

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

Dissertação de Mestrado

**FLOTAÇÃO DE ANFIBÓLIOS COM AMINA
PRIMÁRIA E SAIS QUATERNÁRIOS
DE AMÔNIO**

Autora: Dayane Ferreira Santos

Orientador: Professor Paulo Roberto de Magalhães Viana

Fevereiro/2011

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

Dayane Ferreira Santos

**FLOTAÇÃO DE ANFIBÓLIOS COM AMINA
PRIMÁRIA E SAIS QUATERNÁRIOS
DE AMÔNIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Minas

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientador: Professor Paulo Roberto de Magalhães Viana

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

Fevereiro/2011

A Jesus Cristo, minha força,
meu tesouro, minha razão de viver.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo tempo passado na UFMG, por tudo que aprendi e pelas pessoas maravilhosas que conheci. Obrigada Senhor por sempre me carregar em Teus braços, nada sou sem Ti.

Ao professor Paulo Viana por todo apoio, respeito e atenção, pela orientação e pela oportunidade de realizar este trabalho.

A Sônia Denise por ter me incentivado a fazer o mestrado, por todo apoio e atenção, pela amizade e pelos preciosos conselhos.

Aos amigos, Aline, Andréia, Carol, Denílson, Gilmara, Júnia, Marcos e Otávia, pelos momentos inesquecíveis, por todo apoio, respeito, atenção e companheirismo.

A Cláudia, Áurea, Isabel e Gisele por toda atenção e respeito e pelos momentos descontraídos que me proporcionaram.

Aos meus pais, Sônia e Waldeci, e meus irmãos, Tathyane e Wendell, pelo apoio incondicional, por serem exemplos de honestidade e respeito e por sempre acreditarem em mim.

Aos professores e funcionários do DEMIN e do CPGEM por todo apoio e respeito, contribuindo para a realização deste trabalho.

A FAPEMIG pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS	2
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1	Minério de Ferro – Aspectos Gerais	3
3.2	Principais Depósitos Brasileiros de Minério de Ferro	5
3.2.1	Quadrilátero Ferrífero.....	5
3.2.2	Serra dos Carajás.....	5
3.2.3	Urucum.....	6
3.3	Tipos de Minérios de Ferro	6
3.4	Minerais Presentes em Minérios de Ferro – Silicatos.....	7
3.4.1	Inossilicatos	7
3.4.2	Anfibólios	8
3.5	Os Anfibólios e os Domínios Estruturais e Metamórficos no Quadrilátero Ferrífero	10
3.6	Grau Metamórfico das Formações Ferríferas.....	12
3.7	Métodos de Concentração para Minério de Ferro	15
3.8	Flotação de Minério de Ferro	17
3.9	Flotação de Minérios de Ferro Anfíbolíticos.....	17
3.9.1	O Uso de Ácido Oxálico na Flotação.....	21
3.9.2	Mistura de Coletores na Flotação.....	23
4.	METODOLOGIA.....	25
4.1	Obtenção e Procedência das Amostras	25
4.2	Preparação das Amostras	25
4.3	Reagentes.....	26
4.4	Caracterização.....	27
4.5	Medidas de Potencial Zeta	29
4.6	Testes de Microflotação	32
4.6.1	Testes para Definir Tempo de Condicionamento do Ácido Oxálico	34
4.6.2	Testes com Ácido Oxálico.....	35
4.6.3	Testes com Dodecilamina (DDA) e Flotigam K2C 1.10^{-5} M	35

