo de oxigênio está sempre compartilhado por dois tetraedros adjacentes, formando uma rede tridimensional contínua com o mais alto grau de polimerização possível para aquelas unidades fundamentais. A figura 3.3 mostra a estrutura cristalina do quartzo.

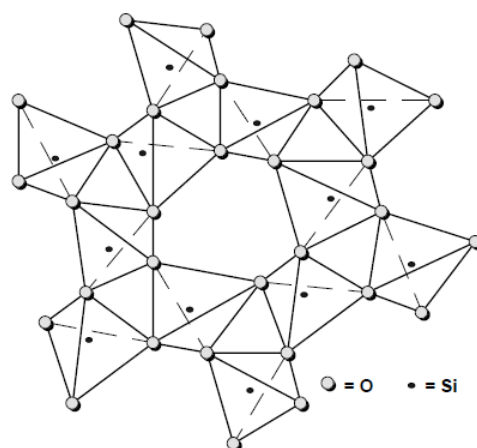


Figura 3. 3: Estrutura cristalina do quartzo. Cátions Si^{4+} mais escuros (CIULLO, 1996)

O quartzo, ao lado dos feldspatos, está entre os minerais mais abundantes na crosta continental e é um constituinte essencial, ou pelo menos comum, da maioria das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (VLACH, 2017).

Quanto às propriedades de superfície, o quartzo apresenta ponto isoelétrico (PIE) em pH próximo a 2 (AGUIAR, 2014).

3.2. Aspectos gerais sobre concentração mineral

ARAUJO (2012) conceitua processamento mineral como um conjunto de operações unitárias realizadas em um minério bruto, objetivando obter produtos comercializáveis. Este processamento viabiliza o aproveitamento de recursos minerais, cada vez mais complexos e com menor teor de substância (mineral) útil. Estas operações incluem fragmentação, separação por tamanho, concentração, separação sólido/líquido e diversas outras operações auxiliares.

A concentração é a etapa do tratamento de minérios onde ocorre a separação de espécie(s) útil(eis) da(s) não útil(eis). Colocando de outra forma, separam-se as espécies mineralógicas de valor econômico das demais, para produzir um concentrado (contendo grande parte dos minerais de valor) e um rejeito (contendo predominantemente os minerais de ganga). A concentração de minerais requer três requisitos fundamentais: liberação dos grãos dos diferentes minerais constituintes do minério, obtida através de operações de fragmentação (britagem e moagem); existência de propriedade diferenciadora entre os minerais, que é a base da seletividade do método de concentração a ser empregado; e separabilidade dinâmica, que está ligada aos equipamentos empregados no processo de concentração (PERES e ARAUJO, 2009; PERES *et al.*, 2012, ARAUJO, 2012; WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

PERES *et al.* (2012) citam que os métodos de concentração podem ser divididos entre densitários, magnéticos, elétricos, flotação, dentre outros. Cada um desses métodos explora alguma propriedade diferenciadora entre os minerais envolvidos.

A flotação, objeto deste trabalho, é um processo de separação físico-químico que explora diferenças nas propriedades de superfície (que podem ser naturais ou induzidas) dos minerais presentes na polpa como a sua propriedade diferenciadora (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

3.3. Flotação e seus fundamentos

A flotação em espuma, ou simplesmente flotação, é, sem dúvida, a mais importante e versátil técnica de processamento mineral. Patentada originalmente em 1906, a flotação é um processo seletivo que tem permitido o aproveitamento de minérios complexos e de baixo teor que, de outro modo, seriam considerados economicamente inviáveis (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

A seletividade do processo de flotação se baseia no fato de que a superfície das diferentes espécies minerais pode apresentar distintos graus de hidrofobicidade. O conceito de hidrofobicidade de uma partícula está associado à sua umectabilidade ou “molhabilidade” pela água (PERES *et al.*, 2012).

Na natureza, os compostos químicos são classificados como polares ou apolares, em função de apresentarem ou não um dipolo permanente. Substâncias polares têm afinidade com outras substâncias polares. Da mesma forma, substâncias apolares têm afinidade entre si. Entretanto, não há afinidade entre uma substância polar e outra apolar. Em um sistema de flotação, a fase líquida é a água (uma espécie polar) e a fase gasosa é o ar (constituído basicamente por moléculas apolares) (PERES *et al.*, 2012).

Assim como a água (polar) e o ar (apolar), os minerais também são classificados como polares ou apolares, de acordo com suas características de superfície (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

Minerais hidrofóbicos são aqueles cuja superfície é essencialmente não polar, apresentando assim maior afinidade com o ar do que com a água. De forma contrária, os minerais hidrofílicos são aqueles cuja superfície é polar, tendo assim maior afinidade com a água do que com o ar (PERES *et al.*, 2012).

O processo de flotação acontece em equipamentos que, além de manterem a polpa (minerais mais água) em suspensão, promovem a sua aeração (com bolhas de ar em ascensão). Desta forma, a separação entre os minerais ocorre quando os minerais hidrofóbicos são carregados junto com o fluxo de ar, enquanto os minerais hidrofílicos permanecem na polpa.

Como a grande maioria dos minerais não são hidrofóbicos em seu estado natural, a aplicação da flotação como técnica de concentração de minérios só é possível graças a ação de surfatantes, conhecidos como coletores, que transformam minerais hidrofílicos em hidrofóbicos através da sua adsorção na superfície mineral. Em outras palavras, a propriedade diferenciadora da flotação pode ser induzida (PERES *et al.*, 2012).

Surfatantes são compostos orgânicos que contêm um grupo polar hidrofílico e um grupo apolar hidrofóbico (Figura 3.4).



Figura 3. 4: Representação de um coletor usado na flotação (CLARIANT, 2017)

Quando adicionados à polpa mineral, o grupo polar do coletor adsorve na superfície do mineral que se deseja flotar. A adsorção pode ser por atração química, eletrostática ou física. Após sua adsorção, o grupo apolar fica exposto para a solução, hidrofobizando assim a superfície deste mineral (Figura 3.5). Na flotação de oximinerais os coletores são geralmente usados em pequenas quantidades, apenas a necessária para formação de uma camada monomolecular na superfície das partículas (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

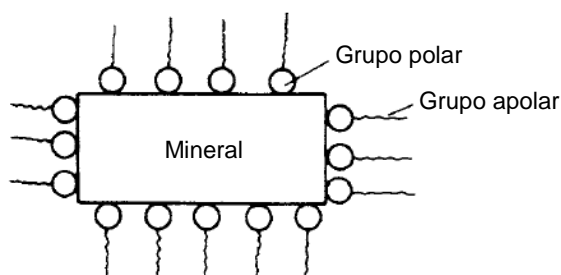


Figura 3. 5: Adsorção de coletores na superfície mineral (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006)

A figura 3.6 ilustra o processo de adsorção de coletores na superfície de um mineral, tornando-o hidrofóbico. Na sequência, ocorre a etapa de adesão da partícula na bolha.

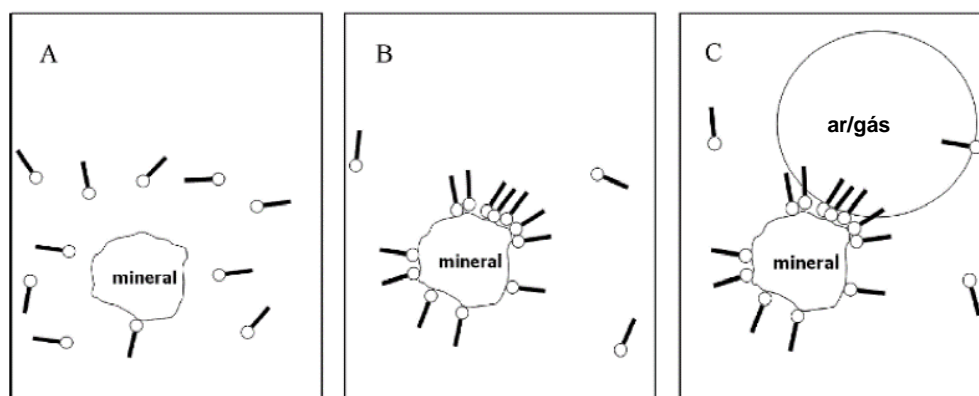


Figura 3. 6: Hidrofobização mineral e adesão partícula-bolha (Adaptado de GUPTA e YAN, 2006)

Os coletores podem ser não-iônicos (óleos de hidrocarbonetos) ou iônicos. Os coletores iônicos podem ser catiônicos (aminas e seus sais) ou aniônicos (ácidos graxos e compostos sulfidrílicos como os xantatos ou ditiofosfatos) (GUPTA e YAN, 2006).

Espumantes são compostos orgânicos que reduzem a tensão superficial da água, estabilizando as bolhas na camada de espuma no topo da célula de flotação. Além dos coletores e espumantes, o uso de modificadores também pode ser necessário no processo de flotação. Modificadores são compostos orgânicos ou inorgânicos usados

para modificar as condições da polpa, reforçando a diferenciação da química de superfície entre os minerais de valor e os minerais de ganga, melhorando assim a seletividade da flotação. Estes podem possuir diferentes ações: depressores, ativadores, ajuste de pH, dispersantes, sequestrantes, etc. (CROZIER, 1992; GUPTA e YAN, 2006; PERES e CORREA, 1996; PERES *et al.*, 2012; WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

A correta seleção dos reagentes, bem como das condições do processo, são responsáveis pelo sucesso da concentração mineral via flotação.

MARTINS (2009) menciona que minerais de baixa molhabilidade, provocada pela adsorção de coletores em sua superfície, aliada a condições hidrodinâmicas adequadas à colisão, adesão e preservação do agregado partícula-bolha conduzem a sua flotabilidade.

A figura 3.7 ilustra as etapas de colisão e adesão entre bolha e uma partícula hidrofobizada e outra hidrofílica. A partícula hidrofílica colide com a bolha, mas não se fixa na interface, enquanto a partícula hidrofobizada colide e adere espontaneamente (VERAS, 2010).

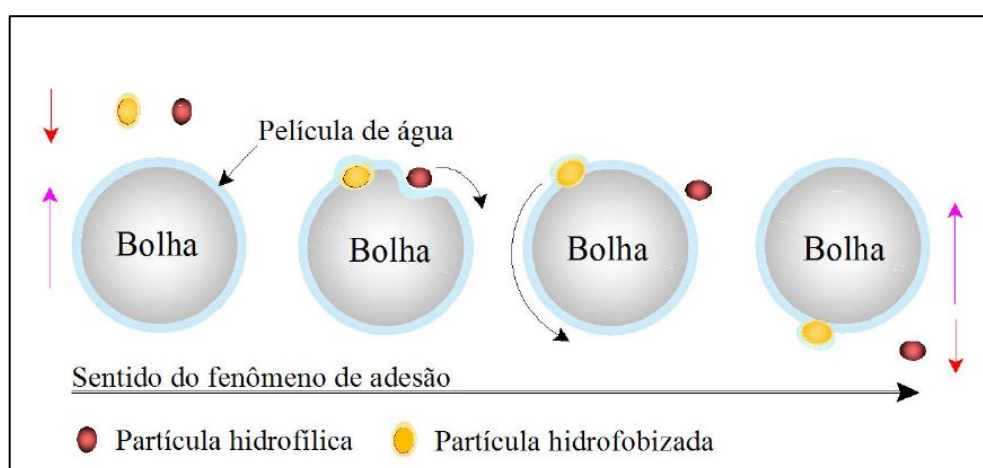


Figura 3. 7: Fenômeno de adesão bolha-partícula hidrofílica e hidrofobizada (VERAS, 2010)

O processo de flotação só é aplicável para partículas minerais com granulometria relativamente fina. Se forem muito grandes, a adesão entre a partícula e a bolha será menor que o peso das partículas, assim, a bolha perderá a sua carga. Em muitos casos, o tamanho máximo das partículas é fixado pela granulometria necessária para se obter uma boa liberação entre os minerais envolvidos. Quando a granulometria de liberação é superior a aquela que possibilita o transporte das partículas pelas bolhas, esse fator passa a governar o tamanho máximo na alimentação da flotação. Via de regra, a eficácia da flotação diminui quando o tamanho das partículas ultrapassam 150 μ m. O limite inferior de tamanho está normalmente relacionado ao conceito de lamas e é definido em função do consumo exagerado de reagentes e da perda de seletividade no processo, para os casos em que a lama causa prejuízos na performance. Há uma faixa de tamanhos ótima para uma flotação bem sucedida (PERES e ARAUJO, 2009; RODRIGUES, 2010; WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

A concentração via flotação pode ser direta, quando os minerais-minério são transferidos para a fração flotada, ou reversa, quando os minerais de ganga são os flotados (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

LEJA (1982) comenta que a aplicação do método de flotação para a separação de minerais desenvolveu-se inteiramente através de testes empíricos. A compreensão teórica sempre esteve defasada da prática e, apesar de grandes progressos realizados, muitos aspectos ainda não estão claros. Por enquanto, ainda é impossível prever de forma precisa as condições exatas necessárias para uma separação bem sucedida entre uma fase sólida específica e misturas complexas de sólidos presentes em um novo minério. Esta situação se deve ao fato que a presença de um único componente adicional, quer como uma fase sólida ou como um íon dissolvido, mesmo em uma concentração muito pequena em relação ao resto dos componentes, pode mudar completamente o comportamento do sistema de flotação.

3.4. Mecanismos de flotação

3.4.1. Ângulo de contato, variação da energia livre e adsorção

O ângulo de contato, conhecido também como o ângulo de molhabilidade, é uma característica que identifica o grau de hidrofiliicidade ou hidrofobicidade nos sólidos. O ângulo de contato, que depende da tensão superficial nas interfaces sólido/gás, líquido/gás e sólido/líquido, é formado quando a contração ou espalhamento de uma gota de água, na superfície do sólido, é exposto ao ar (VERAS, 2010). (Figura 3.8).

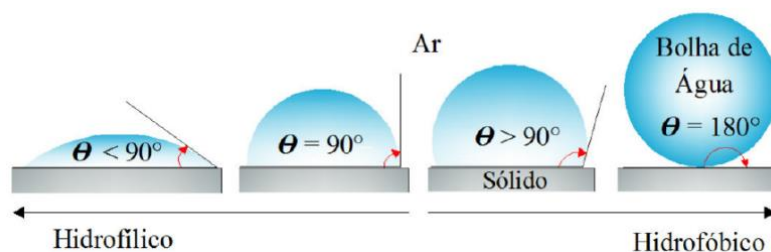


Figura 3. 8: Ângulos de contato em sólidos hidrofílicos e hidrofóbicos (VERAS, 2010)

Quando as três fases (sólido, líquido e gás), sempre presentes na flotação, estão em contato, um equilíbrio é estabelecido entre as tensões interfaciais sólido-ar (γ_{SA}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-ar (γ_{LA}), conforme mostrado na figura 3.9 (GUPTA e YAN, 2006).

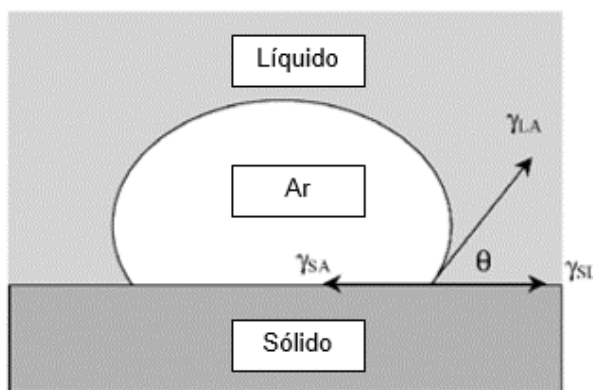


Figura 3. 9: Contato entre fases sólido, líquido e ar (Adaptado de GUPTA e YAN, 2006)

O ângulo entre a tangente à curva no contato das três fases e a superfície do sólido, quando em equilíbrio, é o ângulo de contato (θ). É importante observar que o ângulo é medido através da fase fluida de maior densidade. Em um sistema de flotação, será a fase da água (GUPTA e YAN, 2006).

Nesse sentido, o ângulo de contato é a medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido (VERAS, 2010).

No equilíbrio, o balanço de forças superficiais é dado pela equação de Young:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cdot \cos \theta \quad (3.1)$$

O balanço de forças pode ser alterado por qualquer fator que mude qualquer das tensões interfaciais envolvidas. Dessa forma, uma nova posição de equilíbrio é estabelecida e um novo ângulo de contato é formado. O ângulo de contato é uma medida de quão bem a bolha de ar se espalha ou molha a superfície sólida. Um ângulo de contato baixo normalmente indica uma superfície hidrofílica, enquanto que um ângulo superior a 90° representa uma superfície hidrofóbica (GUPTA e YAN, 2006). No entanto, na concentração via flotação, minerais com ângulos de contato as vezes muito menores que 90° ainda são capazes de aderirem a bolhas de ar e serem flotados. Desta forma, o ângulo de contato não é o único condicionante da flotabilidade dos minerais.

A tensão interfacial líquido-ar (γ_{LA}) é a tensão superficial de um líquido, podendo ser medida. Como é difícil medir as tensões interfaciais do sólido com o ar ou com a água, o uso da equação (3.1) para fazer previsões sobre a flotabilidade de minerais é limitado. Considerando-se o contato das três fases, conforme a figura 3.9, em que a bolha de ar se destaca da superfície do sólido, substituindo assim a interface sólido-ar pelas interfaces sólido-água e líquido-ar, a mudança da energia livre que acompanha esta substituição de interfaces é dada pela equação (GUPTA e YAN, 2006):

$$\Delta G = (\gamma_{SL} + \gamma_{LA}) - \gamma_{SA} \quad (3.2)$$

Combinando a equação (3.1) com a equação (3.2), tem-se:

$$\Delta G = \gamma_{LA} (1 - \cos \theta) \quad (3.3)$$

Onde ΔG é a variação da energia livre. Esta equação contém os termos γ_{LA} e θ , que podem ser medidos. Se ΔG for negativa, a separação da bolha do sólido ocorrerá, significando que a superfície do sólido é hidrofílica. Se ΔG for positiva, as condições não são favoráveis para que a separação entre a bolha e o sólido ocorra, significando que a superfície do sólido é hidrofóbica. A variação da energia livre é referida como o trabalho de adesão entre a bolha de ar e a superfície mineral. O aumento do ângulo de contato indica um aumento no ΔG e, portanto, as forças tendendo a manter a adesão entre a bolha e o sólido são maiores (GUPTA e YAN, 2006).

CHAU (2009) descreve as técnicas de medição de ângulos de contato em superfícies minerais. Segundo o autor, a obtenção de uma superfície mineral homogênea (necessária no método da bolha cativa) apresenta dificuldades. O mesmo conclui então que o método de ascensão capilar é o mais adequado para a medição de ângulos de contato em amostras minerais reais.

O ângulo de contato das partículas minerais pode ser modificado mudando-se a energia de superfície de uma ou mais fases. Se outro componente é introduzido no sistema, o mesmo adsorverá em uma interface (se isto reduzir a energia de superfície desta interface). O termo adsorção refere-se à existência de uma maior concentração de algum componente na superfície de uma fase líquida ou sólida, do que presente no restante do sistema.

A adsorção de coletores na superfície de minerais pode ocorrer por interação eletrostática (adsorção física) ou por interação química específica com espécies da superfície (adsorção química) (FUERSTENAU *et al.* 1985).

Para que a flotação seja bem sucedida, a adsorção de reagentes químicos na superfície dos minerais deve ser feita de forma seletiva, para que apenas os minerais que se deseja flotar se tornem hidrofóbicos, enquanto os outros minerais permaneçam ou se tornem hidrofílicos (GUPTA e YAN, 2006).

3.4.2. Carga elétrica superficial nos minerais e potencial zeta

Diversos fatores podem contribuir para a geração de carga na superfície de partículas minerais (PERES *et al.*, 2012).

Os átomos constituintes dos óxidos e hidróxidos são ligados uns aos outros. Durante o processo de beneficiamento mineral, os minérios passam por etapas de cominuição, onde o minério é fragmentado até que se atinjam níveis adequados de liberação entre os minerais que se deseja separar. Nesse processo, muitas ligações são quebradas, e assim ficam eletricamente insatisfeitas (surgimento de cargas na superfície mineral). No primeiro momento, o silício ou metal adquire carga positiva e o oxigênio adquire carga negativa (Figura 3.10). Estando esses minerais em meio aquoso, os íons H^+ e OH^- adsorvem-se nos sítios carregados das superfícies, neutralizando-os. A neutralização somente ocorre no pH correspondente ao ponto isoelétrico do mineral. Em pH inferior a este, o excesso de íons H^+ em solução adsorve-se na superfície do mineral, de forma a reduzir a perturbação. Dessa forma, a superfície mineral adquire carga positiva. Por outro lado, quando o pH é superior ao ponto isoelétrico, o excesso de íons OH^- em solução adsorve-se na superfície do mineral, fazendo com que a mesma adquira carga negativa (Figura 3.11). Colocando de outra forma, na ausência de outros íons, os sítios positivos e negativos da superfície mineral reagem com os íons OH^- e H^+ . Assim, a carga superficial dos minerais é dependente do pH (BRANDÃO, 2014 apud AGUIAR, 2014; VIANA *et al.*, 2009).

