

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

Sistemas de Reagentes Surfatantes na
Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro

Autor: Ronney Rogério Rodrigues Silva

Orientador: Armando Corrêa de Araujo

Outubro/2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Ronney Rogério Rodrigues Silva

SISTEMAS DE REAGENTES SURFATANTES NA
FLOTAÇÃO CATIONICA REVERSA DE MINÉRIOS DE FERRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Armando Corrêa de Araujo

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2004

À minha esposa, Lilian, e ao
meu filho Rafael.

AGRADECIMENTOS:

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular: Luiz Eduardo Gomes Batista, Aloísio Antônio Melo Borges, Sérgio Coutinho Amarante, Hely Simões Gurgel, Marcello Rodrigues Cruz, Michael Costa Marques e aos demais colegas do Centro de Pesquisas do Miguelão. Agradece a ajuda na realização da análise mineralógica da Adriana de C. Zapparoli. Agradece também a cooperação de Emir Birro de Castro e Cássia Cristine de Souza.

Ao Prof. Dr. Armando Corrêa de Araújo, um agradecimento especial pela oportunidade de realizar este trabalho sobe sua orientação, bem como a total liberdade que tive para executá-lo e pela grande ajuda na orientação.

Agradeço a Universidade Federal de Minas Gerais pela oportunidade.

Aos membros da banca de defesa da dissertação, agradeço antecipadamente pela participação.

Agradeço a minha família (minha esposa e meu filho) e aos meus Pais e irmã.

À Minerações Brasileiras Reunidas S.A. pela possibilidade de realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO -----	1
2. OBJETIVOS -----	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	4
3.1 Localização e Minas da MBR-----	4
3.1.1 Águas Claras-----	5
3.1.2 Mutuca-----	5
3.1.3 Complexo Tamanduá-----	6
3.1.4 Mina da Jangada-----	6
3.1.5 Complexo Pico-----	6
3.1.6 Terminal Marítimo da Ilha Guaíba-----	6
3.1.7 Centro de Pesquisas da MBR-----	7
3.1.8 Fluxograma das Unidades de Beneficiamento de Minério de Ferro da MBR-----	8
3.1.9 Produtos da MBR-----	11
3.2 Geologia do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais e das Minas da MBR---	11
3.2.1 Formações Ferríferas Bandadas-----	11
3.2.2 Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais-----	13
3.2.2.1 Minério de Ferro-----	14
3.2.3 Tipos de Minérios-----	15
3.2.4 Mineralogia-----	16
3.2.5 Geologia das minas de Sapecado e Pico-----	20
3.2.5.1 Mina do Pico-----	20
3.2.5.2 Mina de Sapecado-----	21
3.3 Beneficiamento Mineral-----	21
3.4 Flotação-----	21
3.4.1 Equipamentos-----	23
3.4.2 Reagentes utilizados na Flotação-----	24
3.4.3 Amidos-----	25
3.4.4 Aminas-----	26
3.4.5 Mecanismos de Adsorção dos Coletores -----	28

3.4.6 Espumantes-----	29
3.4.6.1 Tipos de espumante-----	35
3.4.7 Interação entre coletores e espumantes-----	36
3.4.7.1 Estudos de Penetração da Monocamada – Interface Líquido/ar-----	37
3.4.7.2 Interações Entre Coletor e Espumante na Interface Sólido/Líquido---	42
4. METODOLOGIA-----	48
4.1 Seleção e Obtenção da Amostra-----	48
4.1.1 Planta Piloto - Britagem Primária-----	49
4.1.2 Planta Piloto - Circuito de Finos-----	49
4.1.3 Preparação da Amostra-----	50
4.2 Procedimentos dos testes realizados-----	51
4.2.1 Procedimento EMDEE-----	51
4.2.2 Procedimento de Determinação de Densidade-----	56
4.2.3 Procedimento de Determinação do Índice de Blaine-----	57
4.2.4 Procedimento de Flotação em Bancada-----	58
4.2.5 Peneiramento-----	58
4.2.6 Análise Química-----	58
4.2.7 Microscopia -----	59
4.2.8 Análise Estatística -----	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	60
5.1 Testes de Microflotação (EMDEE microflot) -----	61
5.2 Testes em bancada -----	63
5.2.1 Amostra e reagentes utilizados nos testes em bancada -----	64
5.2.2 Testes em bancada com espumantes -----	69
5.2.3 Modelos dos tipos de espumantes -----	80
6. CONCLUSÕES-----	92
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS-----	94
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	95
9. DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR-----	106
Apêndice 01 - Parâmetros de Avaliação da Flotação	107
Apêndice 02 - Resultados dos Testes com o EMDEE	109
Apêndice 03 - Resultados dos Testes em Bancada sem Adição de Espumante	112

Apêndice 04 - Resultados dos Testes em Bancada (com Adição de Espumante – 60g/t)	141
Apêndice 05 - Resultados dos Testes em Bancada com Adição de Espumante	207

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Localização da MBR e suas minas-----	4
Figura 3.2 Fluxograma da unidade de beneficiamento da Mina do Pico (ITMD)-----	9
Figura 3.3 Fluxograma da unidade de beneficiamento de Vargem Grande-----	10
Figura 3.4 Colunas estratigráficas do Quadrilátero Ferrífero (adaptadas de *Reeves, 1996 e de **Dorr, 1969 e Alkmin & Marshak, 1998) por (Magalhães et al., 2003)-----	14
Figura 3.5 – Amina (Nomeclatura: nome do radical amina)-----	26
Figura 3.6 – Área versus fração molar-----	40
Figura 3.7 – Tensão superficial versus concentração-----	41
Figura 3.8 – CMC versus concentração do álcool-----	42
Figura 3.9 – Flotação da Albita com aminas C ₁₂ e C ₁₆ em função da concentração em pH natural 6-7.-----	44
Figura 3.10 – Efeito da cadeia na mistura álcool-amina na flotação da albita em pH 6-7.-----	44
Figura 3.11 – Interação entre amina – água – álcool-----	45
Figura 3.12 – Representação da adsorção 2D-3D-----	47
Figura 4.1 Circuito de grossos da Planta Piloto da MBR-----	49
Figura 4.2 Circuito de Finos da Planta Piloto da MBR-----	50
Figura 4.3 Balança-----	51
Figura 4.4– Adição da amostra no tubo teste-----	52
Figura 4.5 Adição da solução no tubo teste-----	52
Figura 4.6 – Remoção da barra agitadora-----	53
Figura 4.7 – Retirada do sobrenadante-----	53
Figura 4.8 –EMDEE microflot-----	54
Figura 4.9 – Final do teste -----	55
Figura 4.10 – Remoção do afundado e flutuado-----	55
Figura 4.11 – Filtragem do flutuado e afundado-----	56
Figura 5.1 – Fluxograma dos testes-----	61
Figura 5.2 – Espumantes de maior potencial-----	62
Figura 5.3 – Espumantes de menor potencial-----	62
Figura 5.4 – Distribuição dos elementos-----	65
Figura 5.5 – Microscópio ótico aumento 50x-----	66
Figura 5.6 – Microscópio ótico aumento 100x -----	66

Figura 5.7 – Eficiência de separação – sem espumante -----	69
Figura 5.8 – Índice de seletividade – sem espumante -----	69
Figura 5.9 – Recuperação Mássica – sem espumante -----	70
Figura 5.10 – Recuperação do Fe – sem espumante -----	70
Figura 5.11 – Percentagem de Fe no rejeito – sem espumante -----	70
Figura 5.12 – Eficiência de separação -----	71
Figura 5.13 – Índice de seletividade -----	72
Figura 5.14 – Recuperação Mássica -----	72
Figura 5.15 – Recuperação do Fe -----	72
Figura 5.16 – Percentagem de Fe no rejeito -----	73
Figura 5.17 – Recuperação do Fe – Montanol 800 -----	75
Figura 5.18 – Eficiência de separação – Montanol 800 -----	75
Figura 5.19 – Índice de seletividade – Montanol 800 -----	76
Figura 5.20 – Percentagem de Fe no rejeito – Montanol 800 -----	76
Figura 5.21 – Teor de SiO ₂ no concentrado – Montanol 800 -----	77
Figura 5.22 – Recuperação do Fe – Yserol 60 -----	77
Figura 5.23 – Eficiência de separação – Yserol 60 -----	78
Figura 5.24 – Índice de seletividade – Yserol 60 -----	78
Figura 5.25 – Percentagem de Fe no rejeito – Yserol 60 -----	79
Figura 5.26 – Teor de SiO ₂ no concentrado – Yserol 60 -----	79
Figura 5.27 – Legenda -----	81
Figura 5.28 – Modelo da Eteramina -----	81
Figura 5.29 – Modelo do MIBC -----	82
Figura 5.30 – Modelo do óleo do Pinho -----	83
Figura 5.31- Modelo do Poliglicol -----	84
Figura 5.32- Álcool alifático (CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ -OH) -----	85
Figura 5.33 – Álcool alifático – (CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH-(C ₂ H ₅)-CH ₂ -OH) -----	85
Figura 5.34 – Álcool alifático CH ₃ (C ₁₀ -H ₂₀)-O-C ₃ H ₆ -O -----	86
Figura 5.35 – Comparação entre Amina e MIBC -----	87
Figura 5.36 – Comparação entre Amina e Óleo de Pinho -----	88
Figura 5.37 – Comparação entre Amina e Poliglicol -----	89
Figura 5.38 – Comparação entre Amina e álcool alifático -----	90

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 Principais características de formações ferríferas bandadas (BIFs)-----	12
Tabela III.2 Minérios de ferro de Itabira (Dorr & Barbosa, 1963)-----	15
Tabela V.1 Análise química da amostra de Quartzo-----	62
Tabela V.2 Análise de significância estatística - EMDEE-----	63
Tabela V.3 Distribuição granulométrica e química por faixa-----	65
Tabela V.4 Descrição dos reagentes utilizados na flotação – Parte 01-----	67
Tabela V.5 Descrição dos reagentes utilizados na flotação – Parte 02-----	68
Tabela V.6 Análise de significância estatística – Teste de bancada-----	74

LISTA DE ABREVIATURAS

CMT	Capitão do Mato
CPX	Capão Xavier
ES	Eficiência de separação
IS	Índice de seletividade
ITM	Instalação de tratamento de minérios
LO	Lump Ore
PFF	Pellet Feed Fines
PIC	Pico
RFe	Recuperação de Fe
RM	Recuperação Mássica
ROM	Run of Mine
SAP	Sapicado
SF	Sinter Feed
TAM	Tamanduá
TCLD	Transportador de correia de longa distância
VGR	Vargem Grande

RESUMO

A utilização de espumantes na flotação catiônica reversa de minério de ferro ainda é pouco explorada atualmente, conseqüentemente os mecanismos envolvidos diretamente na interação sinérgica entre espumantes e coletores catiônicos também são pouco conhecidos.

Em alguns casos, a mistura coletor-espumante possui o mesmo desempenho ou até mesmo superior que o coletor sozinho, neste caso então pode-se diminuir a concentração desse.

Os estudos realizados no sentido de comprovar esta interação foram feitos em laboratório utilizando técnicas de microflotação (EMDEE) e de flotação em bancada. Os reagentes empregados incluíram um coletor catiônico da classe dos acetatos de alquil alcóxi-propanoamina ou eteramina e vários tipos de surfatantes (na sua maioria espumantes) que foram dosados em diversas proporções juntamente com a eteramina.

A compatibilização entre as estruturas dos surfatantes (coletor-espumante) envolvidos parece ser de extrema importância no desempenho final. Alguns espumantes podem até mesmo prejudicar a flotação enquanto outros melhoram tanto a recuperação quanto a seletividade do processo.

O tamanho da cadeia hidrocarbônica do surfatante afeta o desempenho da flotação, ou seja, para uma mistura coletor-surfatante, a flotação tem um melhor resultado quando a cadeia hidrocarbônica do surfatante é maior ou igual à cadeia hidrocarbônica do coletor.

A solubilidade do espumante parece ser de grande importância. Em concentrações maiores da solução coletor-surfatante pode haver uma menor solubilidade do espumante e, conseqüentemente, uma menor interação entre o coletor e o espumante do que em soluções com concentrações mais baixas.

A dosagem da mistura de coletor-surfatante utilizada também se mostrou de importância fundamental. Para dosagens maiores, o percentual de substituição de amina por espumante, pôde ser maior do que em dosagens menores.

Os parâmetros de avaliação do desempenho da flotação, a saber: IS (índice de seletividade), RM (recuperação mássica), RFe (recuperação metálica do ferro) e ES (eficiência de separação) são influenciados pelo tipo de surfatante, pelo percentual utilizado e pela interação destes dois fatores.

O potencial para aplicação industrial da mistura coletor-espumante mostrou-se viável técnica e economicamente. Os ganhos que se podem obter mostram-se expressivos, uma vez que os espumantes estudados têm, em geral, preço inferior ao da amina e o desempenho da mistura, para uma mesma dosagem, apresenta-se superior a do coletor sozinho.

ABSTRACT

Frother usage in cationic iron ore flotation still is scarcely employed in current applications and, consequently, the mechanisms involved directly on the synergic interaction between frother and cationic collector are not well established.

In some cases, a collector-frother blend depicts a similar or enhanced performance than the collector alone, hence a decrease in the concentration of the collector is possible.

To corroborate the interaction of collector and frother tests were performed on microflotation (EMDEE) and bench flotation scales. Reagents used included a cationic collector of the class of the alkyl alcoxy-propane amine (etheramine) and several surfactants (mostly frothers) dosed in different ratios together with the etheramine.

Structural compatibility amongst surfactants (collector- frother) involved in the system appears to be of paramount importance for the end result. Some frother can even deteriorate flotation performance whilst others enhance both recovery and selectivity.

The size of the hydrocarbon chain affects flotation performance. For a given frother /collector blend, flotation shows best results when the hydrocarbon chain is larger than or equal to the collector hydrocarbon chain.

Solubility of the frother also appears to be of great importance. For higher concentrations of the collector-frother solution a smaller solubility of the frother and, consequently, a less intense interaction between collector and frother in comparison to solutions prepared at lower concentrations.

The dosage rate of the collector- frother blend also showed fundamental importance. At larger dosages, the ratio of amine replacement by frother could be higher than at smaller dosages.

Performance evaluation parameters were selectivity index (IS), mass yield (RM), iron recovery (RFe) and separation efficiency (ES). All are affected by the type of surfactant, by the ratio of replacement used and by the interaction between these two factors.

Industrial application potential of a collector/frother blend is shown technically and economically feasible. Important gains can be reached as for most the frother tested the blend will present a lowering in cost and, for some of the frother mixed with the collector the blend showed better flotation performance for the same dosage of the collector alone.

1. INTRODUÇÃO

Os teores mais baixos encontrados na atualidade pela indústria da mineração levam, cada vez mais, à necessidade de concentração dos minérios. A flotação é um dos processos de concentração mais empregados para a separação seletiva de minérios para fração granulométrica abaixo de 0,150mm.

A rota de flotação aplicada na concentração de minérios de ferro é, na grande maioria dos casos, a flotação catiônica reversa, que visa a obtenção de produtos com baixo teor de contaminantes.

Os coletores utilizados nesta flotação são catiônicos, mais comumente da classe da alquil alcóxi-propanoamina (eteramina), não necessitando-se, a priori, de adição externa de espumante tendo em vista o poder espumante do próprio coletor. A adição de surfatantes com características específicas de espumante em conjunto com a alquil alcóxi-propanoamina (eteramina) é, ainda, pouco explorada, especialmente nas aplicações brasileiras desse processo de concentração.

Os mecanismos envolvidos diretamente na interação sinérgica entre espumantes e coletores catiônicos merecem uma atenção maior. Estudos feitos anteriormente mostram que a compatibilização entre as estruturas dos surfatantes (coletor-espumante) envolvidos parece ser de extrema importância no desempenho final. Alguns espumantes podem até mesmo prejudicar a flotação enquanto outros melhoram tanto a recuperação como a seletividade do processo.

Em alguns casos, a mistura coletor-espumante possui o mesmo desempenho ou, até desempenho superior que o coletor sozinho, neste caso então podendo-se diminuir a dosagem do último.

Apesar dos espumantes exercerem grande importância na flotação e de ser de suma importância conhecer os mecanismos que regem suas interações, a utilização de espumantes na flotação reversa catiônica de minério de ferro não é usual. Entretanto, a

substituição parcial do coletor por um espumante pode trazer benefícios tanto econômicos como técnicos uma vez que a recuperação pode ser aumentada e os custos com reagentes reduzidos.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação foi o estudo da interação entre surfatantes não-iônicos e coletores do tipo alquil alcóxi-propanoaminas (eteraminas) utilizados na flotação catiônica reversa de minério de ferro, para um minério itabirítico do complexo Pico da MBR.

Além disso, este estudo também objetivou subsidiar o emprego de surfatantes não-iônicos em escala industrial nas unidades de beneficiamento de minerais de ferro da MBR que utilizam processo de flotação catiônica reversa em colunas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados aspectos relevantes da MBR (Minerações Brasileiras Reunidas S.A) tais como: geologia, mineralogia e beneficiamento das diversas minas em operação buscando uma compreensão da situação atual de suas operações e seus minérios. Abordar-se-ão também, em mais detalhe, os reagentes utilizados hoje na flotação catiônica reversa de minérios de ferro e suas interações, bem como os equipamentos industriais e de laboratório relevantes para a flotação.

3.1 Localização e Minas da MBR

A MBR (Minerações Brasileiras Reunidas S.A) está situada no Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais, possui atualmente 10 unidades operacionais dentre essas duas já encerraram suas atividades e uma está em fase de abertura, são elas: Águas Claras (MAC), Mutuca (MUT), Tamanduá (TAM), Capitão do Mato (CMT), Jangada (JGD), Capão Xavier (CPX), Pico (PIC), Galinheiro (GAL) e Sapecado (SAP). As minas de Águas Claras e Mutuca já encerraram suas atividades e a mina de Capão Xavier (CPX) está em fase de abertura Figura (3.1).

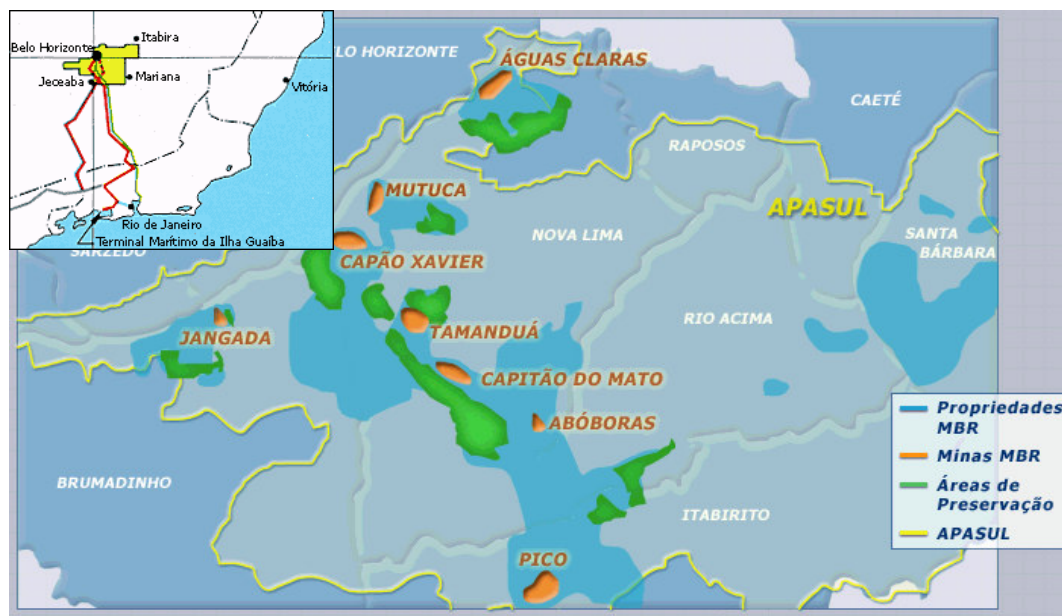


Figura 3.1 – Localização da MBR e suas minas.

Possui também sete instalações de tratamento de minérios (ITM's): Mutuca (ITM MUT), Pico (ITMD, ITMA1, ITMA2 e ITMB), Jangada (ITM JGD) e Vargem Grande (ITM VGR). E um porto localizado no estado do Rio de Janeiro.

Essas minas e unidades de beneficiamento de minérios estão organizadas da seguinte maneira: Complexo Tamanduá formado pelas minas de Tamanduá e Capitão do Mato e a unidade de beneficiamento de minérios de Vargem Grande que é suportada por essas minas, Complexo Pico formados pelas minas do Pico (Pico, Galinheiro e Sapecado) e as unidades de beneficiamento de minérios do Pico (ITMD, ITMA1, ITMA2 e ITMB) a mina de Jangada e sua unidade de beneficiamento e a unidade de beneficiamento localizada na Mina da Mutuca que atualmente é alimentada por minérios de Capitão do Mato e Tamanduá e futuramente será alimentada por Capão Xavier.

3.1.1 Águas Claras

Situada no município de Nova Lima (MG), A Mina de Águas Claras foi responsável pelo crescimento da MBR rumo ao mercado internacional de minério de ferro. Durante muitos anos, foi a principal unidade operacional da empresa, com capacidade de produção de 12 milhões de toneladas anuais. Possui uma reserva verde com 912 hectares, a Mata do Jambreiro.

A mina de Águas Claras encerrou suas atividades em Novembro de 2002 e seu processo de desativação e reabilitação da área minerada constituem um dos mais arrojados projetos da mineração brasileira.

3.1.2 Mutuca

Após operar por 40 anos, a mina da Mutuca, situada em Nova Lima (MG), foi exaurida em 2001, e agora se prepara para uma nova fase. Dotada de infra-estrutura para beneficiamento, transporte e embarque de oito milhões de toneladas de produtos de minério de ferro por ano, será parte importante do Projeto Capão Xavier, tornando-se a

central de beneficiamento com o aproveitamento da logística e infra-estrutura já existentes. A mina possui uma reserva verde com 169 hectares: a Mata do Tumbá.

3.1.3 Complexo Tamanduá

Localizado no município de Nova Lima (MG), o complexo Tamanduá, composto pelas minas de Tamanduá e Capitão do Mato, substituiu a produção da Mina de Águas Claras. Possui uma área verde de 810 hectares: a Mata do Capitão do Mato.

Integrada ao Complexo Tamanduá, está a unidade de beneficiamento de Minérios de Vargem Grande, que terá uma capacidade instalada de dezesseis milhões de toneladas ano. Sua localização é estratégica, perto do terminal ferroviário de Andaime, permitindo o escoamento da produção até o terminal Marítimo da ilha Guaíba, localizado em Mangaratiba (RJ), pela Ferrovia do Aço.

3.1.4 Mina da Jangada

Localizada no município de Brumadinho (MG), a mina de Jangada tem capacidade produtiva de dois milhões de toneladas por ano.

3.1.5 Complexo Pico

A mina do Pico foi a primeira unidade operacional da MBR, iniciada na década de 40. Recentemente, a mina passou por processo de expansão e modernização, com investimentos de US\$ 250 milhões (1993-1994), que resultou no aumento da produção para doze milhões de toneladas anuais.

Fazem parte também do Complexo Pico as minas de Sapecado e Galinheiro que juntamente com a Mina do Pico dão suporte as unidades de beneficiamento de Minérios do Complexo Pico (ITMD, ITMA1, ITMA2 e ITMB).

3.1.6 Terminal Marítimo da Ilha Guaíba

O Terminal Marítimo da Ilha Guaíba já opera há quase trinta anos e marcou a entrada da MBR no mercado internacional, juntamente com a Mina de Águas Claras, a partir do início da década de 70.

O terminal funciona como um complexo operacional, garantindo rapidez e eficiência em todas as fases do processo de carregamento, estocagem e transporte do minério rumo aos clientes da MBR, em dezoito países. Tem capacidade para atracar navios de até 300 mil toneladas.

3.1.7 Centro de Pesquisas da MBR

O Centro de Pesquisas conta com o suporte de dois laboratórios e de uma planta-piloto.

Na planta-piloto, a equipe do Centro de Pesquisas simula qualquer processo da produção, já que a instalação possui todos os equipamentos que operam nas Instalações de Tratamento de Minérios (ITM) da MBR, além de outros testes.

O Laboratório de Tratamento de Minérios é usado, para pesquisas de novas tecnologias e rotas de processo e para dar suporte aos processos de beneficiamento das atuais plantas da Empresa. Já o Laboratório Metalúrgico permite conhecer o desempenho siderúrgico de alguns de seus produtos: lump ore para redução direta e alto-forno; sinter feed; hematitinha e chapinha, entre outros, voltados para o pólo guseiro de Minas Gerais.

A MBR sempre buscou o conhecimento de novas tecnologias seja através do seu centro de pesquisas ou através da interação entre empresa/universidade, este fato pode ser comprovado pelo nº de Dissertações/Teses defendidas na universidade (UFMG), como exemplos pode-se citar:

- “Filtragem de minérios de ferro – comparação entre métodos de filtragem de laboratório: testes folha e funil Büchner” – Autor: Sérgio Coutinho Amarante - Orientador: George Eduardo Sales Valadão – Defesa: 05/04/2002;
- “Influência de finos na flotação de minérios de ferro: efeitos da granulometria e mineralogia” – Autor: Emir Birro de Castro – Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres – Defesa: 29/05/2002;
- “Efeito da alumina na flotação de um minério misto hematítico-itabirítico da mina do Pico” – Autora: Rita Virgínia Gabriel da Silva – Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres - Defesa: 24/03/1999;
- “Aplicação da caracterização tipológica ao planejamento de lavra de minério de ferro” Autor: Eunírio Zanetti Fernandes – Orientador: José Ildelfonso Gusmão Dutra – Defesa: 27/02/2003.

3.1.8 Fluxograma das unidades de beneficiamento de Minério de Ferro da MBR

A seguir são apresentados os fluxogramas das unidades de beneficiamento da MBR onde a flotação é empregada. As unidades operacionais de beneficiamento da MBR processam atualmente minérios hematíticos, possuindo então operações unitárias de britagem, peneiramento, classificação hidráulica (hidrociclones e classificadores espirais) e operações unitárias de concentração (Flotação, espirais concentradoras e separação magnética).(Figuras 3.2 e 3.3)

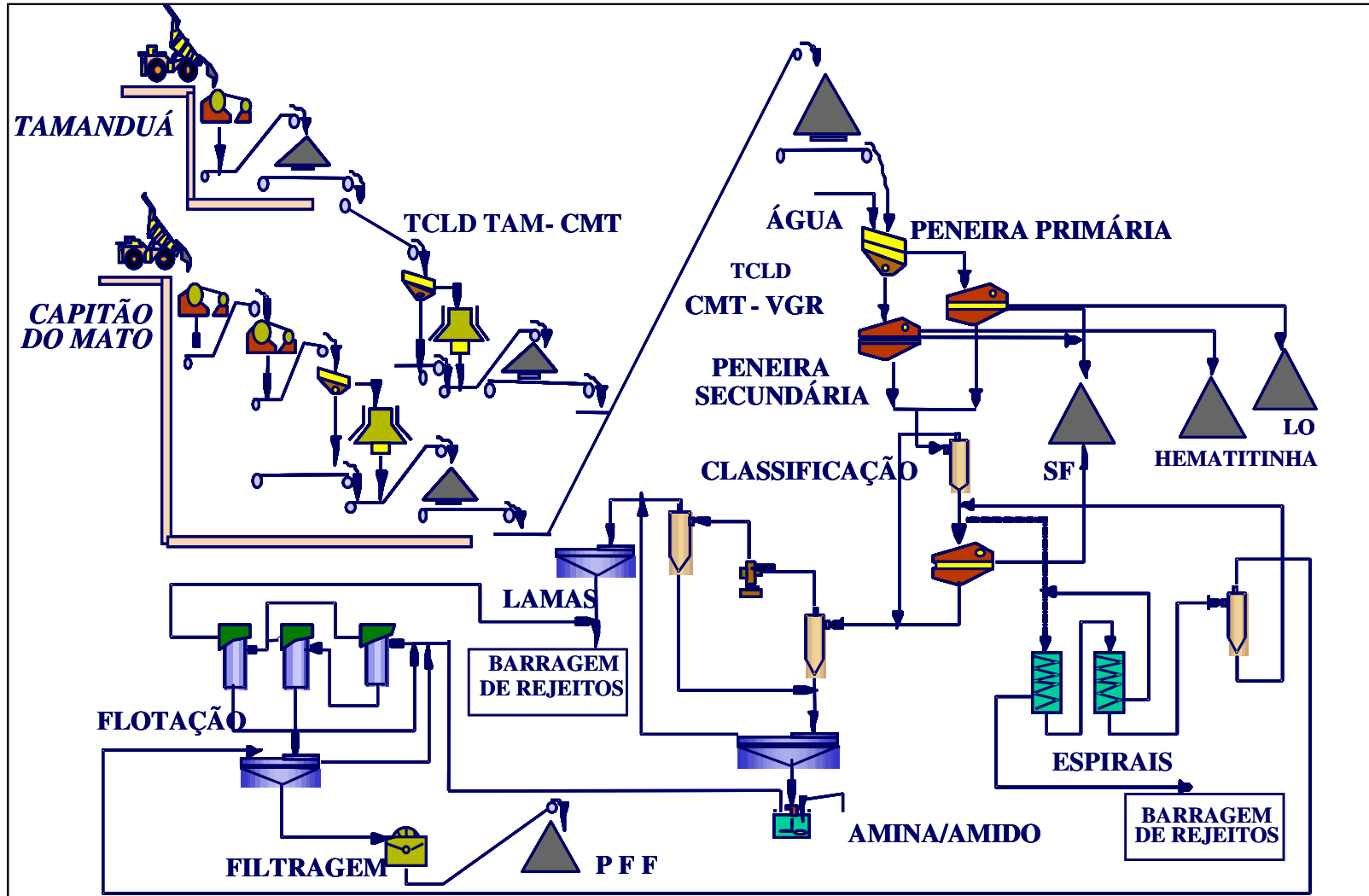


Figura 3.3 Fluxograma da unidade de beneficiamento de Vargem Grande.