4.6.4	Testes com Mistura de Coletores (DDA e K2C)	35
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Caracterização.....	36
5.1.1	Fluorescência de Raios-X (FRX).....	36
5.1.2	Difração de Raios-X (DRX)	37
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura/Microsondagem Eletrônica	37
5.2	Medidas de potencial zeta	42
5.2.1	Variação do Potencial Zeta e da Condutividade em Função do Tempo	42
5.2.2	Variação do Potencial Zeta com o pH.....	47
5.2.3	Variação do Potencial Zeta com a Concentração de Dodecilamina	52
5.2.4	Variação do Potencial Zeta com a Concentração de Ácido Oxálico	52
5.2.5	Variação do Potencial Zeta com a Concentração de CTAB	54
5.2.6	Variação do Potencial Zeta com a Concentração de K2C	55
5.3	Testes de microflotação.....	56
5.3.1	Testes com Ácido Oxálico.....	56
5.3.2	Testes com Dodecilamina (DDA) e Flotigam K2C 1.10^{-5} M	57
5.3.3	Testes com Mistura de Coletores (DDA e K2C)	59
6.	CONCLUSÕES.....	62
7.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	63
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
10.	ANEXOS	70
10.1	Anexo 1: Fotos dos anfíbios utilizados na pesquisa	70
10.2	Anexo 2: Espectros de fluorescência de raios-X.....	71
10.3	Anexo 3: Espectros de difração de raios-X.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Elementos químicos mais comuns na crosta terrestre. (Adaptado de MARANGON, 1995)	3
Tabela III.2: Reservas e produção mundial de ferro. Notas: (1) Reservas medidas e indicadas; (e) Dados estimados, exceto Brasil. (DNPM/DIPLAM; USGS. Mineral Commodity Summaries, 2009 apud JESUS, 2010)	4
Tabela III.3: Principais minerais de ferro e algumas propriedades. (Adaptado de CHRISTIE e BRATHWAITE, 1997)	7
Tabela III.4: Série de anfibólios mais comuns. (Adaptado de LEAKE <i>et al.</i> , 1997).....	9
Tabela III.5: Métodos de concentração aplicados a minério de ferro. (Adaptado de PAPINI, 2008)	16
Tabela III.6: Análise química do anfibólio (SILVA, 1995).	19
Tabela III.7: Análise química global (VIANA e ARAUJO, 2007).....	19
Tabela III.8: Resultados obtidos nos testes de flotação. (VIANA e ARAUJO, 2007) ...	20
Tabela III.9: Teor de ferro e sílica. (FILIPPOVA <i>et al.</i> , 2007)	21
Tabela III.10: Resultados obtidos nos testes de flotação com ácido oxálico (VIANA e ARAUJO, 2007).....	22
Tabela IV.1: Reagentes utilizados na pesquisa.	27
Tabela IV.2: Relação dos testes para determinação de potencial zeta.	32
Tabela V.1: Análise química qualitativa por FRX dos anfibólios.	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema estrutural dos inossilicatos: a) cadeia simples (piroxênios) e b) cadeia dupla (anfíbólios). (Adaptado de KLEIN, 2002)	8
Figura 3.2: Unidade básica da estrutura dos anfíbólios. (Adaptado de KLEIN, 2002)	9
Figura 3.3: Diagrama de composição química das séries dos anfíbólios. (KLEIN,2002).....	10
Figura 3.4: Domínios estruturais e metamórficos no Quadrilátero Ferrífero. A área sombreada mostra o domínio de baixa deformação. Zonas metamórficas: ZG (zona da grunerita); ZC (zona da cummingtonita); ZA (zona da actinolita) e ZTA (zona da tremolita e antofilita). (PIRES, 1995 apud ROSIERE <i>et al.</i> , 2001).....	11
Figura 3.5: Prolongamento da linha que divide as zonas de cummingtonita (ZC) e actinolita (ZA) mostrando a região de Bom Sucesso.	12
Figura 3.6: Distribuição das formações do tipo FFB do precambriano mais conhecidas. (Adaptado de TRENDALL, 2002).....	13
Figura 3.7: Estabilidades relativas de minerais em formações ferríferas metamorfisadas em função das zonas metamórficas. (Adaptado de KLEIN, 2005).....	14
Figura 3.8: Fórmula estrutural do ácido oxálico.	21
Figura 3.9: Efeito de misturas de coletores sobre o potencial zeta da hornblenda. (Adaptado de FILIPPOVA <i>et al.</i> , 2007).....	24
Figura 3.10: Recuperação de minerais em função do pH usando mistura de coletores (Adaptado de YUHUA; JIANWEI, 2005)	24
Figura 4.1: Esquema da preparação das amostras.....	26
Figura 4.2: Aparelho Zeta Meter 3.0+.....	30
Figura 4.3: Sistema de microflotação com tubo de Hallimond modificado.	33
Figura 5.1: Imagem por elétrons retroespalhados da actinolita com aumento de 200 vezes e análise geral por EDS.....	38
Figura 5.2: Imagem por elétrons retroespalhados da actinolita com aumento de 1500 vezes.	38
Figura 5.3: Imagem por elétrons retroespalhados da ferro-actinolita com aumento de 200 vezes e análise geral por EDS.	39

Figura 5.4: Imagem por elétrons retroespalhados da ferro-actinolita com aumento de 750 vezes.	39
Figura 5.5: Imagem por elétrons retroespalhados da hornblenda com aumento de 200 vezes e análise geral por EDS.	40
Figura 5.6: Imagem por elétrons retroespalhados da hornblenda com aumento de 1000 vezes.	40
Figura 5.7: Imagem por elétrons retroespalhados da tremolita com aumento de 200 vezes e análise geral por EDS.	41
Figura 5.8: Imagem por elétrons retroespalhados da tremolita com aumento de 500 vezes.	41
Figura 5.9: Condutância específica e potencial zeta da actinolita em função do tempo.	43
Figura 5.10: Condutância específica e potencial zeta da ferro-actinolita em função do tempo.	44
Figura 5.11: Condutância específica e potencial zeta da hornblenda em função do tempo.	45
Figura 5.12: Condutância específica e potencial zeta da tremolita em função do tempo.	46
Figura 5.13: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico $1.10^{-3}M$ para a actinolita.	47
Figura 5.14: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico $1.10^{-3}M$ para a ferro-actinolita.	48
Figura 5.15: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico $1.10^{-3}M$ para a hornblenda.	49
Figura 5.16: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico $1.10^{-3}M$ para a tremolita.	50
Figura 5.17: Variação do potencial zeta com o pH para os anfibólios.	51
Figura 5.18: Variação do potencial zeta com o pH na presença de ácido oxálico $1.10^{-3}M$	51
Figura 5.19: Variação do potencial zeta com a concentração de dodecilamina para os anfibólios.	52
Figura 5.20: Variação do potencial zeta com o a concentração de ácido oxálico para os anfibólios, a hematita e o quartzo.	53