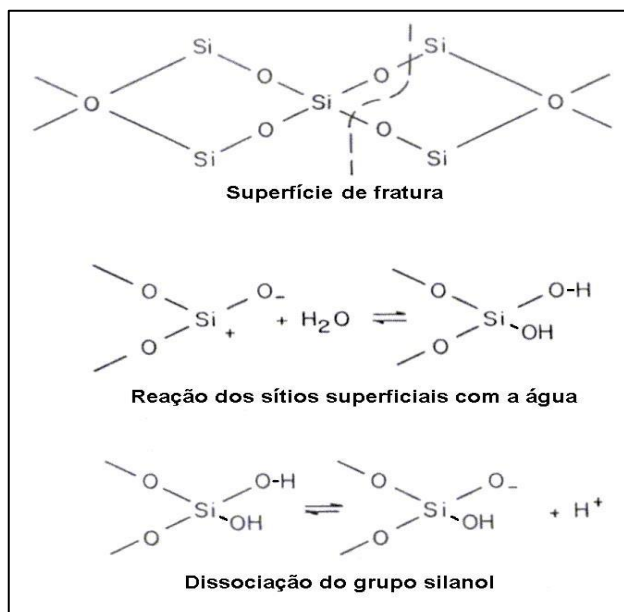


Figura 3. 10: Formação de carga elétrica com a fratura (BRANDÃO, 2014 apud AGUIAR, 2014)

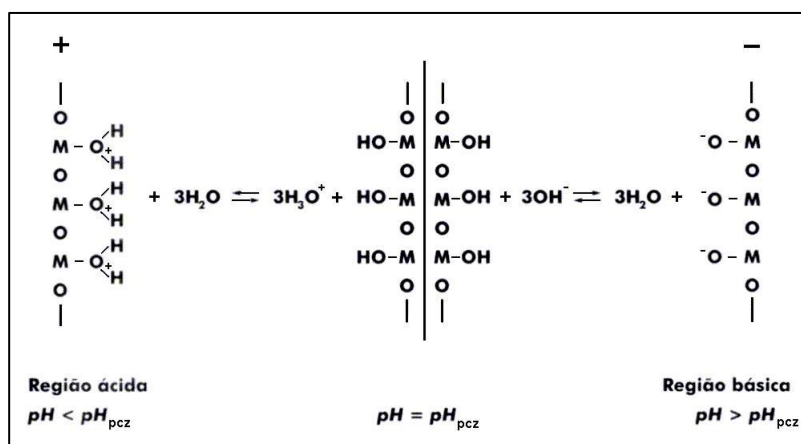


Figura 3. 11: Variação da carga elétrica por meio das reações com a água (BRANDÃO, 2014 apud AGUIAR, 2014)

Os íons determinadores de potencial são os que estabelecem as cargas na superfície. Esses íons podem ser H^+ , OH^- , os íons coletores e os íons capazes de formar complexos com espécies da superfície. Os contra-íons, por sua vez, são aqueles que não têm afinidade específica pela superfície e são adsorvidos por atração eletrostática (HENRIQUES *et al.*, 2011).

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e, portanto, da intensidade do potencial elétrico que ocorre na superfície carregada do mineral, que pode ser geralmente encarada como constituída por duas regiões: uma interna (que pode incluir íons adsorvidos), e uma região difusa (na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico). A dupla camada elétrica é composta pela camada compacta ou de Stern, constituída por íons adsorvidos especificamente e pela camada difusa ou de Gouy-Chapman, composta por íons adsorvidos não especificamente ou mantidos apenas por interações coulômbicas (DELGADO *et al.*, 2005 apud HENRIQUES *et al.*, 2011). A diminuição do potencial eletrostático à medida do afastamento da superfície da partícula em direção ao seio da solução é mostrado na figura 3.12. O potencial zeta, definido como o potencial medido, com parâmetros experimentais, no plano de cisalhamento (localizado dentro da camada difusa) também é mostrado na mesma figura (HUNTER, 1993 apud HENRIQUES *et al.*, 2011).

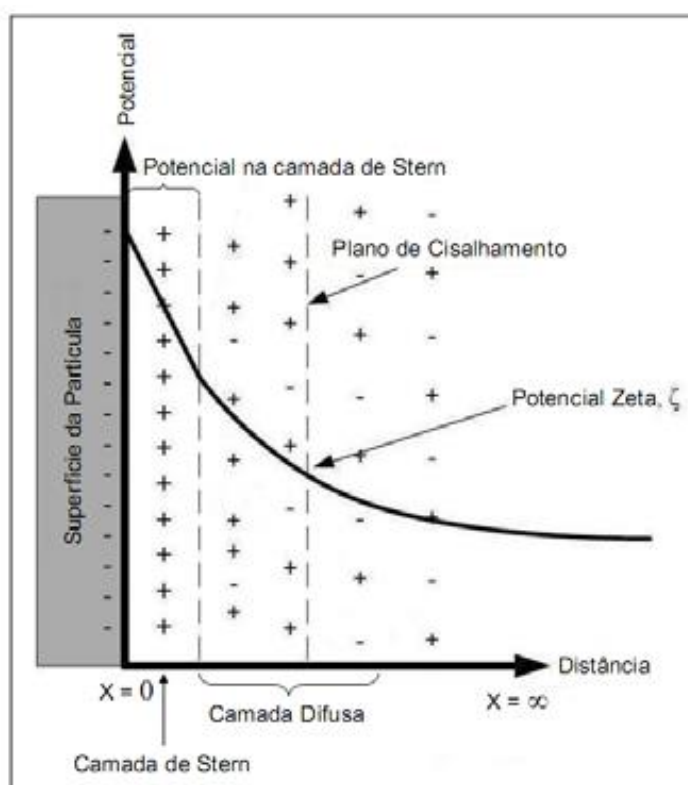


Figura 3. 12: Potencial elétrico em função da distância da superfície da partícula até o seio da solução iônica (HUNTER, 1993 apud HENRIQUES *et al.*, 2011)

Variando o pH do meio, pode-se medir a propensão de uma superfície em tornar-se neutra, positiva ou negativamente carregada (HENRIQUES, 2009).

Segundo HENRIQUES *et al.* (2011), a técnica de microeletroforese avalia a mobilidade eletroforética (grandeza que expressa a relação entre a velocidade do sólido e o campo elétrico aplicado em um sistema sobre o mesmo). Pode-se encontrar o valor do potencial zeta a partir da mobilidade eletroforética pela equação Smoluchowski:

$$M = \varepsilon Z / \eta \quad (3.4)$$

Onde

M = mobilidade eletroforética

ε = permissividade do meio eletrolítico

Z = potencial zeta

η = viscosidade do fluido

3.5. Rotas de concentração de minério de ferro via flotação

A flotação de minérios de ferro tem grande importância devido à alta demanda do mercado por concentrados com alto teor de ferro (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

Quando o principal mineral de ganga no minério de ferro é o quartzo, a concentração via flotação pode ser realizada pelas seguintes rotas (ARAUJO *et al.*, 2009):

- i. Flotação catiônica reversa (onde se flota o quartzo);
- ii. Flotação aniônica direta (onde se flotam os minerais de ferro)
- iii. Flotação aniônica reversa (onde se flota o quartzo ativado).

A grande maioria das operações de flotação de minério de ferro utiliza a rota de flotação catiônica reversa. Assim, esta será a rota alvo do presente trabalho.

O termo “catiônico” da flotação catiônica reversa de minérios de ferro se deve ao fato da utilização de coletores catiônicos para hidrofobizar o quartzo. Os principais coletores utilizados são as éter aminas ($R-O-(CH_2)_3-NH_2$) parcialmente neutralizadas com ácido acético, onde o R é o nome genérico dado a qualquer grupo de hidrocarbonetos saturado ou insaturado.

3.6. Reagentes na flotação catiônica reversa de minério de ferro

Na flotação catiônica reversa de minérios de ferro, as aminas são usadas como coletores de quartzo e espumantes, e o amido é usado como depressor de hematita. Alguns detalhes desses reagentes serão abordados a seguir.

3.6.1. Depressores de hematita

A adição prévia de depressores de minerais-minério de ferro muitas das vezes se faz necessária, a fim de fazer com que esses minerais permaneçam hidrofílicos e não sejam também flotados.

Através de ensaios de flotação em escala de bancada, MARTINS *et al.* (2012) demonstram que a flotabilidade da magnetita é muito inferior à da hematita (com éter amina e sem depressor). Isto ratifica a dependência do uso de depressor para aumentar a seletividade da separação do quartzo e da hematita via flotação, o que geralmente não se faz necessário quando o mineral-minério é a magnetita.

Os amidos de milho e mandioca são os depressores de hematita mais utilizados industrialmente.

O amido apresenta a seguinte fórmula química simplificada: $(C_6H_{10}O_5)_n$ onde “n” é o número de moléculas de monossacarídeo D-glicose ou aldo-hexose (Figura 3.13)

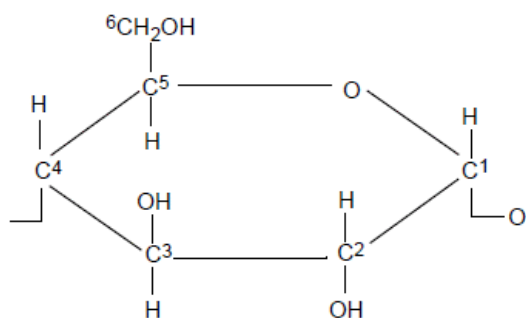


Figura 3. 13: Estrutura da α -D-(+)-glucopiranosose. Átomos de hidrogênio ligados aos carbonos C-2 e C-5 não estão apresentados (Adaptado de LEJA, 1982).

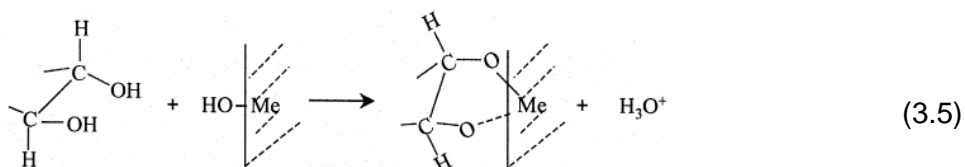
A molécula de amido possui caráter hidrofílico devido à presença de grande número de radicais OH^- nas unidades glicose. Os principais constituintes do amido são a amilose e a amilopectina. Outros constituintes podem ocorrer no amido, dependendo do processo de extração utilizado. São eles: óleos, proteínas, lipídios e compostos inorgânicos. A proteína mais abundante presente no amido de milho, a zeína, também apresenta ação depressora sobre a hematita (PERES e CORREA, 1996). Os triglicerídeos (óleos) são potencialmente inibidores de espuma durante o processo de aeração da polpa de flotação (AGUIAR, 2014).

A amilose tem a propriedade de bloquear a adsorção da amina nos minerais de ferro e a amilopectina tem a característica de flocular seletivamente os minerais de ferro na flotação reversa de minério de ferro (BRANDÃO, 2011 apud GUEDES, 2012). O amido é composto por proporções muito variáveis de amilose e amilopectina. Em média, o amido usado na industrial mineral tem aproximadamente 70% de amilopectina (BRANDÃO, 2015).

Para ser utilizado na flotação, o amido precisa ser pré-gelatinizado. A gelatinização visa hidratar, intumescer e desagregar os grânulos de amido, altamente coesos por ligações de hidrogênio (BRANDÃO, 2015). Existem dois principais métodos comumente utilizados na gelatinização de amidos: processo químico (com soda cáustica) e processo térmico (AGUIAR, 2014).

Os mecanismos de adsorção de polissacarídeos em superfícies minerais já propostos incluem ligações de hidrogênio, interação eletrostática, adsorção química, formação de sais e ligações hidrofóbicas (AGUIAR, 2014).

LIU *et al.* (2000) descrevem que a adsorção de polissacarídeos naturais, como o amido, se dá através de espécies de metal hidroxilado na superfície mineral. Assim, a seletividade num determinado sistema de flotação seria governada por uma interação ácido/base, em que o metal com menor acidez exibe uma interação mais forte com o polissacarídeo. A equação 3.5 representa este tipo de adsorção.



A relação entre amido e amina é importante na flotação reversa de minério de ferro, pois o amido de milho deprime tanto a hematita quanto o quartzo. A flotação seletiva de quartzo é possível através do emprego de amido e amina em concentrações adequadas. Na prática industrial são mais utilizadas as relações entre amido/amina entre 3:1 e 8:1 (AGUIAR, 2014).

AGUIAR (2014) estudou, através de testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado, as interações entre o depressor e o coletor na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Evidenciou-se que, em certas condições de flotação (pH, composição do amido e dosagem dos reagentes), ocorre interações entre o amido e a amina, formando os clatratos (composto molecular formado pelo alojamento das moléculas de amina no interior das moléculas de amido), resultando na depressão do quartzo.

PAVLOVIC e BRANDÃO (2003) demonstraram que a ação flocculante da amilopectina tem um efeito na redução da flotabilidade do quartzo com amina.

FILIPPOV *et al.* (2010) demonstram que o amido reduz a flotabilidade do quartzo com aminas. Os autores comentam que este fato pode ser explicado pelo efeito flocculante do amido ou devido a interações do amido na superfície do quartzo.

MONTES-SOTOMAYOR *et al.* (1998) descrevem que o amido adsorve tanto na superfície mineral da hematita quanto na do quartzo. Contudo, a afinidade das interações entre o amido e a hematita é mais forte do que entre o amido e o quartzo.

3.6.2. Coletores de quartzo

Coletores podem ser definidos como substâncias químicas orgânicas em que a estrutura molecular é dividida entre um grupo apolar e um grupo polar. A porção apolar da molécula do coletor é um radical de hidrocarboneto, que não reage com a água e é, portanto, hidrofóbico. Em contraste, a parte polar reage com a água. A estrutura e composição do coletor determinam a sua ação em relação aos dipolos da água (BULATOVIC, 2007)

Como o propósito dos coletores é hidrofobizar minerais, estes reagentes são usualmente classificados de acordo com a sua capacidade de dissociarem-se em íons em solução aquosa, tendo ainda em conta o tipo de íons (ânions ou cátions). O efeito de repulsão da água provocado por um coletor é diretamente relacionado com o tamanho e estrutura do radical de hidrocarboneto, enquanto que a natureza de reação com a superfície mineral, a força de adsorção e a seletividade dependem da composição e estrutura do grupo polar do coletor (BULATOVIC, 2007).

Os coletores catiônicos são compostos orgânicos que possuem carga positiva quando estão em um ambiente aquoso. O elemento comum compartilhado por todos os coletores catiônicos é um nitrogênio com elétrons desemparelhados (BULATOVIC, 2007).

A lista representativa de coletores catiônicos segue na tabela III.2, onde o R é o nome genérico dado a qualquer grupo de hidrocarbonetos saturado ou insaturado.

Tabela III. 2: Lista representativa de coletores catiônicos (MAGRIOTIS, 1995)

Amina	Tipo de composto
amina primária	$R-CH_2 NH_2$
amina secundária	$R-NH-R$
amina terciária	$R-N(CH_3)_2$
diamina	$R-NH(CH_2)_3.NH_2$
sal de amina graxa	$[R-NH_3]^+CHCOO^-$
sal quaternário de amônio	$[R-N(CH_3)_3]^+Cl^-$
amina graxa etoxilada	$R-N[(C_2 H_4 O)_n+mH]_2$
eteramina	$R-O-(CH_2)_3-NH_2$
eterdiamina	$R-O(CH_2)_3-NH(CH_2)_3-NH_2$
condensado	$R-C=O-NH-C_2 H_4-NH-C_2H_4-NH-C=O-R$

NEDER e LEAL FILHO (2005) apresentaram um resumo das rotas de produção de aminas e seus derivados (Figura 3.14). A partir da obtenção dos ácidos e álcoois graxos, é possível produzir vários tipos de aminas (e seus derivados) utilizadas como coletores.

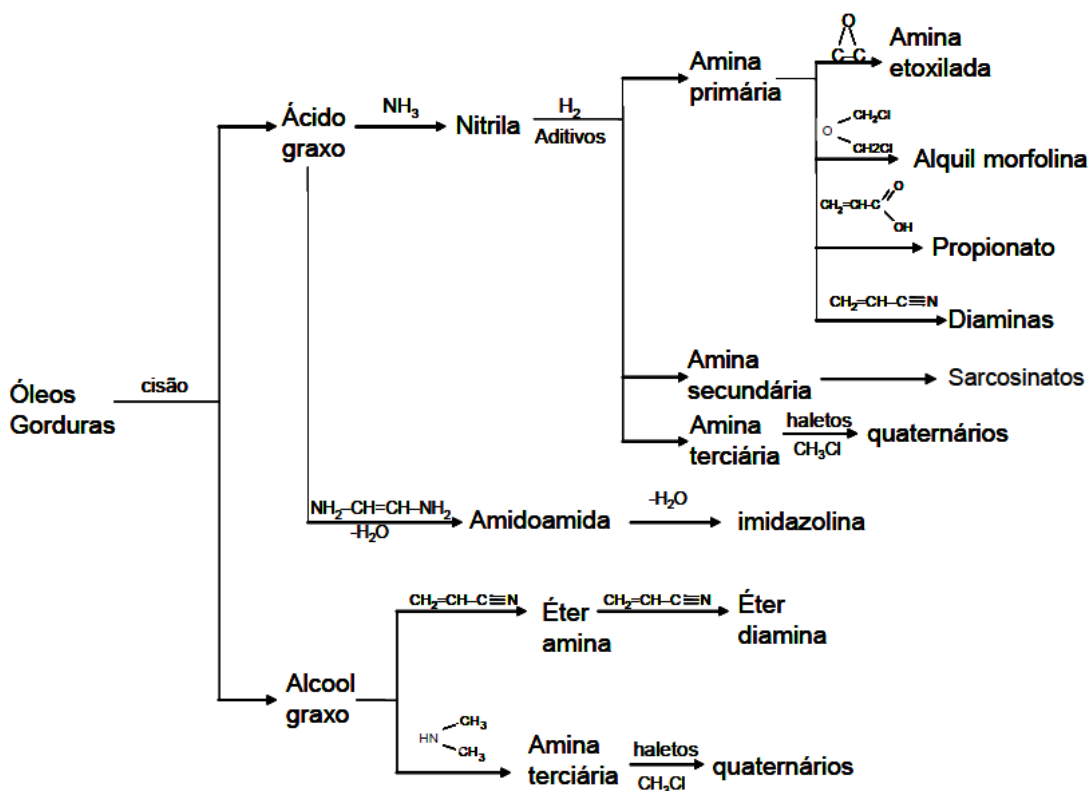


Figura 3. 14: Fluxograma com o resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados (NEDER e LEAL FILHO, 2005)

As aminas são compostos derivados da amônia (NH_3), onde um, dois ou três átomos de hidrogênio são substituídos por grupos alifáticos monovalentes, gerando, respectivamente, aminas primária, secundária e terciária. O quarto hidrogênio também pode ser substituído por um grupo de hidrocarboneto, gerando um quaternário de amônio. (NEDER e LEAL FILHO, 2005)

As aminas também podem ser classificadas de acordo com o método pelo qual são produzidas e pelo tamanho da cadeia hidrocarbônica "R" (Tabela III.3) (BULATOVIC, 2007).

Tabela III. 3: Grupos representativos de coletores aminas (Adaptado de BULATOVIC, 2007)

Grupo	Estrutura	R	Forma
Amina graxa	$R-NH_2$	$C_{12}-C_{24}$	Sólido/Pasta
Diamina graxa	$\begin{array}{c} H \\ \\ R-N-C-C-C-NH_2 \end{array}$	$C_{12}-C_{24}$	Sólido/Pasta
Eteramina	$R-O-C-C-C-NH_2$	C_6-C_{13}	Líquido
Eterdiamina	$R-O-C-C-C-N-C-C-C-NH_2$	C_8-C_{13}	Líquido
Condensado	$\begin{array}{c} H \quad H \quad H \\ \quad \quad \\ R-C-N-C-C-N-C-C-N-C-R \\ \quad \quad \quad \\ O \quad \quad \quad O \end{array}$	C_{18}	Sólido/Pasta

As primeiras aplicações industriais de flotação catiônica reversa utilizaram aminas graxas e seus acetatos como agentes coletores. Com os avanços tecnológicos, novos patamares de performance na flotação catiônica reversa de minério de ferro foram atribuídos a aminas que continham o grupo éter $(O-CH_2)_3$. Estes reagentes são conhecidos como éter aminas (FILIPPOV *et al.*, 2014).