3.1.9 Produtos da MBR

A MBR possui os seguintes produtos:

- lump Ore ou Granulado de Alto Forno;
- lump Ore ou Granulado de Redução Direta;
- sinter Feed para Usinas de Sinterização;
- pellet Feed Fines para Usinas de Pelotização;
- hematitinha (Produto destinado ao Parque Guseiro Nacional para fabricação de Ferro Gusa em fornos a carvão vegetal.);
- sinter Feed 5 para Usinas de Sinterização;
- chapinha (Produto destinado ao Parque Guseiro Nacional para fabricação de Ferro Gusa em fornos a carvão vegetal. O ferro gusa é matéria-prima para o processo de fabricação do aço).

3.2 Geologia do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais e das Minas da MBR

3.2.1 Formações Ferríferas Bandadas ⁽⁴⁵⁾

James (1983) destacou que formações ferríferas bandadas (*BIFs -banded iron formations*) correspondem a intercalações de camadas centimétricas de minerais de ferro e *chert* (ou seu equivalente metamórfico). Enquanto formações ferríferas constituem um termo genérico, podendo incluir fácies sem *chert*.

Formações ferríferas bandadas recebem diversas denominações, como itabirito no Brasil, jaspelito na Austrália, quartzito ferruginoso nas antigas repúblicas soviéticas, taconitos na América do Norte e outros.

Os principais depósitos de minério de ferro do mundo são originários dessas formações, principalmente daquelas do Proterozóico, denominadas tipo Superior em alusão às fácies semelhantes descritas na região do Lago Superior nos Estados Unidos. Esta época, aproximadamente entre 2,6-2,0Ga, caracterizou-se por mares epicontinentais (Eriksson, 1995), nos quais foram depositados sedimentos ricos em minerais de ferro e

em sílica, correspondendo atualmente as BIFs de Pilbara na Austrália (Grupo Hamersley), Transvaal-Griquatown na África do Sul, Lago Superior nos Estados Unidos, Labrador no Canadá, Carajás (Formação Carajás) e Quadrilátero Ferrífero (Formação Cauê) no Brasil.

Em menor escala, mas também importantes, ocorrem as BIFs do tipo Algoma, cuja sedimentação ocorreu durante o Arqueano, aproximadamente entre 3,2 e 2,6Ga, época caracterizada pelo crescimento continental (Eriksson, 1995), destacando-se as formações de Yilgam na Austrália, da Província de Wyoming nos Estados Unidos e do Zimbabwe na África. As diferenças entre os dois tipos descritos ocorrem na petrografia, na distribuição faciológica e na amplitude espacial (Tabela III.1).

Tabela III.1 Principais características de formações ferríferas bandadas (BIFs)

FOMAÇÕES FERRÍFERAS DO TIPO ALGOMA	FORMAÇÕES FERRÍFERAS DO TIPO SUPERIOR
Idade geológica arqueana	Idade geológica proterozóica
Associação com rochas vulcânicas e grauvacas	Associação com quartzitos, folhelhos, carbonosos, conglomerados, dolomitos, cherts e argilitos
Fácies óxido, carbonato e sulfeto	Fácies óxido, carbonato e silicato
Espessura centimétrica a métrica	Espessura métrica
Extensão de poucos km	Extensão de centenas de km
Textura laminar	Textura laminar
Economicamente menos importantes	Economicamente importantes

A variação da mineralogia dessas formações permitiu a separação em quatro fácies (James, 1954 apud Evans, 1987):

- óxido: dependendo do óxido de ferro dominante, pode ser separada em subfácies hematita ou subfácies magnetita, ocorrendo uma graduação entre ambas; esta fácies possui um conteúdo médio de Fe entre 30-35%; os minérios de ferro passíveis de exploração são aqueles associados a esta fácies.
- carbonato: consiste em camadas de *chert* e siderita intercaladas; a graduação para a fácies óxido ocorre pela presença de magnetita-siderita-quartzo ou pirita-siderita- quartzo para a fácies sulfeto; seu conteúdo médio de Fe está entre 25-30%;

- silicato: silicatos de ferro associados a magnetita, siderita e *chert* em camadas alternadas; Fe está presente em valores de 25-30%;
- sulfeto: consiste em argilitos carbonosos piríticos, com bandamento devido à concentração de pirita em certas camadas; o conteúdo desse mineral é da ordem de 37%.

3.2.2 Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais ⁽⁴⁵⁾

O Quadrilátero Ferrífero corresponde a uma região de aproximadamente 7000km², inserida no Cráton do São Francisco e, conforme Almeida et al. (1981), nas províncias geotectônicas São Francisco e Mantiqueira (Mascarenhas et al. 1984; Almeida & Litwinski, 1984).

As províncias descritas por Almeida et al. (1981) correspondem a agrupamentos de áreas cujos eventos geológicos determinaram feições estratigráficas, tectônicas, metamórficas e magmáticas distintas. Na borda leste do Quadrilátero (regiões de Itabira e João Monlevade), estas diferenças são evidenciadas em relação às regiões central e oeste do Quadrilátero (Almeida & Litwinski, 1984).

As diversas unidades geológicas que compõem o Quadrilátero Ferrífero começaram a ser definidas com os trabalhos de Harder & Chamberlin (1915 apud Dorr & Barbosa, 1963), sendo aquela proposta por Dorr (1969 citada por Chemale Jr et al., 1994) bem próxima da estratigrafia definida atualmente para a região (Fig. 3.4)

Unidades Estratigráficas			Litologias		
	Região Leste*		Regiões Oeste e Central**		
	Sem correspondente		Grupo Itacolomi	Quartzito e conglomerado com clastos de <i>BIF</i>	
SUPERGRUPO MINAS	Formação Elefante	Gnaiss Bicas	Grupo Sabará	Xisto, quartzito, filito, grauvaca, conglomerado e <i>BIF</i>	
		Membro Pantame	Grupo Piracicaba	Formação Barreiro	Filito
				Formação Taboões	Ortoquartzito
				Formação Fecho do Funil	Filito e dolomito
	Formação Cercadinho	Quartzito ferruginoso, filito, conglomerado e dolomito			
	Anfibolito Sitio Largo		Grupo Itabira	Formação Gandarela	Dolomito, calcário, itabirito dolomítico, itabirito e filito dolomítico
	Itabirito Cauê			Formação Cauê	Itabirito, itabirito dolomítico, filito e dolomito
	Formação Batatal		Grupo Caraça	Formação Batatal	Filito, <i>metachert</i> e <i>BIF</i>
	Formação Moeda			Formação Moeda	Quartzito, conglomerado e filito
	Gnaiss Monlevade		Grupo Tamanduá		Filito, quartzito, conglomerado e itabirito
Grupo Maquiné				Filito, quartzito, conglomerado, grauvaca	
Grupo Nova Lima				Filito, conglomerado, grauvaca, dolomito, <i>metavulcânicas</i> , <i>BIF</i>	
SUPERGRUPO RIO DAS VELHAS	-----		Embasamento	Gnaisses, migmatitos e granitóides	

Figura 3.4 Colunas estratigráficas do Quadrilátero Ferrífero (adaptadas de *Reeves, 1996 e de **Dorr, 1969 e Alkmin & Marshak, 1998) por (Magalhães, 2003).

3.2.2.1 Minério de Ferro⁽⁴⁵⁾

O termo minério de ferro é utilizado, por vezes, com significados variados, os quais podem extrapolar o sentido econômico (Morris, 1985). No entanto, este deve ser o preponderante na definição de um minério, que corresponde a um mineral ou, mais comumente, a um agregado de minerais a partir do qual a exploração comercial de um metal (ou metais) seja possível (Evans, 1987). Esta é controlada por questões econômicas, políticas, tecnológicas, de infra-estrutura, entre outras, as quais sofrem variações ocasionais.

3.2.3 Tipos de Minérios ⁽⁴⁵⁾

Várias classificações foram elaboradas para os minérios de ferro descritos no Quadrilátero Ferrífero. Uma das primeiras data de 1915 (Harder & Chamberlin, 1915 apud Guimarães et al., 1999), no entanto, somente a partir do trabalho de Dorr & Barbosa (1963), estabeleceu-se de forma mais detalhada a tipologia de minérios de Itabira, adaptada para todo o Quadrilátero (Tabela III.2).

Tabela III.2 Minérios de ferro de Itabira (Dorr & Barbosa, 1963).

Tipos de minérios		Teores
Hematita de alto teor	Dura	> 66%
	Intermediária	
	Mole	
Minério Friável		
Canga		56%-59%
Itabirito		45%-54%

Atualmente, a partir dos trabalhos de diversas empresas, a classificação de minérios de ferro do Quadrilátero vem recebendo muitas modificações de acordo com as jazidas estudadas. Guimarães et al. (1999), em sua classificação baseada em características químicas e granulométricas, utilizaram termos similares aos dos tipos de minérios definidos por Dorr & Barbosa (1963). Nesta, os minérios de alto teor ($Fe > 63\%$) dividem-se naqueles com mais de 50% de material retido em peneira de 25mm - duros e

nos com mais de 50% de passante em peneira de 0,15mm pulverulentos. Em uma posição intermediária, encontram-se os minérios denominados moles.

Além disso, esta classificação comporta a separação do material estéril como os itabiritos duros (baixa liberação de quartzo e hematita). Em uma posição intermediária, estão os itabiritos moles e duros (10% a 50% de material retido em malha de 25mm), os quais podem ser utilizados de forma comedida na planta de concentração. Ainda foi separado outro tipo transicional- itabirito e hematita (bandas centimétricas a métricas). Por fim, Guimarães et al. (1999) relacionaram os minérios contaminados -alto teor de manganês e, por vezes, P e Al, designados hematitas contaminadas e itabiritos contaminados, que representam menos que 5% da reserva das jazidas de Itabira. As diferenças existentes entre as diversas jazidas do Quadrilátero acarretam variações nessa classificação.

Quanto à mineralogia principal do minério na porção oriental do Quadrilátero, Reeves (1966) descreveu specularita, a forma mais proeminente, hematita granular e martita. Além disso, minério de manganês, relacionado a itabirito manganésífero da Formação Cauê, encontra-se associado aos minérios de ferro descritos nessa região (Reeves, 1966).

3.2.4 Mineralogia ⁽⁷⁵⁾

Hematita (α - Fe₂O₃)

Cristaliza-se no sistema hexagonal, classe trigonal. Apresenta dureza entre 5.5 e 6.5, e densidade 5.3. Os cristais possuem um brilho metálico azul do aço, e as variedades terrosas são opacas. A cor de transparência é vermelha de sangue. Pode ser botrioidal com estrutura fibrorradiada, originando o chamado "minério reniforme". O material cristalino com brilho metálico é conhecido por hematita specular ou specularita e por hematita micácea, se a estrutura for lamelar. Em microscopia por luz refletida tem uma cor branca brilhante com um leve tom cinzento; é anisotrópica e mostra pleocroísmo de reflexão fraco, desde branco a azul acinzentado pálido, que se torna

mais nítido com objetiva de imersão. A hematita tem uma refletividade moderada (cerca de 21-28% no ar) e pode apresentar reflexões internas de cor vermelha viva. O termo martita é aplicado à hematita que ocorre em cristais octaédricos ou dodecaédricos, pseudomórficos da magnetita (Klein e Hurlbut, 1985; Ramdhor, 1980; Deer et al., 1981).

A hematita é uma substância essencialmente pura, formada por 70% de Ferro e 30% de Oxigênio, embora pequenas quantidades de Mn e Ti possam existir.

Todas as propriedades estruturais são fortemente dependentes das condições de formação. Geralmente existe uma forte tendência ao idiomorfismo. As que ocorrem em locais de contato metassomáticos são, com freqüência, aproximadamente isoaxiais.

Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é fortemente magnética, com brilho submetálico, cor preta com tons variados de marrom ou cinza, azul do aço em partes intemperizadas; é opaca em lâmina delgada. Em microscopia por luz refletida aparece cinzenta ou apresentando tons cremes a rosados, e tem refletividade moderada. São características a natureza isotrópica, o relevo elevado e a ausência de clivagem. Cristaliza-se no sistema isométrico, classe hexaoctaédrica. Ocorre como cristais de hábito octaédrico, ocasionalmente geminados. Os dodecaedros são mais raros, bem como outras formas. Usualmente é maciça ou granular, com granulação grossa ou fina. Apresenta dureza 6.0 e densidade de 5.2.

É composta essencialmente por 72.4% de Ferro e 27.6% de Oxigênio. Entretanto, algumas análises podem mostrar consideráveis porcentagens de Mg e Mn^{2+} substituindo o Fe^{2+} e Al, Cr, Mn^{3+} e Ti^{4+} substituindo o Fe^{3+} .

A magnetita é o óxido de ferro que, comparado com a hematita, é mais estável a alta temperatura e baixa pressão (Klein e Hurlbut, 1985; Ramdhor, 1980; Deer et al., 1981).

Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A maghemita geralmente resulta da alteração supergênica da magnetita (Morris, 1985). Cristaliza-se no sistema cúbico e apresenta dureza 5.0 e densidade 4.4. Ocorre na forma de massas amarronzadas, com tonalidades variadas, podendo ser também preta-azulada. Quando observada ao microscópio de luz refletida, apresenta uma cor branca a azul acinzentado, com refletividade moderada. Reflexões internas são raras e, quando presentes, têm cor de um tom marrom forte (Ramdhor, 1980 ; Deer et al., 1981).

Algumas magnetitas naturais contêm excesso de Fe_2O_3 que varia gradualmente até o termo extremo que é a maghemita. É uma forma meta-estável e inverte-se para hematita por aquecimento. A temperatura de inversão varia entre 200°C a 700°C, dependendo da origem da amostra.

Goethita (α -FeOOH)

Cristaliza-se no sistema ortorrômbico, com cristais aciculares, reniformes, maciços, estalactínicos e na forma de agregados fibrorradiais. Dureza varia de 5 a 5.5 e densidade 4.3. Tem brilho adamantino a opaco, podendo ser sedoso em algumas variedades finas, escamosas ou fibrosas. Sua cor varia de castanho amarelada a castanho escura (Klein, 1985). Em luz refletida é cinzenta, com anisotropia média. Em seção delgada, é amarela a vermelha alaranjada. Difere da hematita por seu traço amarelo (Deer et al., 1981).

É composta por 62.9% de Fe, 27.0% de O e 10.1% de H_2O , podendo conter quantidades variáveis de Al_2O_3 , CaO, BaO, SiO_2 e MnO que podem ocorrer em quantidades acima de 5% no total. Variedades terrosas freqüentemente apresentam teores mais elevados de Al_2O_3 e SiO_2 . Estrutura em conchas com camadas concêntricas e ritmicamente alternadas são observadas, formando a estrutura botrioidal.

A goethita é um dos minerais mais comuns e é tipicamente formado sob condições oxidantes como um produto de intemperismo dos minerais de ferro. A goethita é o principal formador do gossan ou chapéu de ferro sobre depósitos de veios metalíferos

alterados. Substituições dos minerais de ferro por goethita (limonita) são comuns, como resultado do intemperismo (Klein e Hurlbut, 1985; Ramdhor, 1980; Deer et al., 1981).

A goethita resultante da alteração da hematita pode ter duas formas diferentes. A primeira, como partículas alongadas formando, desordenadamente, agregados aproximadamente arredondados, compostos por microcristais. Este é o resultado de uma reorganização *in situ* da hematita para goethita. A outra forma da goethita é acicular e desenvolve-se perpendicularmente aos cristais primários, envolvendo-os. Os cristais primários podem ser hematita ou quartzo e a goethita é formada por redistribuição do ferro que é carregado, o qual promove a cimentação das partículas. A hematita pode substituir grãos de goethita, formando grãos de hematita pseudomorfos da goethita, já que a forma desta última foi preservada (Morris, 1985).

Limonita (FeOOH.nH₂O)

É principalmente usado como termo de campo para se referir a óxidos de ferro hidratados, de aspecto terroso, pobremente cristalinos e de identidade incerta. É definida como sendo amorfa ou criptocristalina, de cor amarela, castanha, castanha alaranjada a negra amarronzada. É maciça, terrosa e ocasionalmente tem aspecto vítreo. Apresenta dureza de 4 a 5.5 e densidade de 2.7 a 4.3. Em luz transmitida, é amarela, com tonalidades de marrom a vermelha, sendo amarronzada em luz refletida, podendo-se apresentar também com cor cinza.

Embora considerada originalmente como tendo uma fórmula definida (2Fe₂O₃.3H₂O), tem sido mostrado que ela constitui-se principalmente de goethita criptocristalina ou lepidocrocita, contendo água adsorvida. Em estudo de amostras de goethita e limonita, Rocha e Brandão (1996) discutem a presença de OH e H₂O de cristalização em goethitas e limonitas. Foi observado que em amostras supostamente limoníticas, o que se obtinha na realidade, eram goethitas quimicamente mais impuras, com consistência e finura terrosas, com nível de cristalinidade relativamente alto, e possuindo um grau de hidroxilação mais elevado. Isto resultou em uma redefinição do termo e mudança na fórmula clássica da limonita, de FeOOH.nH₂O para FeOOH.

Quartzo (SiO₂)

Ocorre na forma de cristais prismáticos, com romboedros em suas pontas, dando um efeito de bipirâmide hexagonal. Usualmente é transparente ou branco, mas freqüentemente é colorido por impurezas, apresentando diferentes variedades. Pode apresentar fratura conchoidal. Tem dureza 7.0 e densidade 2.65 e o brilho é vítreo.

A composição química do quartzo é geralmente próxima de 100.0% de SiO₂. Podem apresentar nas análises químicas pequenas quantidades de outros óxidos, que são geralmente devidos a pequenas inclusões de outros minerais ou a líquidos que preenchem cavidades no seu interior (Klein e Hurlbut, 1985; Ramdhor, 1980; Deer et al, 1981).

3.2.5 Geologia das minas de Sapecado e Pico

As Minas de Sapecado e Pico estão situadas na aba leste do Sinclinal Moeda e imediatamente ao sul da Falha de Cata Branca.

3.2.5.1 Mina do Pico

A Mina do Pico compreende uma área de lavra de 1400x1300 metros, englobando as litologias da Formação Moeda, composta por quartzitos de granulometria fina a média, gradacional para a Formação Batatal, composta por filitos sericíticos, filitos dolomíticos, filitos dolomíticos quartzosos, filitos quartzosos, filitos grafitosos e lentes descontínuas de *chert*. As litologias das Formações Moeda e Batatal estão situadas na porção leste da Mina do Pico. A Formação Cauê é constituída por hematitas compactas, médias/ macias e itabiritos diversos. No contato com a Formação Batatal ocorre um itabirito argiloso (AIF), sendo um litotipo gradacional entre as duas formações, com espessura variando de dois a quinze metros, localmente descontínuo. As hematitas do Pico podem ser subdivididas em dois domínios bem distintos: na área do Pico propriamente dito, predominam hematitas compactas fraturadas, circundadas por hematitas médias/macias e itabiritos friáveis, cujos

contornos foram definidos por sondagem profunda. Na porção norte/nordeste da mina ocorrem as lentes de hematita média/macia de origem supergênica, posicionadas ao sul do dique de rocha metabásica e que juntamente com os filitos posicionados à leste, permitiu o confinamento dos itabiritos e a conseqüente percolação e enriquecimento supergênico.

3.2.5.2 Mina de Sapecado

É a continuidade sul da Mina do Pico, com as mesmas unidades litológicas, com uma área de lavra de 2000x500 metros. Predominam lentes de hematitas compactas, sendo que as lentes de hematita macia associadas aos itabiritos friáveis, sempre gradacionais. Ocorrem duas gerações de rochas metabásicas na forma de *sills* e diques, com espessura muito variável de dois a quinze metros. São comuns as lentes descontínuas de itabiritos ricos, associados a manganês, principalmente próximas à Formação Gandarela. As litologias mais superficiais estão muito associadas à canga, predominando os minerais mais argilosos (limonita, goethita e gibbsita).

3.3 Beneficiamento Mineral

O beneficiamento mineral consiste em um conjunto de operações aplicadas aos bens minerais, com a finalidade de modificar a granulometria, a concentração das espécies minerais que se deseja sem contudo alterar a identidade química ou as características físicas dos minerais. A seguir serão apresentados alguns conceitos de uma operação de concentração específica (Flotação).

3.4 Flotação ⁽⁶³⁾

Flotação em espuma, ou simplesmente flotação, é um processo de separação aplicado a partículas sólidas que explora diferenças nas características de superfície entre as várias espécies presentes. O método trata misturas heterogêneas de partículas suspensas em fase aquosa (polpas) nas quais se introduz uma fase gasosa (normalmente bolhas de ar).

Os fundamentos das técnicas que exploram características de superfície estão em um campo da ciência conhecido como "Físico-química das interfaces", "Química de superfície", "Química das interfaces" ou "Propriedades das interfaces".

A concentração de minerais requer três condições básicas: liberabilidade, diferenciabilidade e separabilidade dinâmica. A liberação dos grãos dos diferentes minerais é obtida através de operações de fragmentação (britagem e moagem) intercaladas com etapas de separação por tamanho. A separabilidade dinâmica está diretamente ligada aos equipamentos empregados. As máquinas de flotação se caracterizam por possuírem mecanismos capazes de manter as partículas em suspensão e de possibilitar a aeração da polpa. A diferenciabilidade é a base da seletividade do método.

A seletividade do processo de flotação se baseia no fato de que a superfície de 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. Partículas mais hidrofóbicas são menos ávidas por água. O conceito oposto à hidrofobicidade é designado como hidrofilicidade. Em termos de polaridade os compostos químicos se dividem em polares e apolares. A importância da polaridade reflete-se no fato de que existe afinidade entre substâncias ambas polares ou ambas apolares (ou não-polares), não havendo, geralmente, afinidade entre uma substância polar e outra apolar.

Nos sistemas de flotação a fase líquida é sempre a água, uma espécie polar. A fase gasosa é quase sempre o ar, constituído basicamente por moléculas apolares. Uma substância hidrofóbica pode agora ser melhor caracterizada como aquela cuja superfície é essencialmente não-polar, tendo maior afinidade com o ar que com a água. Por outro lado, substância hidrofílica é aquela cuja superfície é polar, indicando maior afinidade com a água que com o ar.

Dentre os minerais encontrados na natureza, muito poucos são naturalmente hidrofóbicos (grafita -C; molibdenita -MoS₂; talco -Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂; pirofilita -

$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; alguns carvões -C e possivelmente ouro nativo livre de prata -Au). A separação entre partículas naturalmente hidrofóbicas e partículas naturalmente hidrofílicas é teoricamente possível fazendo-se passar um fluxo de ar através de uma suspensão aquosa contendo as duas espécies. As partículas hidrofóbicas seriam carregadas pelo ar (aderidas as bolhas) e aquelas hidrofílicas permaneceriam em suspensão.

Em geral, a mera passagem de um fluxo de ar não é suficiente para carrear as partículas hidrofóbicas. Faz-se necessária a formação de uma espuma estável, que é obtida através da ação de reagentes conhecidos como espumantes, os quais abaixam a tensão superficial na interface líquido/ar e têm ainda a importante função de atuar na cinética da interação partícula-bolha, fazendo com que o afinamento e a ruptura do filme líquido ocorram dentro do tempo de colisão.

O pequeno número de minerais naturalmente hidrofóbicos seria indicativo de uma gama restrita de aplicações da flotação. A vastíssima aplicação industrial da técnica se deve ao fato de que minerais naturalmente hidrofílicos podem ter sua superfície tornada hidrofóbica através da adsorção (concentração na superfície) de reagentes conhecidos como coletores. Em outras palavras, a propriedade diferenciadora pode ser induzida.

Na maioria dos sistemas de flotação a seletividade do processo requer a participação de substâncias orgânicas ou inorgânicas, designadas como modificadores ou reguladores. As ações dos modificadores são diversas, destacando-se: ajustar o pH do sistema, controlar o estado de dispersão da polpa, facilitar e tornar mais seletiva a ação do coletor (função designada como ativação) e tornar um ou mais minerais hidrofílicos e imunes à ação do coletor (função conhecida como depressão).

3.4.1 Equipamentos

As máquinas ou células de flotação utilizadas na concentração de minérios de ferro se enquadram em uma das classes: (i) máquinas mecânicas e (ii) colunas de flotação.

i. Em uma célula mecânica é importante salientar três funções básicas:

- o rotor ou impelidor, além de manter as partículas suspensas na polpa, é responsável pela criação de uma região de alta turbulência que aumenta a probabilidade de colisão partícula-bolha;
- o dispersor ou difusor quebra o jato de ar em pequenas bolhas;
- o estator gera uma transição entre a região de alta turbulência nas proximidades do rotor e o restante da máquina, que requer menor turbulência de forma a manter a estabilidade do agregado partícula bolha.

ii. A coluna de flotação difere da célula mecânica convencional principalmente em 4 aspectos básicos:

- geometria (relação altura: diâmetro efetivo alta);
- água de lavagem;
- ausência de agitação mecânica;
- sistema de geração de bolhas.

3.4.2 Reagentes Utilizados na flotação

De acordo com sua função específica em um sistema de flotação os reagentes podem ser divididos em coletores, espumantes e modificadores ou reguladores.

Coletores e espumantes são substâncias orgânicas empregadas geralmente em quantidades entre 0,5 e 1000g/t de alimentação (função entre outros fatores do teor da alimentação). Quimicamente são classificados como surfatantes. A palavra surfatante é um neologismo, a partir do inglês “surfactant”, e designa uma molécula de caráter duplo (anfipática), consistindo de um grupo não polar e um grupo polar. O grupo não polar não possui um dipolo permanente e representa a porção hidrofóbica da molécula, sendo geralmente um hidrocarboneto. O grupo polar possui um momento de dipolo permanente e representa a porção hidrofílica da molécula.

Surfatantes exercem dois papéis principais em flotação. Primeiro, adsorvendo na interface sólido/líquido, torna hidrofóbica a superfície de certos minerais, agindo assim como **coletores**. Segundo, influem na cinética da ligação bolha/mineral, agindo como **espumantes** (Coelho, et al., 1980).

Os modificadores são substâncias inorgânicas ou orgânicas, empregados em quantidades que usualmente variam entre 20 a 5000g/t. Ao contrário das funções bem definidas dos coletores e dos espumantes, as ações dos modificadores são distintas:

1. modulação do pH, de extrema importância prática. É efetuada a adição de ácidos e de bases;
2. controle do estado de agregação da polpa através da adição de dispersantes e agregantes (coagulantes e floculantes). Os dispersantes, em geral, exercem também o papel de depressores de ganga. As ações de dispersão e agregação estão intimamente relacionadas com a modulação do pH;
3. ativação, através da adição de reagentes capazes de tornar mais eficaz e/ou seletiva a ação dos coletores, cobre e zinco;
4. depressão, através da adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor e hidrofilar a superfície dos minerais que se destinam ao afundado. Entre os depressores orgânicos destacam-se os polissacarídeos, em especial o amido de milho. (Peres, 2001).

3.4.3 Amidos

A maior parte dos amidos constitui-se, basicamente, de dois compostos de composição química semelhante e estruturas de cadeia distintas:

- amilose um polímero linear no qual as unidades α -D-glicose se unem através de ligações α -1, 4 glicosídicas;
- amilopectina, um polímero ramificado no qual as ramificações se unem a cadeia principal através de ligações α -1, 6 glicosídicas;

A proporção amilopectina/amilose na fração amilácea das diversas substâncias vegetais, ou mesmo no caso de variedades de um mesmo vegetal, pode diferir bastante. No caso do amido de milho, a relação 3/1 prevalece para as modalidades comuns do milho amarelo. A composição da fração amilácea se aproxima de amilopectina pura no caso do milho ceroso.

Os chamados amidos de milho não-modificados apresentam como característica essencial um alto peso molecular. Além da alta hidrofiliçidade das macromoléculas devido a presença dos grupos OH na unidade básica, a glicose, o tamanho da molécula faz com que ela se estenda na solução e passe a agir como “ponte” entre as partículas minerais na polpa. Essa ação é designada como floculação.