Quando um álcool graxo reage com a acrilonitrila, uma éter nitrila é formada. Após a etapa de hidrogenação da éter nitrila, produz-se uma éter monoamina. A mesma contém um oxigênio em sua cadeia que é separada do nitrogênio por 3 carbonos (Tabela III.2). A presença do átomo de oxigênio (ligação éter) confere um caráter hidrofílico à cadeia que seria hidrofóbica. Devido a esta configuração, as éter aminas são mais solúveis em água que as aminas graxas. Reagindo a éter monoamina novamente com a acrilonitrila, seguida de uma nova etapa de hidrogenação, produz-se uma éter diamina (BULATOVIC, 2007; GUEDES, 2012).

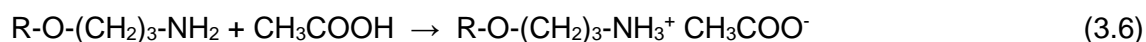
Mais detalhes sobre o uso de éter aminas na flotação catiônica reversa de minério de ferro serão apresentados no item 3.8.

3.6.2.1. Neutralização de aminas

As aminas empregadas na flotação catiônica reversa de minérios de ferro são parcialmente neutralizadas, para aumentar a sua dispersão em água (PERES *et al.*, 2012).

A neutralização parcial das éter aminas desloca a curva de ionização para a direita, ou seja, há um aumento na concentração da amina na forma iônica. MAGRIOTIS (1995) demonstra que os resultados de performance da flotação não são os mesmos para éter aminas com diferentes graus de neutralização.

Teoricamente, a utilização das éter aminas em faixas de pH que favoreçam uma maior concentração de sua forma iônica seria suficiente para a obtenção de um grau de solubilidade satisfatório. Entretanto, isso não acontece na prática, sendo assim necessário realizar neutralização parcial prévia das mesmas. A neutralização é a reação das aminas (base de Lewis - doador de par de elétrons) com um ácido (ácido de Lewis - receptor de par de elétrons) formando um sal (AGUIAR, 2014). Como as éter aminas são parcialmente neutralizadas com ácido acético (CH₃COOH), parte do que de fato se dosa na flotação é o sal acetato de éter amina (MAGRIOTIS, 1995). A reação de neutralização da éter monoamina é mostrada abaixo:



3.6.2.2. Tamanho e tipo de cadeia hidrocarbônica

WILLS e NAPIER-MUNN (2006) descrevem que a estrutura e o comprimento da cadeia hidrocarbônica dos coletores afetam a sua solubilidade e adsorção. Coletores com cadeias hidrocarbônicas mais longas apresentam menor solubilidade. Além disso, coletores com cadeias ramificadas têm maior solubilidade do que os com cadeias lineares.

FUERSTENAU *et al.* (1985) demonstram que a flotabilidade do quartzo é influenciada pelo tamanho da cadeia hidrocarbônica do coletor sendo utilizado. A figura 3.15 mostra que a concentração do surfatante necessária para se flotar uma determinada quantidade de quartzo é reduzida a medida que ocorre o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica do coletor.

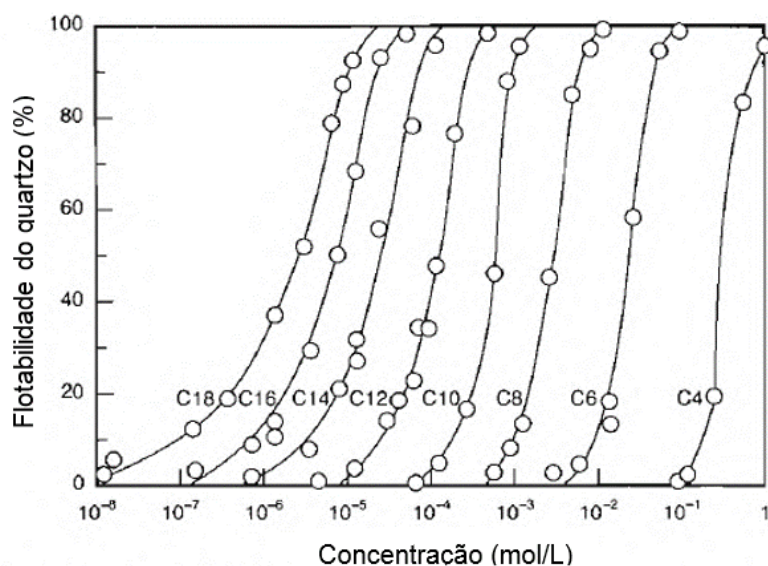


Figura 3. 15: Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na flotabilidade do quartzo na presença de soluções de acetato de amônio em pH neutro (Adaptado de FUERSTENAU *et al.*, 1985)

WHITE (2013) descreve que a cadeia hidrocarbônica pode ser classificado quanto ao seu tamanho como curta (menor que 6 carbonos), média (de 6 a 12 carbonos) ou longa (maior que 12 carbonos).

3.7. Dissociação de aminas e pKa

PERES *et al.* (2012) mencionaram que uma das principais propriedades das aminas é a propensão à hidrólise ou dissociação, controlada pelo pH da solução, afetando fortemente a atividade superficial através da predominância da espécie iônica ou da espécie molecular.

BULATOVIC (2007) descreve que os coletores catiônicos (como as aminas) ionizam em meio aquoso de acordo com a reação:



Assim, o pH da solução controla a dissociação das aminas em espécies iônicas ou moleculares. Em baixos valores de pH, a concentração da espécie iônica (RNH_3^+) é a predominante, enquanto que em maiores valores de pH, a espécie molecular (RNH_2) é a mais abundante.

Em um sistema saturado, a espécie molecular se precipita de acordo com a reação:



As aminas primárias, secundárias e terciárias são bases fracas, enquanto as aminas quaternárias são bases fortes. As aminas quaternárias são completamente ionizadas em todas as faixas de pH, enquanto a ionização das aminas primárias, secundárias e terciárias é muito dependente do pH. Dependendo do pH, a predominância de determinadas espécies pode ser representada pelo logaritmo de sua concentração, conforme mostrado na figura 3.16 para a dodecilamina (FUERSTENAU *et al.*, 1985), na figura 3.17 para a propano-diamina (ARI, 2001) e na figura 3.18 para amina primária, secundária, terciária e quaternária (SMITH, 1987 apud BULATOVIC, 2007).

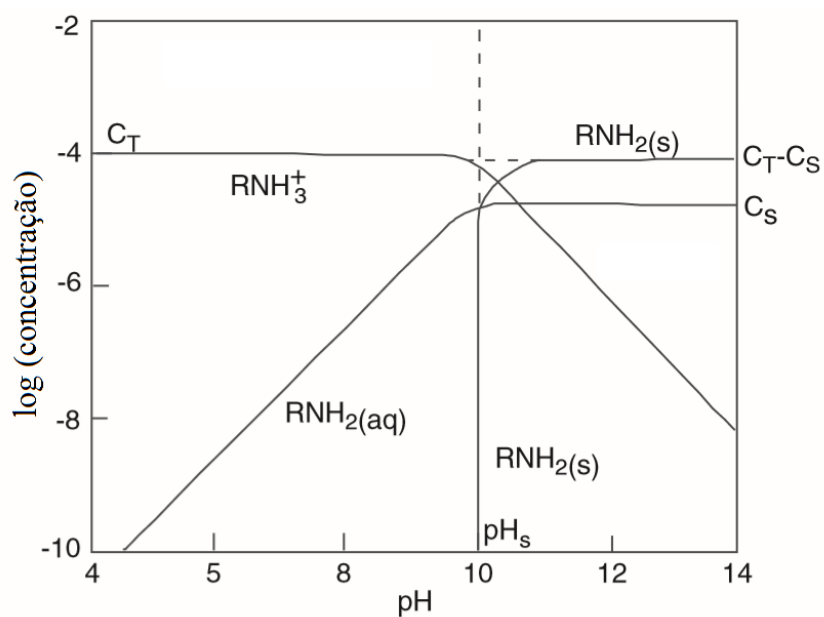


Figura 3. 16: Diagrama de distribuição de espécies para a dodecilamina em função do pH (FUERSTENAU *et al.*, 1985)

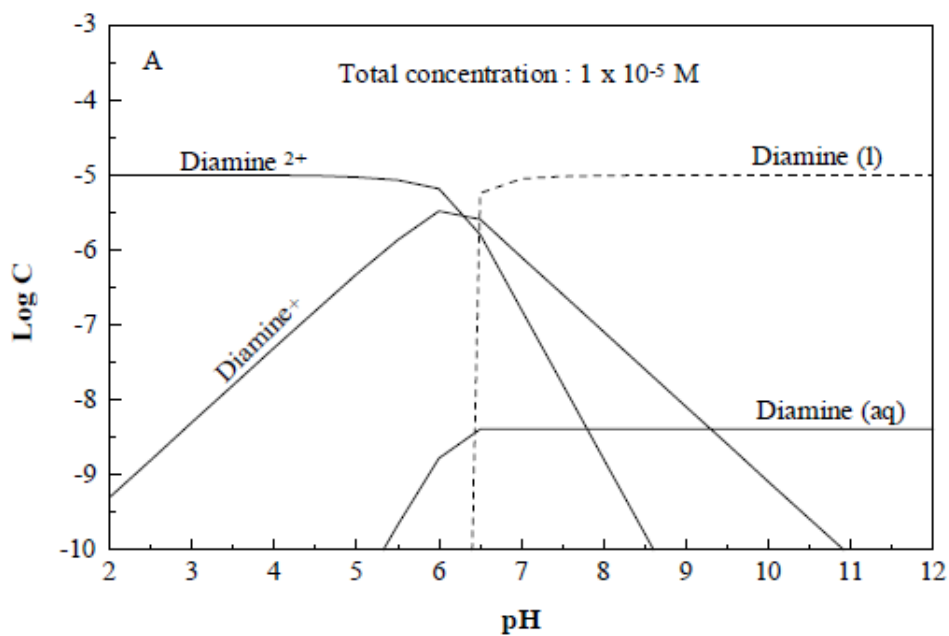


Figura 3. 17: Diagrama de distribuição de espécies para a C12 propano-diamina em função do pH (ARI, 2001)

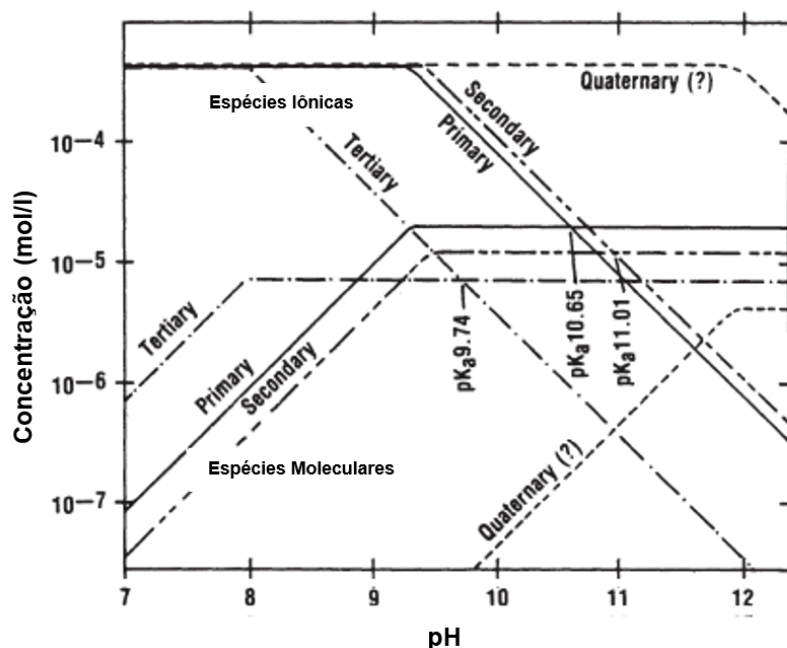


Figura 3. 18: Diagrama de distribuição de espécies para aminas primária, secundária, terciária e quaternária (solução de 4×10^{-4} mol de cadeia C12) em função do pH (Adaptado de SMITH, 1987 apud BULATOVIC, 2007)

Como regra geral simplificada, alguns autores mencionam que a forma iônica do surfatante atua como coletor e a forma molecular como espumante. Na realidade, as duas espécies têm funções conjuntas tanto na coleta quanto na espumação. Como exemplos, determinados sistemas de flotação que atuam com pH muito ácido (em que a concentração de espécies moleculares é baixa) podem apresentar espumação considerável. A flotação com aminas quaternárias (que apresentam apenas espécies na forma iônica em toda a faixa de pH) também podem apresentar espumação excessiva. Como será discutido a seguir, como a espécie na forma molecular também contribui para aumento da densidade de adsorção do surfatante na superfície mineral, a mesma também contribui na função de coleta.

O ponto do pH em que a concentração das espécies iônica e molecular é igual define o valor de pK_a , o qual representa a forma exponencial da constante de dissociação ácida do coletor. Diversos autores, dentre eles GAUDIN (1957), SOMASUNDARAN (1976), ARI (2001) e MHONDE (2016), mencionam que a máxima flotabilidade dos minerais é obtida no pH correspondente ao pK_a do coletor em uso. A coexistência do coletor nas formas molecular e iônica reduz a repulsão eletrostática entre os grupos polares

catiônicos na superfície mineral, contribuindo para uma maior densidade de adsorção e maiores interações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas (Figura 3.19). O fenômeno desta co-adsorção é mais pronunciado quando 50% da amina molecular está dissociada, ou seja, no ponto do pH correspondente ao valor de pKa do coletor. Neste ponto, tem-se um maior caráter hidrofóbico da superfície e uma maior flotabilidade do mineral.

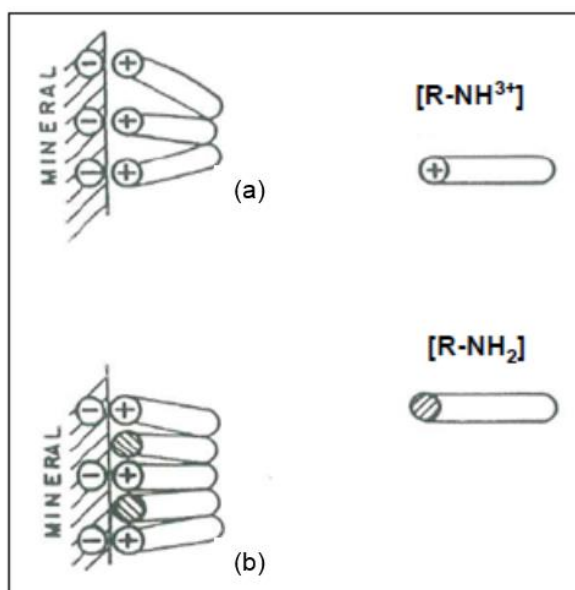


Figura 3. 19: Representação esquemática (a) adsorção de surfatantes apenas na forma iônica e (b) co-adsorção de surfatantes nas formas iônica e molecular na superfície mineral (Adaptado de FUERSTENAU *et al.*, 1985)

A dissociação ácida das aminas pode ser escrita de acordo com a equação:



Assim, a constante de dissociação ácida da equação 3.9 é:

$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{RNH}_3^+]} \quad (3.10)$$

Escrevendo a constante de dissociação ácida na forma exponencial, tem-se o pKa:

$$pKa = \log (1/Ka) = - \log Ka \quad (3.11)$$

$$pKa = - \left[\log \frac{[RNH_2] \cdot [H^+]}{[RNH_3^+]} \right]$$

$$pKa = - \left[\log [RNH_2] + \log [H^+] - \log [RNH_3^+] \right]$$

$$pKa = \log [RNH_3^+] - \log [RNH_2] - \log [H^+]$$

$$pKa = \log \left[\frac{RNH_3^+}{RNH_2} \right] - \log [H^+]$$

$$pKa = \log \left[\frac{RNH_3^+}{RNH_2} \right] + pH \quad (3.12)$$

Como já mencionado, o pH da solução controla a dissociação das aminas entre espécies iônicas e moleculares. Observando a equação 3.12, percebe-se que, ao ajustar o pH para uma condição em que a concentração das espécies iônicas (RNH_3^+) é igual a concentração das espécies moleculares (RNH_2), teremos que o pKa é exatamente igual a este valor de pH.

VOGEL (2015) descreve que, sob o ponto de vista químico, quanto maior for o valor de pKa, mais fraco será o ácido e mais forte será a base.

Como pode ser observado nas figuras 3.16 a 3.18, os valores de pKa para cada tipo de coletor são distintos. Em relação às éter aminas normalmente utilizadas na flotação catiônica reversa de minério de ferro, informações sobre seus valores de pKa não são comuns na literatura. Dentre os objetivos deste trabalho, três diferentes tipos de éter aminas foram caracterizados através da determinação de seus valores de pKa.

Experimentalmente, aumentando o pH de uma solução de amina dissociada para uma condição mais alcalina, ocorre um deslocamento para a direita no equilíbrio da equação abaixo:



A mudança na estrutura molecular da éter amina com as variações no pH (de acordo com a equação 3.13) gera um efeito na forma da curva obtida em titulações potenciométricas ácido-base de uma solução de coletor com uma solução titulante de NaOH. MHONDE (2016) descreve como utilizar estas curvas de titulação no estabelecimento de valores de pKa de coletores. Esta metodologia, descrita no item 4.2.1, foi a utilizada na determinação do pKa das éter aminas em estudo.

3.8. Éter aminas na flotação catiônica reversa de minério de ferro

Os coletores mais utilizados na flotação catiônica reversa de minério de ferro são as éter aminas parcialmente neutralizadas com ácido acético (formando assim o sal acetato de éter amina), que se dividem entre as éter monoaminas ($\text{R-O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$) e as éter diaminas ($\text{R-O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), onde o R é o nome genérico dado a qualquer grupo de hidrocarbonetos saturado ou insaturado. Além desta clássica diferenciação, as éter aminas podem ainda apresentar diferenças quanto às fontes de matéria-prima, tamanho e tipo da cadeia hidrocarbônica e grau de neutralização (CASSOLA *et al.*, 2011).

LIMA (1997) concluiu que a adsorção da éter amina sobre a superfície do quartzo e da hematita ocorre pela atração eletrostática entre o grupo polar da éter amina (forma iônica do coletor) e a superfície negativamente carregada destes minerais e também pelas ligações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas das éter aminas presentes no sistema.

FILIPPOV *et al.* (2010) relata que pesquisas extensivas sobre a aplicação de éter aminas na flotação catiônica reversa de minério de ferro mostraram que a éter

monoamina é o coletor mais eficaz para certos tipos de minérios de ferro, enquanto que, para outros tipos de minérios de ferro, a éter diamina proporciona melhores resultados.

De modo geral, os parâmetros de processo de circuitos de flotação catiônica reversa, quando o mineral-minério é a hematita, são muito diferentes de quando o mineral-minério é a magnetita, conforme descrito a seguir.

A flotação catiônica reversa de hematita frequentemente ocorre nas seguintes condições de processo (com algumas exceções):

- estágios de concentração anteriores: inexistente ou via métodos gravimétricos e/ou concentração magnética
- deslamagem prévia para remover partículas inferiores a ~10 µm é normalmente necessária
- porcentagem de sólidos: 30 - 55%
- depressor de hematita necessário
 - amido de milho/mandioca/arroz gelatinizado com NaOH
 - dosagem: 300 - 1000 g/t
- coletor de quartzo: normalmente alguma éter monoamina de cadeia média
 - dosagem típica: 30 -100 g/t
- espumante normalmente não necessário
- pH da polpa ajustado para valores entre 9,5 e 10,5

A flotação catiônica reversa de magnetita normalmente ocorre nas seguintes condições de processo (com algumas exceções):

- estágio de concentração anterior: concentração magnética
- ausência de deslamagem prévia, visto que grande parte das partículas de ganga nas frações ultrafina e coloidal são removidas na concentração magnética
- porcentagem de sólidos: 25 - 40%
- depressor de magnetita raramente utilizado
- coletor de quartzo: normalmente alguma éter diamina de cadeia longa
 - Dosagem típica: 70 -200 g/t

- espumante muitas vezes necessário
- pH da polpa natural, normalmente entre 8,0 e 8,5

CASSOLA *et al.* (2011) relataram alguns resultados de flotação em bancada comparando uma éter monoamina com uma éter diamina (Figura 3.20), na presença de um depressor de hematita. A amostra de minério de ferro era hematítica. Considerando os parâmetros avaliadas, percebe-se que as três variáveis (tipo de éter amina, dosagem e pH) afetam de maneira significativa a performance da flotação. A éter monoamina apresentou maior poder de coleta do quartzo em todas as condições avaliadas. Outra observação importante é a redução brusca do poder de coleta do quartzo com a éter diamina ao reduzir o pH de flotação de 10,5 para 9,5 (fato que não ocorreu com a éter monoamina).

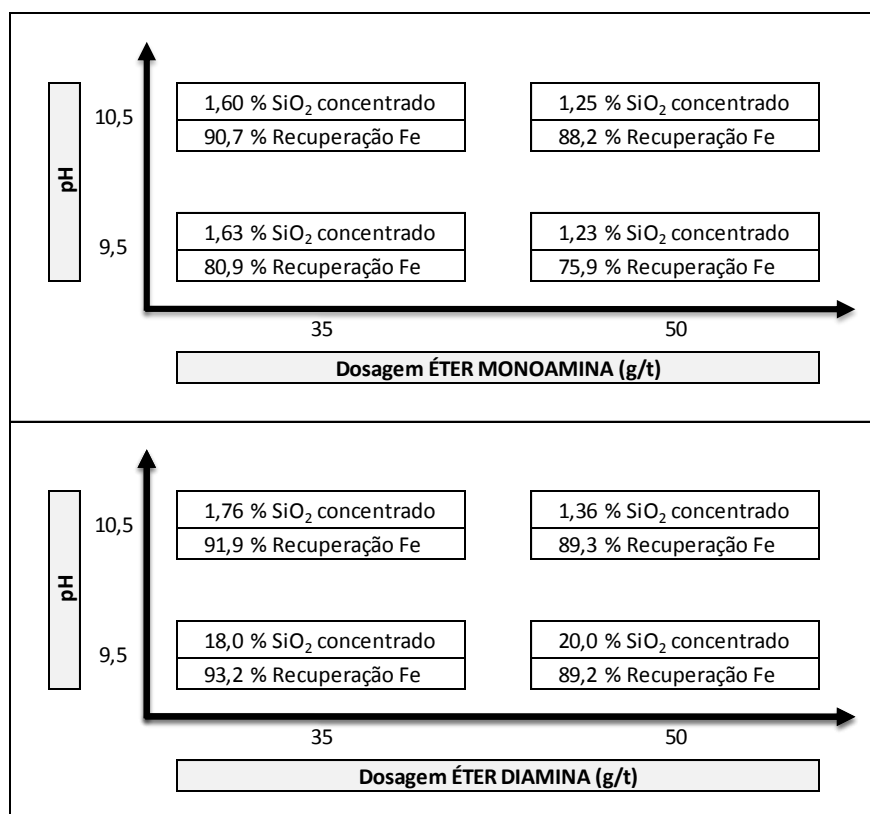


Figura 3. 20: Comparação de performance entre éter uma monoamina e uma éter diamina para diferentes dosagens e valores de pH, na presença de depressor (Adaptado de CASSOLA *et al.*, 2011)

XU (2013) avaliou diferentes tipos de éter aminas na flotação reversa de um minério magnetítico. Nesta avaliação, realizada em escala de bancada, não utilizou-se um depressor de minerais de ferro e o pH de flotação foi o natural, igual a 8,5. Além dos coletores, dosou-se ainda um espumante base álcool. Nestas condições, as éter diaminas de cadeia longa proporcionaram maior flotabilidade do quartzo do que a éter monoamina de cadeia média. Numa segunda bateria de testes, o autor utilizou o melhor coletor da primeira fase (éter diamina de cadeia longa) em diferentes valores de pH (8,0 / 8,5 / 9,0 / 9,5 / 10 / 10,5 / 11), mantendo a condição de ausência de depressor. Como pode ser visualizado na figura 3.21, o menor teor de sílica no concentrado foi obtido em pH igual a 8. Quanto maior o pH de flotação, maior foi o teor de sílica no concentrado.

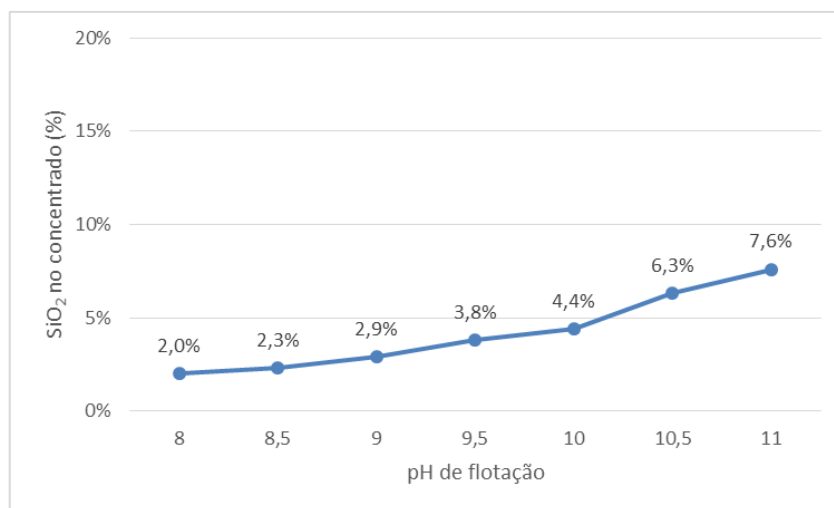


Figura 3. 21: Efeito do pH na qualidade do concentrado de flotação catiônica reversa de minério magnetítico na presença de uma éter diamina de cadeia longa e na ausência de depressor (Adaptado de XU, 2013)

PAPINI *et al.* (2001) avaliaram diferentes tipos de coletores (éter aminas, aminas graxas e condensados) para a flotação catiônica reversa de minério de ferro hematítico. As éter aminas (tanto as éter monoaminas como as éter diaminas) foram os melhores coletores para este sistema de flotação. A presença do grupo hidrofílico $O(CH_2)_3$ aumenta a solubilidade do reagente, o que facilita o seu acesso nas interfaces sólido-líquido e líquido-gás. A elasticidade do filme líquido ao redor das bolhas também é melhorada, concedendo uma espuma com excelentes características. Os testes em escala de laboratório foram realizados com amostra de itabirito, em que o principal mineral-minério

é a hematita. Nas condições testadas (presença de depressor e pH de flotação ajustado para 10), as éter monoaminas obtiveram melhores resultados que as éter diaminas. Outra observação é que diferentes éter monoaminas podem levar a resultados bem distintos no processo de flotação.

VIEIRA e PERES (2007) relataram resultados de testes de flotação em bancada com uma amostra de quartzo pura (sem minerais de hematita) em três faixas granulométricas: finos ($>38\mu\text{m}$ $<74\mu\text{m}$), médios ($>74\mu\text{m}$ $<150\mu\text{m}$) e grossos ($>150\mu\text{m}$ $<297\mu\text{m}$). Neste testes, comparou-se uma éter monoamina e uma éter diamina nas seguintes dosagens: 20g/t, 40g/t, 60g/t e 80g/t. Não houve dosagem de depressores de minerais de ferro e avaliou-se três faixas de pH (9,0 - 10,0 - 10,5). Nas condições testadas (sem depressor), as maiores porcentagens de flotabilidade do quartzo foram obtidas em pH de flotação igual a 9,0 (em todas as combinações de granulometria/tipo e dosagem de coletor/pH avaliadas) e não em valores de pH próximos a 10 ou 10,5 (valores mais comuns nos circuitos de flotação catiônica de hematita com o uso de depressores). Para a fração mais fina de quartzo, a éter monoamina foi mais eficiente que a éter diamina. Para a fração de grossos, a éter diamina foi mais eficiente do que a éter monoamina, especialmente em valores de pH mais elevados e em maiores dosagens de coletor.

MATOS (2017) avaliou a flotação reversa de um minério itabirítico, onde o principal mineral de interesse é a hematita, em escala de bancada, com duas frações granulométricas distintas: finos (d_{50} igual a $20\mu\text{m}$, porcentagem $<10\mu\text{m}$ igual a 17,23% e porcentagem $>149\mu\text{m}$ igual a 0,89%) e grossos (d_{50} igual a $70\mu\text{m}$, porcentagem $<10\mu\text{m}$ igual a 0,60% e porcentagem $>149\mu\text{m}$ igual a 15,04%). Nas condições testadas, na presença de um depressor de hematita, a éter monoamina mostrou-se mais seletiva para a flotação de finos e a éter diamina para a flotação de grossos. Para ambas as frações granulométricas avaliadas, a éter monoamina apresentou maior facilidade para a obtenção de concentrado com baixo teor de sílica, enquanto que a éter diamina proporcionou resultados mais eficientes na recuperação metalúrgica de ferro.

MATOS (2017) também evidenciou que o pH de flotação influencia significativamente a seletividade dos coletores, apresentando faixas ótimas de trabalho, específicas para cada tipo de éter amina. Nas condições testadas, com a presença de um depressor, a éter diamina exigiu valores mais elevados de pH quando comparada à éter monoamina. Ou seja, o pH de flotação ideal é diferente para diferentes tipos de éter aminas.

Como conclusão geral das últimas referências, percebe-se que, dependendo das condições de processo do sistema de flotação (variações de pH, presença ou ausência de depressor, ou diferenças na granulometria dos minerais), a definição da melhor éter amina a ser empregada pode ser completamente distinta.

CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA

Neste capítulo, são apresentados os materiais e métodos utilizados durante a realização da parte experimental deste trabalho.

4.1. Materiais

4.1.1. Equipamentos

Os equipamentos e materiais utilizados neste trabalho estão listados na tabela IV.1.

Tabela IV. 1: Lista dos equipamentos e materiais utilizados

Etapa	Equipamento	Modelo	Fabricante
Geral	Deionizador	1800	TradelAB ambiental
	pHmetro	DM-22	Digimed
Preparação e purificação da amostra mineral	Peneiras	Para análise granulométrica	Bertel
	Limpador ultrassônico	LSUC2-120-5.0	Logen Scientific
	Peneirador vibratório	PV-08	CDC
	Gral de porcelana	1-305	Chiarotti Mauá
	Filtro de pressão	-	Brastorno
	Papel Filtro	Qualitativo (Poros 14ym)	J Prolab
	Estufa	MA 035/5	Marconi
	Quarteador rotativo carrossel	BT-QRC	Brastorno
	Moinho de panela	I-4227	Contenco
	Balança analítica	AW220	Shimadzu
	Separador magnético de rolo terras raras	RE-05/04-1	Inbras - Eriez
	Separador magnético tipo Jones	-	Humboldt
	Determinação de pKa	Titulador com unidade de bureta e agitador magnético embutidos	808 Titrande
Balança analítica		AW220	Shimadzu
Vidraçarias (béqueres, balão volumétrico)		-	-
Potencial zeta	Zetametro	Zeta-Meter 4.0	Zeta Meter Systems
	Balança analítica	AW220	Shimadzu
	Vidraçarias (béqueres, pipeta)	-	-
Microflotação	Tubo de Hallimond modificado	280 ml	Hialoquímica
	Papel filtro quantitativo	Quanty JP41 (12,5cm diâmetro/	J Prolab
	Cronômetro digital	8904	Herweg
	Medidor de vazão tipo rotâmetro	RMA-150-SSV	Dwyer
	Pipetador automático	1 a 100ML	Kasvi
	Balança analítica 1	PA214CP	Ohaus
	Balança analítica 2	AW220	Shimadzu
	Agitador magnético 1	RCT	Ikamag
	Agitador magnético 2	RCT basic	Ika
	Agitador magnético 3	RCT basic	Ika
	Estufa	Q3	Quimis
	Bomba de vácuo	Q955V	Quimis
	Termômetro e medidor de umidade do ar	TH 01	Cotronic
	Pipetas de pasteur	Graduada 3ml	Cral
	Pissetas	-	-
	Vidrarias (béqueres, balões volumétricos, pipetas, frascos de Kitasato, funis)	-	-

4.1.2. Amostra mineral inicial

A amostra mineral inicial utilizada neste trabalho foi coletada no dia 16/Set/2015 no complexo minerador de Mina de Fábrica, pertencente à empresa Vale S/A. Este complexo está inserido nos processos DNPM 291.601/35, 2.952/35, 1603/40, 8.664/44, 579/46, 438/46, 890/53 e 807.042/68. A Mina de Fábrica está localizada aproximadamente a 65 km ao sul de Belo Horizonte, MG, Brasil. Geologicamente, encontra-se inserida no extremo sudoeste do Quadrilátero Ferrífero (SILVA, 2014).

A amostra mineral inicial, coletada pela equipe de geologia da Vale S/A, era naturalmente friável. A análise química por fração granulométrica desta amostra será apresentada no próximo capítulo (Tabela V.2).

Neste trabalho, tomou-se o cuidado de utilizar uma amostra mineral inicial oriunda da mesma formação geológica encontrada nos minérios de ferro itabiríticos do Quadrilátero Ferrífero, a fim de tentar obter uma amostra purificada de quartzo o mais semelhante possível do quartzo comumente flotado como rejeito nos circuitos de flotação catiônica reversa das usinas de concentração desta região do estado de Minas Gerais (em relação a sua formação, cristalinidade e características de superfície).

Antes de ser utilizada nos testes e análises, esta amostra mineral inicial foi purificada em múltiplos estágios de concentração magnética (sem o uso de reagentes) e classificada por tamanho. Os detalhes da rota de purificação utilizada e a caracterização da amostra de quartzo purificada (utilizada nas medições de potencial zeta e nos testes de microflotação) serão detalhados na sequência.

4.1.3. Reagentes e insumos

4.1.3.1. Coletores

Como mencionado anteriormente, diferentes tipos de éter aminas podem ser empregadas na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Além da diferenciação comumente conhecida entre éter monoaminas e éter diaminas, existem diferenças

quanto às fontes de matérias-primas, tamanho e tipo de cadeia hidrocarbônica e grau de neutralização.

Visando-se esclarecer os efeitos do tamanho da cadeia hidrocarbônica e das diferenças entre éter monoaminas e éter diaminas na flotabilidade do quartzo, três tipos de éter aminas (comumente utilizadas neste processo) foram avaliadas. As mesmas foram intituladas com as seguintes nomenclaturas:

- i. MCM: éter monoamina de cadeia média
- ii. DCM: éter diamina de cadeia média
- iii. DCL: éter diamina de cadeia longa

Todas as éter aminas selecionadas possuem 30% de grau de neutralização, a fim de eliminar esta variável da presente investigação.

De acordo com WHITE (2013), o tamanho da cadeia hidrocarbônica pode ser classificado como curta (menor que 6 carbonos), média (6 a 12 carbonos) ou longa (maior que 12 carbonos).

As diferenças entre éter monoaminas e éter diaminas foram investigadas comparando-se o comportamento da MCM (éter monoamina de cadeia média) com a DCM (éter diamina de cadeia média). Já as diferenças entre tamanhos de cadeias hidrocarbônicas foram investigadas comparando-se o comportamento da DCM (éter diamina de cadeia média) com a DCL (éter diamina de cadeia longa).

4.1.3.2. Depressor de hematita

Nos testes de microflotação com a presença de depressor de hematita, utilizou-se o amido de milho do tipo AMIDEX® 3001 (fornecido pela Ingredion Incorporated), previamente gelatinizado com NaOH na relação 5 de amido para 1 de soda. A composição deste depressor contém 73% de amilopectina e 27% de amilose, com massa molar média de 486.000 g/mol.

4.1.3.3. Moduladores de pH

Soluções de NaOH e HCl (nas concentrações de 0,5%; 1% e 10%, diluídas em água deionizada) foram usadas para modular o pH nos ensaios e testes deste trabalho.

4.1.3.4. Água deionizada

Para os testes de microflotação e determinação do pKa dos coletores, utilizou-se água deionizada produzida no deionizador modelo 1800, fornecido pela TradeLAB Ambiental. A qualidade desta água foi monitorada e apresentou as características mostradas na tabela IV.2.

Tabela IV. 2: Monitoramento de qualidade da água deionizada

Itens de controle	Valor
pH	>6,32 <6,84
Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	$\leq 2,78$
Dureza CaCO_3 (mg/L)	0
Dureza MgCO_3 (mg/L)	0
Dureza total (mg/L)	0

4.2. Métodos

4.2.1. Determinação do pKa das éter aminas

As três éter aminas em estudo foram caracterizadas através da determinação de seus respectivos valores de pKa, com o propósito de se identificar o pH em que as éter aminas apresentam 50% de espécies iônicas (catiônicas) e 50% de espécies moleculares (neutras). A literatura sugere que a máxima flotabilidade dos minerais é observada no pH correspondente ao pKa do coletor em uso. A coexistência do coletor na forma molecular e iônica reduz a repulsão eletrostática entre os grupos polares catiônicos (no caso das aminas) na superfície mineral, contribuindo para uma maior densidade de adsorção e, conseqüentemente, superior caráter hidrofóbico da superfície e maior flotabilidade do mineral.

A determinação do pKa ocorreu a partir dos dados obtidos em titulações potenciométricas ácido-base de uma solução de coletor com uma solução titulante de NaOH, conforme metodologia descrita por MHONDE (2016). A natureza das espécies da éter amina em solução muda com as variações no pH de acordo com a reação $\text{RNH}_3^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{RNH}_2$, gerando um efeito na forma da curva de titulação. O ponto no eixo do pH com o maior pico da curva da primeira derivada ($\Delta\text{Volume de NaOH} / \Delta\text{pH}$) pelo pH representa o valor de pKa da éter amina.

Uma solução de HCl foi gradativamente adicionada em uma solução previamente preparada de éter amina até que o pH desta solução chegasse a 1,5. Neste ponto, o titulador começou a adicionar gradualmente (0,1ml por vez) uma solução de NaOH até que o pH alcançasse valor igual a 12.

O equipamento utilizado nesta etapa foi o titulador 808 Titrande, da marca Metrohm, com agitador magnético e unidade de bureta embutidos (Figura 4.1). Os dados de pH para cada volume da solução de NaOH gradualmente adicionada foram coletados pelo software tiamo™ 1.3.

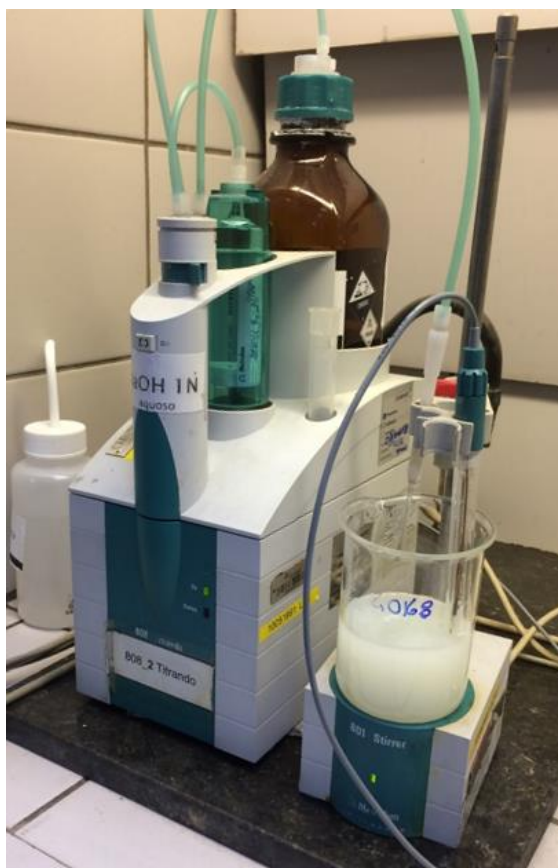


Figura 4. 1: Montagem do equipamento 808 Titrande

4.2.2. Purificação e caracterização da amostra mineral

As etapas de purificação (realizadas com a amostra mineral inicial) e de caracterização (da amostra de quartzo purificada), podem ser visualizadas na figura 4.2.