Por ação de temperatura, hidrólise ácida ou de certas enzimas os amidos de milho podem ser modificados através de um processo conhecido como dextrinização. As dextrinas mantêm a proporção amilopectina/amilose da molécula original mas, devido ao tratamento recebido, sofrem uma drástica redução do número **n** de unidades de glicose. A estrutura resultante, de peso molecular variável entre, aproximadamente, 7.000 e 30.000, mantêm sua hidrofiliçidade, mas é muito curta para estabelecer “pontes” entre as partículas. Adsorvendo-se sobre as partículas minerais as dextrinas agem como dispersantes. É importante esclarecer que tanto os amidos não-modificados quanto as dextrinas são capazes de hidrofilar as superfícies dos minerais sobre os quais se adsorvem, agindo portanto como depressores. (Peres, 2001)

3.4.4 Aminas

São compostos orgânicos derivados da amônia (NH₃) Figura 3.5.

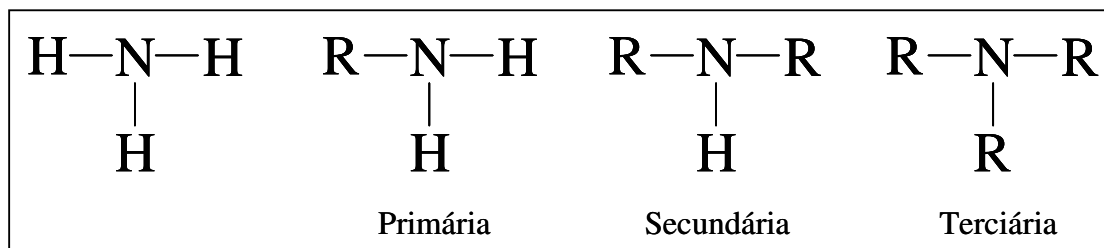


Figura 3.5 – Amina (Nomenclatura: nome do radicalAMINA)

O grau de neutralização das aminas primárias, e também das eteraminas, é variável. Os produtos industriais normalmente são manufaturados com graus de neutralização desde 30 até 70%. A neutralização com ácido acético é a mais comum por razões econômicas, sendo a obtenção de sal tipo cloreto (ou brometo) também viável tecnicamente.

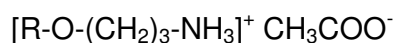
As aminas secundárias R_1R_2NH e terciárias $R_1R_2NR_3$ não são tradicionalmente empregadas como coletores de flotação, apesar de apresentarem boa potencialidade para a função.

Os sais quaternários de amônio têm sido utilizados em escala de laboratório, especialmente quando se deseja investigar o efeito de um coletor catiônico completamente dissociado em toda faixa de pH.

Os reagentes empregados na flotação apresentam de C_6 a C_{20} carbonos na cadeia; homólogos mais curtos que C_6 não apresentam suficiente atividade superficial, enquanto aqueles superiores a C_{20} tornam-se excessivamente insolúveis, chegando em alguns casos se tomarem pastosos. (Peres, 2001)

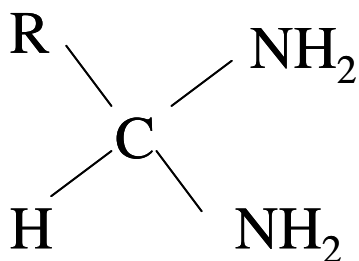
Exemplos de aminas:

1 - Acetato de alquil alcóxi propanoamina (eteramina)



O papel do grupo hidrofílico $O-(CH_2)_3$ é aumentar a solubilidade da amina em água.

2 - Diamina

3.4.5 Mecanismos de adsorção dos coletores ⁽¹⁶⁾

Algumas hipóteses têm sido propostas para explicar os mecanismos de adsorção de coletores em superfície de minerais classificados como não sulfetos. Dentre estas merecem destaque as seguintes “teorias”:

- teoria da adsorção iônica ou da formação de hemi-micelas;
- teoria da solubilidade;
- teoria da formação de complexos ionomoleculares;

Teoria da adsorção iônica ou da formação de hemi-micelas

Devida a Gaudin e Fuerstenau, admite que os coletores são adsorvidos de acordo com dois mecanismos principais:

- a) interação eletrostática de íons coletores e a superfície do mineral de acordo com a teoria da dupla camada elétrica;
- b) associação das cadeias hidrocarbônicas dos íons coletores por forças laterais de Van der Waals, formando hemi-micelas.

Considerando-se que ocorre uma adsorção física não específica a adsorção individual de íons coletores é observada em baixas concentrações. Basicamente ocorre uma simples troca iônica na dupla camada elétrica. Quando a adsorção de íons atinge um valor crítico, CHMC (“Critical hemi-micelle concentration”), ocorre a formação de hemi-micelas. Para que haja a coleta é necessária a condição: $CHMC < CMC$. Óxidos e silicatos flutuam bem com coletores catiônicos em pH maior que aquele onde ocorre a reversão do sinal do potencial zeta. Isto significa dizer que o mecanismo é proposto pela teoria da adsorção iônica, pois a atração inicial será entre espécies de cargas de sinais contrários, a superfície do mineral negativa e o íon coletor positivo.

Teoria da solubilidade

Foi sugerida por Taggart e colaboradores, em 1930. Esta teoria assume que a adsorção de coletores nos minerais é devida a ligações químicas que seguem as leis que governam a precipitação de substâncias de baixa solubilidade. A estrutura cristalina, as propriedades elétricas de superfície e os fenômenos de adsorção física são usualmente desconsiderados por esta teoria. Muitos exemplos mostram uma estreita relação entre a solubilidade dos complexos metal-coletor, a adsorção de coletores e flotação.

Teoria de formação de complexos ionomoleculares

Admite-se a adsorção de moléculas neutras e íons de um mesmo coletor. Há então uma interação entre as cadeias hidrocarbônicas das moléculas neutras e iônicas na solução (co-adsorção) através de Van der Waals, posteriormente ocorre a adsorção na interface sólido-líquido. A formação destes complexos foi considerada como o principal mecanismo responsável pela adsorção de coletores em alguns óxidos e silicatos.

3.4.6 Espumantes ⁽⁶²⁾

As aplicações de espumas na separação de fases são de considerável importância prática. A própria designação flotação em espuma ("froth flotation") enfatiza essa relevância.

Bolhas podem ser geradas em líquidos através de:

- i. aumento na temperatura, causando fervura (inicialmente ocorre a liberação de gases dissolvidos e posteriormente geração de bolhas de vapor);
- ii. redução de pressão causando precipitação de bolhas (liberação de gases dissolvidos);
- iii. agitação mecânica causando aprisionamento de gases;
- iv. injeção de gás sob pressão através de um orifício ou membrana porosa.

Uma vez formadas em um líquido puro as bolhas tendem a coalescer (redução da área superficial total e, portanto, da energia livre do sistema) e, se livres, a subir no líquido (segundo o princípio de Arquimedes). A coalescência pode ser prevenida por

"impurezas" ativas na superfície e a ascensão pela adesão a superfícies sólidas hidrofóbicas.

A presença de um surfatante dissolvido retarda a coalescência das bolhas dando origem a uma espuma ("foam" ou "froth"). Uma única bolha em um líquido, sob condições de equilíbrio, assume a forma esférica (mínima energia livre do sistema, menor área superficial da interface líquido/gás).

A equação (3.1) de Young & Laplace mostra que, para uma bolha esférica, Δp é inversamente proporcional ao raio da bolha:

$$\Delta p = 2\gamma_{a,l}/R \quad (3.1)$$

sendo: $\Delta p = p_1 - p_2$ (pressão interna, lado côncavo - pressão externa, lado convexo) .

$\gamma_{a,l}$ = tensão interfacial ar/líquido

R = raio da bolha

Bolhas com diâmetro inferior a 0,2mm se comportam em água pura como esferas sólidas rígidas. Sua velocidade terminal pode ser obtida através da equação de Stokes. Bolhas maiores perdem a esfericidade e o cálculo de sua velocidade terminal requer a aplicação de correções empíricas.

A palavra espuma corresponde a dois vocábulos em inglês "foam" e "froth". A estrutura correspondente a "foam" é mais instável e apresenta-se não drenada, com bolhas esféricas, enquanto a "froth" é mais persistente, bem drenada, com bolhas poliédricas, separadas por lamelas muito finas.

Líquidos puros de baixa viscosidade, bem como soluções contendo solutos hidrofílicos (sais inorgânicos purificados, sacarose e glicerol) não espumam. Outros efeitos, além daquele puramente mecânico, estabelecido pela equação de Young & Laplace, afetam a estabilidade de espumas. Na realidade, quatro tipos de forças atuam na lamela líquida entre duas bolhas de ar:

- sucção capilar de Laplace, criada pela curvatura do menisco, nas bordas de Plateau. Se a pressão negativa nas bordas de Plateau succiona o líquido sem romper o filme a lamela afina e atua como gargalo de garrafa, evitando o posterior afinamento;
- repulsão nas duplas camadas elétricas, inibindo a drenagem;
- forças de van der Waals, tendendo a desestabilizar o filme, por expulsão de toda a água nele contida;
- impedimento estérico: se refere a monocamadas orientadas de cadeia longa (efeito ainda mal compreendido);

A existência de um filme elástico é uma condição necessária para a produção de espuma, mas não é suficiente para a formação de uma espuma estável. Para a espuma ser estável devem estar presentes mecanismos para retardar a perda de líquido e gás e para evitar a ruptura da lamela quando submetida a mecanismos de choque ou quando uma certa espessura crítica (50 a 100 Å) é atingida.

A elasticidade do filme pode ser explicada a partir de duas teorias: Gibbs e Marangoni, que na realidade se completam:

- Gibbs. A tensão superficial na lamela aumenta com a redução da concentração localizada do surfatante causada pelo afinamento da lamela. O resultado é um fluxo de líquido da região espessa para a fina;
- Marangoni (baseada no tempo para obtenção do valor de equilíbrio): o valor inicial da tensão superficial para a nova superfície é sempre maior que o valor no equilíbrio. Surfatantes que formam mono camadas solidificadas em ambos os lados da lamela fazem com que o fluxo de líquido entre as bordas de Plateau ocorra em regime de fluxo pistão e causam a rápida ruptura do filme.

Os fatores que afetam a estabilidade da espuma são a drenagem de líquido na lamela, a difusão de gás através da lamela, a viscosidade superficial e a espessura da dupla camada elétrica.

A drenagem do filme pode ocorrer por influência da gravidade e/ou tensão superficial. A drenagem por gravidade é importante quando as lamelas são grossas e por efeito da tensão superficial quando são finas. A viscosidade da solução espumante é o principal fator determinante da velocidade de drenagem por gravidade em lamelas espessas. A drenagem por diferença de tensão superficial depende de gradientes de pressão em vários pontos na lamela. Quanto maior o tamanho da bolha na espuma, maior a tensão superficial da solução na lamela e maior a diferença de pressão causando drenagem.

Outro fator determinante da estabilidade da espuma é a velocidade de difusão de gás de uma bolha para outra através da lamela que as separa. A transferência de gás deve ocorrer através dos poros aquosos entre as moléculas dos surfatantes na superfície dos filmes. Maior empacotamento da molécula do surfatante no filme decrescerá a velocidade de difusão do gás entre as bolhas. A resistência interfacial para difusão do gás aumenta com o aumento do número de átomos de carbono do grupo hidrofóbico do surfatante e com o decréscimo da massa molecular do grupo hidrofílico.

A repulsão eletrostática entre os dois lados do filme da lamela pode evitar o seu afinamento pelo menos no caso de surfatantes iônicos. A adição de eletrólitos causa compressão das duplas camadas elétricas associadas com a superfície do filme, decrescendo a mútua repulsão e diminuindo a estabilidade da espuma.

As propriedades espumantes de soluções de surfatantes podem ser totalmente modificadas pela presença ou adição de outros materiais orgânicos. Aditivos que decrescem a velocidade de obtenção da tensão superficial de equilíbrio atuam como estabilizadores de espuma, aumentando a elasticidade do filme, decrescendo a concentração micelar crítica do surfatante e, portanto, abaixando a atividade do surfatante monomérico em solução.

Alguns aditivos podem atuar como estabilizadores aumentando a força mecânica do filme superficial. Filmes mecanicamente fracos e não viscosos podem ter sua coesão aumentada pela presença de uma molécula neutra polar ("booster"), não iônica, que se posiciona entre as porções iônicas das moléculas do surfatante, através de interação

íon-dipolo, enquanto as cadeias hidrocarbônicas interagem através de forças de van der Waals.

A natureza do grupo polar dos aditivos é importante, no sentido de que, quanto maior a habilidade para formar ligação de hidrogênio com as moléculas do surfatante e as moléculas de água, maior a viscosidade do filme. A estabilização é maior para os aditivos contendo mais que um grupo polar capaz de formar ligação de hidrogênio.

Existem aditivos que atuam formando um novo composto através da reação com o surfatante. Este composto formado é muito mais ativo na superfície que os anteriores e forma um filme superficial que apresenta maior resistência mecânica.

A destruição ou colapso de espumas é conseguida alterando-se o parâmetro primariamente responsável pela estabilidade. Nessas condições, aditivos que eliminam a elasticidade superficial ou reduzem a viscosidade facilitam o colapso da espuma.

A remoção de um surfatante ionizado da interface ar/líquido pode ser conseguida com a adição de uma espécie inorgânica de carga oposta, em quantidade estequiométrica, desde que o produto da reação não tenha atividade superficial apreciável. Igualmente efetiva pode ser a adição de um surfatante de carga oposta que ao reagir com o surfatante formador da espuma produza um precipitado insolúvel ou micelas mistas, deixando em solução uma concentração residual muito baixa de ambos os surfatantes.

Outra forma de se eliminar a elasticidade superficial é o deslocamento do surfatante adsorvido na interface por um filme de óleo quase insolúvel. Com base em considerações termo dinâmicas (conceito de coeficiente de espalhamento) um óleo anti-espumante deve ter tensão superficial inferior a $25\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Óleos dos tipos silicone ou perfluorhidrocarboneto são anti-espumantes efetivos quando dispersos em soluções aquosas como uma emulsão, com ou sem um diluente.

Traços de reagentes como tributil-fosfato promovem drenagem do filme por redução da viscosidade das camadas superficiais. A adição de álcool 1,3-dimetilbutil causa a ruptura de lamelas espessas entre as bolhas antes que ocorra a drenagem.

Leja afirma que "a adesão seletiva de uma partícula hidrofóbica a uma bolha de ar em uma célula de flotação constitui a ação mais importante do processo de flotação e é seu objetivo primário". Três estágios são de importância crítica:

- i. o afinamento da camada líquida que separa a partícula e a bolha;
- ii. a ruptura da camada sob afinamento até uma espessura designada como *filme negro*, seguida pelo estabelecimento de uma adesão partícula/bolha;
- iii. remoção de água, afastando-se do filme negro, expandindo o buraco.

O tempo total para o estabelecimento da adesão partícula/bolha é conhecido como tempo de indução. O tempo de re-orientação dos dipolos dos surfatantes empregados como espumantes é designado como tempo de relaxação di-elétrica principal -TRDEP. O TRDEP é fortemente dependente da temperatura, passando de $2,2 \times 10^{-11}$ s para a água a 25°C a $2,2 \times 10^{-5}$ s para o gelo a 0°C . Na interface líquido/ar alterações da mesma ordem de grandeza ocorrem quando a monocamada do espumante passa do estado gasoso para o sólido. Na maioria dos sistemas a flotação ocorre em condições de repulsão eletrostática entre partícula e bolha (ambas carregadas negativamente). Na presença do espumante, devido ao alinhamento do dipolo, a repulsão se transforma quase instantaneamente em atração. O tempo de contacto deve ser maior que o TRDEP do espumante. Caso o surfatante forme um filme solidificado pode ser que o tempo de colisão seja menor que o TRDEP.

A condição de não formação de filme solidificado é atendida por surfatantes não iônicos e pela forma molecular de espécies ionizáveis. As espécies surfatantes ionizadas formam filmes solidificados, que são também formados por hidrocarbonetos de alquila de estrutura linear, que desenvolvem facilmente múltiplas ligações de van der Waals.

A estabilidade de espumas pode ser abordada através de estudos em sistemas bi-fásicos (ar, líquido) ou tri-fásicos (ar, líquido, sólido). A presença do sólido altera drasticamente a estabilidade de espumas em relação ao sistema bifásico correspondente. Partículas finas hidrofóbicas, bem dispersas, quebram espumas por acelerarem a coalescência das bolhas. Partículas hidrofóbicas grosseiras agem como tampão entre as

bolhas e reduzem a taxa de coalescência. Leja afirma que partículas hidrofílicas não afetam a estabilidade da espuma, porém a prática operacional de flotação de minérios de ferro indica que espumação excessiva pode ser controlada pela adição do "overflow" do ciclone deslamador (Peres, 2001).

3.4.6.1 Tipos de espumante

Os surfatantes empregados como espumantes em sistemas de flotação são compostos não iônicos, geralmente pertencentes à classe dos álcoois ou dos éteres.

Os reagentes empregados especificamente como espumantes são álcoois, éteres, seus derivados contendo grupos óxidos de etileno e óxido de propileno, óleo de pinho e "ácidos cresílicos" (Peres, 2001).

Exemplos de espumantes

Álcoois Alifáticos $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, $n = 3-5$

MIBC (4-metil-2-pentanol) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

Álcool di-cetona $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$

2-etil 3-hexanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$

Álcoois Cíclicos

Óleo de pinho (terpineol) $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$

Óleo de eucalipto (cineole) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$

Fenóis

Cresol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

Xilenol (e.g., xylitol) $\text{HOCH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$

Alcóxi-parafinas

1,1,3-trietoxibutano $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Poliglicóis

poli(propileno glicol) monalquil éteres $R(OC_3H_6)_nOH$, $n = 2-5$, $R = CH_3, C_4H_9$

poli(etileno glicol) $R(OC_2H_4)_nOC_2H_4OH$, $n = 2-5$

(DOWFROTHs estão nesta categoria)

Outros

Álcool sulfo-cetílico $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OSO_2OH$

Os álcoois de cadeia linear tendem a formar filmes solidificados na interface líquido/gás efeito indesejável. Entre os álcoois de cadeia ramificada o mais comumente empregado como espumante é o MIBC (ou MIBCOL), metil isobutil carbinol.

Os cresóis e xilenóis são álcoois aromáticos. Os primeiros são impropriamente designados como ácidos cresílicos.

O α -terpineol é um álcool cíclico que se apresenta como principal constituinte ativo do óleo de pinho, obtido a partir de certas espécies de pinus como o Pinus Australis e o Larix Europeu. O cineole é um isômero do terpineo, abundante no óleo de eucalipto.

O principal espumante da família dos éteres alcoxilados é o 1,1,3 trietoxibutano.

Os chamados poliglicóis são derivados de dois éteres cíclicos, o óxido de etileno e o óxido de propileno. A hidrofiliçidade desses grupos aumenta drasticamente a solubilidade dos chamados éteres de poliglicol em relação aos álcoois correspondentes. (Peres, 2001)

3.4.7 Interação entre coletores e espumantes

A adição de espumantes no sistema de flotação pode acarretar em modificações na formação da espuma, na estabilidade, na drenagem, no tamanho das bolhas na taxa de colapso e na seletividade em relação aos minerais de interesse.

Alguns desses espumantes utilizados no processo de flotação adsorvem tanto na interface líquido-ar, como interagem com o coletor adsorvendo também na interface sólido-líquido. Esta interação entre coletor e espumante pode agir no consumo de reagentes e poder de coleta no sentido de diminuir o primeiro e aumentar o segundo.

Estudos de adsorção de dodecilamina na superfície de KCl e flotação em tubo de Hallimond mostraram que a adição de hexanol pode melhorar significativamente a flotabilidade (Monte, et al., 2004).

Christman apud Leja, (1989) verificou a ocorrência de interações químicas entre coletores e espumantes com base na eliminação da espuma em alguns conjuntos de condições. Por exemplo, certas proporções de oleato de sódio e alquil sulfonato de sódio não produzem espuma, embora cada um possa dar uma boa espuma com uma pequena proporção de outro componente; oleato de sódio e óleo de pinho são incompatíveis quando usados em certas proporções; similarmente, na flotação de esfalerita, etil xantato e cresol podem anular completamente a espuma quando uma quantidade inadequada de cresol é acrescentada. Descobriu-se que o volume e a estabilidade da espuma estabelecidos em soluções de coletores, eram freqüentemente afetados quando se adicionava espumantes (álcoois), eletrólitos e/ou sólidos no sistema. Não somente as características da espuma eram afetadas por um grande número de variáveis, mas alguns componentes que tinham uma reatividade superficial muito fraca para formar espumas sozinhos, tais com álcool, diacetona e etil acetato - ver Lekki e Laskowski apud Leja, (1989) –produziram espumas trifásicas adequadas.

3.4.7.1 Estudos de Penetração da Monocamada – Interface Líquido/Ar⁽⁴¹⁾

A primeira evidência direta de interações entre dois tipos de surfatantes foi obtida em 1935 por Schulman e Hughes com o fenômeno da penetração da monocamada. Quando estudavam o comportamento de filmes de monocamadas insolúveis de um surfatante A quanto à expansão na interface ar/líquido através de uma balança de Langmuir, eles verificaram que a introdução de um surfatante solúvel B dentro do substrato líquido, pode resultar em três possíveis efeitos:

1 - não há mudança da área para uma pressão superficial constante p , ou não há mudança na pressão superficial para uma área constante do filme A, quando o surfatante B é altamente solúvel.

2 - penetração do filme A pelo surfatante B resultando em um filme misto A-B, indicado por mudanças na área pela pressão ou mudanças na pressão pela área.

3 - substituição gradual do filme A pelo surfatante B na região interfacial, resultando em um filme B.

A penetração de um filme insolúvel A por um B para resultar em filmes mistos de A-B é o efeito mais comum encontrado entre surfatantes biológicos e não-biológicos. Sempre que ocorre a substituição da monocamada, imediatamente uma mudança grande ocorre (usualmente um aumento) na pressão superficial do filme, e um aumento ou decréscimo no potencial superficial.

Estudos realizados em um grande número de sistemas (monocamada A/Surfatante B), conduzidos por Schulman, Rideal e seus colaboradores por mais de 20 anos tem gradualmente identificado os parâmetros de controle das interações. Verificou-se que a primeira condição para que a penetração ocorra é a de que o grupo polar de A e B não sejam idênticos.

Se não há interação entre o filme A e o surfatante B injetado, o efeito na pressão π superficial do filme depende do valor relativo de π e a diferença na tensão superficial ($\gamma_0 - \gamma$) produzido pela adição do surfatante B. Se $\pi < (\gamma_0 - \gamma)$, as moléculas adicionadas adsorvem até $\pi = (\gamma_0 - \gamma)$. Se $(\gamma_0 - \gamma)$ é maior que a pressão de colapso da monocamada A, o último é substituído por B na interface.

A extensão das interações na penetração depende de vários parâmetros:

1. a natureza e o número de grupos polares nas duas moléculas A e B;
2. a extensão das forças de vander Waals entre as porções não polares de A e B;
3. a pressão superficial do filme A e a concentração de moléculas dissolvidas de B;
4. o valor do pH da solução e a concentração de sais neutros;

5. as configurações estereoquímicas das duas soluções.

Quando há associação entre os diferentes grupos polares de A e B, mas não há interação entre as porções hidrofóbicas, as moléculas do surfactante B injetadas adsorvem em níveis baixos no filme A mudando seu potencial superficial, mas não afeta a pressão superficial - não há penetração do filme A. Se há alguma associação (interação) entre ambos os grupos polares e os grupos hidrofóbicos A e B, a penetração ocorre e o número de moléculas na interface do filme é aumentado, a pressão superficial sobe e o potencial superficial muda. Quando moléculas dos surfactantes A e B tem cadeia hidrocarbônicas longas, múltiplas interações de van der Waals entre essas cadeias mostram um grande efeito de condensação durante a penetração, a pressão superficial sobe e o potencial superficial decresce.

Harkins questionou a existência de complexos moleculares de proporções definidas, o que provocou uma controvérsia sobre o assunto. Dervichian revisou os resultados conflitantes obtidos por grupos de pesquisa em diversos lugares. Ele chegou a conclusão que indicações de complexos de proporções definidas podem ser interpretadas como associações estruturais de um arranjo regular de moléculas A:B, análogo para transformação de fase. Conseqüentemente, descontinuidades que apareceram na curva de área versus fração molar (Figura 3.6) de filmes mistos, são devidas ao aparecimento de um modelo particular de arranjos entre as moléculas, atingindo um equilíbrio meta estável não reversível. O conceito de um complexo molecular com dissociação constante ou pressão de equilíbrio não existe.

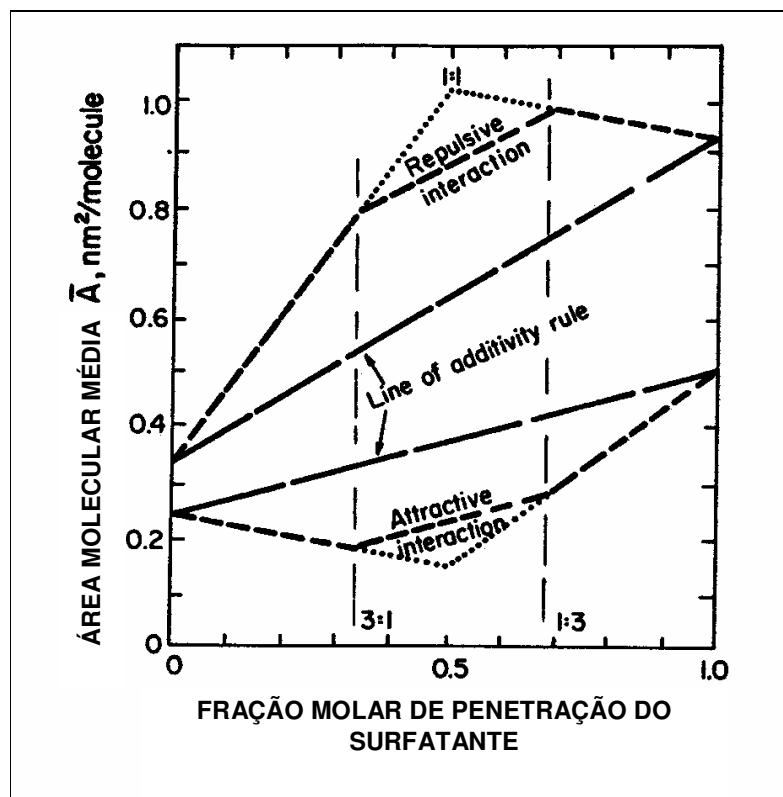


Figura 3.6 – Área versus fração molar – (Leja, 1989)

Estudos de penetração mostraram claramente o fato de que a adsorção de moléculas B dissolvidas em um substrato é fortemente acentuada pela presença de um outro surfatante A (com um grupo polar diferente) na interface ar água. Estudos detalhados de Marsden and Schulman com misturas de surfatantes contendo a mesma cadeia hidrocarbônica, mas diferentes grupos polares, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, OCH_3 , $-\text{OH}$, mostrou que interações íon dipolo são mais fortes que dipolo dipolo. A coesão lateral entre os dois grupos polares muda consideravelmente com a ionização de um dos grupos, conseguindo isso através do pH. As melhores coesões laterais ocorrem em filmes mistos equimolares a 50% de ionização do ácido ou amina. Se a ionização decresce abaixo de 50% ou aumenta acima de 50%, uma expansão do filme misto ocorre, diminuindo as forças laterais entre os grupos polares. Uma área mais alta por molécula é indicada para 100% de ionização do surfatante. O efeito cooperativo das forças de van der Waals na estabilização de filmes mistos foi claramente revelado pelos estudos de Hutchinson. Ele não obteve evidências de formação de filmes condensados em misturas de álcool

octílico e dodecil sulfato de sódio, apesar de evidências claras de associações moleculares fortes (complexos) entre álcool cetílico e dodecil sulfato de sódio.

O fato de que a não há estabilização de filmes mistos pode ser detectada por meios de mudanças na relação pressão/área, uma técnica ideal para monocamadas insolúveis, não exclui a possibilidade de interações fracas requererem uma técnica mais sensível.

A curva de tensão versus concentração com surfatantes solúveis A e B e sua mistura mostra que há uma interação entre esses dois surfatantes na interface sólido-líquido (Figura -3.7).