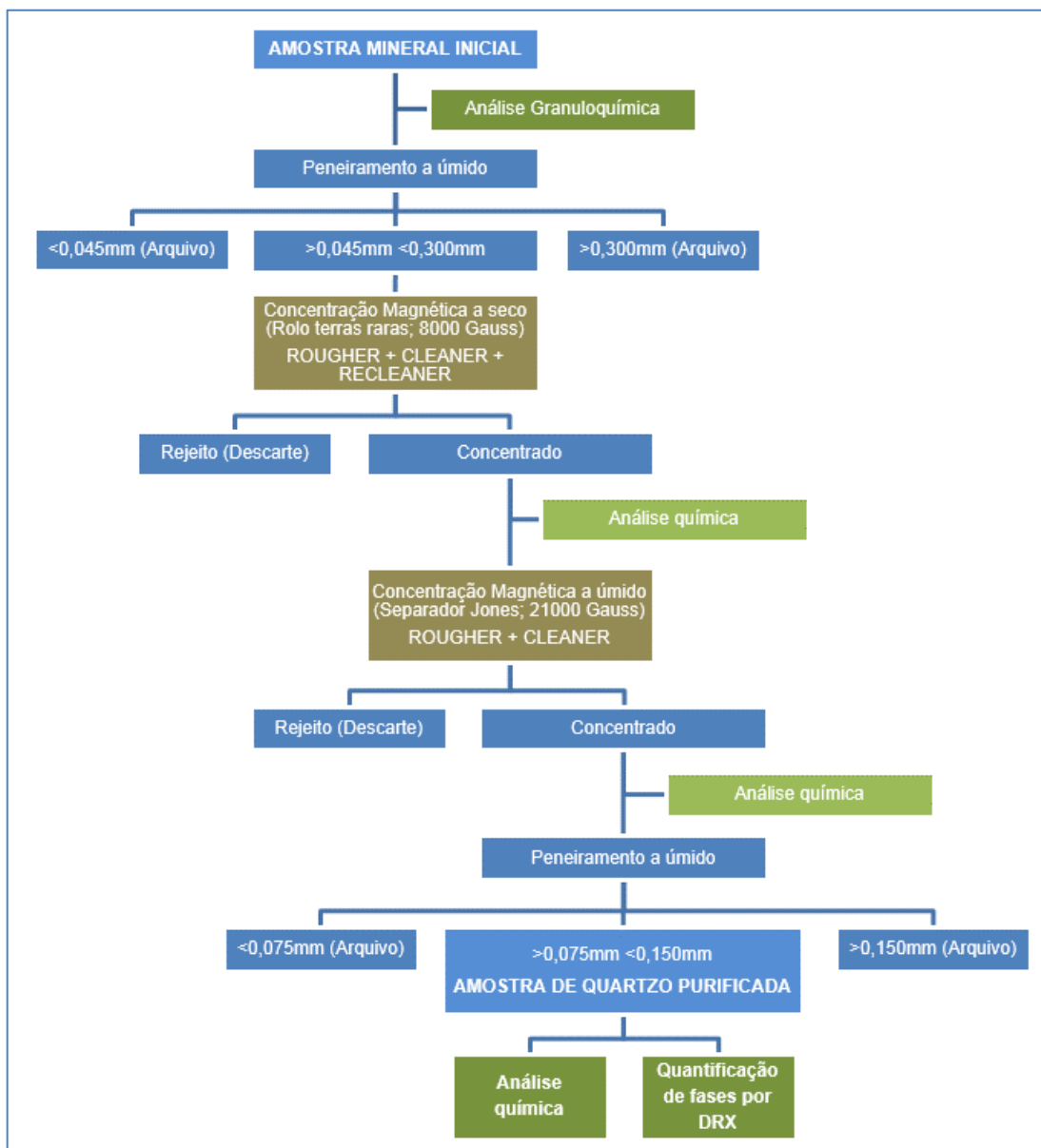


Figura 4. 2: Representação esquemática das etapas de purificação e caracterização da amostra mineral

Conforme já mencionado, a amostra mineral inicial foi coletada no complexo minerador de Mina de Fábrica, pertencente à empresa Vale S/A. A amostra era naturalmente friável. Antes de ser utilizada nos testes e análises deste estudo, a amostra foi purificada em diversas etapas de concentração magnética de alta intensidade (a seco e a úmido) e classificada por tamanho. A faixa de tamanho dos minerais de quartzo, selecionada para este estudo, foi entre 75 μ m e 150 μ m.

4.2.2.1. Concentração magnética

Visando não modificar as características de superfície do quartzo, importante para não influenciar nas conclusões dos testes de microflotação e potencial zeta, optou-se pela concentração magnética de alta intensidade como o método de concentração mineral a ser utilizado para purificar a amostra de quartzo.

Na primeira etapa de purificação, utilizou-se um separador magnético de rolo terras raras a seco (Figura 4.3) com campo magnético da ordem de 8.000 Gauss. Utilizou-se a rota rougher → cleaner → recleaner com variações na velocidade da correia e na vibração do alimentador.

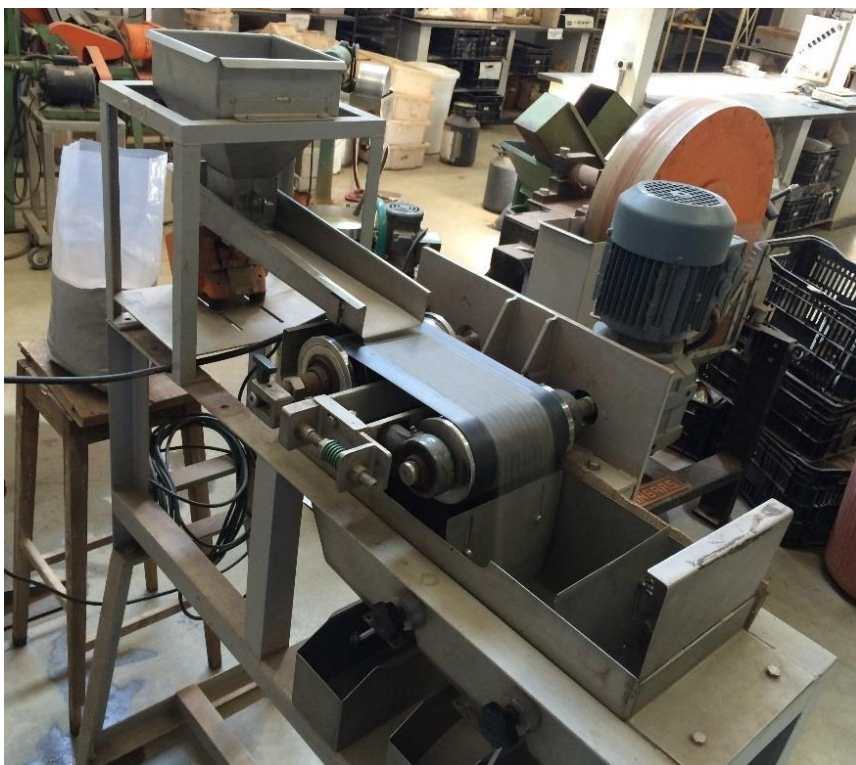


Figura 4. 3: Separador magnético de rolo terras raras a seco a 8000 Gauss

Na segunda etapa de purificação, utilizou-se um separador magnético tipo Jones (Figura 4.4), que funciona a úmido, ajustado com campo magnético da ordem de 21.000 Gauss. Utilizou-se a rota rougher → cleaner.



Figura 4. 4: Separador magnético tipo Jones a 21.000 Gauss

4.2.2.2. Análise química

As análises químicas das amostras minerais foram realizadas pelo método de fluorescência de raios X (fusão com tetraborato de lítio). As análises de perda ao fogo por calcinação (PPC) foram realizadas a 1000°C.

4.2.2.3. Quantificação de fases por difratometria de raios X

A análise foi realizada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Bruker, modelo D8 Endeavor, com detector sensível a posição. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data. A quantificação das mesmas foi efetuada pelo método de Rietveld utilizando as estruturas cristalinas do banco de dados TOPAS - Bruker - STR. files.

4.2.3. Plano de testes com a amostra de quartzo purificada

Após as diversas etapas de purificação da amostra mineral inicial, obteve-se uma amostra purificada de quartzo adequada para a realização dos ensaios de microflotação e análise de potencial zeta, conforme apresentado na figura 4.5.

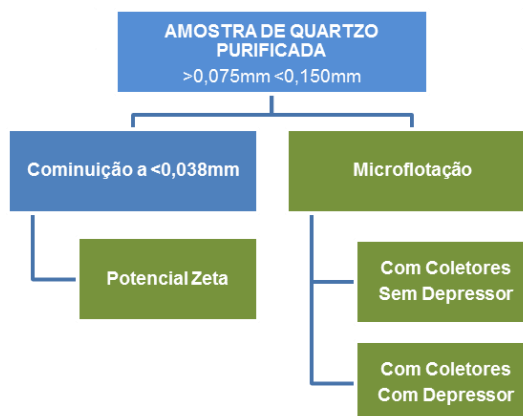


Figura 4. 5: Representação esquemática dos testes tecnológicos realizados com a amostra de quartzo purificada

Os detalhes de granulometria e massas necessárias para cada etapa são apresentados na tabela IV.3. Para as análises de potencial zeta, a amostra purificada de quartzo foi previamente fragmentada em gral de porcelana para adequar o tamanho das partículas à faixa granulométrica ideal para a análise.

Tabela IV. 3: Ensaios tecnológicos realizados com a amostra purificada de quartzo

Etapa	Granulometria	Local dos testes/análises	Massa por teste
Análise química	>75 μ m <150 μ m	SGS Geosol Laboratórios	15g
Difratometria de Raios X	>75 μ m <150 μ m	Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT Poli/USP)	30g
Potencial Zeta	<38 μ m	Laboratório de Flotação (Departamento Engenharia de Minas / UFOP)	0,025g
Microflotação	>75 μ m <150 μ m	Centro de Aplicação e Desenvolvimento Clariant (CADM)	1g

4.2.4. Medições de potencial zeta

A amostra de quartzo purificada foi estudada pela técnica da eletroforese. O objetivo foi verificar a intensidade de carga no plano de cisalhamento do quartzo ao longo de uma ampla faixa de pH. A curva de potencial zeta foi levantada no equipamento Zeta-Meter 4.0, da Zeta Meter System (Figura 4.6), que fornece o valor médio de potencial zeta, condutância específica, temperatura, voltagem e número de contagem, de acordo com a metodologia descrita por SÃO JOSÉ (2015) e OLIVEIRA (2016).



Figura 4. 6: Montagem para determinação do potencial zeta do quartzo no equipamento Zeta-Meter 4.0

Como já mencionado, para as medidas de potencial zeta, a amostra purificada de quartzo foi previamente cominuída em gral de porcelana até que todas as partículas estivessem abaixo de $38\mu\text{m}$. Uma solução de KNO_3 (10^{-3} M) foi utilizada como eletrólito indiferente. Soluções de NaOH (1% p/v) e HCl (10% p/v) atuaram como reguladores de pH.

O procedimento para a realização dos ensaios de potencial zeta segue abaixo:

- i. Preparou-se 2 litros de uma solução de água destilada com o eletrólito indiferente KNO_3 (10^{-3} M);
- ii. Pesou-se 1 grama do quartzo purificado, previamente cominuído a $<38\mu\text{m}$, e o adicionou na solução de eletrólito indiferente recém preparada;
- iii. Decantou-se a amostra em solução por 20 horas, para garantir que as medidas de potencial zeta fossem realizadas apenas em partículas com granulometria inferior a $10\mu\text{m}$;
- iv. Transferiu-se parte da solução não decantada para béqueres de 100 ml;
- v. O pH de cada béquer foi ajustado para valores entre 2 e 11;
- vi. Extraíu-se do béquer, com uma pipeta, o volume suficiente para o preenchimento da célula de eletroforese;
- vii. Mediu-se a velocidade de migração eletroforética das partículas que foram influenciadas pelo campo elétrico gerado pelo equipamento Zeta Meter 4.0. Foram realizadas dez medidas de potencial zeta para cada pH, de forma a manter o significado estatístico das medidas.
- viii. Traçou-se o gráfico das médias de potencial zeta (em mV) pelo pH.

4.2.5. Testes de microflotação

Os testes de microflotação foram realizados objetivando entender a influência do tipo de éter amina na flotabilidade do quartzo, na ausência e presença de depressor. Estes testes foram realizados em tubo de Hallimond modificado de 280ml de volume com o auxílio de um agitador magnético e um extensor de altura para evitar arraste hidrodinâmico das partículas (Figura 4.7), de acordo com a metodologia descrita por AGUIAR (2014). A velocidade de agitação utilizada foi aquela necessária para promover a agitação de todo material em suspensão sem ocorrência de arraste hidrodinâmico. A partir de testes de microflotação preliminares, determinou-se a velocidade de agitação em 300 rotações por minuto.

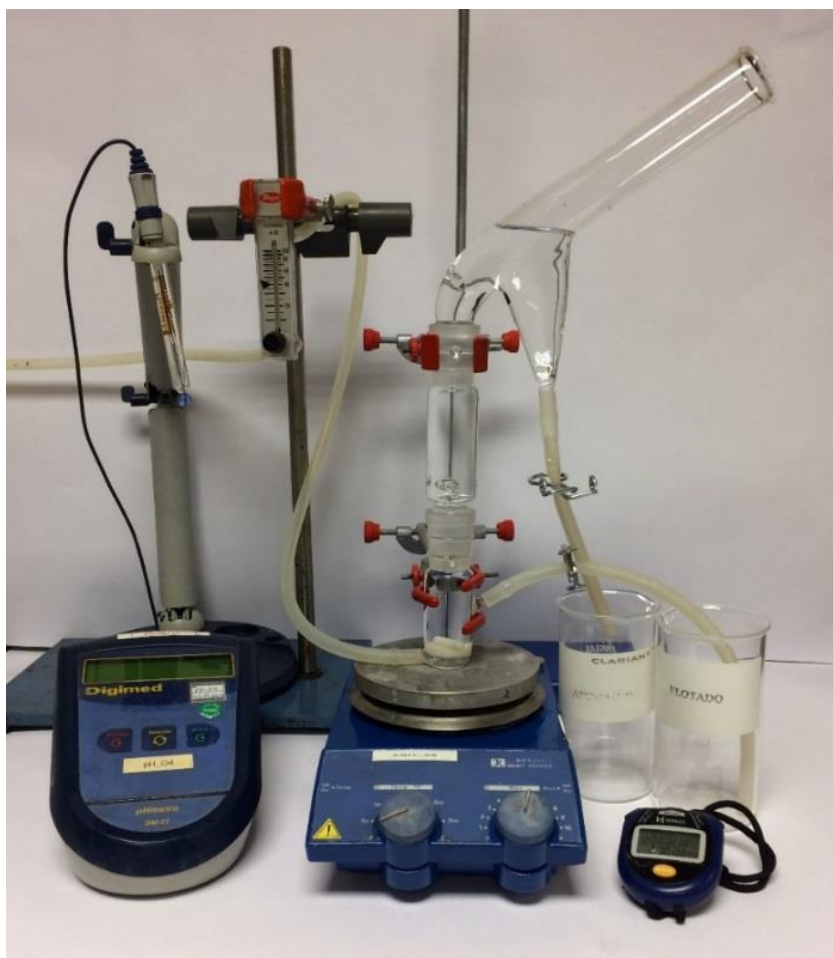


Figura 4. 7: Montagem do Tubo de Hallimond modificado para determinação da flotabilidade do quartzo em diferentes condições

A amostra purificada de quartzo utilizada nestes ensaios tinha granulometria entre 150 μm e 75 μm . As três éter aminas foram investigadas em diferentes concentrações, na ausência ou presença de um depressor de minerais de ferro. Foram analisados diferentes valores de pH (de 6 a 12) com a utilização de soluções de NaOH ou HCl. Quando necessário, utilizou-se o depressor Amidex® 3001 (fornecido pela Ingredion Incorporated, que tem 73% de amilopectina e 27% de amilose em sua composição) previamente gelatinizado com NaOH na relação 5 de amido para 1 de soda.

Utilizou-se água deionizada em todos os testes, que foram realizados em duplicata. Ao todo, foram realizados 134 ensaios de microflotação neste estudo.

A preparação para uma bateria de testes de microflotação incluiu as seguintes atividades:

- i. Limpeza de toda a vidraria;
- ii. Preparação prévia dos papéis filtro (identificação, realização das dobras, secagem em estufa a 90°C por 2 horas, ambientação de 3 horas em ambiente com umidade relativa do ar controlada, pesagem dos papéis filtro em balança analítica e registro das massas em planilha);
- iii. Calibração do pHmetro;
- iv. Preparação de béqueres com água deionizada e realização de ajuste de pH para os valores a serem avaliados;
- v. Preparação da solução de coletor na concentração desejada, e ajuste de seu pH para a condição desejada;
- vi. Quando necessário, preparação da solução de depressor na concentração desejada, e ajuste de seu pH para a condição desejada;
- vii. Ambientação dos componentes do tubo de Hallimond com água deionizada com pH pré-ajustado, igual ao pH desejado no próximo teste.

O procedimento detalhado dos testes de microflotação sem a presença de depressor está descrito a seguir:

1. Pesagem de 1g (+- 0,005g) de quartzo e sua introdução na parte inferior do tubo;
2. Introdução da barra magnética na parte inferior do tubo;
3. Posicionamento da parte inferior do tubo sobre o agitador magnético;
4. Posicionamento da tubulação de ar comprimido na parte inferior do tubo;
5. Posicionamento do extensor do tubo;
6. Adição de 50ml da solução concentrada de coletor (já com o pH ajustado), de forma a se obter a concentração desejada do coletor após a diluição nos 280mL totais do tubo;
7. Início do condicionamento da polpa (mantendo a agitação constante em 300 rotações por minuto) e início da contagem de tempo no cronômetro;
8. No tempo igual a 1 minuto, posicionamento da terceira parte do tubo e enchimento com água deionizada (com o pH pré-ajustado) até o volume total de 280ml do tubo;

9. No tempo igual a 2 minutos, início da flotação com a introdução de ar comprimido na vazão constante de 40 cm³/min;
10. No tempo igual a 3 minutos, interrupção da vazão de ar e interrupção do condicionamento da polpa;
11. Remoção do material flotado pela parte superior do tubo;
12. Remoção do material afundado pela parte inferior do tubo;
13. Medição de pH do afundado e flotado, tomando nota dos valores
14. Coleta do restante do material flotado através da lavagem da parte superior do tubo
15. Coleta do restante do material afundado através da lavagem da parte inferior, barra magnética e extensor
16. Filtragem das frações flotado e afundado nos papeis filtro;
17. Colocação dos papeis de filtro com o mineral filtrado na estufa a 90°C de um dia para outro.

O procedimento detalhado dos testes de microflotação com a presença de depressor está descrito a seguir:

1. Pesagem de 1g (+- 0,005g) de quartzo e sua introdução na parte inferior do tubo;
2. Introdução da barra magnética na parte inferior do tubo;
3. Posicionamento da parte inferior do tubo sobre o agitador magnético;
4. Posicionamento da tubulação de ar comprimido na parte inferior do tubo;
5. Posicionamento do extensor do tubo
6. Adição de 25ml da solução concentrada de depressor (já com o pH ajustado), de forma a se obter a concentração desejada do depressor após a diluição nos 280ml totais do tubo;
7. Início do condicionamento da polpa (mantendo a agitação constante em 300 rotações por minuto) e início da contagem de tempo no cronômetro;
8. No tempo igual a 5 minutos, adição de 50ml da solução concentrada de coletor (já com o pH ajustado), de forma a se obter a concentração desejada do coletor após a diluição nos 280mL totais do tubo;
9. No tempo igual a 6 minutos, posicionamento da terceira parte do tubo e enchimento com água deionizada (com o pH pré-ajustado) até o volume total de 280ml do tubo;

10. No tempo igual a 7 minutos, início da flotação com a introdução de ar comprimido na vazão constante de 40 cm³/min;
11. No tempo igual a 8 minutos, interrupção da vazão de ar e interrupção do condicionamento da polpa;
12. Remoção do material flotado pela parte superior do tubo;
13. Remoção do material afundado pela parte inferior do tubo;
14. Medição de pH do afundado e flotado, tomando nota dos valores
15. Coleta do restante do material flotado através da lavagem da parte superior do tubo
16. Coleta do restante do material afundado através da lavagem da parte inferior, barra magnética e extensor
17. Filtragem das frações flotado e afundado nos papéis filtro;
18. Colocação dos papéis de filtro com o mineral filtrado na estufa a 90°C de um dia para outro.

Após a bateria de testes, a sequência de atividades incluiu:

- i. Remoção dos papéis filtro com o mineral da estufa (com luva);
- ii. Ambientação dos papéis filtro com mineral por 3 horas em ambiente com umidade relativa do ar controlada (máximo de 40%);
- iii. Pesagem dos papéis filtro com mineral em balança analítica.
- iv. Registro das massas e preparação dos gráficos de flotabilidade
- v. Limpeza de toda a vidraria utilizada

O parâmetro de resposta avaliado em cada teste de microflotação foi a flotabilidade do quartzo, de acordo com a equação:

$$\text{Flotabilidade do quartzo (\%)} = \left[\frac{\text{massa flotado}}{\text{massa flotado} + \text{massa afundado}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

4.2.5.1. Testes de microflotação com coletores e sem depressor

Os ensaios foram realizados nas seguintes etapas:

- i. Quartzo sem depressor, MCM, variando a sua concentração e o pH
- ii. Quartzo sem depressor, DCM, variando a sua concentração e o pH
- iii. Quartzo sem depressor, DCL, variando a sua concentração e o pH.

4.2.5.2. Testes de microflotação com coletores e depressor

Utilizou-se o depressor Amidex® 3001 (fornecido pela Ingredion Incorporated, que contém 73% de amilopectina e 27% de amilose em sua composição) previamente gelatinizado com NaOH na relação 5 de amido para 1 de soda.

Nos testes com depressor, a concentração do mesmo foi fixada em 5mg/L. Os ensaios foram realizados nas seguintes etapas:

- i. Quartzo com depressor, MCM, variando o pH e fixando as concentrações de coletor e depressor
- ii. Quartzo com depressor, DCM, variando o pH e fixando as concentrações de coletor e depressor
- iii. Quartzo com depressor, DCL, variando o pH e fixando as concentrações de coletor e depressor.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação do pKa das éter aminas

As três éter aminas em estudo foram caracterizadas quanto a seus valores de pKa, ponto de pH em que espécies iônicas (catiônicas) e moleculares (neutras) têm a mesma concentração. A partir dos dados obtidos em titulações potenciométricas ácido-base de uma solução de coletor com uma solução titulante de NaOH, plotou-se a curva da primeira derivada (Δ Volume de NaOH / Δ pH) pelo pH. O ponto no eixo do pH com o maior pico desta curva representa o valor de pKa aproximado de cada coletor, conforme metodologia descrita por MHONDE (2016).

As curvas para cada coletor podem ser visualizadas nas figuras 5.1 a 5.3 e a síntese dos valores de pKa dos três tipos de éter aminas está apresentada na tabela V.1.

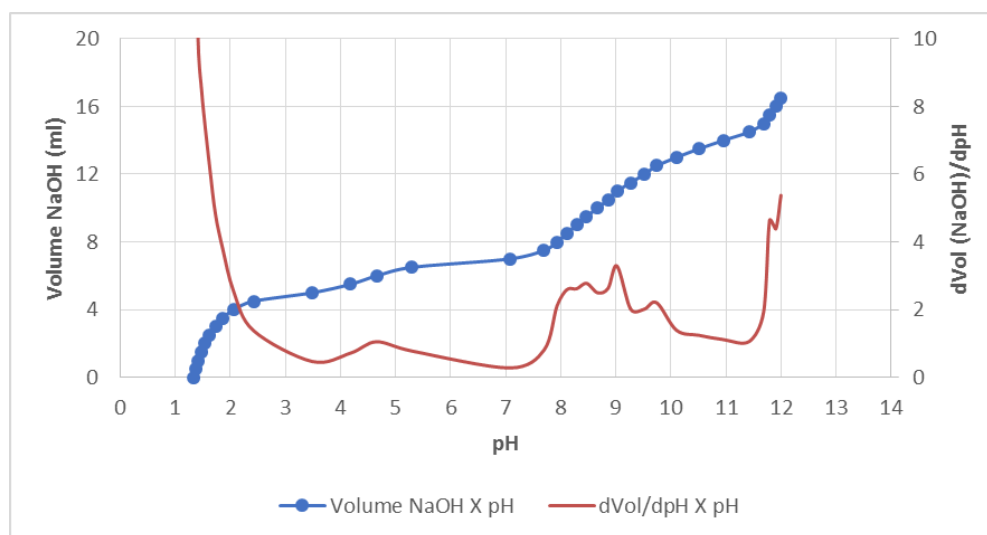


Figura 5. 1: Determinação do pKa de uma éter monoamina de cadeia média (MCM). Pico da primeira derivada mostra pKa ~9,02

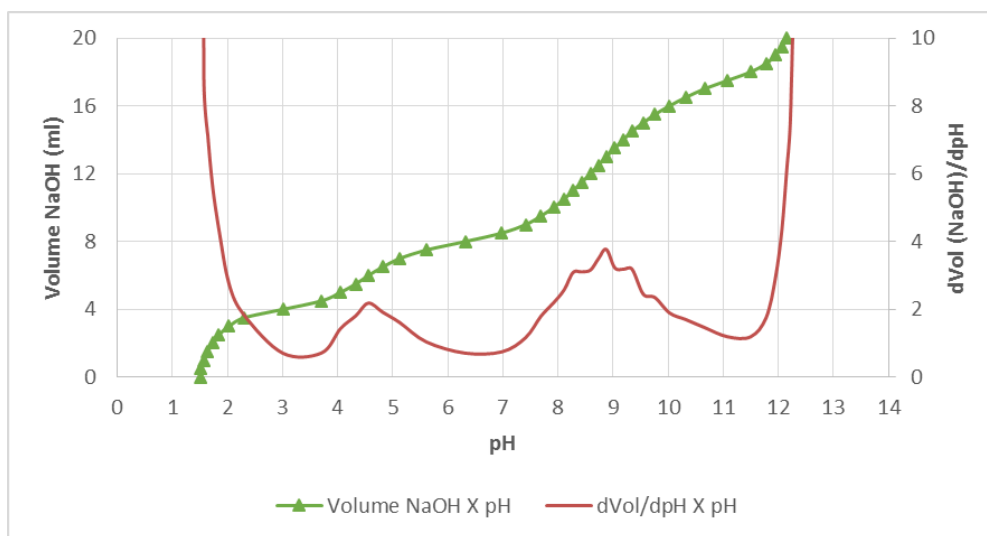


Figura 5. 2: Determinação do pKa de uma éter diamina de cadeia média (DCM). Pico da primeira derivada mostra pKa ~8,87

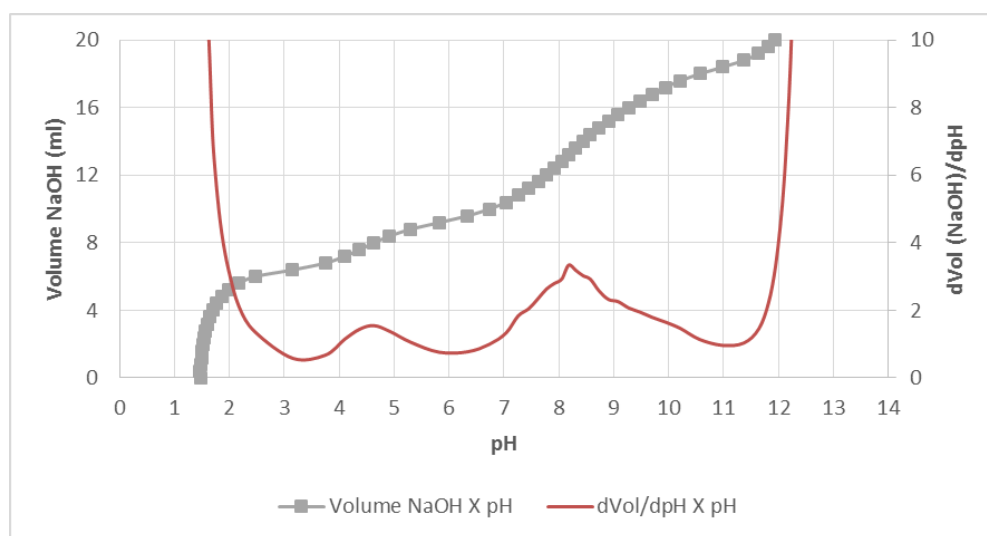


Figura 5. 3: Determinação do pKa de uma éter diamina de cadeia longa (DCL). Pico da primeira derivada mostra pKa ~8,17

Tabela V. 1: Valores aproximados de pKa das éter aminas em estudo

Coletor	pKa
Éter monoamina de cadeia média (MCM)	9,02
Éter diamina de cadeia média (DCM)	8,87
Éter diamina de cadeia longa (DCL)	8,17

Vale mencionar que, por exemplo, nem toda éter monoamina de cadeia média terá necessariamente um pKa aproximado igual a 9,02. Diferentes graus de neutralização, diferentes porcentagens de tamanhos de cadeias hidrocarbônicas no álcool graxo, ou a própria fonte do álcool graxo podem acarretar em diferentes valores de pKa.

Conforme mencionado por VOGEL (2015), quanto maior for o valor de pKa, mais fraco será o ácido e mais forte será a base. Sendo assim, dentre os três coletores avaliados, a éter diamina de cadeia longa (DCL) é o maior receptor de elétrons.

Como cada éter amina apresentou distintos valores de pKa, a literatura (GAUDIN, 1957; SOMASUNDARAN, 1976; ARI, 2001; MHONDE, 2016) sugere que o ponto de pH onde ocorre a máxima flotabilidade do quartzo não será o mesmo para todas as éter aminas. Espera-se, também, que o pH de flotação ideal seja distinto para cada tipo de coletor. Os testes de microflotação sem a presença de depressor de hematita, cujos resultados serão apresentados na sequência, confirmaram que o uso do pH correspondente ao pKa do coletor sendo utilizado realmente proporcionou a máxima flotabilidade do quartzo.

5.2. Caracterização tecnológica da amostra mineral

5.2.1. Análise granuloquímica da amostra mineral inicial

A análise química por fração granulométrica da amostra mineral inicial, coletada pela equipe de geologia da Vale S/A no complexo minerador de Mina de Fábrica, está apresentada na tabela V.2.

Conforme apresentado na figura 4.2, as frações $>0,300\text{mm}$ e $<0,045\text{mm}$ da amostra mineral inicial foram arquivadas antes das etapas de concentração magnética. Esta classificação por tamanho serviu como uma primeira etapa da purificação mineral, visto que as frações arquivadas possuíam menores teores de sílica (Tabela V.2).

Tabela V. 2: Análise química por faixa da amostra mineral inicial

Abertura (mm)	(%) retida	SiO ₂ (%)	Fe (%)	P (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Mn (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	PPC (%)
0,300	0,88	63,40	22,10	0,066	3,23	0,12	<0,10	0,38	0,12	0,03	0,06	2,50
0,212	6,82	89,50	6,90	0,013	0,44	0,12	<0,10	0,09	0,02	0,01	0,01	0,36
0,150	11,88	92,40	4,74	<0,005	0,18	0,12	<0,10	0,04	0,02	0,01	<0,01	0,06
0,106	32,17	92,40	6,20	<0,005	0,17	0,12	<0,10	0,04	0,02	0,02	<0,01	0,03
0,075	20,58	83,90	11,00	0,006	0,21	0,12	<0,10	0,05	0,04	0,01	<0,01	0,12
0,045	16,47	69,30	21,40	0,011	0,33	0,11	<0,10	0,07	0,09	0,02	<0,01	0,14
0,038	4,08	47,40	36,50	0,015	0,44	<0,10	<0,10	0,09	0,14	0,03	<0,01	0,29
0,020	4,74	10,80	56,20	0,056	3,66	<0,10	<0,10	0,40	0,20	0,06	0,05	2,52
<0,020	2,38	30,00	48,50	0,017	0,55	<0,10	<0,10	0,11	0,17	0,02	<0,01	0,35
Análise química calculada	100,00	79,20	14,32	0,010	0,44	0,11	<0,10	0,07	0,05	0,02	0,01	0,25
Análise química amostra cabeça	-	79,30	14,00	0,008	0,32	<0,10	<0,10	0,07	0,05	0,02	<0,01	0,23
Análise química calculada da fração <0,300mm >0,045mm	87,92	85,86	10,03	0,006	0,23	0,12	<0,10	0,05	0,04	0,02	<0,01	0,10

5.2.2. Análise química da amostra de quartzo purificada

Após as diversas etapas de purificação da amostra mineral inicial, detalhadas na metodologia (Figura 4.2), obteve-se uma amostra purificada de quartzo adequada para a realização dos ensaios de microflotação e análise de potencial zeta. A amostra mineral final apresentou elevado grau de pureza, como mostrado na tabela V.3.

Tabela V. 3: Análise química da amostra mineral purificada na granulometria avaliada

Fração granulométrica	SiO ₂ (%)	Fe (%)	P (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	PPC (%)
<0,150mm >0,075mm	98,95	0,71	0,005	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03

5.2.3. Difractometria de raios X da amostra de quartzo purificada

Os resultados da quantificação de fases por difratometria de raios X são mostrados na tabela V.4.

Tabela V. 4: Análise mineralógica da amostra purificada de quartzo

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

A figura 5.4 apresenta o difratograma obtido, onde foram assinaladas as linhas de difração correspondentes às fases identificadas. É também apresentado o difratograma diferencial obtido no refinamento por Rietveld.

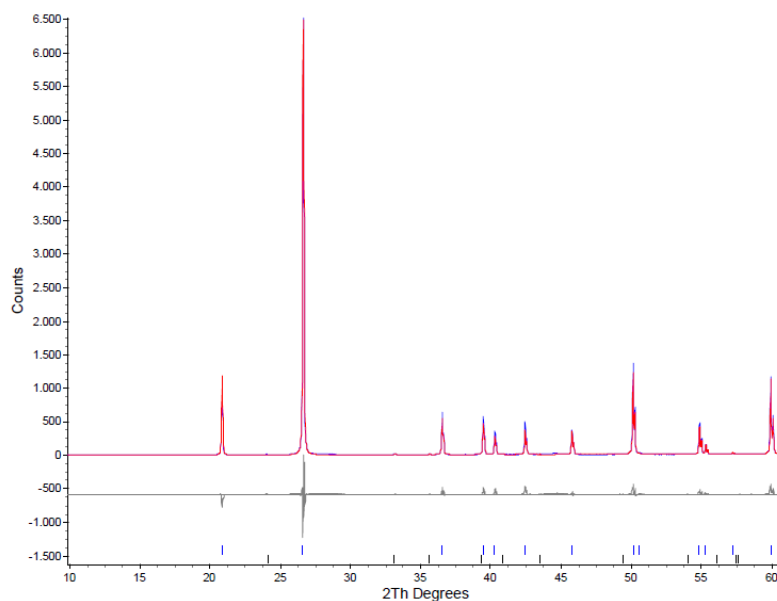


Figura 5. 4: Difractograma de raios X da amostra purificada de quartzo

Os resultados da análise química (Tabela V.3) e da quantificação de fases por difratometria de raios X (Tabela V.4) confirmam a elevada pureza da amostra purificada de quartzo, sendo assim satisfatória para os ensaios de potencial zeta e microflotação deste estudo.

5.3. Medições de potencial zeta

A curva de potencial zeta do quartzo em suspensão com o eletrólito indiferente KNO_3 (10^{-3} M) foi determinada pelo método da eletroforese. A figura 5.5 apresenta a intensidade de carga no plano de cisalhamento do quartzo em função do pH.

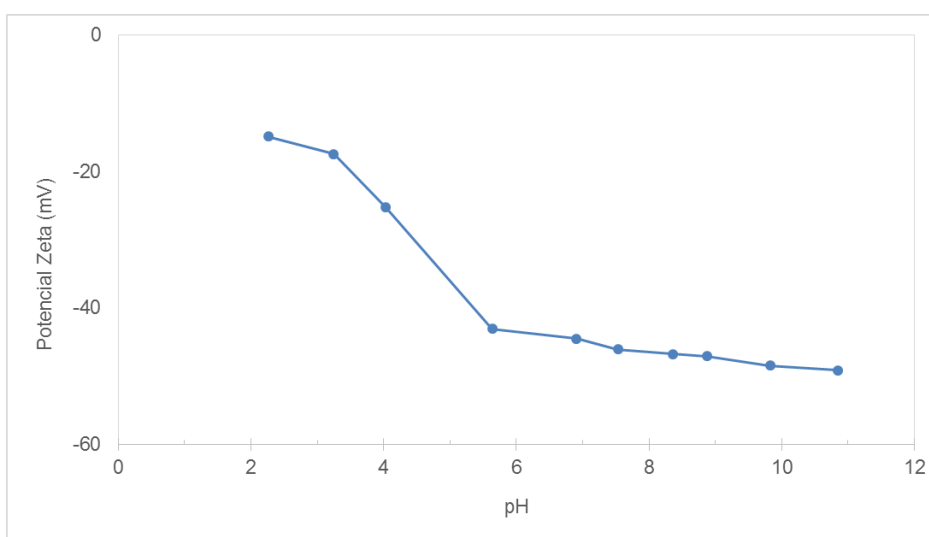


Figura 5. 5: Potencial zeta do quartzo em função do pH

Para a amostra de quartzo em estudo, o aumento do pH contribui para uma maior intensidade da carga negativa no plano de cisalhamento do mineral.

Caso a adsorção das éter aminas (surfatantes catiônicos) na superfície do quartzo (que tem intensidade de carga negativa cada vez mais intensa com o aumento do pH) ocorresse apenas por atração eletrostática, poder-se-ia, erroneamente, concluir que a máxima flotabilidade deste mineral ocorreria em condições mais alcalinas da polpa mineral. Conforme conclusões de LIMA (1997), além da atração eletrostática, a adsorção ocorre ainda por ligações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas dos íons éter amônio e da amina molecular presentes no sistema.

Os resultados obtidos nos testes de microflotação, que serão apresentados a seguir, demonstram que o equilíbrio entre as espécies iônicas e moleculares das éter aminas contribuem de forma ainda mais significativa, para a máxima flotabilidade do quartzo, do que a intensidade da carga negativa do quartzo em si.

5.4. Ensaio de microflotação

Os resultados de flotabilidade do quartzo para as diferentes condições avaliadas, obtidos nos ensaios de microflotação, estão apresentados nas figuras a seguir.

5.4.1. Ensaio com éter aminas na ausência de depressor

Os resultados dos testes de microflotação com as diferentes éter aminas na ausência de depressor (Figuras 5.6 a 5.8) comprovam que a máxima flotabilidade do quartzo ocorreu nos pontos de pH correspondentes ao valor de pKa de cada coletor, conforme previsto na literatura. Para as duas éter aminas de cadeia média, a máxima flotabilidade ocorreu em pH próximo a 9 e, para a éter diamina de cadeia longa, ocorreu em pH próximo a 8.

Percebe-se assim o fato que cada coletor apresenta um distinto ponto ótimo de pH.