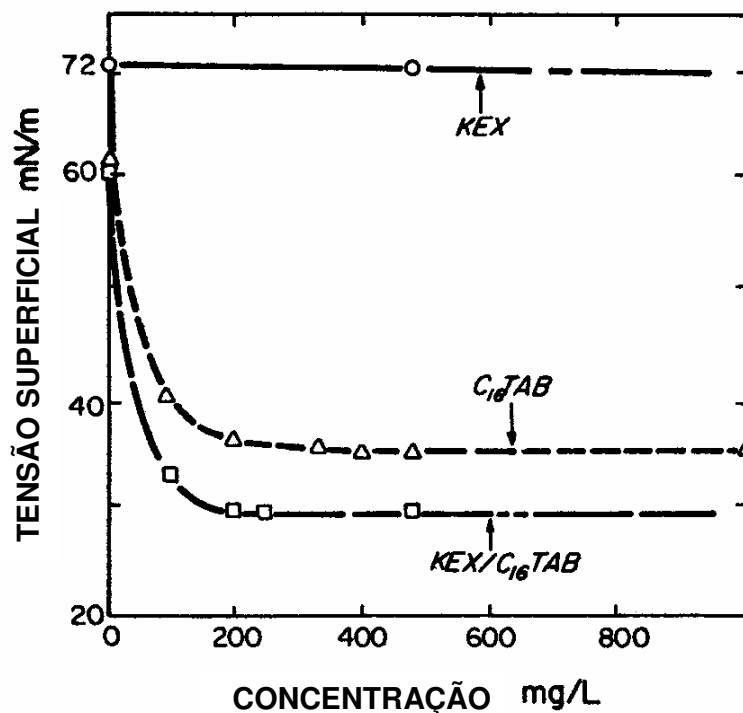


Figura 3.7 – Tensão superficial versus concentração – (KEX) etil xantato potássio e (C₁₆TAB) brometo de cetil trimetil amônio - Leja (1989)

Similarmente, uma redução no valor da CMC de um surfatante A com adição de um surfatante B, interpretado como formação de micelas mistas, (Figura 3.8), e uma

adsorção preferencial de um componente no filme misto na interface ar solução, são todos sinais de interações entre surfactantes.

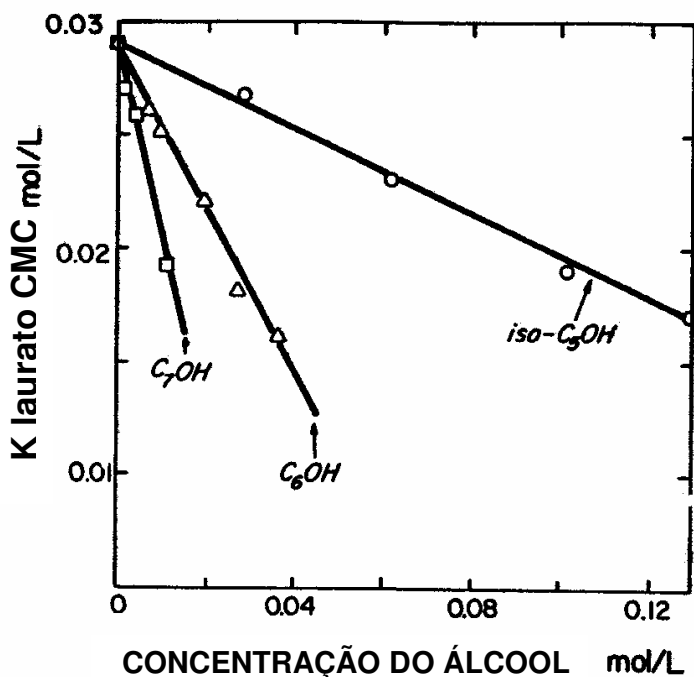


Figura 3.8 – CMC versus concentração do álcool – (Leja, 1989)

3.4.7.2 Interações Entre Coletor e Espumante na Interface Sólido/Líquido

Em conformidade com as evidências de interações entre surfactantes A e B na interface líquido/ar obtidos em estudos de penetração e similares, na interface óleo-água em emulsões estáveis, Leja e Schulman esperavam que a co-adsorção pudesse aparecer na interface sólido-líquido sob uma pré-adsorção apropriada de coletores. Suas determinações analíticas de co-adsorção, usando métodos que utilizam cor, confirmaram que cresóis e α -Terpineol interagem com xantatos pré-adsorvidos em sulfetos. (Leja, 1989)

Bansal and Biswas (apud Leja, 1989) obtiveram resultados de não adsorção de espumantes, tripropilenoglicol e tetrapropilenoglicol monometil éter (ingredientes ativos no Dowfroth 200 e 250) em rutilo, TiO_2 , na ausência de coletor – oleato de sódio

– e um aumento da co-adsorção com aumento da concentração de oleato de sódio. Na presença de espumantes em solução (antes de adicionar oleato), a adsorção de oleato foi menor que a adsorção na ausência de espumante na solução. Medidas de tensão superficial indicaram um efeito sinérgico na interface ar-solução.

Malysa et al.(apud Leja, 1989) também encontraram uma pequena influência na adsorção de xantato na presença de espumantes em solução. Os espumantes estudados mostraram algumas propriedades de coleta sobre a calcopirita e quartzo, mas quando se adiciona xantato as coberturas da calcopirita eram significativamente aumentadas, mas não as do quartzo.

Mecanismos de interação amina-feldspato na ausência e presença de álcoois foram estudados por Vidyadhar, et al. (2002).

Pode-se verificar através da Figura 3.9 o efeito da flotação de albita na presença de amina neutralizada com ácido acético (AmAc) e amina neutralizada com ácido clorídrico (Am). Pode-se notar que, para coletores com cadeia carbônica igual a doze, a recuperação aumenta com o aumento da concentração, verificando-se também que a amina neutralizada com ácido acético tem um melhor desempenho ao longo de toda a variação da concentração. A amina com cadeia carbônica maior (dezesesseis carbonos) apresenta um melhor desempenho em concentrações menores se comparada com a amina com cadeia carbônica menor (doze carbonos), verifica-se um desempenho pior para a AmAc em concentrações mais baixas, a medida que se aumenta a concentração atinge-se o mesmo desempenho da Am e posteriormente há uma diminuição no desempenho. A Figura 3.10 mostra o efeito do tamanho da cadeia do álcool na mistura amina-álcool na flotação da albita em valores de pH entre 6 e 7. Verifica-se que álcoois com cadeia carbônica maior que C_{12} tem um melhor desempenho.

Vidyadhar et at. (2002) propuseram uma a interação entre amina – álcool com a molécula de água, a Figura 3.11 mostra a representação dessa interação.

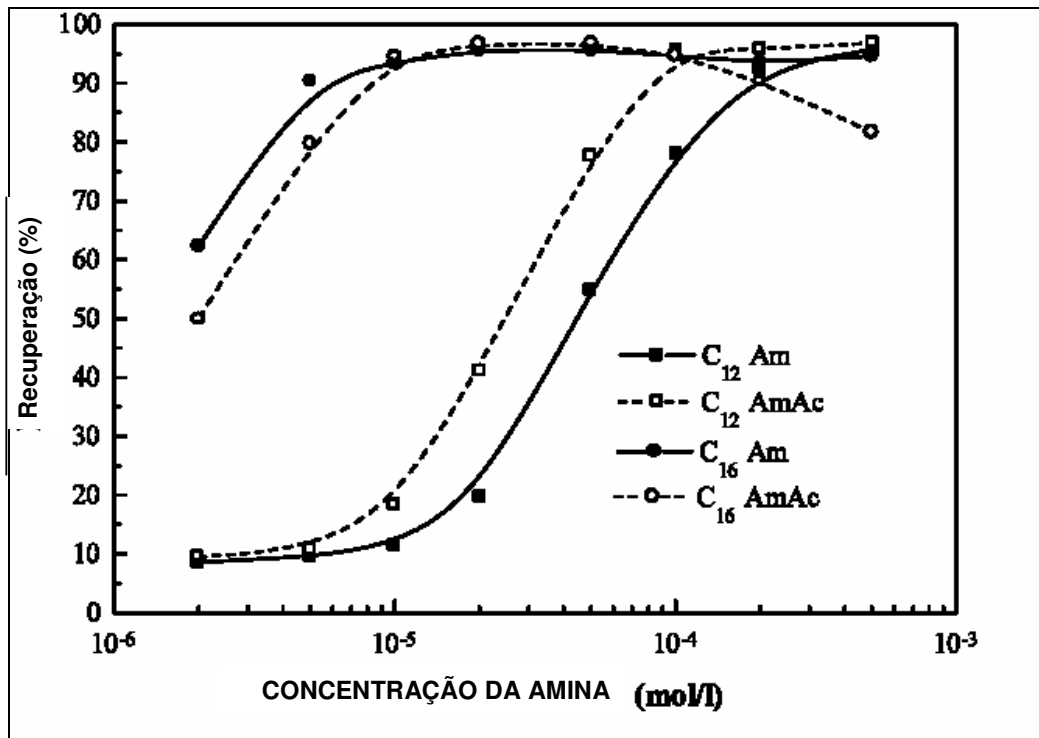


Figura 3.9 – Flotação da Albita com aminas C_{12} e C_{16} em função da concentração em pH natural 6-7, Vidyadhar et al. (2002).

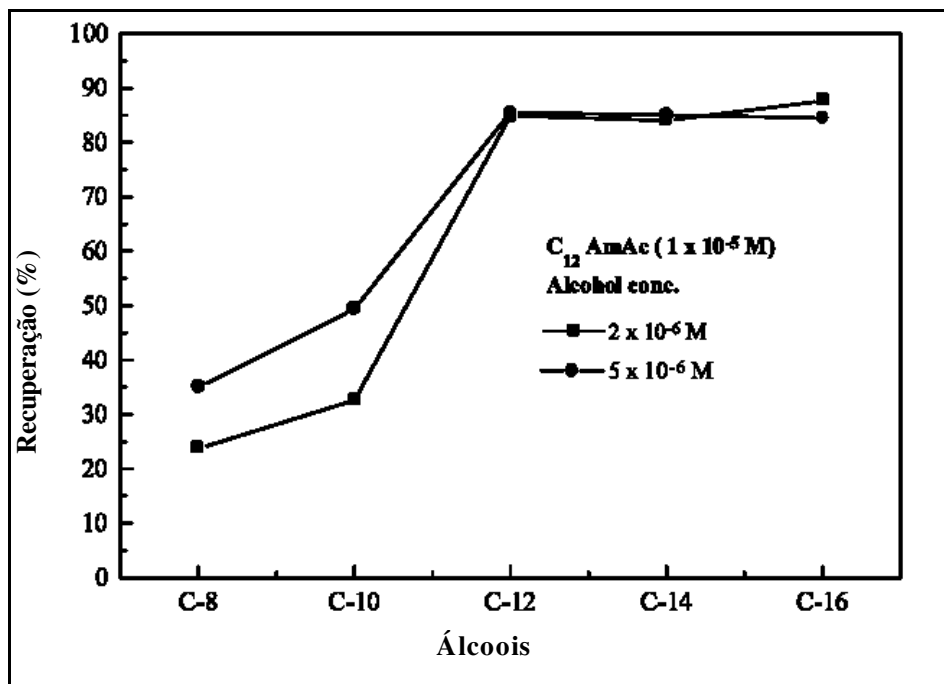


Figura 3.10 – Efeito da cadeia na mistura álcool-amina na flotação da albita em pH 6-7, Vidyadhar et al. (2002).

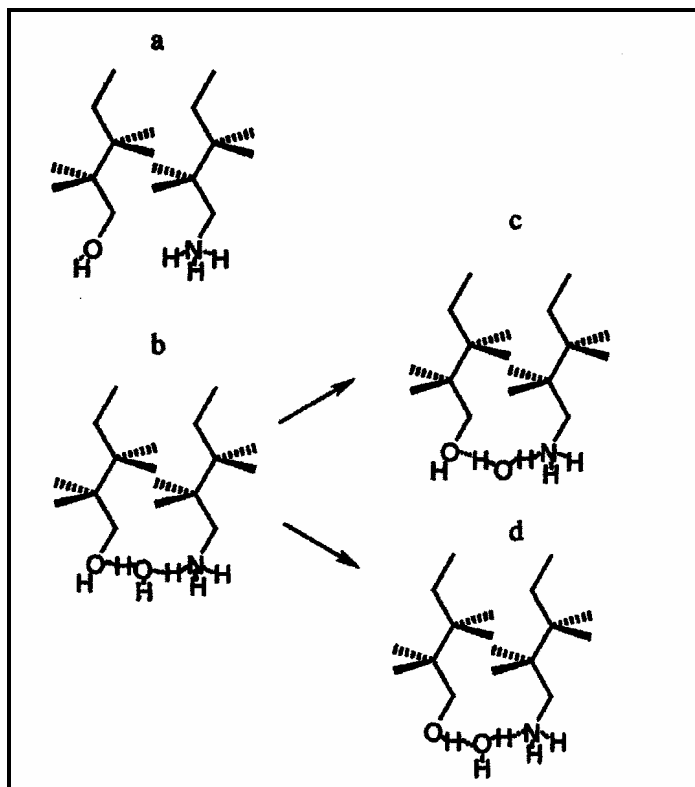
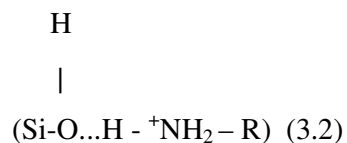


Figura 3.11 – Interação entre amina – água – álcool.

A explicação mais provável da presença da amina neutra adsorvida na monocamada sobre albita ou com aminas puras ou soluções binárias de amina álcool, é a precipitação da amina, mas em espaço 2D. As altas quantidades de amina neutra na presença de álcool podem ser entendidas admitindo-se que as espécies precipitadas são associações solúveis de amina iônica e álcool. É esperado que essas espécies tenham uma baixa solubilidade se comparado com a amina separada devido ao grande número de grupos de hidrocarbonetos.

O modelo da hemi-micela admite a presença de moléculas neutras e íons de um mesmo surfatante porem não pode explicar a presença de moléculas neutras de surfatantes diferentes na monocamada adsorvida. Os resultados presentes podem ser interpretados através do modelo da concentração 2D que é a substituição do fenômeno da precipitação em lugar do fenômeno da condensação.

De qualquer forma, antes da transição para aumentar a adsorção, os grupos amônio estão ligados ao hidrogênio do silanol carregado negativamente, como mostra a equação 3.2.



Quando a concentração local na interface aproxima-se de um valor crítico, a camada adsorvida transforma-se em um estado cristalino devido a precipitação da amina neutra (formação de solóide). No primeiro passo, o processo é 2D e a amina neutra adsorvida estabelece um equilíbrio mostrado na equação (3.3).



Neutralizando a repulsão eletrostática entre as cabeças polares, as moléculas neutras mudam a estrutura da camada adsorvida aumentando substancialmente a densidade da monocamada. A segunda fase é a precipitação em 3 D que ocorre quando o limite de solubilidade da solução é atingido na superfície. Esse modelo está ilustrado na Figura 3.12.

A coadsorção da amina e álcool via associações alquilamonium- álcool podem explicar a mistura de surfatantes na monocamada adsorvida, na qual resulta da diferença observada na inclinação dos ângulos das cadeias hidrocarbônicas na mistura .

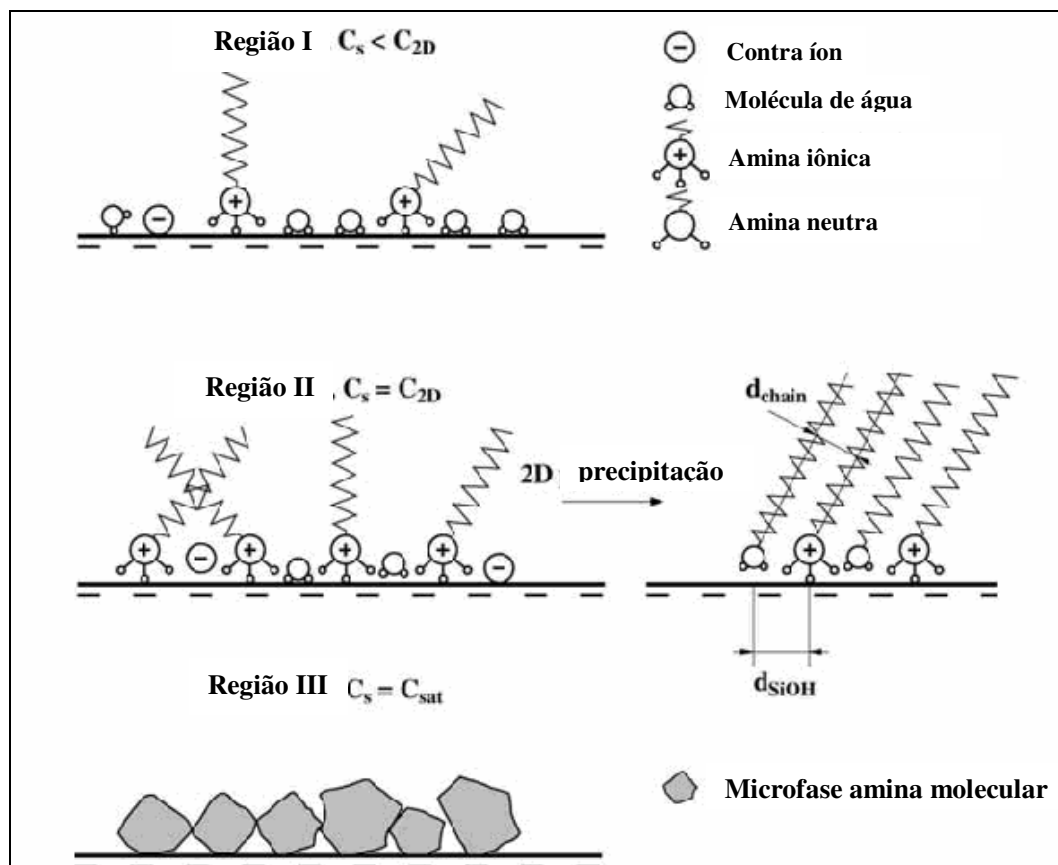


Figura 3.12 – Representação da adsorção 2D-3D

Portanto, Vidyadhar et al. 2002 concluíram através dos resultados obtidos que os mecanismos de adsorção de aminas primárias de cadeias longas em valores de pH entre 6 e 7 sobre albita e quartzo são representados por sucessivas precipitações 2D-3D. A presença de álcool aumenta a precipitação 2D de amina na mesma concentração total. As espécies precipitadas são associações solúveis de espécies iônicas da amina e álcool. Quando as espécies possuem o mesmo número de carbonos, há uma melhor interação entre as cadeias, ou seja, há uma melhora no empacotamento, ocorrendo então um aumento da hidrofobicidade. A concentração em uma composição mista é reduzida se comparada com a amina sozinha para o mesmo efeito.

4. METODOLOGIA

4.1 Seleção e Obtenção da Amostra

A fração granulométrica utilizada nesta dissertação foi de $-0,15 + 0,010\text{mm}$. A amostra utilizada para os estudos foi oriunda de uma composição de dois tipos de itabiritos de cavas diferentes do complexo Pico (Sapicado e Pico). Primeiramente essas amostras foram trabalhadas separadamente, sendo cominuídas abaixo de 8,0 mm e posteriormente misturadas em uma determinada proporção. A mistura foi processada em planta piloto e separada em diversas frações de tamanho: $-8,00 + 1,0\text{ mm}$, $-1,0 + 0,15\text{ mm}$ e $-0,15 + 0,010\text{mm}$. Como já mencionado, esta última fração granulométrica foi objeto do estudo. Os procedimentos descritos sucintamente acima são apresentados com mais detalhes abaixo.

Foram processadas duas amostras coletadas em novembro de 2002, que foram identificadas como “Itabiritos SAP” (aproximadamente 33t) e “Itabiritos PIC” (aproximadamente 7,5t).

As amostras de itabiritos das Minas do Pico e Sapicado, objetivaram representar os itabiritos friáveis, sendo constituídas em torno de 50% de Itabiritos ricos e 50% de itabiritos pobres, silicosos.

A sistemática de amostragem consistiu no uso de uma retro-escavadeira e caminhões com capacidade para doze toneladas e foram feitos incrementos em todos os bancos que possuíam acesso, tendo sido amostrados todos os tipos de itabiritos ricos e silicosos expostos nas bancadas de lavra.

Itabirito	Teor de Ferro no amostra cabeça
Itabirito Rico	52 a 64%
Itabirito Pobre	30 a 52%

A proporção média foi de 20% de itabiritos do Pico e 80% do Sapecado, pois, as reservas contidas nas cavas, são condizentes com estes percentuais.

4.1.1 Planta Piloto - Britagem Primária

Cada amostra foi cominuída primária e secundariamente em um circuito piloto (Figura 4.1) com o objetivo de obter toda amostra abaixo de 8,00 mm.

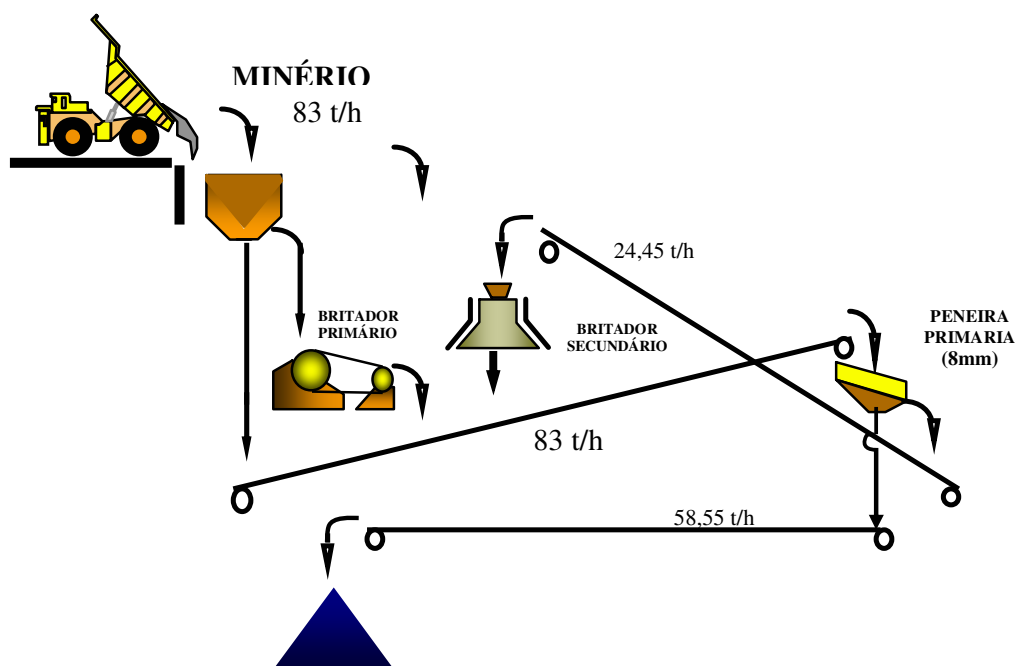


Figura 4.1 Circuito de grossos da Planta Piloto da MBR

Homogeneizaram-se as amostras obtidas no item 3.2, com uma retro-escavadeira, misturando-as numa proporção de 80% “Itabiritos SAP” e 20% “Itabiritos PIC”.

4.1.2 Planta Piloto - Circuito de Finos

A amostra composta citada no item anterior foi alimentada no circuito de finos da Planta Piloto, como mostra a Figura 4.2

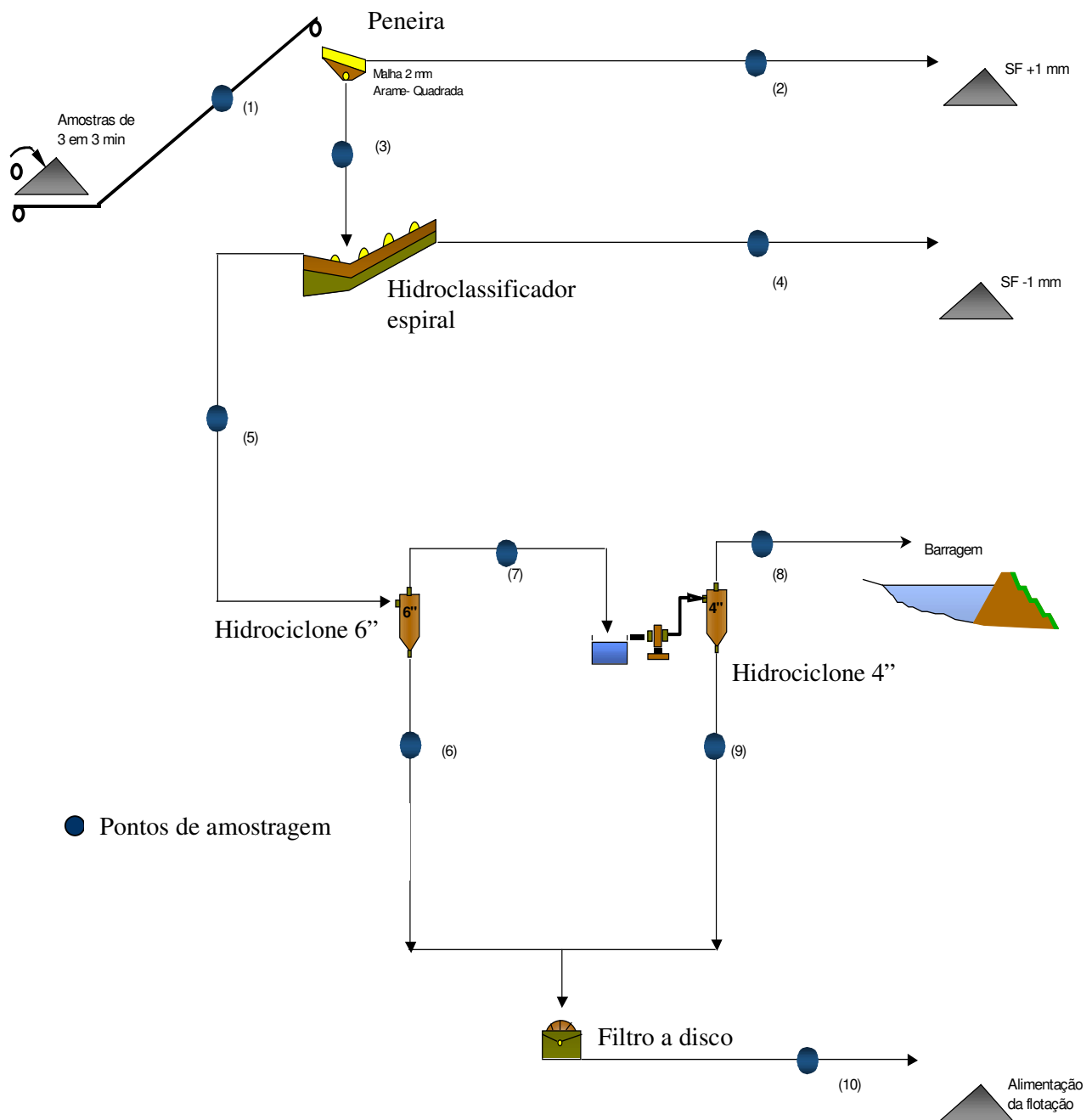


Figura 4.2 Circuito de Finos da Planta Piloto da MBR

A amostra que foi objeto de estudo desta dissertação foi a amostra do fluxo 10.

4.1.3 Preparação da Amostra

A amostra foi homogeneizada com o emprego de metodologia padrão que consiste na formação de um cone retomado por pazadas alternadas para formação de uma pilha anelar que circunda o cone. Este procedimento foi repetido três vezes. Da pilha anelar formada no último estágio de homogeneização tomaram-se alíquotas diametralmente opostas, em toda a extensão do círculo.

Posteriormente outra homogeneização utilizando o divisor de fendas (tipo Jones) foi feita, coletando-se então diversas alíquotas para as etapas subseqüentes de caracterização com peneiramento a úmido seguido de sub-peneiramento em “cyclosizer”, análise química da amostra integral, análise química por faixa, massa específica pelo método do picnômetro e índice de Blaine, através do permeabilímetro de Blaine, microflotação com o EMDEE microflot e testes de deslamagem e de flotação em bancada.

4.2 Procedimentos dos testes realizados

A seguir são apresentados os procedimentos dos métodos citados acima.

4.2.1 Procedimento EMDEE

- a) Pesar 2g de amostra (Figura 4.3);



Figura 4.3 Balança

- b) Condicionar com (volume total do tubo de teste) 70ml da solução teste a amostra no tubo teste, usando para isso um agitador magnético.(tomar cuidado para evitar entrada de ar e formação de bolhas); (Figuras 4.4 e 4.5)



Figura 4.4 – Adição da amostra no tubo teste



Figura 4.5 Adição da solução no tubo teste

- c) Após o período requerido de condicionamento a barra agitadora é removida, deixa-se a polpa sedimentar por 2 minutos; (Figura 4.6)



Figura 4.6 – Remoção da barra agitadora

- d) Sifonar o sobrenadante até a marca que corresponde metade do volume do tubo de teste (Figura 4.7);



Figura 4.7 – Acerto do volume de teste (retirada do sobrenadante)

- e) Transferir a polpa para o tubo teste, tampar o tubo e colocá-lo dentro do EMDEE Microflot; (Figura 4.8)



Figura 4.8 –EMDEE microflot

- f) Agitar vigorosamente a 120ms^{-2} por 20 ciclos;
- g) Depois de 15s de repouso, a espuma formada com o mineral flotado é removida, usando para isso uma pipeta de 25ml, o material pipetado é transferido para uma vasilha de porcelana com o peso conhecido. A espuma é removida, começando do topo da camada e succionando-se em um movimento espiralado até que toda a espuma seja removida (evitar para que o fluxo da pipeta não retorne novamente para o tubo); (Figura 4.9).