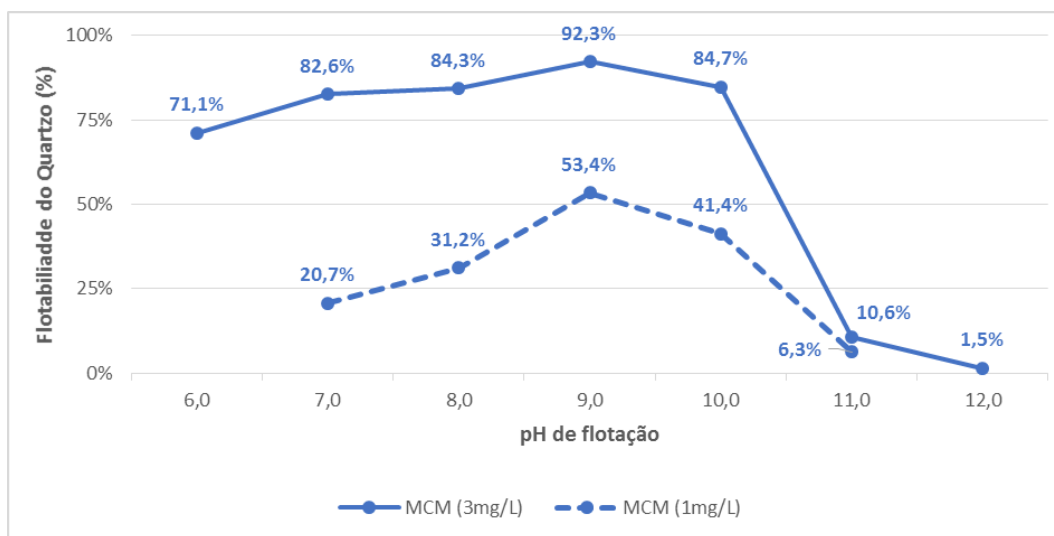


Figura 5. 6: Flotabilidade do quartzo com uma éter monoamina de cadeia média (MCM ~9,02 pKa) em função do pH e da concentração de coletor

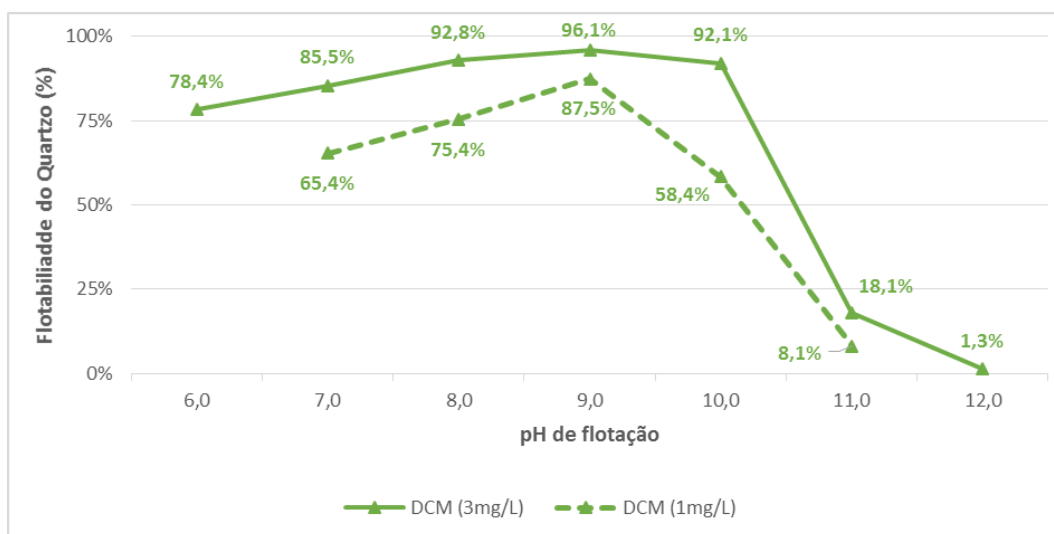


Figura 5. 7: Flotabilidade do quartzo com uma éter diamina de cadeia média (DCM ~8,87 pKa) em função do pH e da concentração de coletor

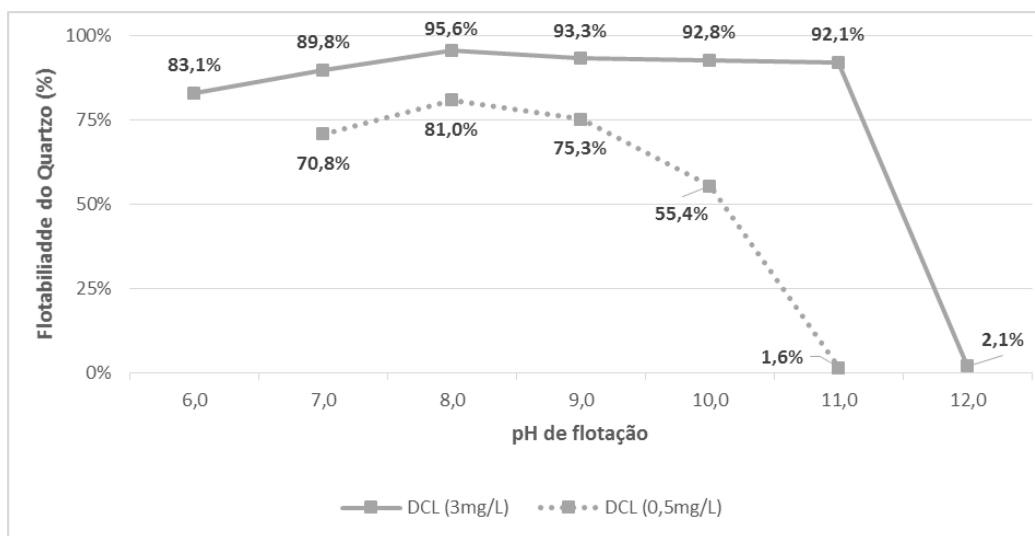


Figura 5. 8: Flotabilidade do quartzo com uma éter diamina de cadeia longa (DCL ~8,17 pKa) em função do pH e da concentração de coletor

A comparação das éter aminas com o mesmo tamanho de cadeia hidrocarbônica, na condição de ausência de depressor (Figuras 5.9 e 5.10) mostra que a éter diamina provocou maior flotabilidade do quartzo do que a éter monoamina.

A maior hidrofobização do quartzo provocada pela éter diamina (em comparação com a obtida com a éter monoamina) possivelmente se deve a presença do segundo grupo NH- (com seu par extra de elétrons, o que aumenta a probabilidade de formação de pontes de hidrogênio) e também devido a sua cadeia hidrocarbônica estendida (proporcionada pela adição da segunda acrilonitrila em sua etapa de produção) (Tabela III.2 e Figura 3.14).

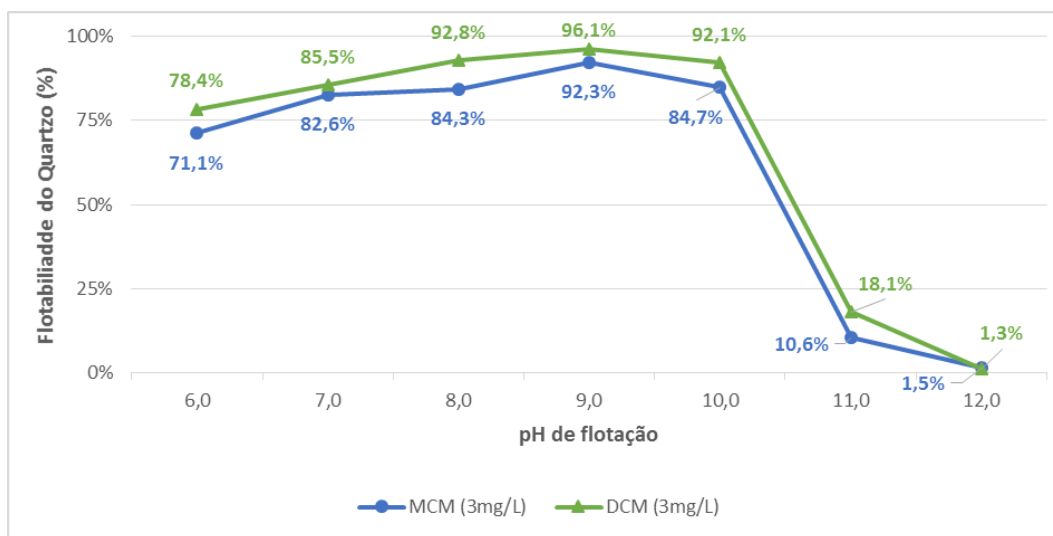


Figura 5. 9: Flotabilidade do quartzo em função do pH em concentração de 3mg/L de uma éter monoamina e de uma éter diamina, ambas de cadeia médias

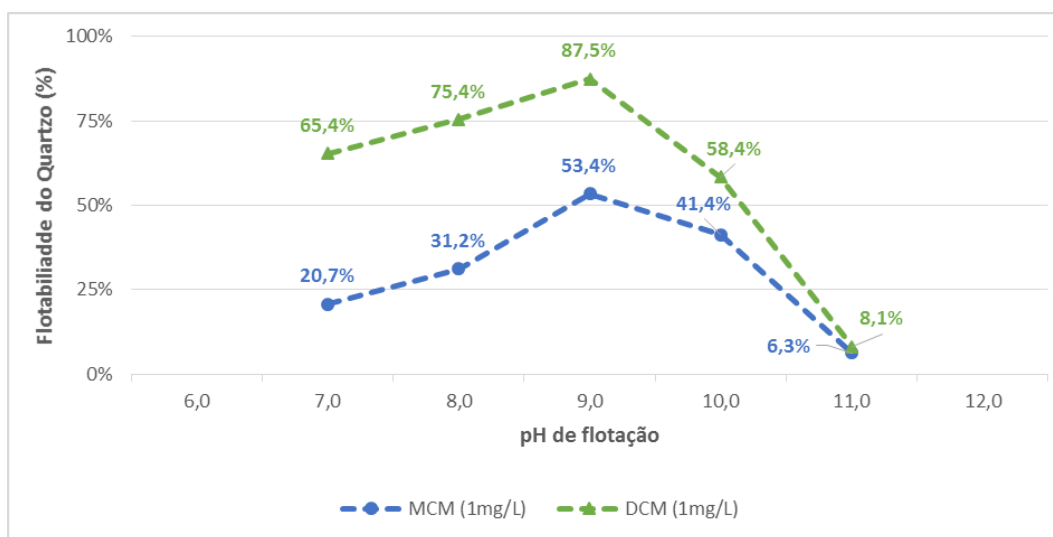


Figura 5. 10: Flotabilidade do quartzo em função do pH em concentração de 1mg/L de uma éter monoamina e de uma éter diamina, ambas de cadeias médias

Ao se comparar as duas éter diaminas (Figuras 5.11 e 5.12), percebe-se que a maior flotabilidade do quartzo (para a maioria das condições de pH) é obtida com o coletor com cadeia hidrocarbônica mais longa (exceção ocorre apenas em pH próximo a 9, que corresponde ao pKa aproximado da éter diamina de cadeia mais curta).

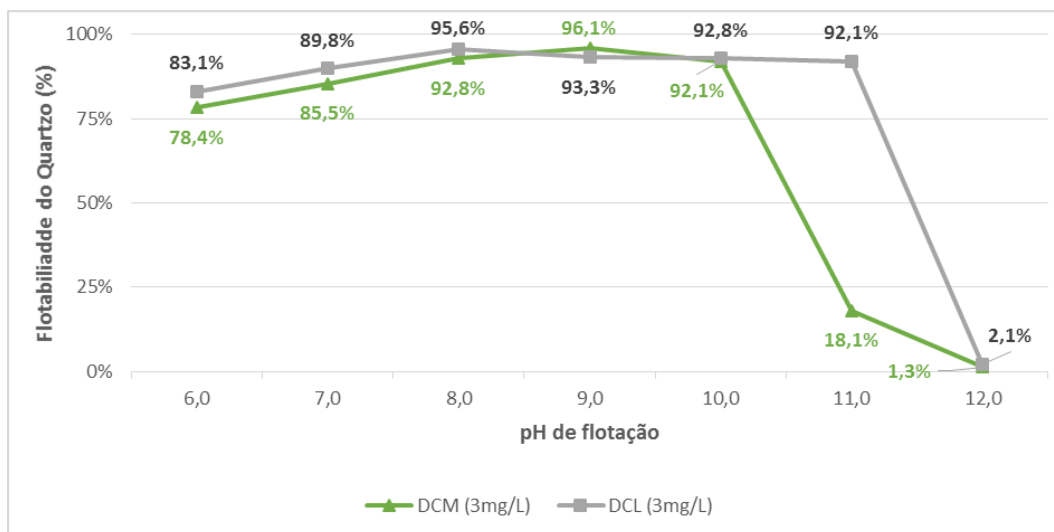


Figura 5. 11: Flotabilidade do quartzo em função do pH em concentração de 3mg/L de éter diamina de cadeia média (DCM) e de éter diamina de cadeia longa (DCL)

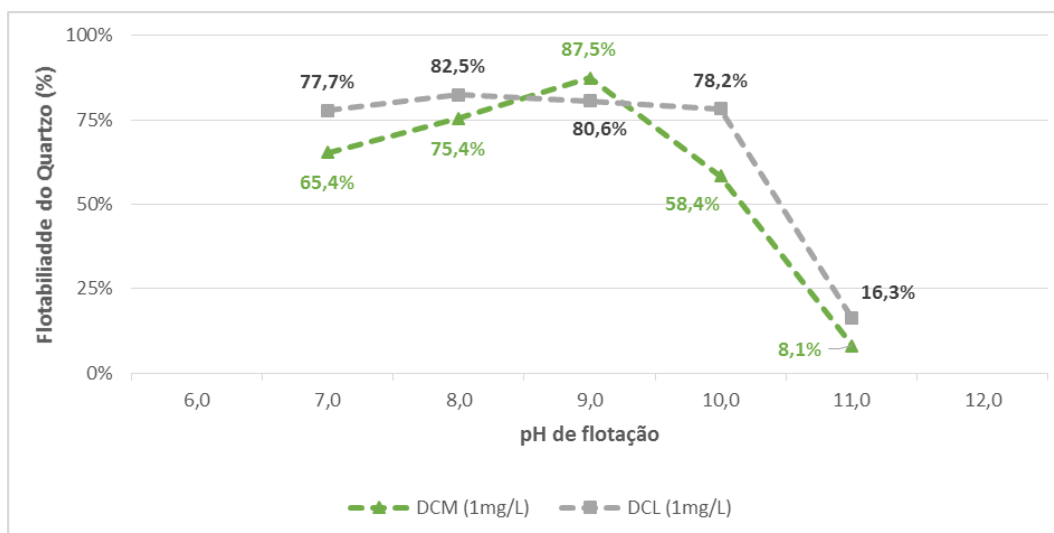


Figura 5. 12: Flotabilidade do quartzo em função do pH em concentração de 1mg/L de éter diamina de cadeia média (DCM) e de éter diamina de cadeia longa (DCL)

As figuras 5.13 e 5.14 mostram que, na ausência de um depressor, as éter diaminas requerem menor dosagem para flotar uma certa quantidade de quartzo, quando comparadas a éter monoamina. Assim, nestas condições, as éter diaminas promovem maior hidrofobicidade no quartzo que a éter monoamina.

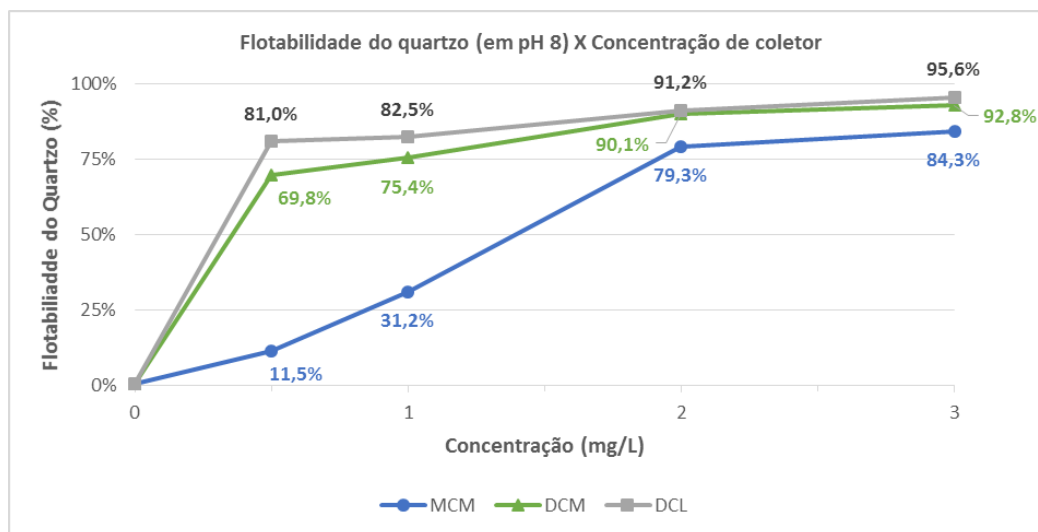


Figura 5. 13: Flotabilidade do quartzo em pH 8 em função da concentração dos diferentes tipos de éter aminas

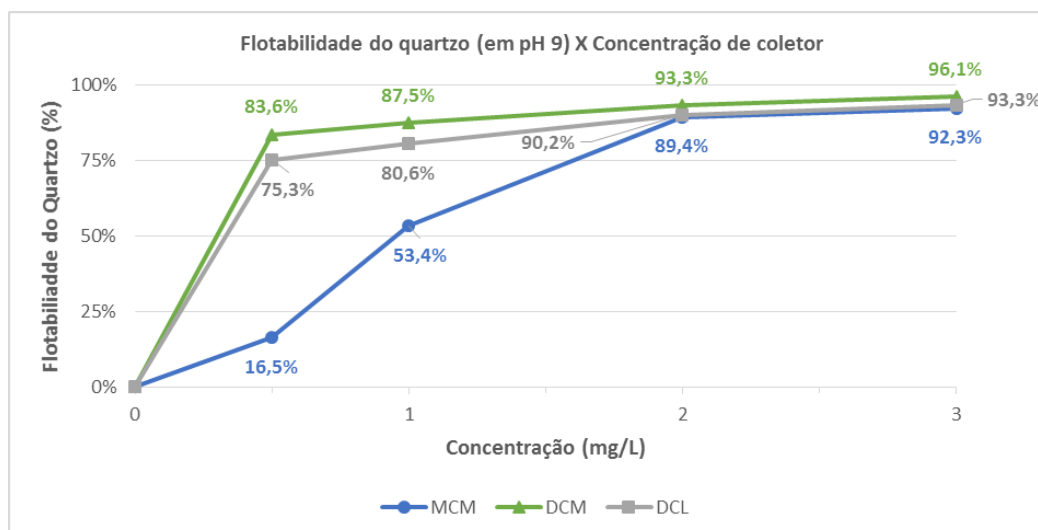


Figura 5. 14: Flotabilidade do quartzo em pH 9 em função da concentração dos diferentes tipos de éter aminas

Vale observar ainda que em pH 8 (Figura 5.13), a éter diamina de cadeia longa (DCL que tem $pK_a \sim 8,17$) é mais forte que a éter diamina de cadeia média (DCM, que tem $pK_a \sim 8,87$). Em pH 9 (Figura 5.14), o oposto é observado. Mais uma vez fica evidenciada a importância do pK_a , especialmente em um sistema de flotação sem a presença de depressores.

Estes resultados vão de encontro com a prática industrial da flotação catiônica reversa quando o mineral-minério é a magnetita. Como o uso de um depressor geralmente é desnecessário neste sistema de flotação, as melhores condições são normalmente encontradas em valores de pH entre 8,0 e 8,5 com o uso de éter diaminas de cadeia longa (DCL).

Estes resultados também demonstram que diferentes éter aminas podem apresentar distintos valores ideais de pH de flotação. Sempre que uma éter amina alternativa estiver sendo avaliada, sugere-se avaliar o pH de flotação mais adequado para a mesma, visto que pode ser diferente do pH ideal do coletor padrão.

5.4.2. Ensaio com éter aminas na presença de depressor

Os resultados dos testes de microflotação com as diferentes éter aminas na presença de um depressor de minerais de ferro (previamente gelatinizado com NaOH, na concentração de 5 mg/L), demonstram que o depressor reduz a flotabilidade do quartzo (Figuras 5.15 a 5.18), quando comparada aos resultados obtidos sem o depressor no sistema. Este fenômeno ocorreu de maneira mais acentuada em menores valores de pH. Vale observar que o depressor deslocou o ponto de máxima flotabilidade do quartzo para valores de pH superiores ao valor de pK_a de cada coletor.

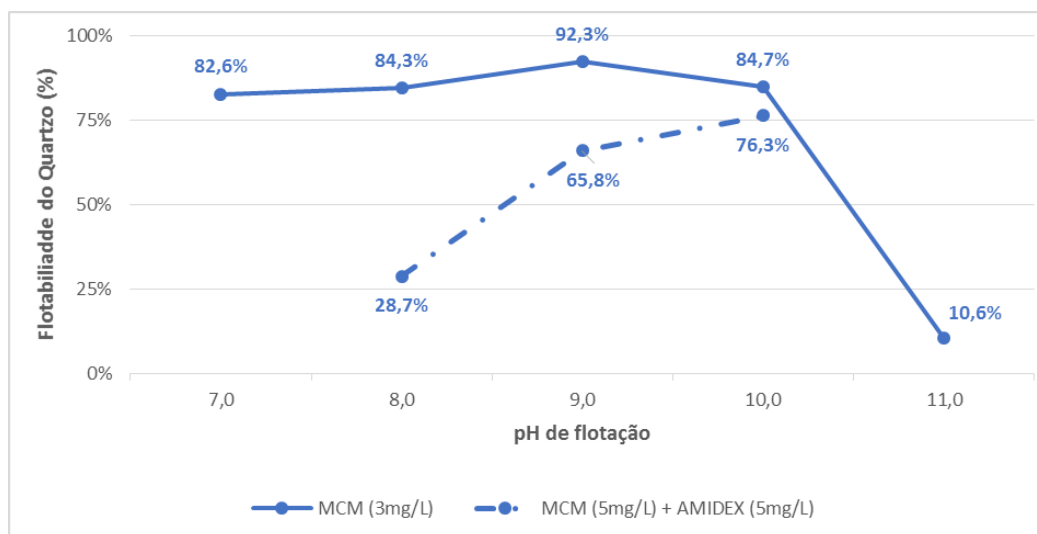


Figura 5. 15: Flotabilidade do quartzo em função do pH com uma éter monoamina de cadeia média (MCM) na ausência e na presença de um depressor de hematita

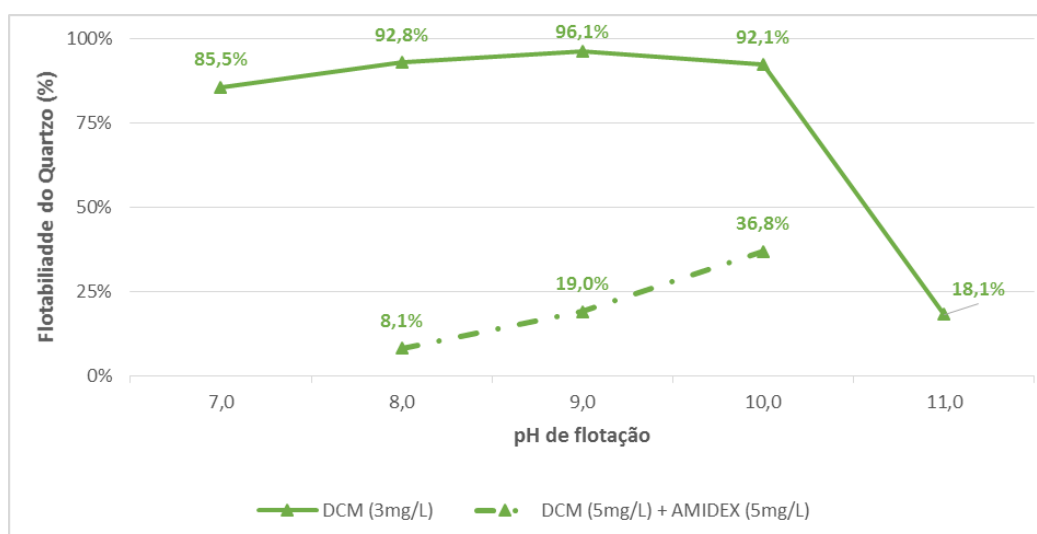


Figura 5. 16: Flotabilidade do quartzo em função do pH com uma éter diamina de cadeia média (DCM) na ausência e na presença de um depressor de hematita

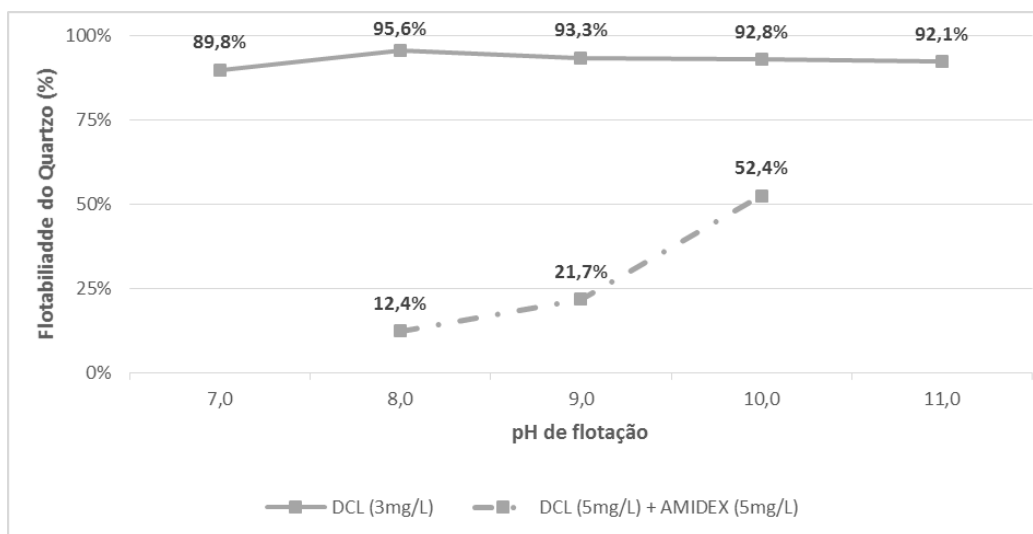


Figura 5. 17: Flotabilidade do quartzo em função do pH com uma éter diamina de cadeia longa (DCL) na ausência e na presença de um depressor de hematita

Conforme mencionado na revisão bibliográfica, a adsorção do amido na superfície do quartzo (FILIPPOV *et al.*, 2010; MONTES-SOTOMAYOR *et al.*, 1998), ou o efeito floculante do amido (PAVLOVIC e BRANDÃO, 2003), ou as interações entre o depressor e o coletor (AGUIAR, 2014) são as possíveis causas da redução da flotabilidade do quartzo quando um depressor está presente no sistema de flotação.

A comparação entre as duas éter diaminas, em um sistema de flotação com depressor (Figura 5.18), mostrou que a éter amina com cadeia hidrocarbônica mais longa provocou maior flotabilidade do quartzo do que a de cadeia mais curta.

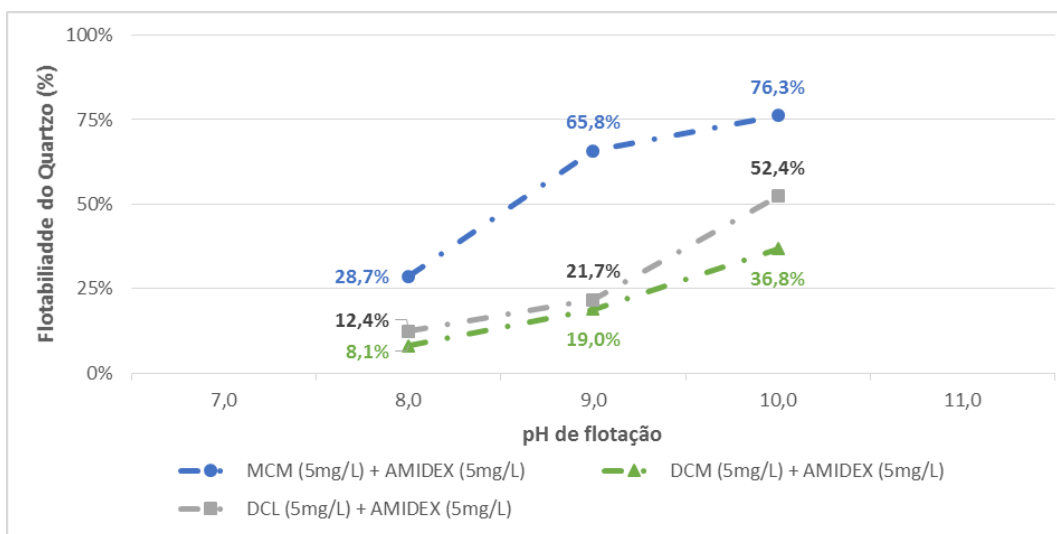


Figura 5. 18: Flotabilidade do quartzo em função do pH para os diferentes tipos de éter aminas na presença de um depressor

Diferentemente dos resultados obtidos sem o uso do depressor (Figura 5.13 e 5.14), ao adicionar o amido, a éter monoamina passa a provocar maior flotabilidade do quartzo do que as éter diaminas (Figura 5.18). Desta forma, as éter diaminas demonstraram ser mais susceptíveis à influência negativa do depressor, quando comparadas com a éter monoamina. Uma possível explicação para este fenômeno pode estar relacionada com o fato das éter monoaminas possuírem apenas um grupo NH_2 e as éter diaminas possuírem dois destes grupos. O par extra de elétrons, presente no segundo grupo NH_2 das éter diaminas, pode estar aumentando a probabilidade de formação de pontes de hidrogênio com o amido.

Os resultados também indicam que o uso de éter diaminas em sistemas de flotação com presença de depressor (para atingir um determinado teor de sílica no concentrado de minério de ferro) possivelmente demandará maiores dosagens de coletor e, provavelmente, o pH ideal de flotação será um pouco superior (demandando um maior consumo de NaOH), do que quando se utiliza uma éter monoamina. As conclusões de MATOS (2017) confirmam estes resultados.

De maneira geral, os resultados obtidos nos testes de microflotação com a presença do depressor vão de encontro com as condições normalmente empregadas na flotação catiônica reversa quando o mineral-minério é a hematita. Como o uso de um depressor é mandatório neste sistema de flotação, as melhores condições normalmente são encontradas (com algumas exceções) com o uso de uma éter monoamina de cadeia média (MCM) em valores de pH próximos a 10 (e não em seu ponto de pKa de aproximadamente 9).

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

Cada tipo de éter amina avaliada apresentou um distinto valor de pKa: ~9,02 para a éter monoamina de cadeia média (MCM); ~8,87 para a éter diamina de cadeia média (DCM); e ~8,17 para a éter diamina de cadeia longa (DCL). Assim, o ponto do pH onde ocorre a máxima flotabilidade do quartzo não é o mesmo para todas as éter aminas. O pH de flotação ideal também pode ser distinto para cada tipo de éter amina.

Para condições de flotação sem a presença de depressor de minerais de ferro (e considerando a granulometria do quartzo avaliada: 75 μ m a 150 μ m), conclui-se que:

- O valor de pKa da éter amina em uso determina o pH de flotação onde a máxima flotabilidade do quartzo é encontrada;
- As éter diaminas provocaram maior hidrofobicidade do quartzo do que a éter monoamina. Nestas condições, a dosagem necessária de éter diamina será menor para se flotar uma determinada quantidade de quartzo, quando comparada a uma éter monoamina;
- A comparação entre as duas éter diaminas mostrou que éter aminas com cadeias hidrocarbônicas mais longas provocam maior hidrofobicidade do quartzo na maioria das condições de pH, com exceção do pH próximo a 9, que corresponde ao pKa aproximado da éter diamina de cadeia média (DCM);
- Para um sistema de flotação com pH natural (~8) e sem a presença de depressor de minerais de ferro, a éter diamina de cadeia longa (DCL) proporcionou a maior flotabilidade do quartzo.

Para condições de flotação com a presença de depressor de minerais de ferro (considerando a concentração de depressor utilizada e a granulometria do quartzo avaliada: 75 μ m a 150 μ m), conclui-se que:

- O depressor reduz a flotabilidade do quartzo, especialmente em menores valores de pH;
- O depressor desloca o ponto de máxima flotabilidade do quartzo para valores de pH superiores ao pKa de cada coletor;

- A comparação entre as duas éter diaminas mostrou que éter aminas com cadeias hidrocarbônicas mais longas provocam maior hidrofobicidade do quartzo;
- A éter monoamina provocou maior hidrofobicidade do quartzo do que as éter diaminas. Desta forma, as éter diaminas apresentaram maior susceptibilidade à influência negativa do depressor na flotabilidade do quartzo, quando comparadas à éter monoamina;
- Os resultados indicam que o uso de éter diaminas (em sistemas de flotação com presença de depressor) demandará uma maior dosagem de coletor e, possivelmente, o pH ideal de flotação será um pouco superior (demandando um maior consumo de NaOH), do que quando utiliza-se uma éter monoamina;
- Para um sistema de flotação com a presença de depressor de minerais de ferro e pH ajustado para valores próximos a 10, a éter monoamina de cadeia média (MCM) proporcionou a maior flotabilidade do quartzo.

CAPÍTULO 7 - RELEVÂNCIAS DOS RESULTADOS

Considerando a tendência global de redução do teor de ferro nos minérios de ferro a serem processados no futuro, a flotação seguirá sendo um dos principais métodos para a remoção do quartzo deste minério.

Como as éter aminas são os coletores mais utilizados neste processo, o conhecimento científico gerado neste trabalho sobre o efeito do tipo de éter amina na hidrofobicidade do quartzo em um sistema de flotação catiônica reversa de minério de ferro é de grande importância.

Foi comprovado que cada éter amina apresenta distintos valores de pK_a e que, em decorrência disto, cada éter amina apresenta distintos pontos de pH que propiciam a máxima flotabilidade do quartzo. Ficou comprovado ainda que cada tipo de éter amina proporciona distintos parâmetros de flotabilidade do quartzo, dependendo das condições de processo e da presença ou ausência de um depressor de minerais de ferro.

Sendo assim, fica evidenciada a importância do presente trabalho para o atual panorama do tratamento mineral, no que diz respeito ao processo de flotação, em termos de custos, qualidade dos produtos, recuperação metalúrgica e geração de resíduos.

CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análises de determinação dos ângulos de contato do quartzo pré-tratado com diferentes éter aminas, pelo método de ascensão capilar, a fim de verificar o efeito do tipo e concentração de éter amina no ângulo de contato;
- Construir os gráficos de dissociação entre espécies iônicas e moleculares para diferentes éter aminas;
- Estudar as causas da redução da flotabilidade do quartzo quando o depressor está presente no sistema de flotação, em determinadas condições de pH e concentração;
- Estudar o efeito do tipo de éter amina na flotabilidade do quartzo com granulometrias inferiores e superiores à estudada neste trabalho;
- Estudar o efeito do tipo de éter amina na flotabilidade da hematita e da magnetita, em diferentes condições de processo, na ausência e na presença de um depressor de minerais de ferro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. A. M. ***Clatratos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro***. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2014, 97p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

ARAUJO, A. C. ***Introdução***. In: VALADÃO, G. E. S., ARAUJO, A. C. *Introdução ao tratamento de minérios*. 1ª Reimpressão. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2012. c.1, p.11-16.

ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C., VIANA, P. R. M., OLIVEIRA, J. F. ***Flotação de Minérios de Ferro***. In: CHAVES, A. P. *Teoria e prática do tratamento de minérios; A Flotação no Brasil*. 2ª Edição. São Paulo: Signus Editora, 2009. v.4, c.13, p.355-367.

ARI, V. ***Flotation of silicated minerals: Physico-chemical studies in the presence of alkylamines and mixed (cationic/anionic/non-ionic) collectors***. Lulea: Engineering School of Lulea University of Technology, 2001, 251p. (Doctoral Thesis in Mineral Processing).

BRANDÃO, P. R. G. ***Agregação e dispersão***. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2015 (Notas de aula).

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

CASSOLA, M. S., SILVA, W. C., BARTALINI, N. M. ***Development and applications on collectors at iron ore flotation***. In: XXIV ENTMME, Salvador, p. 1-8, 2011.

CHAU, T. T. ***A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces***. *Minerals Engineering*, v.22, p213-219, 2009.

CLARIANT. ***Flotacor PA 8000***. Disponível em: <<https://www.clariant.com/pt/Innovation/Innovation-Spotlight-Videos/Flotacor-PA-8000>>. Acesso em 31 jan. 2017.

CIULLO, P. A. ***Industrial Minerals and their uses; A Handbook and formulary.*** Westwood: Noyes Publication, 1996. 647p.

CROZIER, R. D. ***Flotation: Theory, reagents and ore testing.*** Oxford: Pergamon Press, 1992. 343p.

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

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

FUERSTENAU, M. C., MILLER, J. D., KUHN, M. C. ***Chemistry of flotation.*** New York: Kingsport Press, 1985. 177p.

GAUDIN, A. M. ***Flotation.*** New York: McGraw-Hill, 1957.

GUEDES, T. S. ***Estudo sobre coletores na flotação catiônica reversa de minérios de ferro itabiríticos.*** Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2012, 67p. (Monografia, Especialização em Engenharia de Recursos Minerais).

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

HENRIQUES, A. B. ***Caracterização mineralógica e propriedades eletrocinéticas de hematitas do Quadrilátero Ferrífero.*** Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009, 120p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

HENRIQUES, A. B., AZEVEDO, P. M. T., SILVA, G. R., PERES, A. E. C. ***Caracterização e estudo do potencial zeta de hematitas originárias do quadrilátero ferrífero e Carajás.*** In: Anais do XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Salvador, BA, p-508-515, 2011.

LEAL, R. **Estudo da magnetita como material adsorvedor de íons urânio**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2006, 61p. (Dissertação, Mestrado em Tecnologia Nuclear).

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. New York: Plenum Press, 1982, 758p.

LIMA, R. M. F. **Adsorção de amido e de amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1997. 239p. (Tese, Doutorado em Tecnologia Mineral).

LIU, Q., ZHANG, Y., LASKOWSKI, J. S. **The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction**. In: International Journal of Mineral Processing, v. 60, p-229-245, 2000.

MAGRIOTIS, R. S. **Efeito do tipo de amina na flotação catiônica reversa de um minério itabirítico**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1995, 75p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

MARQUES, M. L. S. **Comportamento de minérios de ferro na concentração por flotação na presença de lamas**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2013, 75p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

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

MARTINS, M. **Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação**. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 2009, 119p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mineral).

MARTINS, M., LIMA N. P., FILHO L. S. L. **Depressão de minerais de ferro: influência da mineralogia, morfologia e pH de condicionamento**. In: REM, v.65(3), p-393-399, 2012.

MHONDE, N. P. **Investigating collector and depressant performance in the flotation of selected iron ores.** Cape Town: University of Cape Town, 2016, 145p. (Dissertation, Master of Science in Engineering).

MOHR, S., GIURCO, D., YELLISHETTY, M., WARD, J., MUDD, G. **Projection of Iron Ore Production.** In: Natural Resources Research, v.24, n.3, set. 2015.

MONTES-SOTOMAYOR, S., HOUT, R., KONGOLO, M. **Flotation of silicated gangue iron ores: mechanism and effect of starch.** Minerals Engineering, v.11, p71-76, 1998.

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.

OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão.** In: Quim. Nova, v.36, n.1, p123-130, 2013.

OLIVEIRA, M. F. M. **Poliacrilamidas na flotação catiônica reversa de minério de ferro.** Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2016, 70p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

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

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

PERES, A. E. C., CORREA, M. I. **Depression of iron oxides with corn starches.** Minerals Engineering, v.9, n.12, p1227-1234, 1996.

PERES, A. E. C., ARAUJO, A. C. **A flotação como operação unitária no tratamento de minérios.** In: CHAVES, A. P.; Teoria e prática do tratamento de minérios; A Flotação no Brasil. 2ª Edição. São Paulo: Signus Editora, 2009. v.4, c.1, p.1-29.

PERES, A. E. C., SALUM, M. J. G., VALADÃO, G. E. S., ARAUJO, A. C. **Métodos de concentração**. In: VALADÃO, G. E. S., ARAUJO, A. C. Introdução ao tratamento de minérios. 1ª Reimpressão. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2012. c.6, p.105-139.

PEREZ, G. **Produção e caracterização de estruturas de magnetita: Nanopartículas, filmes finos e padrões litografados**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2011, 140p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos).

RODRIGUES, W. J. **Mecanismo de flotação de partículas grossas em células mecânicas: Influência das variáveis hidrodinâmicas e suas implicações cinéticas**. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 2010. 150p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mineral).

SÃO JOSÉ, F. **Estudo da flotação coletiva de sulfetos de zinco-chumbo**. Ouro Preto: Escola de Minas da UFOP, 2015, 86p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).

SILVA, L. A. **Avaliação do adensamento de rejeitos finos de minério de ferro e sua associação com a mineralogia**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2014, 70p. (Monografia, Especialização em Engenharia de Recursos Minerais).

SILVA, R. R. R. **Sistemas de reagentes surfatantes na flotação catiônica reversa de minérios de ferro**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004, 106p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SOMASUNDARAN, P. **The role of ionomolecular surfactant complexes in flotation**. International Journal of Mineral Processing, v.3, p35-40, 1976.

TURRER, H. D. G. **Polímeros depressores na flotação de minério de ferro**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2007, 171p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

USGS. **Mineral commodity summaries 2017**. U. S. Geological Survey (USGS), 2017, 202p.

VERAS, M. M. ***Influência do tipo de espumante nas características de espuma produzida na flotação.*** Recife: Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, 2010, 64p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).

VIANA, P. R. M., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. ***Princípios da flotação de silicatos.*** In: CHAVES, A. P. Teoria e prática do tratamento de minérios; A Flotação no Brasil. 2ª Edição. São Paulo: Signus Editora, 2009. v.4, c.12, p.281-353.

VIEIRA, A. M., PERES, A. E. C. ***The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz.*** Minerals Engineering, v.20, p1008-1013, 2007.

VLACH, S. R. F. ***A classe dos tectossilicatos: Guia geral da teoria e exercício.*** In: Revista do Instituto de Geociências da USP. Disponível em: <<http://ppegeo.igc.usp.br/index.php/GUSPSD/article/view/729/702>>. Acesso em 17 jun. 2017.

VOGEL, A. I. ***Análise química quantitativa.*** 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. 488p.

WHITE, A. ***The chemistry of biological important macromolecules.*** In: BARBER, J., ROSTRON, C. Pharmaceutical chemistry. Oxford: Oxford University Press, 2013. c.9.

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

WORLDSTEEL. ***World Steel in Figures 2016.*** World Steel Assoc., 2016.

XU, P. ***Upgrading magnetite ores by reverse flotation.*** Perth: Curtin University Western Australian School of Mines, 2013. (Dissertation, Master of Metallurgical Engineering).