Figura 4.9 – Final do teste

h) Lavar a pipeta para a remoção de toda a espuma (Figura 4.10);

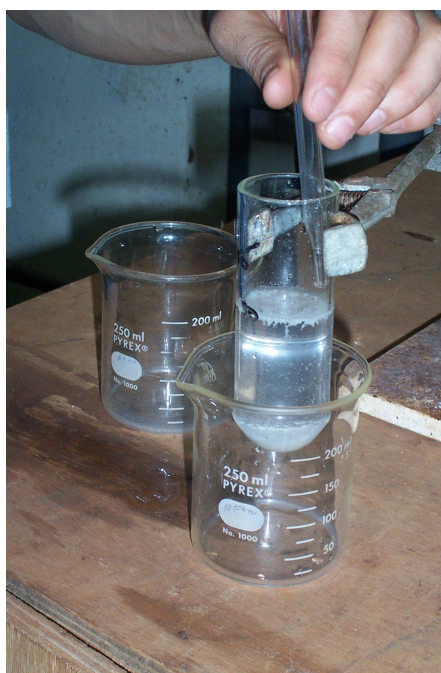


Figura 4.10 – Remoção do afundado e flutuado

- i) Lavar as frações flotada e afundada em vasilhas de porcelana usando três porções de 100ml de água destilada para remover os reagentes usados. (Figura 4.11)



Figura 4.11 – Filtragem do flutuado e afundado

- j) Secar e pesar o flotado e o afundado;

4.2.2 Procedimento de Determinação de Densidade

A densidade é determinada utilizando 40 a 50 gramas da amostra e um picnômetro de 100ml, e as seguintes massas então são medidas:

M_m → Massa da amostra

M_{p+a} → Massa do picnômetro + água

M_{p+m} → Massa do picnômetro + massa da amostra

M_p → Massa do picnômetro

M_{p+a+m} → Massa do picnômetro + água + massa da amostra.

Determina-se a densidade da amostra através da fórmula (4.1):

$$D = Mm / [(M_{p+a} + M_{p+m}) - (M_p + M_{p+m+a})]. \quad (4.1)$$

4.2.3 Procedimento de Determinação da área superficial por unidade de massa (Índice de Blaine)

A amostra a ser utilizada deve estar seca a $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$, desagregada à temperatura ambiente, com a sua densidade específica determinada e abaixo de 0,150 mm. Verificar se a sala onde se realizará o teste está totalmente fechada. Para se obter a amostra necessária para realizar o teste, deve-se utilizar a seguinte fórmula (4.2):

$$M = \delta_x V_x (1-e) \quad (4.2)$$

Onde:

M = massa da amostra de ensaio, em g.

δ = massa específica da amostra de ensaio, em g/cm^3 .

V = volume da camada da amostra de ensaio.

e = porosidade da camada da amostra de ensaio.

A massa da amostra é colocada dentro de um cilindro (célula de permeabilidade), na seguinte seqüência: coloca-se um disco perfurado na célula posteriormente um disco de papel de filtro é colocado sobre o disco perfurado, aí então coloca-se uma quantidade de minério e novamente outro disco de papel de filtro, este conjunto é acoplado no tubo manométrico, então o ar contido no ramo do tubo manométrico é eliminado lentamente até que o líquido alcance a marca mais alta. Fecha-se hermeticamente a válvula. O cronômetro é posto em marcha no momento em que o menisco do fluído no tubo manométrico chegue à segunda marca que segue a mais alta, e é detido no momento em que o menisco passe à terceira marca. O intervalo de tempo é anotado em segundos. Faz-se três determinações e o valor médio deve ser reportado.

Calcula-se o Índice de Blaine (IBLA) através da seguinte fórmula (4.3):

$$S_e = (\sqrt{t} / (\delta_x \sqrt{\eta}))_x F_{ek} \quad (4.3)$$

Onde:

S_e = superfície específica (cm^2/g).

t = intervalo de tempo em segundos.

δ = massa específica da amostra (g/cm^3).

η = viscosidade dinâmica do ar.

F_{ek} = Fator que é função de k (constante do aparelho) e porosidade (e).

4.2.4 Procedimento de Flotação em Bancada

Os testes de flotação foram feitos em célula Denver D12 de bancada com a percentagem de sólidos fixa em 40%, o valor do pH em 10,5, a de rotação de 1500rpm, a dosagem de depressor em 720g/t (Amido de milho). O coletor utilizado foi um coletor catiônico da classe dos acetatos de alquil alcóxi-propanoamina (eteramina) e surfatantes tais como: álcoois alifáticos, MIBC, poliglicóis, óleo de pinho e misturas contendo álcoois, aldeídos pesados, ésteres, poliglicóis e éter. Foram feitos testes variando somente a dosagem de amina (15g/t a 80g/t) e testes com adição de surfatante onde foram feitas substituições em peso do coletor por surfatante, nas seguintes proporções: 0%, 5%, 10%, 15%, 20% e 30% usando para isto uma dosagem fixa de coletor-surfatante de 60g/t e 35g/t.

4.2.5 Peneiramento

O peneiramento foi realizado a úmido, em peneiradores da marca Manupen de 500x500mm até a abertura de 0,038mm, o passante nesta abertura foi homogeneizado e retira-se uma alíquota de 50g que foi levada para o subpeneiramento utilizando-se para isto um “cyclosizer” da marca Warman.

4.2.6 Análise química

Para se obter a análise química de uma amostra, ela deve ser pulverizada em moinho de disco e reduzida até que esteja toda abaixo 0,106mm. As análises químicas da MBR são realizadas no laboratório localizado na mina do Pico, onde utiliza-se via úmida (dicromatometria) para determinar Fe total, espectrometria de emissão de plasma (ICP) para silício, alumínio, fósforo e manganês.

4.2.7 Microscopia

Para a realização da análise mineralógica, foi utilizado um microscópio ótico com luz transmitida e refletida, da marca Leica modelo DMLP. As fotos foram feitas em câmera digital. As seções polidas foram feitas com resina de poliéster e polidas utilizando abrasivos de carbetto de silício e alumina e, pasta de diamante.

4.2.8 Análise estatística

Fez-se análise de variância para os testes realizados e para todos os pontos que se mostraram duvidosos, um tratamento estatístico denominado “Localização de elemento estranho”. O método estatístico consiste na seguinte análise: quando dada uma série de dados, se suspeitarmos que um desses dados seja um elemento estranho, isto é, que não pertença à população a que pertencem os outros dados, segue-se então o seguinte roteiro:

- a) determinam-se as amplitudes da série de dados com o elemento estranho e sem o elemento estranho, A_1 e A_2 respectivamente.
- b) $A_1/A_2 > 2$ o elemento considerado não pertence a mesma população que os demais isto é, é um elemento estranho.

Não se verificou nenhum elemento estranho na população de dados tratados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de flotação objetivaram buscar diferenças significativas na seletividade e recuperação de Fe em função da adição de diferentes espumantes em conjunto com a amina.

As características do processo de flotação analisadas foram: IS (índice de seletividade), RM (recuperação mássica), RFe (recuperação metálica do ferro), CS (coeficiente de separação) e ES (eficiência de separação). As definições destes parâmetros de avaliação são encontradas no Apêndice 01.

O roteiro seguido para a realização dos testes pode ser visto na Figura 5.1.

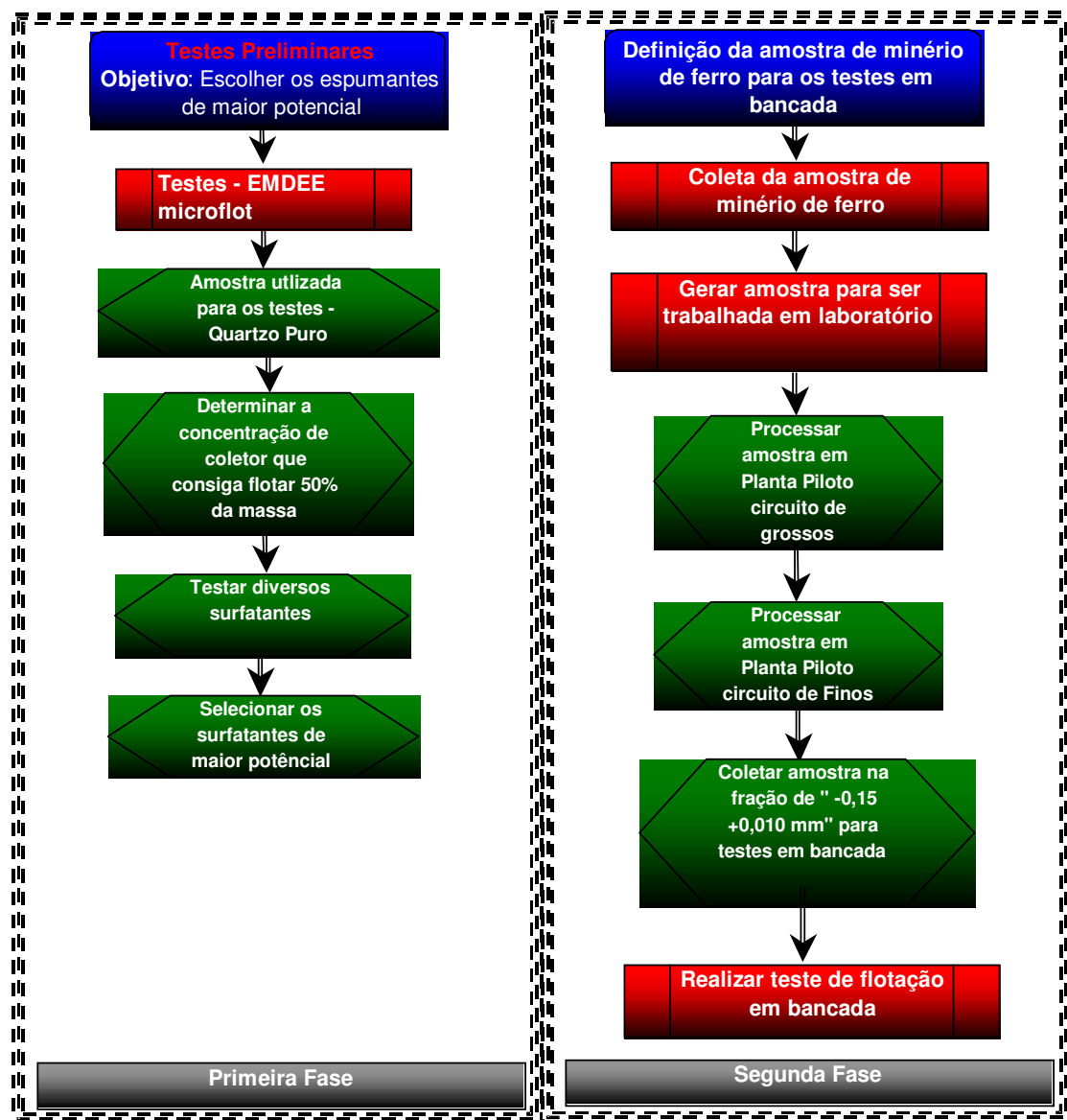


Figura 5.1 – Fluxograma dos testes

5.1 Testes de microflotação (EMDEE microflot)

Foram feitos testes de microflotação com o Emdee microflot com objetivo de avaliar quais os espumantes de maior potencial para serem testados em escala de bancada. Além dos espumantes testou-se também um surfatante utilizado na filtragem. A amostra utilizada para esses testes foi um quartzo puro com a seguinte característica química.(Tabela V.1)

Tabela V.1- Análise química da amostra de Quartzo

Amostra	%Al ₂ O ₃	%Fe	%Mn	%P	%P.F.	%SiO ₂	%CaO	%MgO
Quartzo	0,21	1,60	0,010	0,010	0,22	98,10	0,017	0,010

Os testes com o EMDEE foram feitos variando-se o percentual de surfatantes de 0% a 100%. A saber: 0% (100% de amina), 5%, 10%, 15%, 20%, 50% e 100%(0% de amina). Primeiramente foram feitos testes para descobrir em qual concentração flutuaria 50% da massa de quartzo. A concentração encontrada foi a de 70mg/L. Posteriormente foram feitos os testes citados acima. Para cada teste foram feitas quatro repetições. O resumo dos resultados pode ser visto nas Figuras 5.2 e 5.3, A Figura 5.2 mostra os resultados dos testes com os espumantes de maior potencial e a Figura 5.3 os resultados dos testes dos espumantes de menor potencial. Os resultados completos podem ser vistos no Apêndice 02.

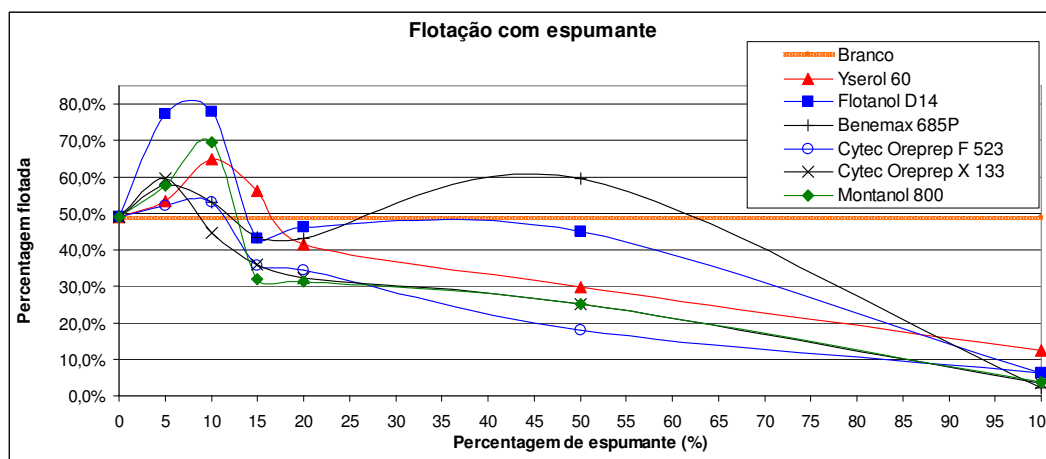


Figura 5.2 – Espumantes de maior potencial

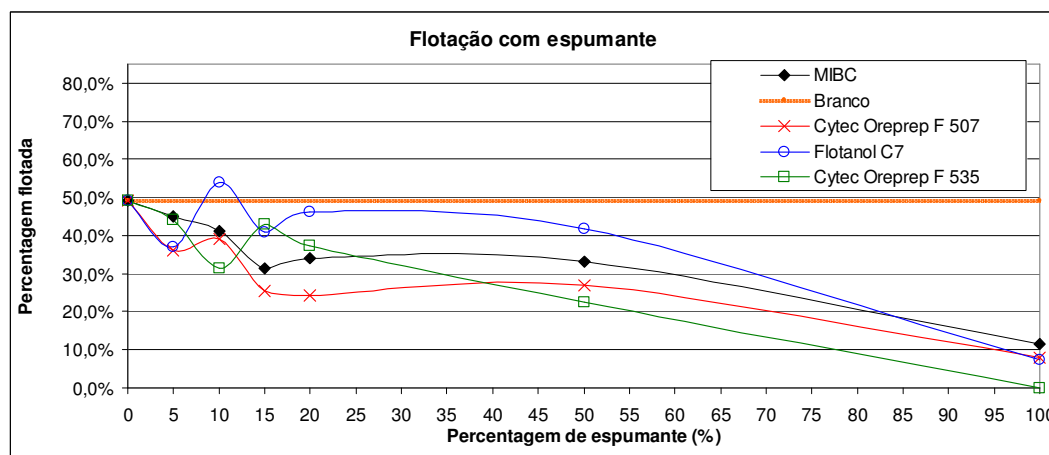


Figura 5.3 – Espumantes de menor potencial

É importante observar que os espumantes têm um certo poder de coleta. Para os testes em que não houve dosagem de coletor, ou seja, com 100% de espumante os valores de percentagem flotada oscilaram entre 2% e 13%. Os ensaios mostram que é no intervalo de 5% a 10% de substituição que estão os melhores resultados. Outro fato importante revelado nesta primeira etapa é quanto à solubilidade dos espumantes, que se mostrou de suma importância para os resultados. Alguns espumantes em substituições maiores, acima de 50% mostraram uma menor solubilidade, conseqüentemente diminuindo a possibilidade de interação com a amina.

A Tabela V.2 mostra os resultados das análises de significância estatística para o tipo de espumante e o percentual de substituição da amina por espumante, tendo como variável resposta o percentual de massa fluada.

Tabela V.2 – Análise de significância estatística EMDEE

ANOVA		
<i>Fonte da variação</i>	<i>F</i>	<i>F crítico</i>
Substituição	3088	2,14
Espumante	287	1,92
Interações	83	1,40

Verifica-se que o F é maior que o F crítico para a percentagem substituída, para o tipo de espumante e para a interação entre os dois, ou seja, verifica-se que a percentagem fluada é influenciada pelo percentual e pelo tipo de surfatante que se adiciona e também pela interação entre eles.

5.2 Testes em escala de bancada

Diante dos resultados encontrados acima, foram selecionados então, os surfatantes para os testes em bancada, a saber:

- Flotanol D14
- Montanol 800
- F 523
- Yserol 60
- Benemax 865 P

OBS: Alguns espumantes apresentaram problemas de solubilidade em concentrações maiores de espumante. O espumante OREPREP X133 apesar da sinalização de bons resultados no EMDEE mostrou-se de difícil solubilização, portanto optou-se por não realizar testes em bancada com este espumante.

5.2.1 Amostra e reagentes utilizados nos testes em bancada

A amostra utilizada foi um itabirito silicoso proveniente da Mina do Pico. Algumas características dessa amostra, tais como análise química, área superficial específica por unidade de massa (índice de Blaine) e distribuição granulométrica são mostradas a seguir. A Tabela V.3 mostra a análise química por faixa granulométrica. Pode-se notar através da Tabela V.3 que a amostra possui uma quantidade de lama muito baixa (% passante em 0,009 mm) e teor de Al_2O_3 também muito baixo o que é excelente para a flotação. A Figura 5.4 mostra a distribuição dos elementos químicos analisados.

O índice de Blaine da amostra é de $626,75 \text{ cm}^2/\text{g}$ o que corrobora os resultados da Tabela V.3, mostrando que essa amostra apresenta-se com pouca quantidade de finos. A densidade da amostra é de $3,89 \text{ g/cm}^3$.

Tabela V.3 – Distribuição granulométrica e química por faixa

Peneira mm	%Retida Simples	Teores								
		Al ₂ O ₃	Fe	Mn	P	PF	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂
Cabeça Analisada		0,53	43,7	0,031	0,019	0,50	36,70	0,019	0,020	0,028
Cabeça Calculada		0,38	44,0	0,026	0,018	0,45	36,47	0,028	0,023	0,029
0,300	0,00%	3,51	39,2	0,174	0,079	3,53	37,10	0,036	0,037	0,039
0,150	2,85%	0,81	24,9	0,053	0,035	0,90	62,70	0,021	0,024	0,017
0,106	10,49%	0,32	21,9	0,028	0,020	0,38	68,00	0,020	0,021	0,014
0,075	14,34%	0,27	24,6	0,022	0,020	0,37	64,60	0,020	0,020	0,015
0,053	8,65%	0,26	29,3	0,020	0,013	0,40	58,00	0,018	0,020	0,018
0,045	11,29%	0,30	34,5	0,021	0,013	0,42	50,40	0,022	0,020	0,022
0,038	7,33%	0,35	44,4	0,024	0,020	0,41	36,00	0,023	0,021	0,029
0,030	6,05%	0,13	69,2	0,016	0,011	0,25	0,96	0,023	0,020	0,036
0,022	11,77%	0,16	64,8	0,020	0,014	0,33	7,18	0,025	0,021	0,038
0,0164	15,29%	0,34	58,2	0,024	0,015	0,39	16,20	0,036	0,024	0,040
-0,0164	11,95%	1,06	59,5	0,043	0,027	0,85	13,10	0,056	0,034	0,052

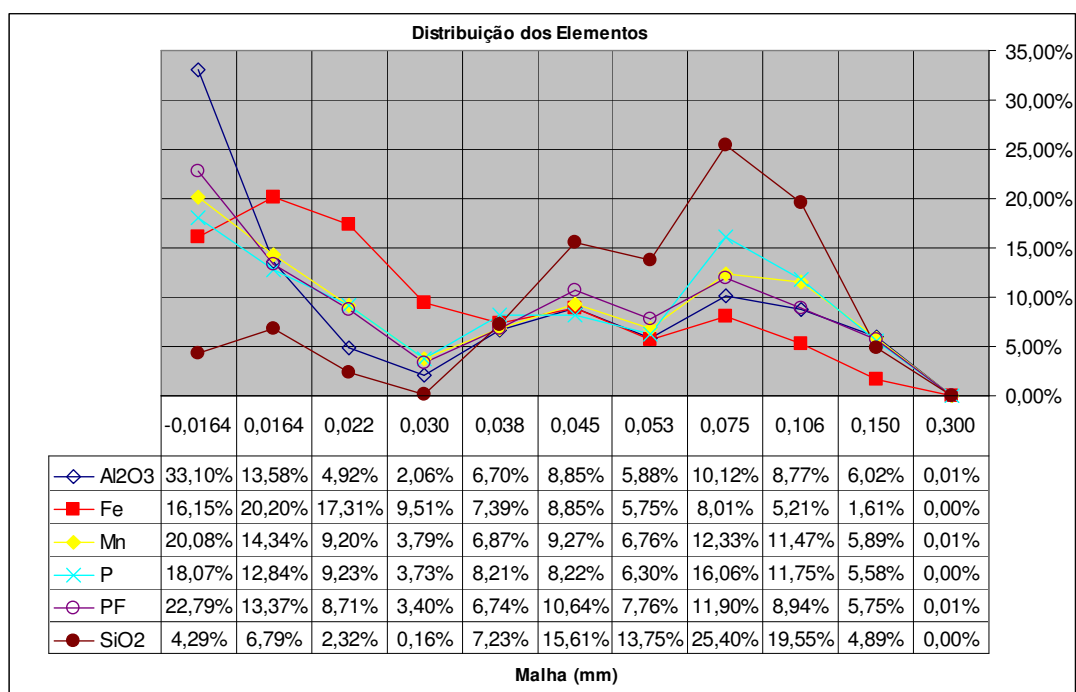


Figura 5.4 – Distribuição dos elementos

Importante ressaltar que a SiO_2 está distribuída em maior proporção na faixa de tamanho entre 0,15mm e 0,038mm.

As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam fotos obtidas por microscopia ótica de luz refletida com aumentos de 50 vezes e de 100 vezes. Observa-se uma mineralogia simples, composta na sua maioria de quartzo e hematita, corroborando com os resultados químicos verificados anteriormente.

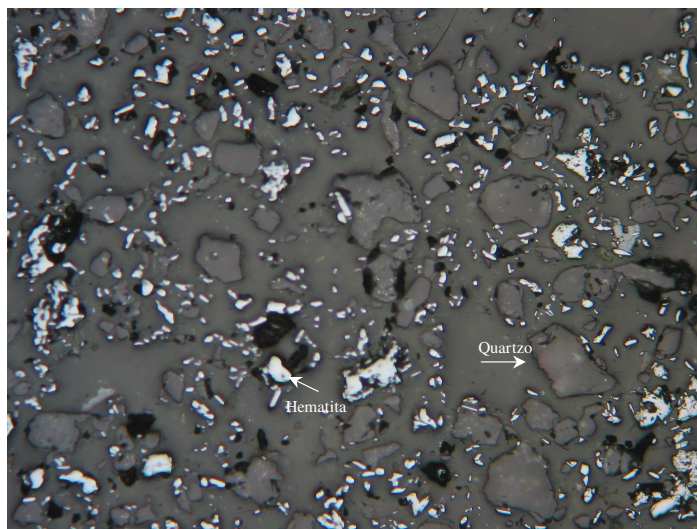


Figura 5.5 – Microscópio ótico aumento de 50x.

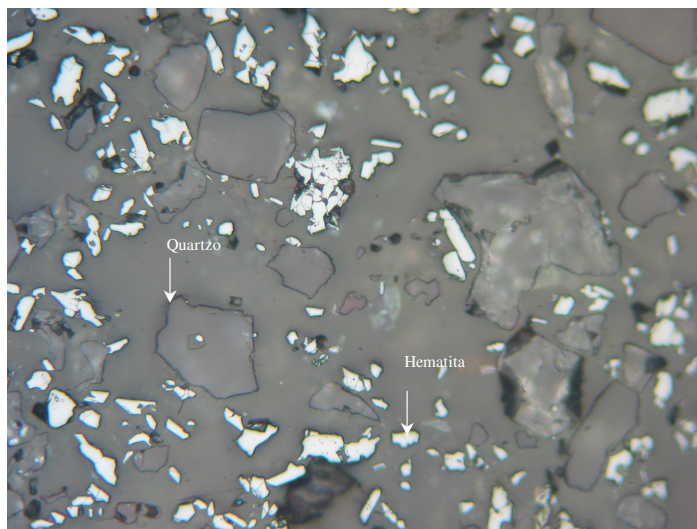


Figura 5.6 – Microscópio ótico aumento de 100x.

A descrição de cada reagente utilizado nos testes pode ser vista nas Tabelas V.4 e V.5.

Tabela V.4 – Descrição dos reagentes utilizados na flotação – Parte 01

Classe	Nome	Fornecedor	Composição	Especificações	Tipo				
Alcoois cíclicos	Yserol 60	Resinas Yser	óleo de pinho sintético composto de uma mistura de álcoois terpênicos e hidrocarbonetos terpênicos.	Aparência	Líquido claro transparente				
				Odor	Característico				
				Alcoois Terpênicos Totais (% por CG)	60 min.				
				Peso específico (20°C)	0,902 - 0,910				
				Índice de acidez (mg KOH/g)	1,0 máx.				
				Índice de refração (20°C)	1,4773-1,4805				
Alcoois alifáticos	MIBC (metil-isobutil-carbinol)	Oxiquim S.A	CH3-C5H10-OH (4-METIL-2-PENTANOL)	Umidade (%)	0,3 máx.				
				Estado físico	Líquido				
				Aparência e odor	incolor e odor suave				
				Concentração	99%				
				Solubilidade em água	1,6 g/100g de água				
				Poliglicóis	Oreprep F-507 Frother	Cytec	mistura	Aparência e odor	Claro para escuro; odor típico de hidrocarbonos
Peso específico (20°C)	1.0118 @ 25 C								
pH	7,0-10,0								
Solubilidade em água	Completa								
mistura de poliglicóis e álcoois	OreprepX-133 Frother	Cytec	Misturas de álcoois, aldeídos pesados, ésteres e misturas de poliglicóis.					Aparência e odor	Claro para escuro; odor típico de mistura álcoois e ésteres glicol.
								Peso específico (20°C)	0.89 @ 25 C
				pH	5.0				
				Solubilidade em água	No available				
				Eteramina	FlotigamEDA 3	Clariant	Eteramina	Grau de neutralização	29,60%
								Tav (mg KOH/g)	222,7
Tav (mg KOH/g)	66,6								
Número de amina (ml HCl04 0,1N/g)	39,7								

Tabela V.5 – Descrição dos reagentes utilizados na flotação – Parte 02

Classe	Nome	Fornecedor	Composição	Especificações	Tipo
Alcool alifático	Montanol 800	Clariant	Misturas de álcoois alifáticos, éster e éter	Cor	amarelo
				Odor	semelhante a éster
				Densidade	0,89 g/cm ³
				Solubilidade em água	3g/l (parcialmente solúvel)
				pH	3
Viscosidade (dinâmica)	10 mPa.s				
Poliglicóis	Flotanol D14	Clariant	Propilpropileno glicol metiléter	Cor	incolores até amarelo
				Odor	inodoro
				Densidade	0,98 g/cm ³
				Solubilidade em água	700g/l (solúvel)
				pH	11
Viscosidade (dinâmica)	12 mPa.s				
mistura de depoliglicóis e álcoois	Oreprep F-535	Cytec	Misturas de álcoois, aldeídos pesados, ésteres e misturas de poliglicóis.	Aparência e odor	Claro para escuro; odor típico de mistura álcoois e esters glicol.
				Peso específico (20°C)	0,937 @ 21 C
				pH	5,98
				Solubilidade em água	Slight
mistura de depoliglicóis e álcoois	Oreprep F-523	Cytec	Misturas de álcoois, aldeídos pesados, ésteres e misturas de poliglicóis.	Aparência e odor	Claro para escuro; odor típico de mistura álcoois e esters glicol.
				Peso específico	0,9 @ 25 C
				pH	5
				Solubilidade em água	Slight
Auxiliar de filtragem	Benemax 685P	Benemax	Álcool etoxilato	Utilizado na filtragem	Auxiliar de filtragem

5.2.2 Testes em bancada com espumantes

Os testes de bancada foram feitos da seguinte maneira:

(a) - Primeiramente foram feitos testes variando-se somente a dosagem de amina, sem adição de surfatante não-iônico. O objetivo destes testes é de mostrar a influência da variação da dosagem de amina nos testes de flotação e posteriormente comparar estes resultados com os testes com espumantes, o resultado dos testes pode ser visto nas Figuras 5.7; 5.8; 5.9; 5.10 e 5.11. Todos os testes foram feitos em duplicata. Os resultados completos podem ser vistos no Apêndice 03.

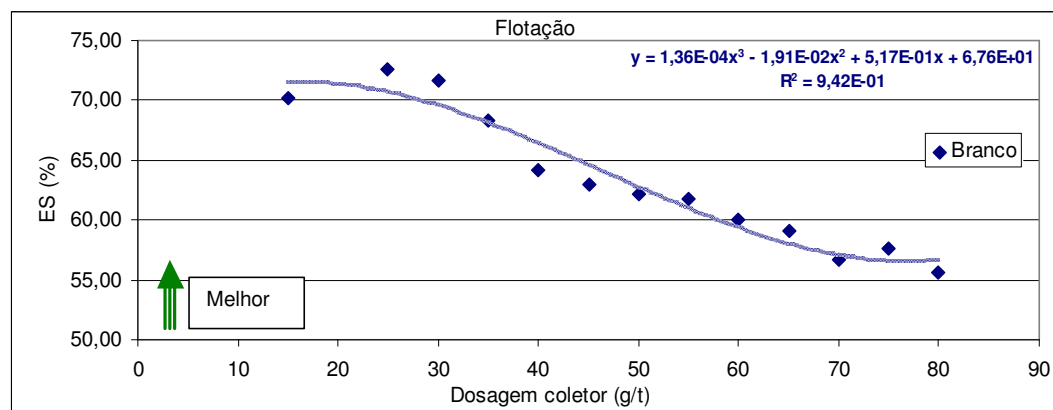


Figura 5.7 – Eficiência de separação – sem espumante

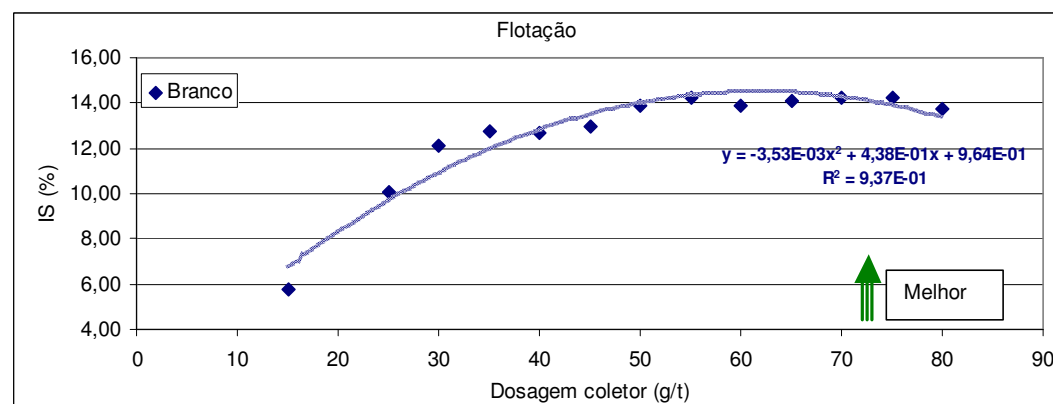


Figura 5.8 – Índice de seletividade – sem espumante

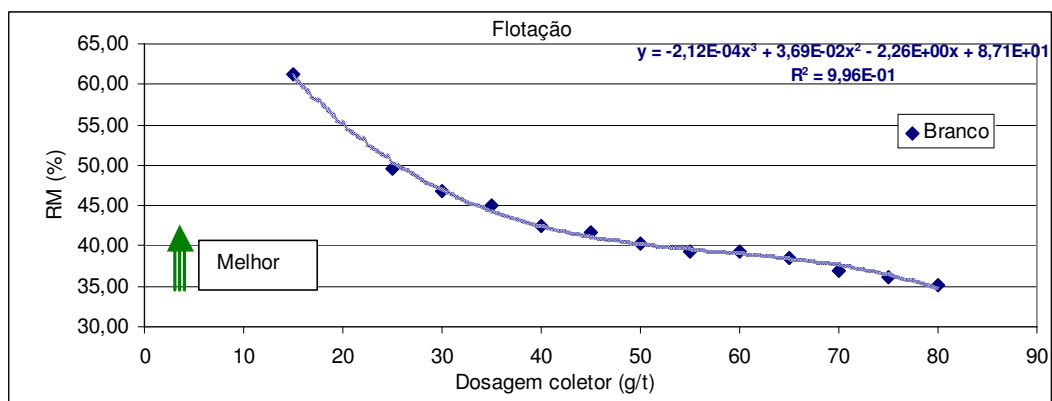


Figura 5.9 – Recuperação Mássica – sem espumante

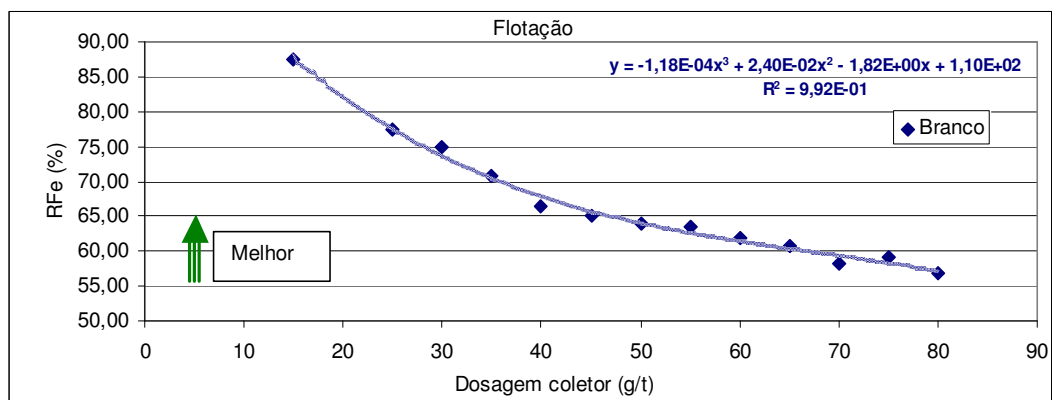


Figura 5.10 – Recuperação do Fe – sem espumante

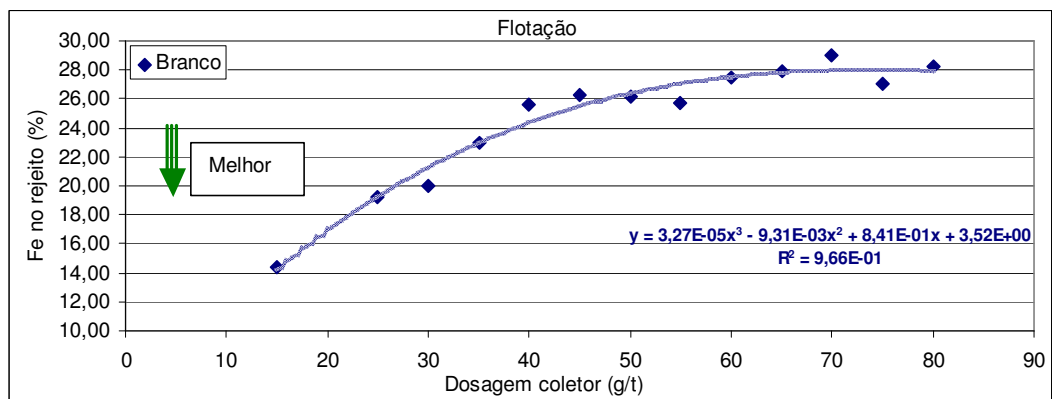


Figura 5.11 – Percentagem de Fe no Rejeito – sem espumante

A ES atinge um valor máximo e começa a decrescer com o aumento da dosagem de amina até uma determinada dosagem de amina quando estabiliza-se. Tanto a RM como a RFe decrescem com o aumento da dosagem da amina e, em contrapartida, o IS e a percentagem de Fe no rejeito crescem.

(b) - Para cada espumante selecionado nas etapas anteriores foram feitos testes em duplicata variando o percentual de substituição de amina por espumante nos níveis de 5%, 10%, 15%, 20% e 30%. Deve-se ressaltar que esta substituição é feita em peso, ou seja, para uma dosagem fixa de 60g/t e uma substituição da amina por espumante em 10%, tem-se 6g/t de espumante e 54g/t de amina. A comparação feita segue o seguinte raciocínio: os resultados dos testes realizados anteriormente somente com a variação da amina são comparados com os testes com substituição de espumantes, ou seja, ao se tomar um resultado do teste em que se variou somente a amina, por exemplo, o teste de 54g/t este será comparado com o resultado do teste com substituição de espumante que substituiu 10% da amina por espumante (54g/t de amina e 6g/t de espumante). Este tipo de comparação mostra se o espumante realmente tem uma interação com a amina no sentido de aumentar ou diminuir o desempenho do processo de flotação ou ainda pode mostrar que não há interação. O resumo dos resultados dos testes pode ser visto nas Figuras 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16. Os resultados completos podem ser vistos no Apêndice 04.

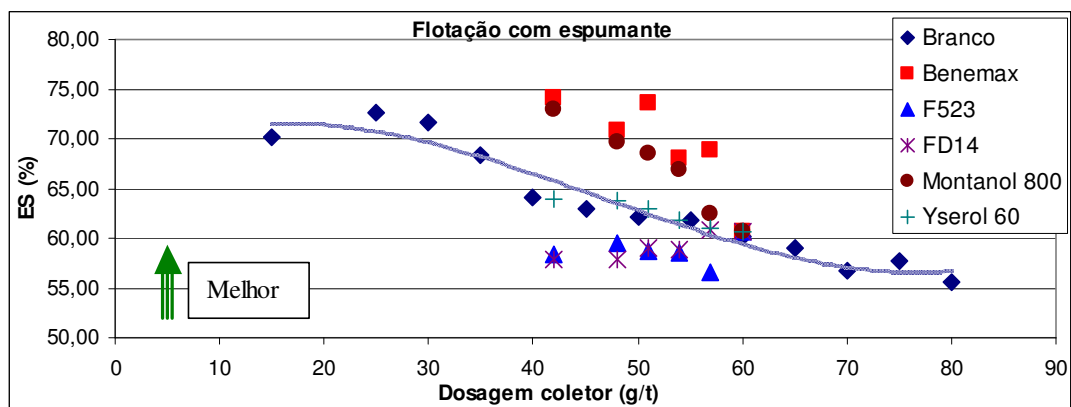


Figura 5.12 – Eficiência de separação

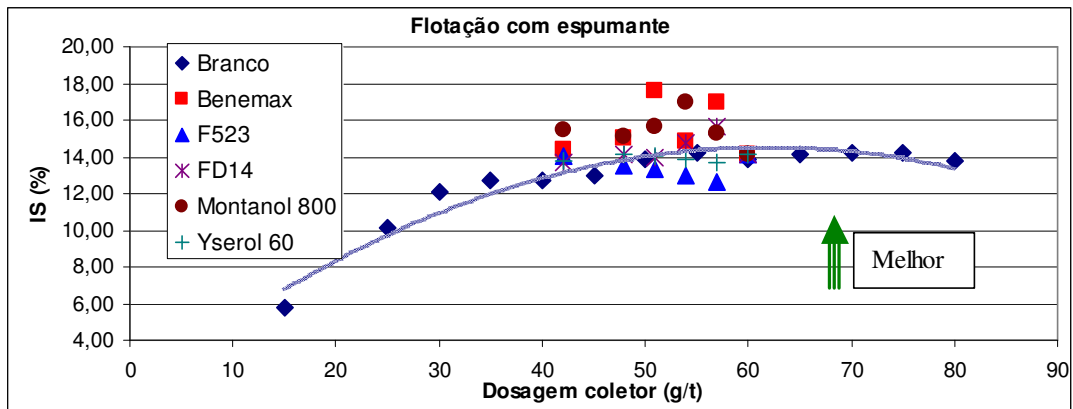


Figura 5.13 – Índice de seletividade

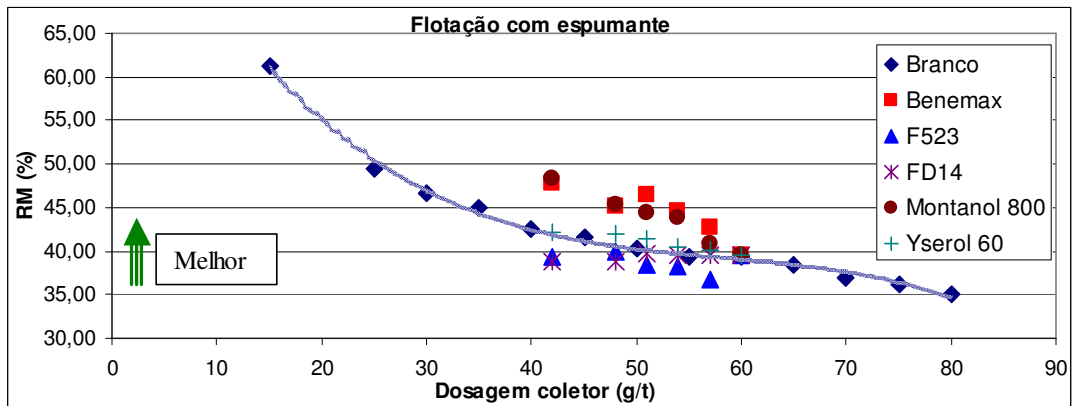


Figura 5.14 –Recuperação Mássica

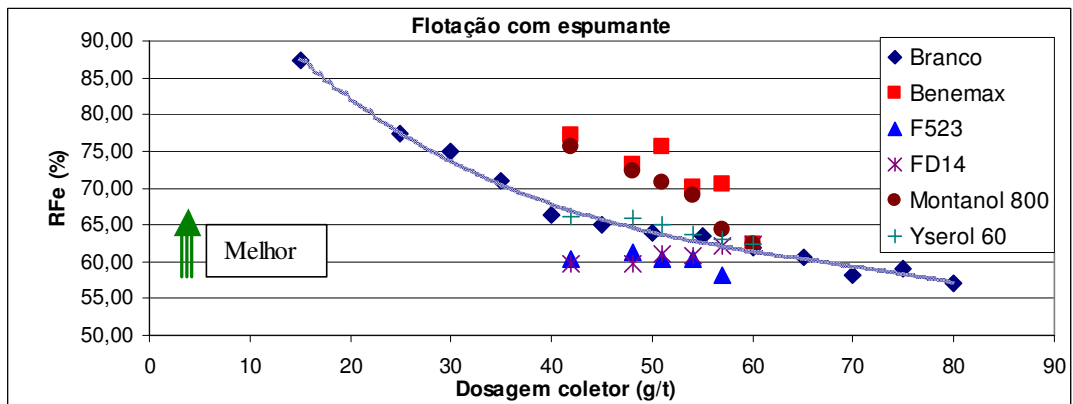


Figura 5.15 – Recuperação do Fe

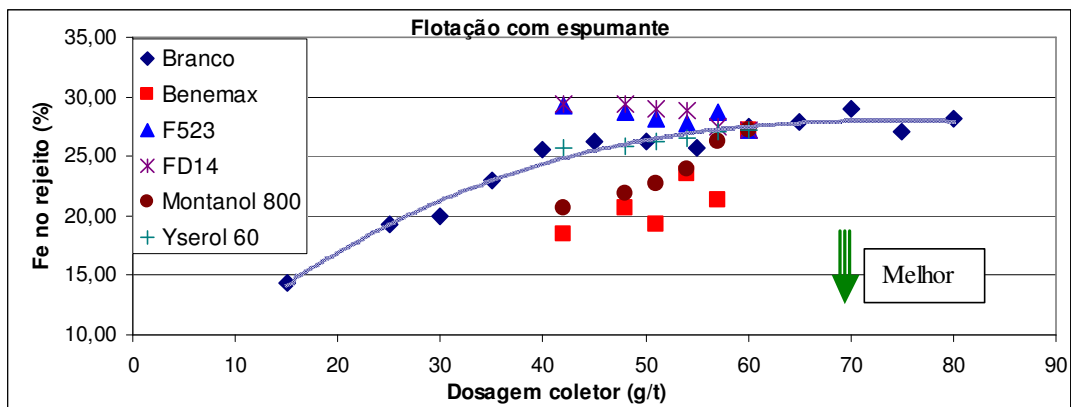


Figura 5.16 – Percentagem de Fe no rejeito

Como já mencionado anteriormente aqui se faz à comparação entre os valores sem adição de espuma e os valores com adição de espuma, para que possa ser de melhor entendimento os valores denominados em branco que são os valores sem espuma denominaremos de curva padrão.

A ES apresentou-se com valores maiores para três surfatantes. Para dois deles, com um desempenho bem acima dos valores sem espumantes. Observa-se que o Montanol 800 e Benemax (BENEWET) obtiveram valores maiores de ES para todas as porcentagens de substituição de espuma testadas 5%, 10%, 15%, 20% e 30%. O Yserol 60 teve um comportamento muito próximo ao da curva padrão (valores sem adição de espuma), porém com uma queda no teste com substituição de 30% de espuma. Para os outros dois espumantes F 523 e FD14 os valores de ES ficaram abaixo da curva padrão.

Para o IS verifica-se um comportamento semelhante ao da ES, o Montanol 800 e o Benemax (BENEWET) tiveram um comportamento bem acima da curva padrão e o Yserol 60 muito próximo da curva padrão. Os outros dois espumantes F 523 e FD14 os valores de IS ficaram abaixo da curva padrão.

Novamente quando se observa a RM e RFe verifica-se o melhor desempenho para o Montanol 800 e para o Benemax (BENEWET), sendo que o Yserol 60 apresenta-se

muito próximo da curva padrão. Para os outros dois espumantes F 523 e FD14 os valores de RM e RFe ficaram abaixo da curva padrão.

Os valores de Fe no rejeito para o Benemax (BENEWET) e Montanol 800 ficaram bem abaixo da curva padrão, corroborando então os bons resultados apresentados por estes dois espumantes. O Yserol 60 apresenta-se muito próximo da curva padrão e os outros dois espumantes ficaram com valores acima da curva padrão.

Importante verificar que estes dois espumantes que obtiveram um bom desempenho (Montanol 800 e Benemax (BENEWET)), têm uma característica em comum, os dois são álcoois alifáticos e o Benemax (BENEWET), que se sobressai sobre o Montanol 800, é composto de somente um tipo de álcool alifático (etoxilado, assim como a eteramina) e o Montanol 800 na maior parte de sua composição é constituído de uma mistura de álcoois alifáticos. Isto vem ao encontro com o que foi verificado na literatura, mostrando que os álcoois com cadeias lineares, ou seja, sem muitas ramificações têm uma interação mais sinérgica com a amina.

Abaixo segue-se a Tabela V.6 com os resultados das análises de significância estatísticas para o percentual substituído e o tipo de espumante.

Tabela V.6 - Análise de significância estatística – Teste de bancada

Fatores / Respostas		Tipo de espumante	Percentual de substituição	Interação
RFe	<i>F</i>	23,51	213,64	5,71
	<i>F crítico</i>	2,53	2,69	1,93
ES	<i>F</i>	15,95	181,87	4,40
	<i>F crítico</i>	2,53	2,69	1,93
IS	<i>F</i>	1,42	3,10	1,14
	<i>F crítico</i>	2,53	2,69	1,93
%Fe rejeito	<i>F</i>	6,60	113,06	2,37
	<i>F crítico</i>	2,53	2,69	1,93
%SiO ₂ concentrado	<i>F</i>	9,71	26,94	7,47
	<i>F crítico</i>	2,53	2,69	1,93

Verifica-se que a RFe, ES, %Fe rejeito e o %SiO₂ concentrado são influenciados pelo tipo de espumante, percentual de substituição e pela interação entre eles. O IS também

é influenciado pelo tipo de espuma e percentual de substituição, porém não se têm evidência de que a interação entre eles influencia o IS.

(c) – Agora foram feitos testes em uma dosagem mais baixa 35 g/t e com o tempo de flotação fixo, com apenas dois tipos de espumantes Montanol 800 e Yserol 60. O objetivo destes testes é de confirmar os resultados obtidos anteriormente. Novamente foram feitos testes em duplicata e o resumo dos resultados dos testes pode ser visto nas Figuras 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.22, 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26. No Apêndice 05 pode ser visto os resultados completos dos testes.

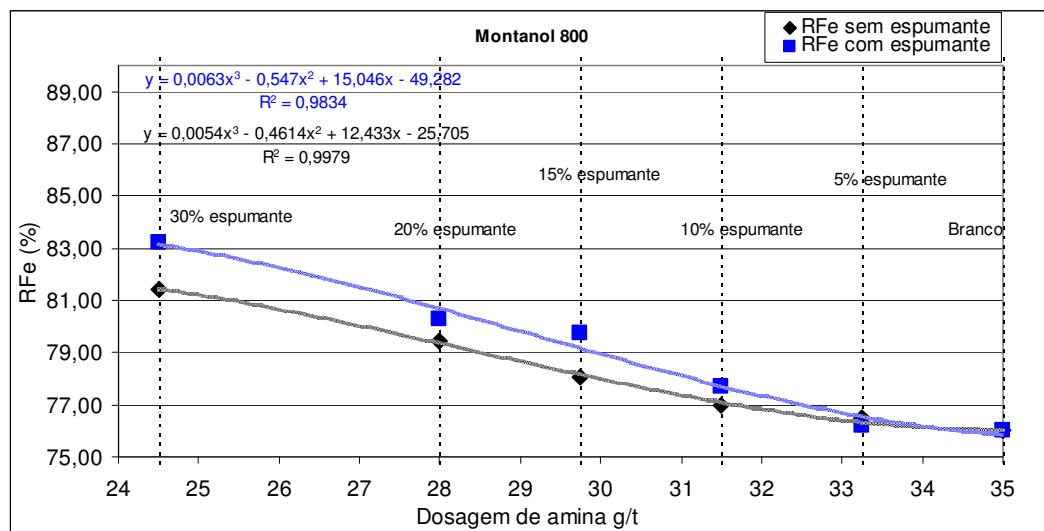


Figura 5.17 – Recuperação do Fe _ Montanol 800

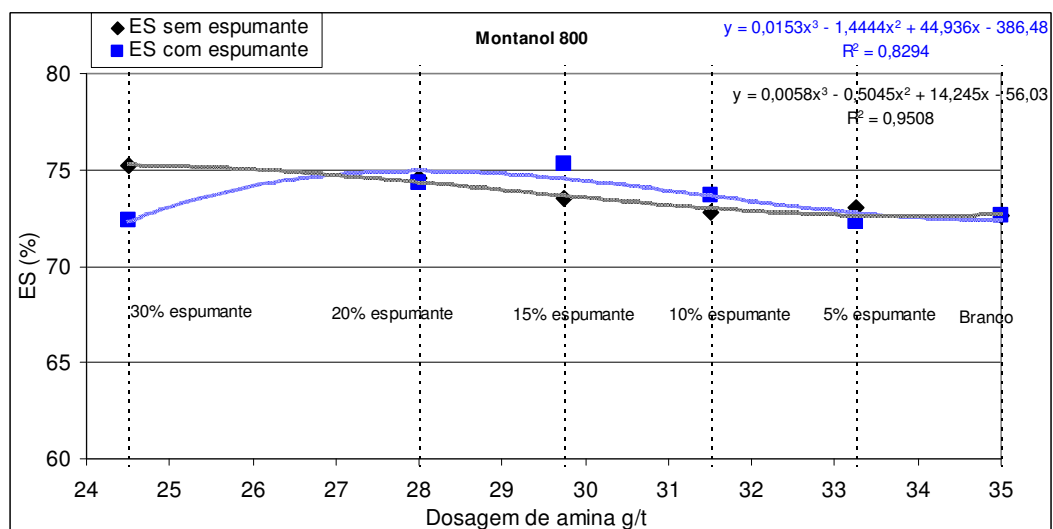


Figura 5.18 – Eficiência de separação _ Montanol 800

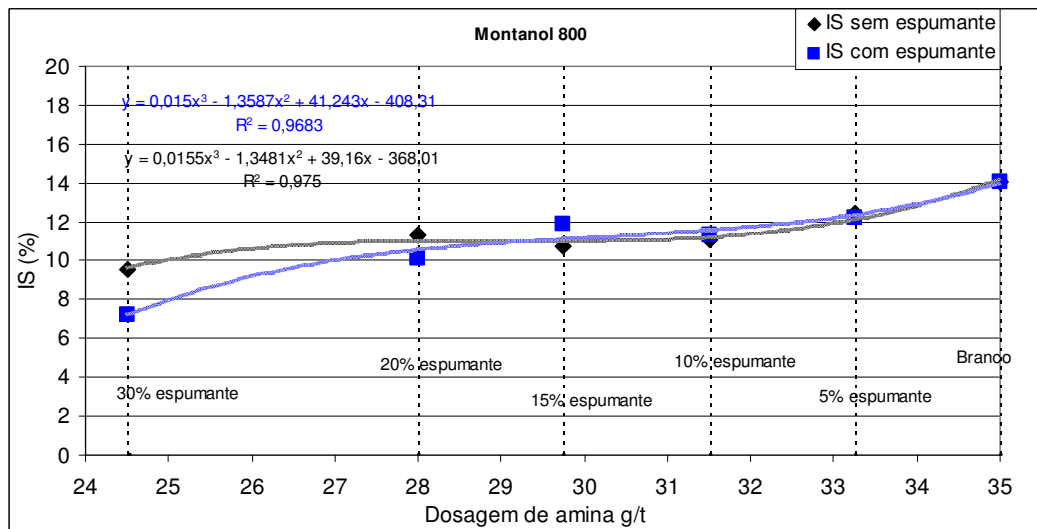


Figura 5.19 – Índice de seletividade _ Montanol 800

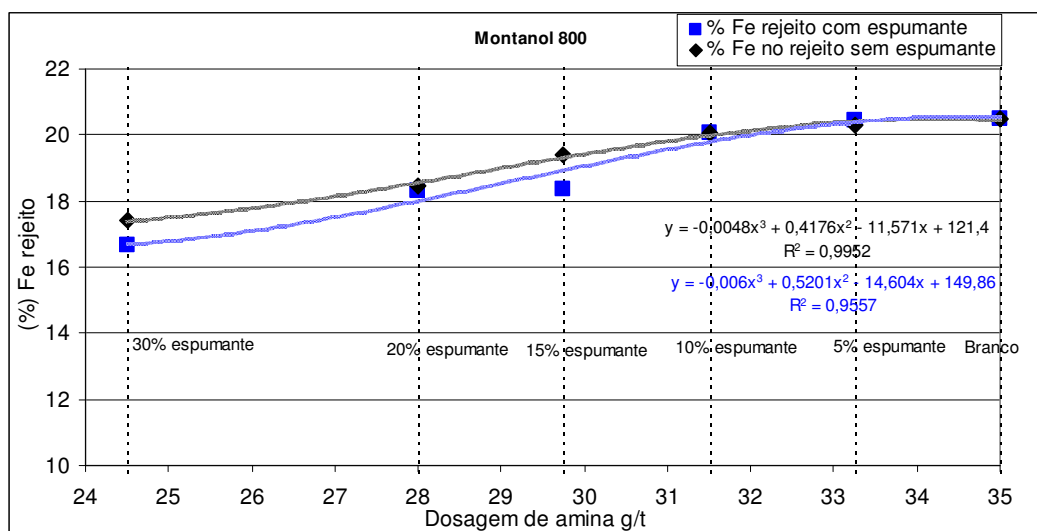


Figura 5.20 – Percentagem de Fe no rejeito _ Montanol 800

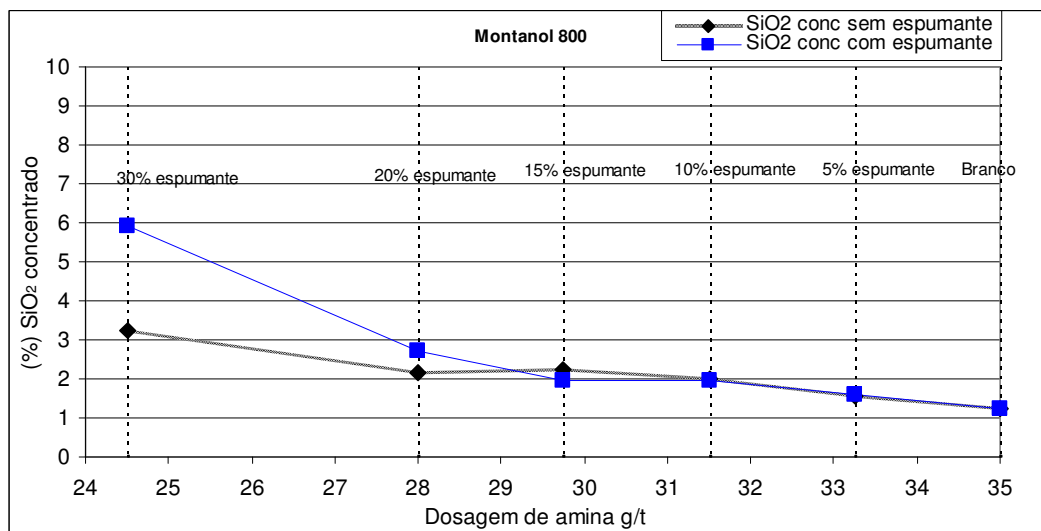


Figura 5.21 – Teor de SiO₂ no concentrado _ Montanol 800

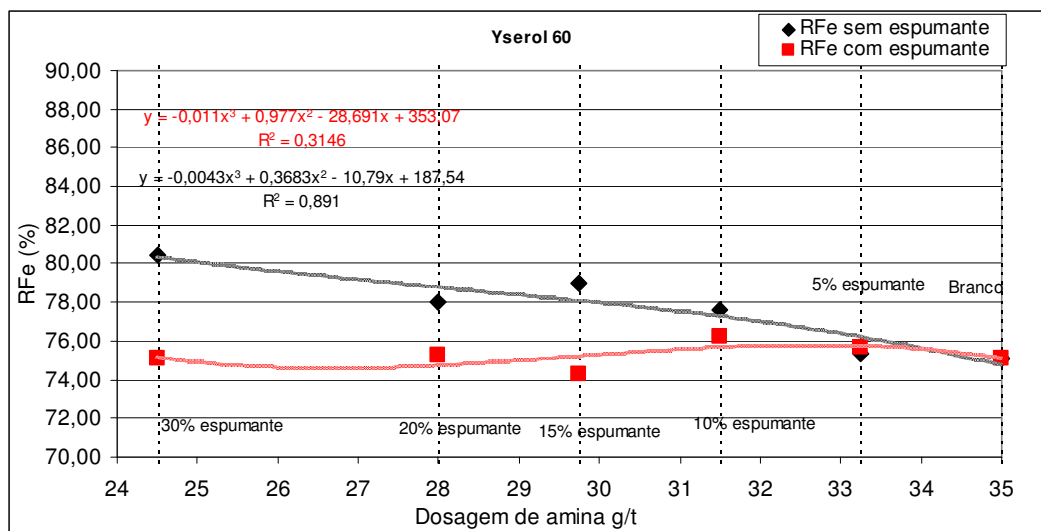


Figura 5.22 – Recuperação do Fe _ Yserol 60

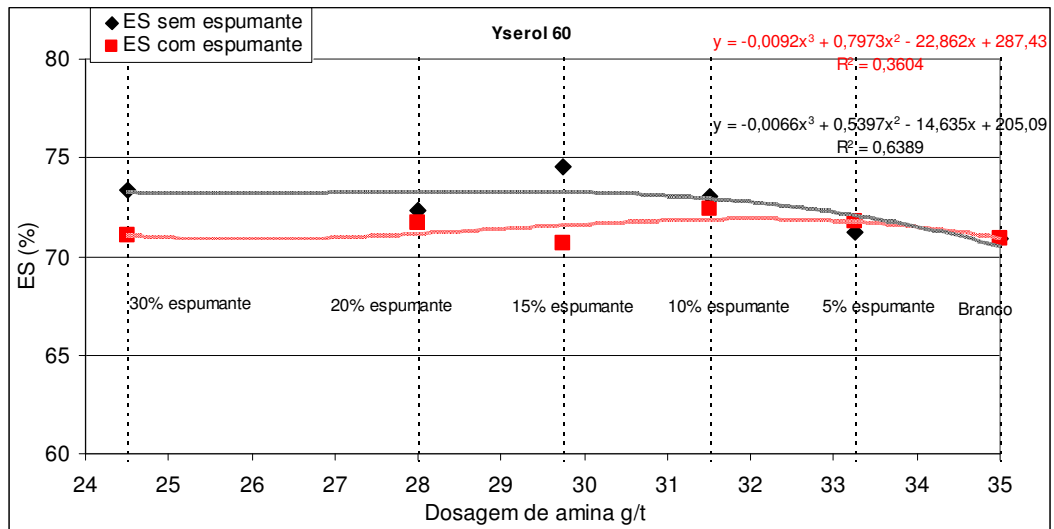


Figura 5.23 – Eficiência de separação _ Yserol 60

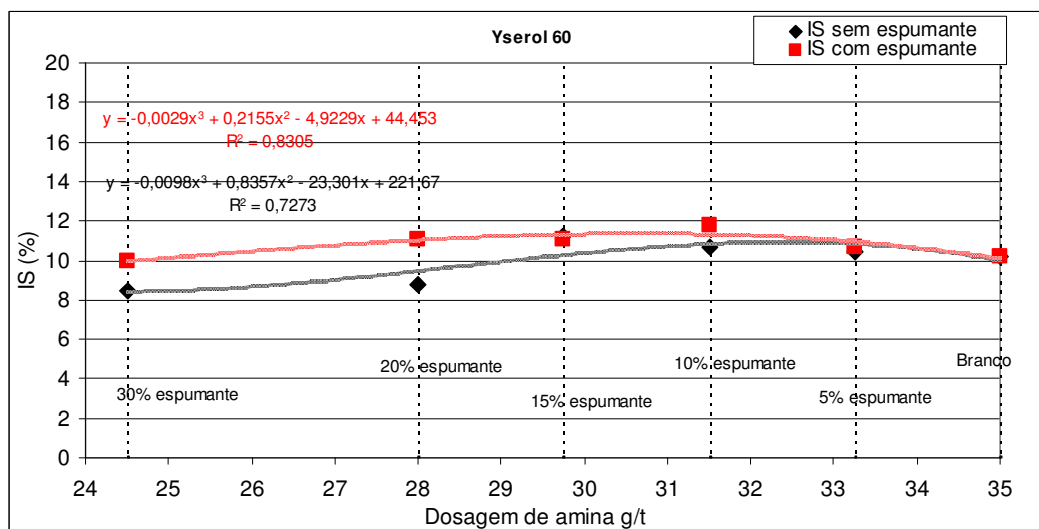


Figura 5.24 – Índice de seletividade _ Yserol 60

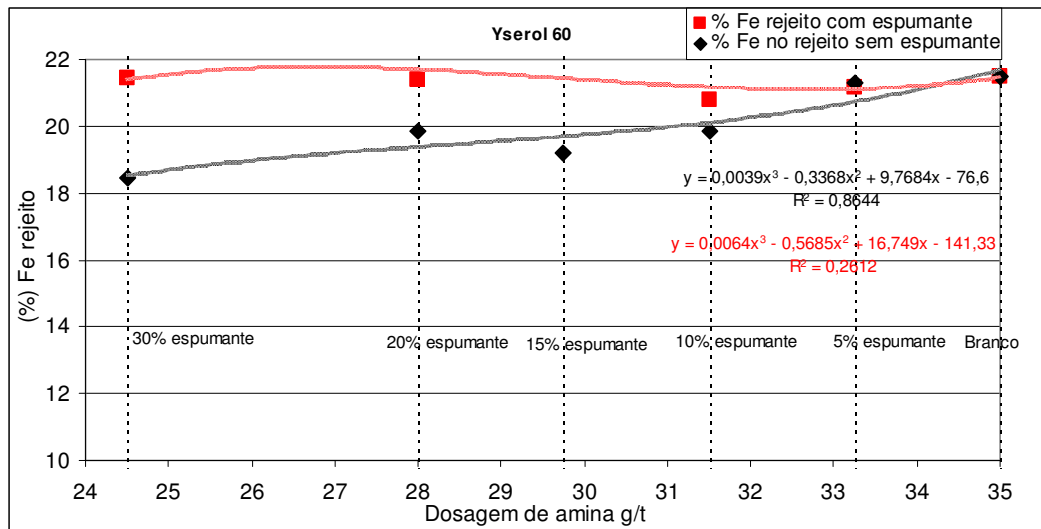


Figura 5.25 – Percentagem de fe no rejeito _ Yserol 60

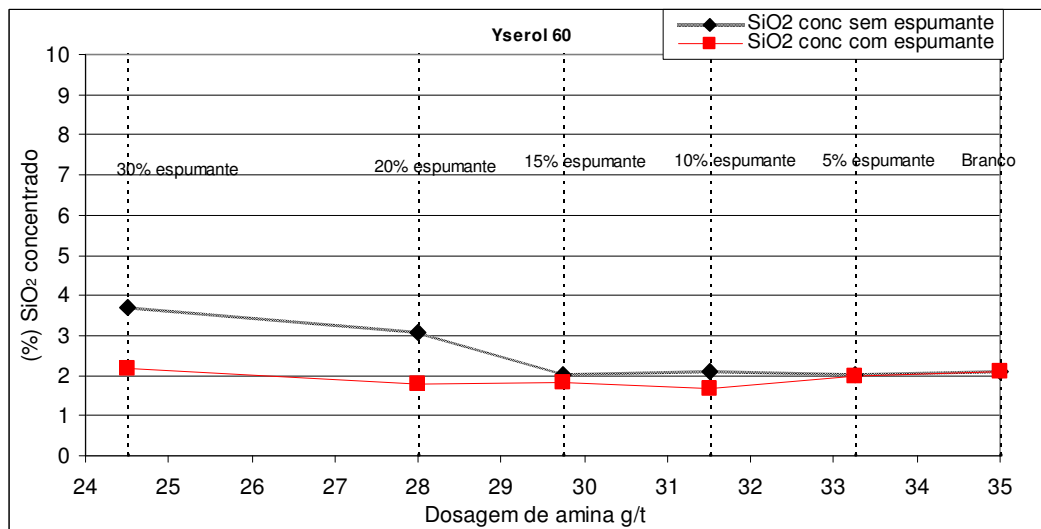


Figura 5.26 – teor de SiO₂ no concentrado _ Yserol 60

Para o Montanol 800 verifica-se que a RFe teve um aumento significativo em todos os testes com substituição de espumante (5%, 10%, 15%, 20% e 30%). A ES e IS tiveram valores maiores até o teste com 20% de substituição, onde após este ponto começam a

decrecer. A percentagem de Fe no rejeito para os testes com espumante ficou próxima da curva padrão com substituições mais baixas (5% e 10%) e posteriormente os valores ficam mais baixos se comparados com a curva padrão. O teor de SiO₂ no concentrado tem comportamento muito próximo da curva padrão, até o teste com 20% de substituição de espumante onde os valores começam a subir.

Importante destacar a influência da concentração dos reagentes no sistema de flotação, quando se realiza testes em uma dosagem mais baixa diminuimos a concentração de reagentes no sistema de flotação, portanto neste cenário o melhor desempenho do sistema de flotação utilizando o Montanol 800 confirmou-se, porém com um limite de substituição em 20%, menor do que quando se trabalha em uma concentração maior, como mostraram os testes anteriores. Portanto é possível que em concentrações menores esta interação entre coletor e espumante seja menos favorecida.

Para o Yserol 60 a RFe e ES tiveram valores próximos a curva padrão até 10% de substituição de espumante, onde deste ponto começa a decrescer. O IS também teve valores próximos a curva padrão até o teste com 10% de substituição de espumante onde começa a aumentar, ou seja, os valores de SiO₂ concentrado ficam menores como pode-se constatar na Figura 5.26 porém perde-se muito ferro para o rejeito como observa-se na Figura 5.25.

5.2.3 Modelos dos tipos de espumantes

A seguir são apresentados alguns modelos de espumantes utilizados neste estudo. A nomenclatura utilizada para a montagem dos modelos pode ser vista na Figura 5.27. Os modelos podem ser vistos nas Figuras 5.28, 5.29, 5.30, 5.31, 5.32, 5.33, 5.34, 5.35, 5.36, 5.37 e 5.38.



Figura 5.27 - Legenda

1- Eteramina com 10 carbonos

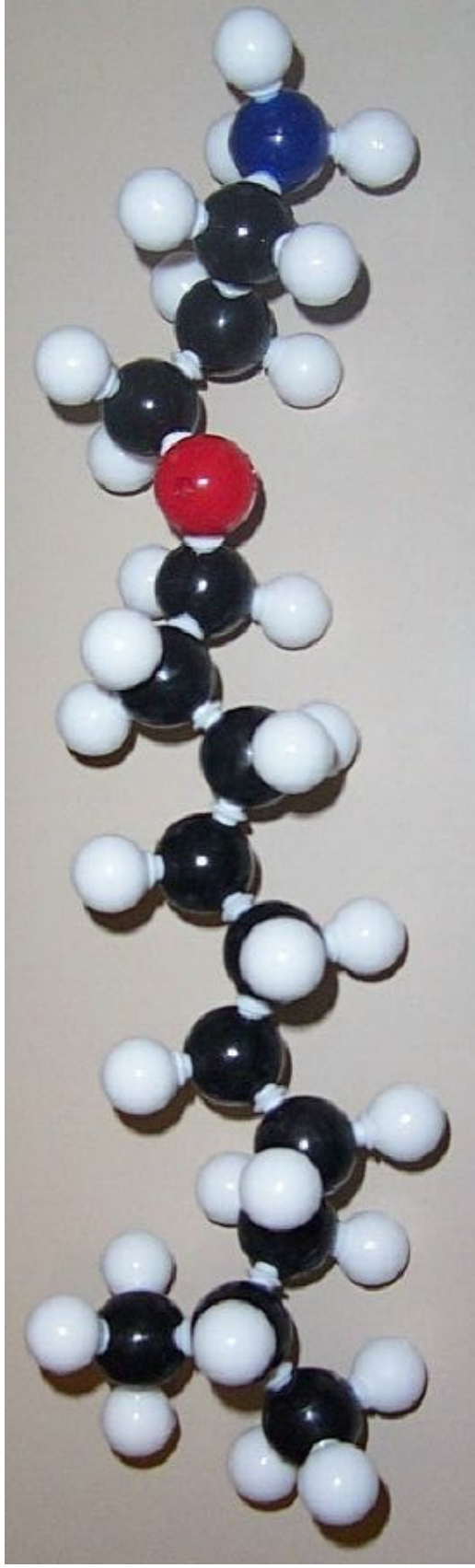


Figura 5.28 – Modelo do MIBC

2 – MIBC $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$



Figura 5.29 – Modelo do MIBC

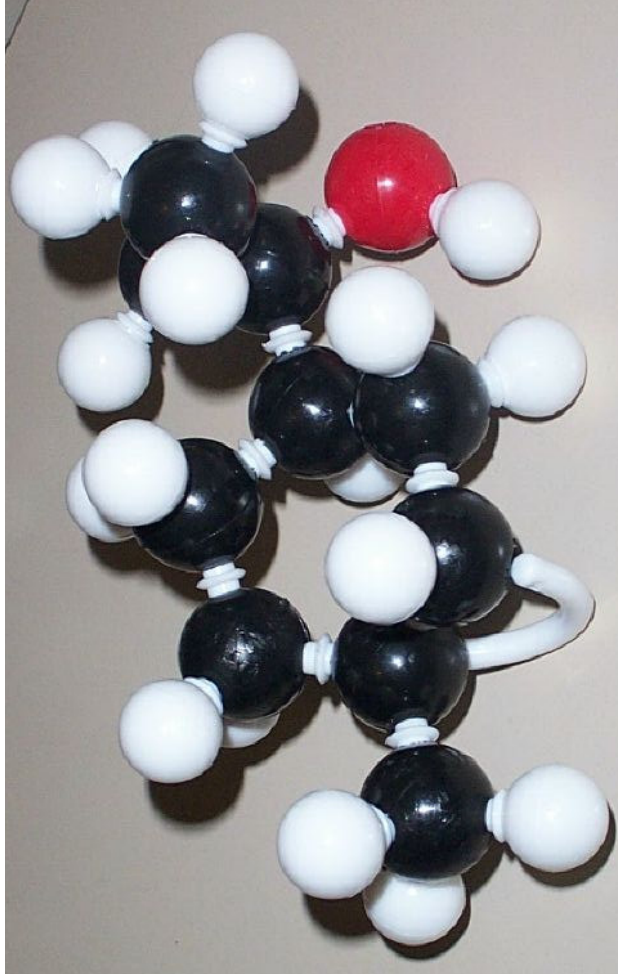


Figura 5.30 – Modelo do Óleo de Pinho

4-Alquil Polipropileno Glicol Eter $R-O-(CH_2CHCH_2-O)_n-H$

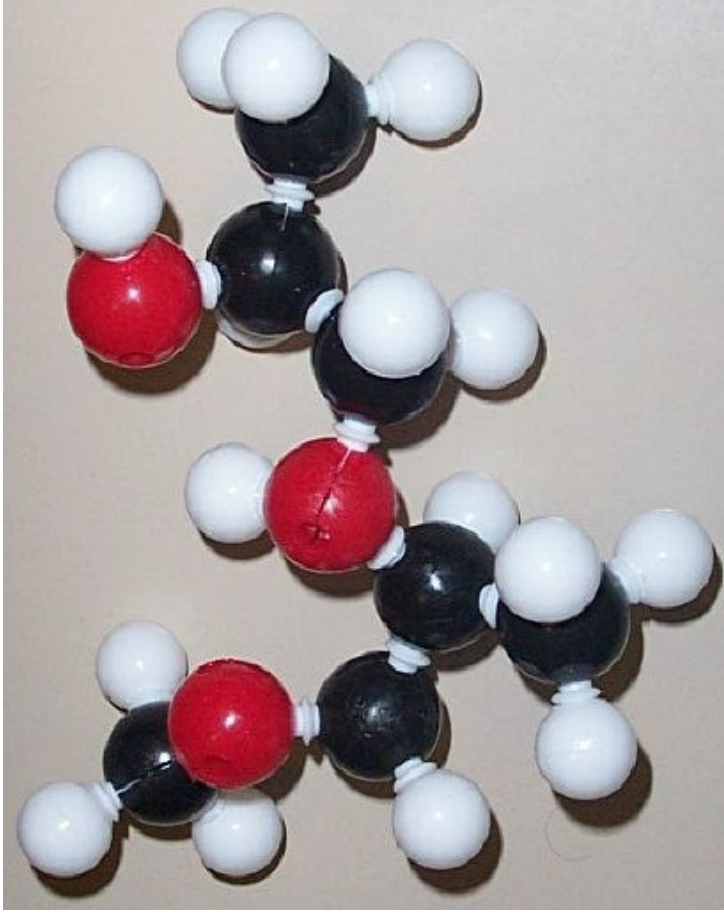
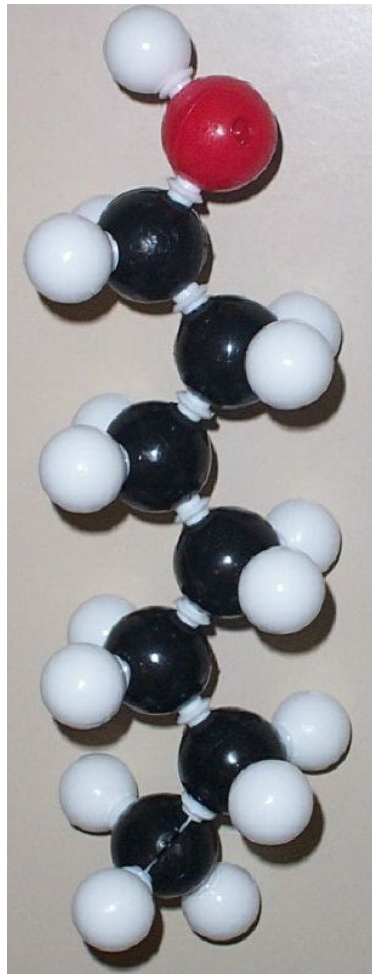
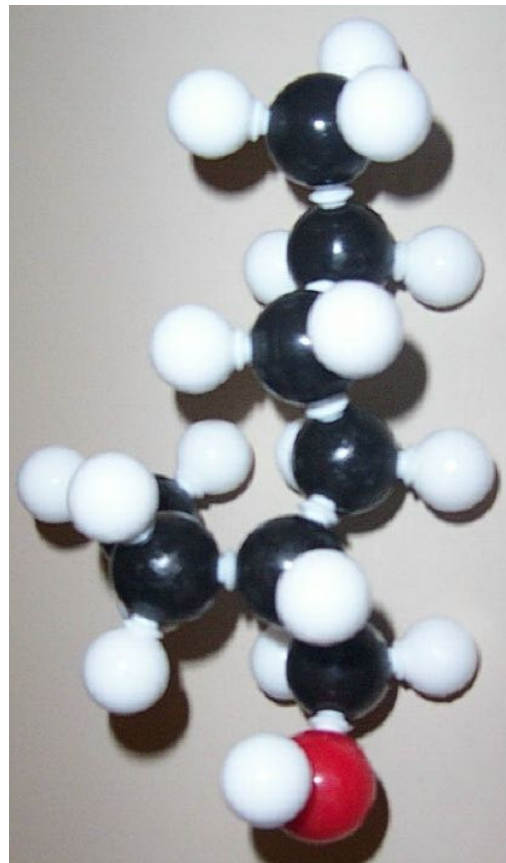


Figura 5.31 - Modelo do poliglicol

5- Álcoois Alifáticos

Figura 5.32 – Álcool alifático ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OH}$)Figura 5.33 – Álcool alifático $\text{-(CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH-(C}_2\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-OH)}$

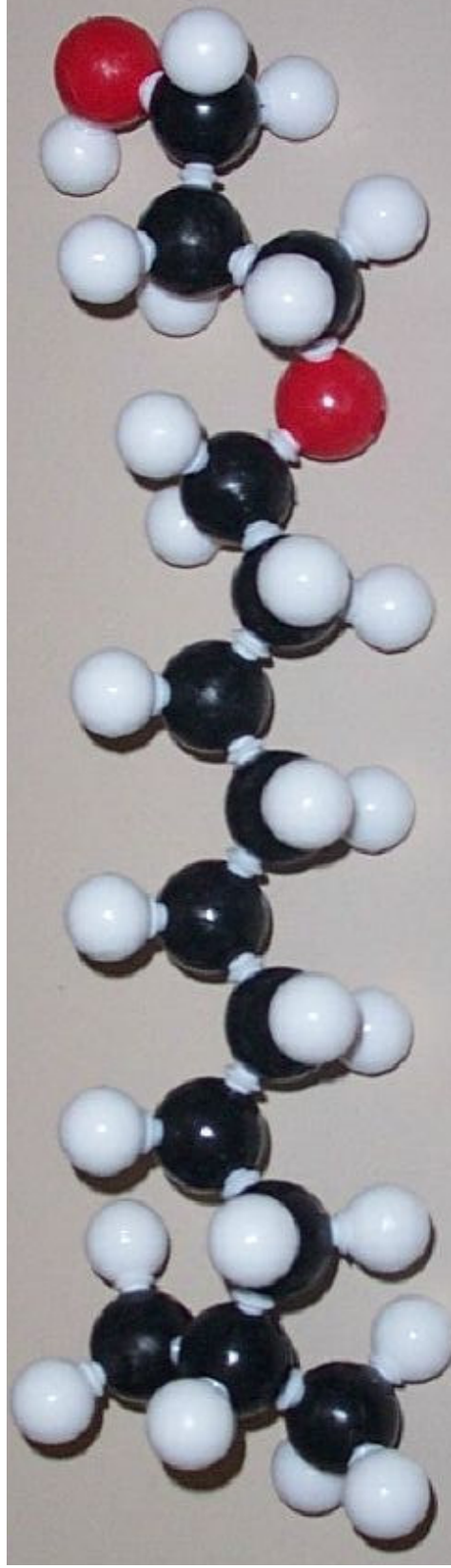


Figura 5.34 – Álcool alifático $\text{CH}_3(\text{C}_{10}\text{-H}_{20})\text{-O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{-O}$

6 – Interação entre amina e MIBC

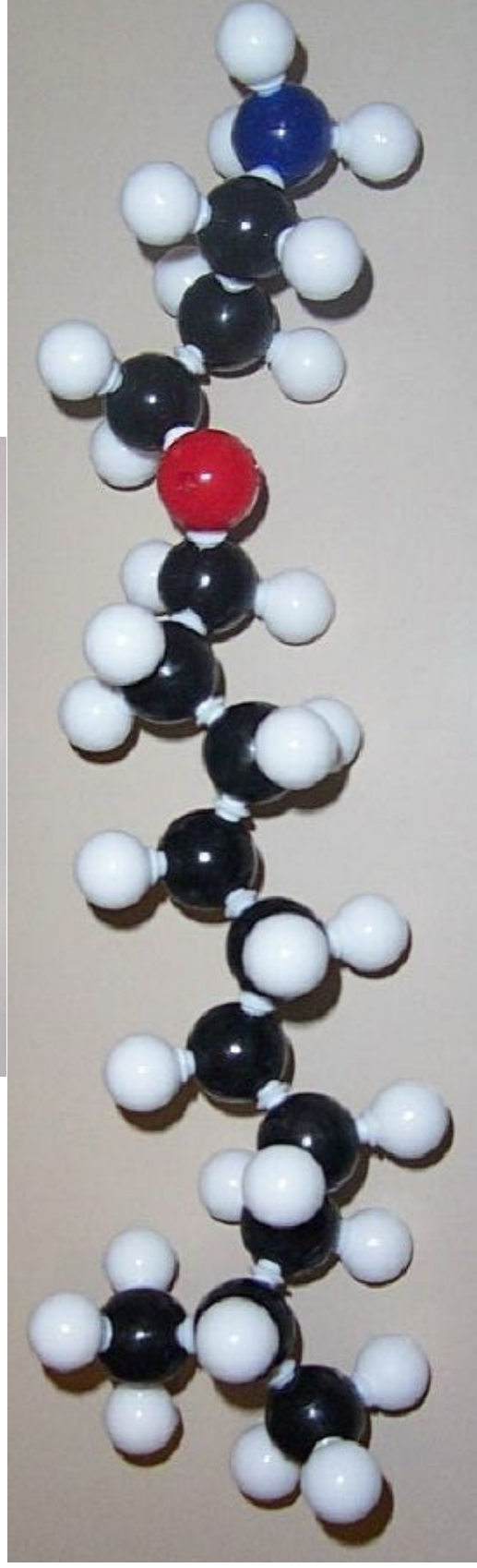


Figura 5.35 – Comparação entre amina e MIBC

7- Interação entre amina e óleo de pinho

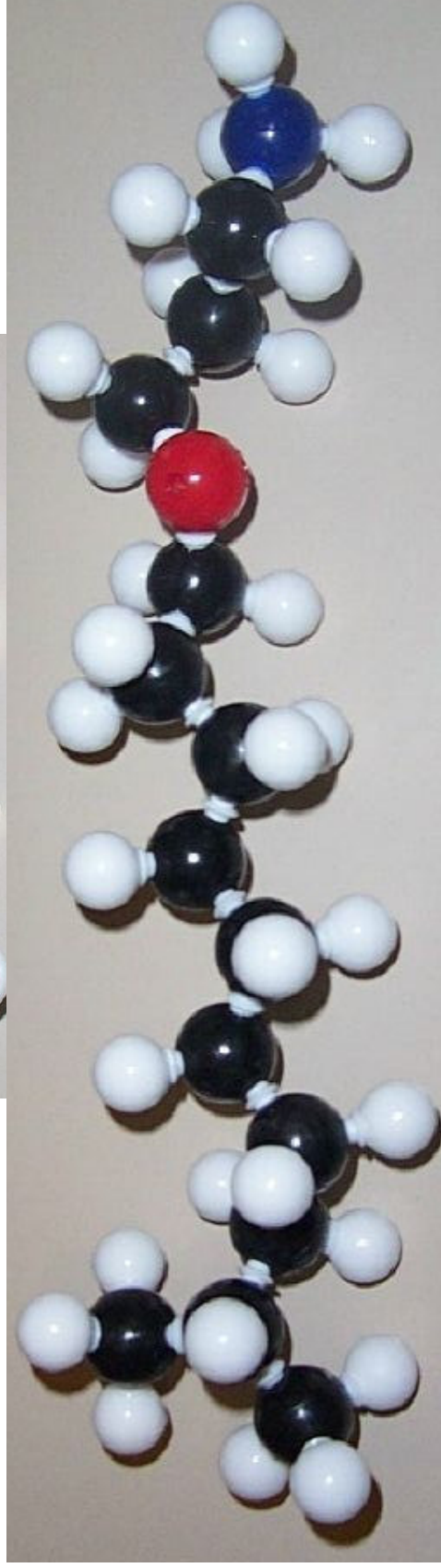
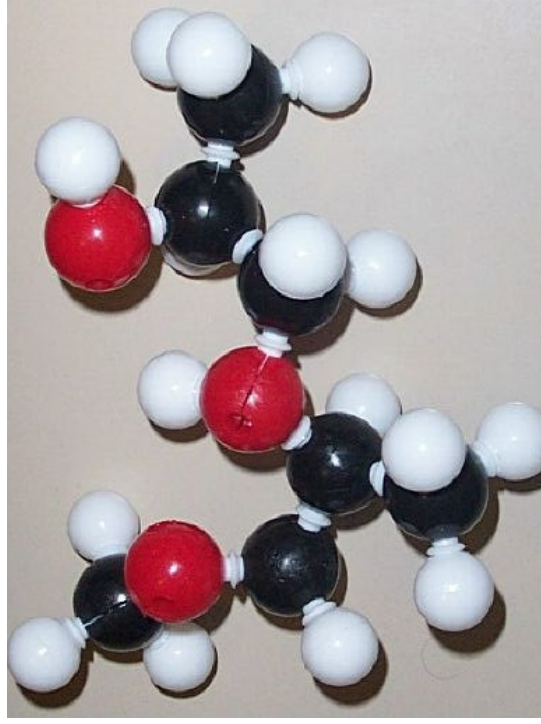


Figura 5.36 – Comparação entre amina e Óleo de Pinho



8 – Interação entre amina e Poliglicol

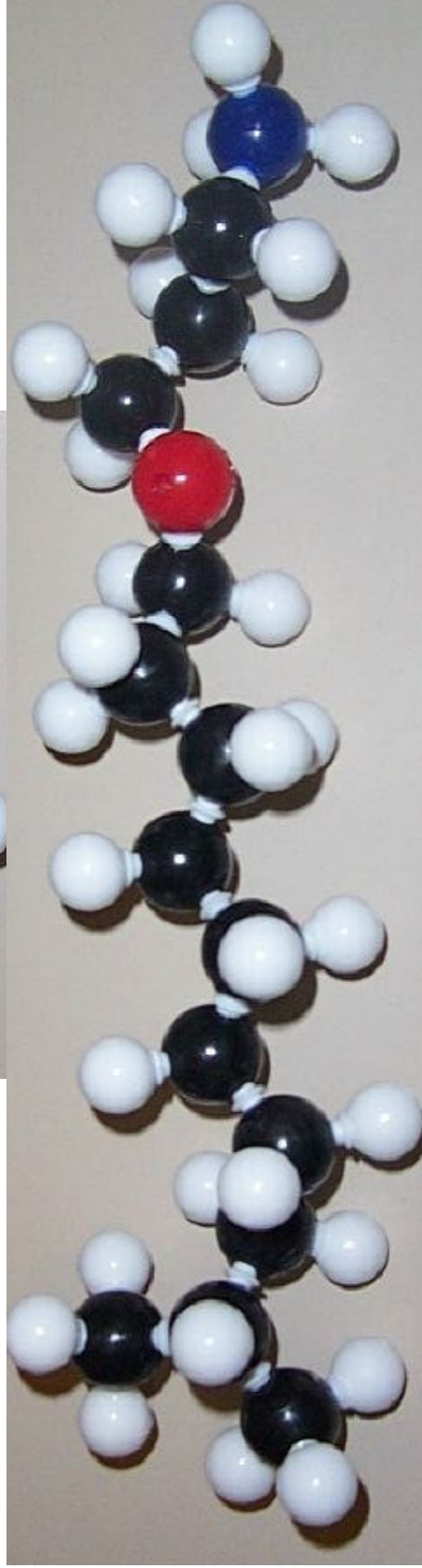


Figura 5.37 – Comparação entre amina e Poliglicol

9- Interação entre amina e álcool alifático

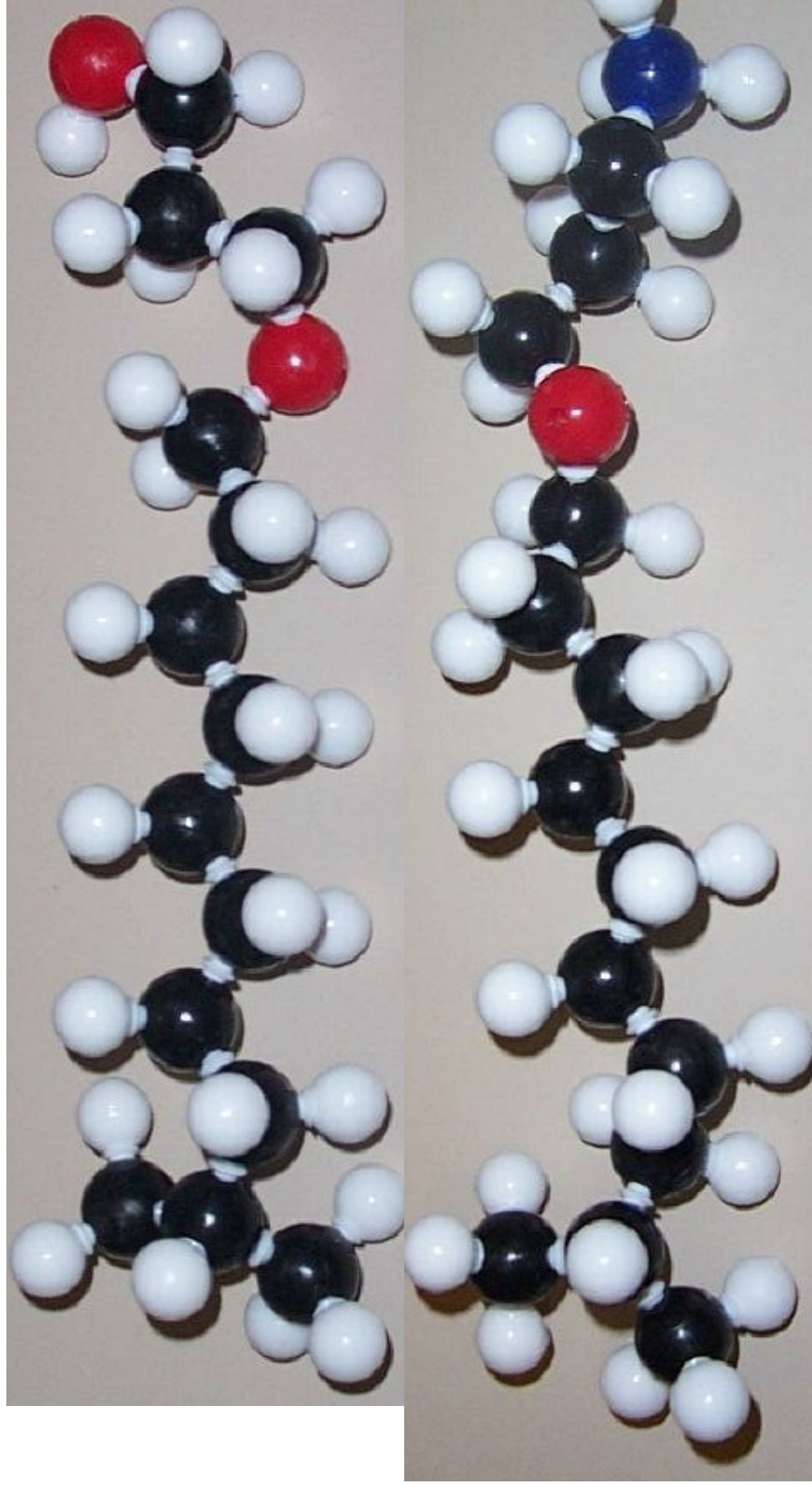


Figura 5.38 – Comparação entre amina e álcool alifático

Verifica-se através dos modelos apresentados acima, que de acordo com a forma estrutural de cada molécula (espumante e amina), o arranjo físico (interação) que apresenta-se com maiores possibilidades de ocorrer com maior força é entre um espumante de cadeia linear (álcoois alifáticos) e a amina.

Para a formação do arranjo citado acima, possivelmente há uma interação da molécula de água com os grupos polares da alcóxi-propanoamina (eteramina) e do espumante de maior potencial através de pontes de hidrogênio, posteriormente haveria a interação entre as cadeias hidrocarbônicas através de forças de van der Waals. Esta coadsorção de moléculas neutras entre as cabeças das aminas carregadas, diminui a repulsão entre as mesmas e quando adsorvidas na partícula mineral, promovem um melhor empacotamento da monocamada conseqüentemente tornado-as mais hidrofóbicas e promovendo o bom desempenho do sistema de flotação.

6- CONCLUSÕES

- Os resultados apresentados mostraram evidências claras da interação da amina com os espumantes testados, tanto interações sinérgicas como efeitos negativos para o processo de separação por flotação.
- A dosagem da mistura de coletor-espumante utilizada na flotação também se mostrou de importância fundamental. Para dosagens maiores, o percentual de substituição de amina por espumante pôde ser maior do que em dosagens menores.
- Recuperação de Ferro, IS, ES e %Fe rejeito são influenciados pelo tipo de surfatante utilizado e pelo percentual deste reagente. A menos do IS, eles também são influenciados pela interação destes dois fatores.
- Para dois dos surfatantes testados (Montanol - espumante e Benemax - BENEWET- auxiliar de filtração) foram obtidos resultados positivos com substituição de até 30% do coletor por um destes surfatantes.
- A análise dos resultados obtidos indica que a forma estrutural do surfatante é de suma importância. Os resultados mais promissores foram obtidos com surfatantes de cadeia linear (álcoois alifáticos). Além deste fator, verificou-se também que o tamanho da cadeia hidrocarbônica dos reagentes é um fator fundamental para que se possa promover uma melhor interação. Espumantes que apresentam cadeia hidrocarbônica menor do que a cadeia hidrocarbônica do coletor têm um desempenho pior do que aquele com cadeia hidrocarbônica igual ou maior do que a do coletor.
- A solubilidade dos espumantes também é de primordial importância. Verificou-se para alguns espumantes que quando adicionados em percentagens maiores, ocorria uma maior dificuldade na solubilização, prejudicando assim a interação entre espumante e coletor.

- A aplicação industrial mostra-se com possibilidade de ganhos expressivos, visto que a interação entre o espumante e o coletor melhoraria o desempenho da flotação e ainda haveria uma redução do custo total de reagentes empregados na flotação uma vez que os espumantes utilizados têm preço menor que o coletor.

7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os trabalhos realizados mostraram que ainda existem diversas oportunidades de estudos a serem exploradas. Como exemplos podem ser citados estudos com a variação do pH, que parecem ser de grande importância para o melhor conhecimento destas interações, uma vez que a forma iônica da amina é predominante em valores de pH mais baixos. Outra oportunidade é o entendimento dos mecanismos envolvidos na interação da amina com o surfatante, que ainda não está claro. O conhecimento destes mecanismos seria de grande importância para o desenvolvimento desta aplicação.

A forma de preparação dos reagentes também merece estudo detalhado. A formação de filmes mistos dos dois surfatantes pode levar a alterações ainda não investigadas na cinética do processo de flotação. Assim, preparação conjunta de soluções ou mistura de soluções preparadas separadamente podem ser fatores significativos para o emprego de surfatantes na flotação catiônica reversa de minérios de ferro.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, F. F. M. & LITWINSKI, N. Província Mantiqueira setor setentrional. In: ALMEIDA, F. F. M. & HASUI, Y. O *Pré-Cambriano do Brasil*. São Paulo: Edgar Blücher, 1984. p. 282-307.
2. ALMEIDA, F. F. M. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v.7, n.1, p.349-364, 1977.
3. ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth-Science Reviews*, v. 17, p. 1-29, 1981.
4. AMARANTE, S.C. - Filtragem de minérios de ferro – comparação entre métodos de filtragem de laboratório: testes folha e funil Büchner. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 2002 - 125pgs.
5. AMIDO NA FLOTAÇÃO – Caramuru – Alimentos de Milho Ltda. Caderno Técnico, Sete Lagoas/MG, Julho 1995.
6. ARAUJO, A.C.; COELHO, E.M.; SANTANA, A.N. – Ação de Íons de Alumínio na Flotação Catiônica de Quartzo e Hematita. ANAIS DO ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA – ABM, Belo Horizonte, MG - 1984. pags. 557-563.
7. ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C. – Froth Flotation: Relevant Facts and The Brazilian Case - Série Tecnologia Mineral – Centro de Tecnologia Mineral / CNPq, Rio de Janeiro, 1995.

8. ARAUJO, A.C.; SOUZA, C.C. – A Influência do Tamanho da Partícula de Lama na Flotação de Minérios de Ferro. ANAIS DO II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO – ABM, Ouro Preto, MG - 1999. pags. 73-88.
9. ARAUJO, A.C.; SOUZA, C.C.; CASTRO, E.B.; REIS, M.P. - Reagentes para a Inibição da Ação Deletéria de Portadores de Alumínio na Flotação Reversa de Minérios de Ferro. ANAIS DO II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO – ABM, Ouro Preto, MG - 1999. pags. 151-159.
10. BALTAR, C. A. M.; OLIVEIRA, J. F. – Interação Polímero-Surfactante e seu Efeito nas Características dos flocos. ANAIS DO ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA – ABM, Águas de São Pedro, SP - 1998. pags. 626-643.
11. BÔAS, R. C. V.; SILVA, L. A. – Modelo para simulação de processos contínuos de flotação: conciliação da cinética de flotação com a simulação algébrica. ANAIS DO ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA – ABM, Belo Horizonte, MG - 1984. pags. 75-79;
12. CASTRO, E.B. - Influência de finos na flotação de minérios de ferro: efeitos da granulometria e mineralogia Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 2002 - 170pgs.
13. CASTRO, E.B. – Teste Industrial com Agente Depressor FLOTEXP-60 na Flotação da ITM-D / PIC/ MBR. Relatório Interno / Minerações Brasileiras Reunidas S.A. Outubro, 2001.
14. CHEMALE JR., F.; ROSIÈRE, C. A.; ENDO, I. The tectonic evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Precambrian Research*, v. 65, p. 25-54, 1994.

15. COELHO, E. M.; A.E.C.; ARAUJO, A.C. Flotação, Espessamento, Filtragem e Flocculação Seletiva. In memorial: Paulo Abib Andery. Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Recife, 1980. Cap 3, p. 205-286.
16. COELHO, C.E.S. Depósitos de ferro da Serra dos Carajás, Pará. In *Principais Depósitos Minerais do Brasil.*, DNPM, Brasília: v.II, cap.V, p.29-64, 1986.
17. CORDANI, U. G., KAWASHITTA, K., MULLER, G., QUADE, H., REIMER, V., ROESER, H. Interpretação Tectônica e Petrológica de Dados Geocronológicos do Embasamento na Borda Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 52, n.4, 785-799, 1980a.
18. CORDANI, U. G., TEIXEIRA, W., SIGA, Jr. Geocronologia do Quadrilátero Ferrífero. In: Semana de Estudos Geológicos, 21, 1980, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto: Siceg. ,1980b. Boletim 21, p.27-44.
19. DARDENNE, M.A, SCHOBENHAUS, C. Metalogênese do Brasil. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 2001, 392p.
20. DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. *Minerais Constituintes das Rochas -Uma Introdução.* Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1981. 558p.
21. DERBY, O. A. The iron ores of Brazil. In: The Iron Ores Resources of the World. Intern. Geol. Congr., Stocholm. 1910.2:813-822.
22. DERBY, O. A. The Serra do Espinhaço, Brazil. *J.Geol.*, 1906. 14:374-401.
23. DORR 11, J. V. N. Physiographic, Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero, MG, Brazil. In: USGS/DNPM. *Professional Paper*, 341-C. 110p, 1969.

24. DORR 11, J. V. N. Supergene iron ores of Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, 1964.54: 1204-1240.
25. DORR II J.V.N., BARBOSA, A. L.M. Geology and ore deposits os Itabira District, Minas Gerais, Brazil. *USGS Prot: Pap.*, 1963. 341-C: 1-108.
26. DORR, J. V. N. Nature and origin of the high-grade hematite ores of Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.*, v. 60, n. 1, p. 1-46,jan-feb. 1965.
27. DORR, J. V. N. Supergene iron ores of Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.*, v. 59, n. 7, p. 1203-1240, novo 1964.
28. DREVER, J. I. Geochemical mo dei for the origin of precambrian banded iron formations. *Geol. Soco Am. Búll.*, v. 85, p. 1099-1106,jul. 1974.
29. ENDO, I. *Regimes Tectônicos do Arqueano e Proterozóico no Interior da Placa Sanfranciscana: Quadrilátero Ferrífero e ár.eas Adjacentes*, MG. São Paulo: IGC-USP, 1997. 237p. (Tese de Doutorado).
30. ENGLAND, B. M. Scanning Electron Microscopy. *The Mineralogical Record*, v. 22, p.123-132, March-April, 1991
31. ERIKSSON, K. A. Crustal growth, surface processes, and atmospheric evolution on the early Earth. In: COW ARD, M. P. & RIES, A. C. eds. *Early Precambrian Processes*. 1 5t. London: The Geological Society, 1995. p. 11-25.
32. EVANS, A. M. *An introduction to ore geology*. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publ., 1987. 358 p.
33. FERNADES, E.Z. - Aplicação da caracterização tipológica ao planejamento de lavra de minério de ferro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e

de Minas) Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 2003 - 129pgs.

34. GUIMARÃES, M. L. V.; FUJIKAWA, L. H.; VIEIRA, M. B. H.; BORGES. N. R.; SOUZA, R. A. C.; V ANNUCCI, L. C.; SANTOS, P. A. Classificação de minérios de ferro. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO: CARACTERIZAÇÃO, BENEFICIAMENTO E AGLOMERAÇÃO, 2, 1999, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto: Assoc. Bras. Metalurgia e Materiais -ABM, 1999. p. 444-455.
35. KANEKO, K. M.; FEITOSA, V. M. N.; TORÍBIO, N. M.; COELHO, L. H. Caracterização mineralógica da Jazida de Ferro de Alegria 1 e 6. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINERIO DE FERRO: CARACTERIZAÇÃO, BENEFICIAMENTO E PELOTIZAÇÃO, 1, 1996b, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto: Assoc. Bras. Metalurgia e Materiais -ABM, 1996b. p.403-415.
36. KLEIN, C., HURLBUT, JR., C. S. *Manual of Mineralogy*. 20 ed new York: jonh Wiley & Sons, 1985. 596p.
37. Klemm, O.O. The formation of paleoproterozóic banded iron formations and their associates Fe and Mn deposits, with reference to the Griqualand West deposits, South Africa. *Journal of African Earth Science*, 2000. 30:1. P.1-24.
38. KLIMPEL, R.R. - Selection of Chemical Reagents for Flotation. MULAR, ^a L.; BHAPPU, R.B. MINERAL PROCESSING PLANT DESIGN. 2nd Edition. New York, New York: Society of Mining Engineers, 1980. Chapter 25, pags 907-934.
39. KOOPAL, L. K; GOLOUB, T.; KEIZER, ^a; SIDOROVA, M. P. - The effest of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica. COLOID AND SURFACES. Physicochemical and Engineering Aspects 151, 1999, pags. 15-25.

40. LEAL FILHO, L.S.; CHAVES, A.P. – Subsídios à Formulação de Coletores à Base de Eteraminas para a Flotação Catiônica Reversa do Quartzo. Convênio Fundação Universidade de São Paulo / Hoesch do Brasil – Relatório Técnico 02/95. São Paulo, Julho de 1995. 36pgs.
41. LEJA, J. Interactions Among Surfactants. Mineral Processing and Extractive Review, 1989, Vol. 5, 1-24p.
42. LIMA, R. M.F.; BRANDÃO, P. R. G. – Flotabilidade da Hematita e do Quartzo com Alquileteramina na ausência e na presença de Amido(1). ANAIS DO II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO – ABM, Ouro Preto, MG - 1999. pags. 172-184.
43. LIMA, R.M.F.; BRANDÃO, P.R.G. - Flotabilidade da Hematita e do Quartzo com Alquileteramina na Ausência e na Presença de Amido. ANAIS DO II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO – ABM, Ouro Preto, MG - 1999. pags. 172-185.
44. MACAMBIRA, M.J.B.; RAMOS, J.F.F.; ASSIS, J.F.P., FIGUEIRAS, A.J.M. Projeto Serra Norte e Projeto Pojuca. Convênio SEPLAN/DOCEGEO/UFPA/DNPM. Relatório final, 1990, 150p.
45. MAGALHÃES, M. S. Minério de Ferro e Sínteres Industriais: mineralogia, Microestruturas, Química mineral, Comportamento magnético e Controle de Qualidade; Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2003. 351p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Minas).
46. MAGRIOTIS , R.P.; PERES, A.E.C. – Análise do Desempenho de Coletores Catiônicos na Flotação de um Minério de Ferro., 1995.
47. MAPA, P.S.; FERREIRA, V.M.; ABREU, R.G. – Adição Estagiada de Amido na Flotação Mecânica da Samarco Mineração S.A. ANAIS DO VI SHMMT / XVII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA – ABM, Rio de Janeiro, 2001. pags. 522-524;

48. MASCARENHAS, J. F.; PEREIRA, A. J.; MISI, A.; MOTTA, A. C.; SÁ, J. H. S. Província São Francisco. In: ALMEIDA, F.F M. & HASUI, Y. O pré-Cambriano do asil. São Paulo: Edgar Blücher, 1984. p. 46-122.
49. MAYNARD, J. B. *Geochemistry of sedimentary Ore deposits*. New York: Springer-Verlag, 1983. 305 p.
50. MONTE, B.M.; OLIVEIRA, J.F. – Flotation of syvite with dodecylamine and effect of added long chain alcohols . *Minerals Engineering* 17 (2004), pags. 425-430.
51. MEIRELLES, M.R. Geoquímica e metalogênese dos jaspilitos e rochas vulcânicas associadas, Grupo Grão-Pará, Serra dos Carajás, Pará. Dissertação de mestrado, Brasília, UnB, 1986. 150p.
52. MEIRELLES, M.R., DARDENNE, M.A. Geoquímica e gênese dos jaspilitos arqueanos da Serra dos Carajás, Pará. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 4. Brasília SBGq, *Anais*, 1993. P.131-132.
53. MORRIS, R. C. Genesis of iron ore in banded iron-formation by supergene and supergene-metamorphic processes -a conceptual modelo In: WOLF, K. H. ed. *Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits*. Arnsterdam: Elsevier Science, 1985. p. 73-235.
54. MORRIS, R.C. *A textural and mineralogical study of the relationship of the iron ore to banded iron-formation in the Harnersley Iron Province of western Australia*. *Economic Geology*, 1980, v.75, p. 184-209.
55. MORRIS, R.C. Genesis of Ore in Banded Iron-formation by Supergene-metamorphic Processes -A Conceptual Model. In: WOLF, K.H. *Handbook of Strata- Bound and Stratiform Ore Deposits*. Netherlands: Elsevier Science Publishers'B.V., 1985, Vol.13, Cap.2, p.73-235.

56. MORRIS, R.C. Genetic modelling for banded iron-formation of the Hamersley Group, Pilbara Craton, Western Austrália. *Precambrian Research*, 1993. 60:243- 286. 1993.
57. PAREKH, B.K.; MILLER, J.D. - Iron Ore Flotation-Historical Perspective and Future Prospects. SME (1999).
58. PARKS, G. A. *Adsorption in the marine Enviromen*. Chemical Oceanography. 241-308, 1975.
59. PAVLOVIC, S. – Adsorção de Carboidratos na Superfície dos Minerais Hematita e Quartzo. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 2002 - 219pgs.
60. PEREIRA, S.R.; MAGALHÃES, D.; LIMA, M.A. – Gelatinização do Amido na Flotação Reversa de Minério de Ferro. ANAIS DO SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO – ABM, Santos, SP - 2000. pags. 159-173.
61. PERES, A.E.C.; *Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*. 16 ed. Recife, 1980.
62. PERES, A.E.C. – *Flotação* – BeloHorizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2001. 303pgs.
63. PERES, A.E.C.; *Processamento Mineral – Métodos de Concentração*. In: ABM. Minério de Ferro; Processos de Obtenção e sua Utilização na Siderurgia. Belo Horizonte, 2003. Cap. 6, pags 196-251.
64. PUGH, R. J.; RUTLAND, M. W.; MANEV, E.; CLAEISSON, P.M. - Dodecylamine collector - pH effect on mica flotation and correlation with thin

- aqueous foam film and surface force measurements. *Int. J. Miner. Process.* 46, 1996, pags. 245-262.
65. QUADE, H. Genetic problems and enviromental features of vulcano-sedimentary iron ores deposits os Lahn-Dill type. In: K.H. Wolf(ed.), *Handbook of Stratabound and Stratiform Ore Deposits*, 1976. 7(6):255-294.
66. RABELO, P.J.B.; TURRER, A.D. - O Uso de Fatorial para Avaliar os Efeitos do %Al₂O₃ na Água de Flotação dos Minérios de Ferro da Samarco Mineração S.A. ANAIS DO II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO – ABM, Ouro Preto, MG - 1999. pags. 208-221.
67. RAMDOHR, P. *The Ore Minerals and Their Intergrowths*. 2ed. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1980. 1202p.
68. RAMOS, J.I. Características geológicas de minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero e suas influências na degradação granulométrica durante redução sob condições de baixas temperaturas (550°C). Belo horizonte: IGC-UFMG, 2002. 126p. (Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia, IGC, UFMG).
69. RAO, K. H.; CHERNYSHOA, I. V. - Mechanism of Coadsorption of long-Chain Alkylamines and Alcohols on silicates. *Fourier Transform Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies* . *langmuir* 2001, 17, pags. 2711-2719.
70. RAPOSO, F .O. Formações ferríferas e metassedimentos químicos de áreas selecionadas no Quadrilátero Ferrífero e suas relações com níveis rudáceos. Dissertação de mestrado. Belo horizonte, UFMG, 1995. 134p.
71. REEVES, R. G. *Geology and Mineral Resources of lhe Monlevade and Rio Piracicaba Quadrangles, Minas Gerais, Brazil*; Geological Survey Professional

- Paper 341-E. 1st ed. Washington: The Geological Survey of The United States, 1966. p. EI-E58.
72. REZENDE; F.E.O. – Método para Determinação da Dosagem de Coletor em Flotação. ANAIS DO ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA – ABM, Belo Horizonte, MG - 1984. pags. 89-92;
73. ROSIERE, C. A.; QUADE, H.; CHEMALE JR.; F.; SIEMES, H. As características minerais lógicas, texturais e de anisotropia dos minérios de ferro como parâmetros geometalúrgicos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO: CARACTERIZAÇÃO, BENEFICIAMENTO E PELOTIZAÇÃO, 1, 1996, Ouro Preto. *Anais...* Ouro Preto: Assoc. Bras. Metalurgia e Materiais -ABM, 1996. p. 163-176.
74. SANTANA, A.N.; CORDEIRO, A.T.B.; RAMOS, L.T.S. – Estudos de Concentração de Itabiritos das Minerações Brasileiras S.A.- MBR. ANAIS DO III ENCONTRO DO HEMISFÉRIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL/XV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA – ABM, São Lourenço, MG - 1992. pags. 625-644;
75. SANTOS, L. D. Geologia e Mineralogia de Minérios de Ferro. In: ABM. Minério de Ferro; Processos de Obtenção e sua Utilização na Siderurgia. Belo Horizonte, 2003. Cap. 2, pags 11-54.
76. SANTOS, L. D. Caracterização Microestrutural de Minérios de Ferro do Quadrilátero Ferrífero, MG. Belo Horizonte: EEUFMG, 2002. 178p. Tese de Doutorado, Tecnologia Mineral, CPGEM -EEUFMG.
77. SANTOS, L. D., BRANDÃO, P. R. G. Morphological Varieties of Goethite in Iron Ores from Minas Gerais, Brazil. In: Applied Mineralogy ,2003, Helsinki. *Proceedings*, Finland.

78. SILVA, R.V.G - Efeito da alumina na flotação de um minério misto hematítico-itabirítico da mina do pico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 1999 - 174pgs.
79. SILVA, R.V.G.; AMARANTE, S.C. – Estudo Alternativo de Reagentes de Flotação – Mina d Pico – Relatório Interno / Minerações Brasileiras Reunidas S.A. Julho, 1996.
80. SOMASUNDARAN, P.; HUANG, L. - Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces . ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 88, 2000, PAGES. 179-208.
81. SOTOMAYOR, S. M.; HOUOT, R.; KONGOLO, M. - Technical Note Flotation of Silicated Guangue Iron Ores: Mechanism and Effect of Starch. Minerals Engineering, 1998, Vol. 11, Nº1, pags. 71-76.
82. TRATAMENTO DE MINÉRIOS – Ed.: Adão Benvindo da Luz et ali. – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.
83. VIDYADHAR, A.; RAO, K. H.; CHERNYSHOVA, I.V. - Mechanisms of amine-feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. COLOID AND SURFACES. Physicochemical and Engineering Aspects 00, 2002, pags. 1-16.
84. WYSLOUZIL, H.E. – The Production of High Grade Iron Ore Concentrates Using Flotation Columns. 70th. SME Proceeding.
85. YIANATOS, J. – Column Flotation – Developments and New Trends – ANAIS DO VI SHMMT / XVII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA – ABM, Rio de Janeiro, 2001. (artigo original).

9- DADOS BIOGRÁFICOS DO AUTOR:

RONNEY ROGÉRIO RODRIGUES SILVA nasceu em 4 de março de 1974 em São José do Rio Preto-SP, filho de José Braz da Silva e Romilda Maria Rodrigues Silva. Casado com LÍlian Terezinha Camilo Silva, com um filho, Rafael, graduou-se em Engenharia de Minas pela UFMG em dezembro de 2000, onde foi agraciado com o prêmio “Álvaro da Silveira – Medalha de Ouro” por ter obtido o 1º lugar da sua turma. Trabalha, como engenheiro de processos, no Centro de Pesquisas da MBR – Minerações Brasileiras Reunidas S.A desde 2001.