Figura 5.21: Variação do potencial zeta com o a concentração de CTAB para os anfibólios.	54
Figura 5.22: Variação do potencial zeta com o a concentração de K ₂ C para a ferro-actinolita e a tremolita.	55
Figura 5.23: Flotabilidade da ferro-actinolita e da tremolita DDA e K ₂ C 1.10 ⁻⁵ M em função da concentração do ácido oxálico, pH 10.	56
Figura 5.25: Flotabilidade de minerais em função da porcentagem de K ₂ C 1.10 ⁻⁵ M na mistura de coletores (DDA + K ₂ C), pH 10.	60
Figura 10.1: Actinolita.	70
Figura 10.2: Ferro-actinolita.	70
Figura 10.3: Hornblenda.	70
Figura 10.4: Tremolita.	70
Figura 10.5 (a): Espectro de fluorescência de raios-X da actinolita.	71
Figura 10.5 (b): Espectro de fluorescência de raios-X da actinolita.	72
Figura 10.6 (a): Espectro de fluorescência de raios-X da ferro-actinolita.	73
Figura 10.6 (b): Espectro de fluorescência de raios-X da ferro-actinolita.	74
Figura 10.7 (a): Espectro de fluorescência de raios-X da hornblenda.	75
Figura 10.7 (b): Espectro de fluorescência de raios-X da hornblenda.	76
Figura 10.8 (a): Espectro de fluorescência de raios-X da tremolita.	77
Figura 10.8 (b): Espectro de fluorescência de raios-X da tremolita.	78
Figura 10.9: Difratoograma da actinolita.	79
Figura 10.10: Difratoograma da ferro-actinolita.	80
Figura 10.11: Difratoograma da hornblenda.	81
Figura 10.12: Difratoograma da tremolita.	82

RESUMO

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre e o principal metal industrial. Os depósitos de minério de ferro estão amplamente distribuídos pelo mundo e podem ser encontrados em épocas geológicas diferentes, principalmente no pré-cambriano. A concentração química por laterização do ferro presente nas formações ferríferas bandadas deu origem às maiores jazidas de minério de ferro do Brasil e do mundo. Em regiões específicas das formações ferríferas são encontrados minérios de ferro associados a anfibólios, inossilicatos que dificultam o processo de flotação. O Quadrilátero Ferrífero, por exemplo, apresenta formações ferríferas bandadas proterozóicas e pode ser dividido em quatro zonas metamórficas em relação aos anfibólios (grunerita, cummingtonita, actinolita e tremolita e antofilita). Esses minerais prejudicam o processo de flotação devido à sua estrutura cristalina característica e à química de suas superfícies que possibilita a disponibilização de íons na polpa, principalmente íons cálcio e magnésio, os quais podem adsorver nos outros minerais, impedindo a ação seletiva do coletor. Tendo em vista a dificuldade em se processar minérios de ferro portadores de anfibólios, milhões de toneladas de óxidos de ferro são perdidas anualmente. Os testes usuais de flotação existentes para minério de ferro muitas vezes não possibilitam a obtenção de resultados adequados na flotação, ou seja, não geram concentrados de minério de ferro com especificações adequadas ao mercado ou índices de recuperação viáveis, quando anfibólios estão presentes no minério. A introdução de ácido oxálico em testes de flotação, a mistura de reagentes e a combinação de métodos de concentração têm demonstrado um grande potencial para uma melhora significativa na seletividade do processo. Neste trabalho foram realizados estudos detalhados com diferentes reagentes e anfibólios buscando-se entender o comportamento dos anfibólios, por meio de testes de microflotação e medidas de potencial zeta. Os resultados mostraram que sais quaternários de amônio podem ser utilizados como coletores de anfibólios e a mistura de sais possui potencial para uso industrial.

ABSTRACT

Iron is the fourth most abundant element in Earth's crust and the main industrial metal. The iron ore deposits are widely distributed around the world and can be found in different geological epochs, especially in the Precambrian. The chemical concentration of iron by laterization in the banded iron formations originated the largest deposits of iron ore from Brazil and the world. In specific regions of the iron formations are found iron ores associated with amphiboles, inosilicates that harm the flotation process. The Iron Ore Quadrangle, for example, presents Proterozoic banded iron formations and can be divided into four metamorphic zones in relation to amphiboles (grunerite, cummingtonite, actinolite and tremolite and anthophyllite). These minerals affect the flotation process due to its characteristic crystal structure and the chemistry of its surfaces that allows the release of ions in the pulp, especially calcium and magnesium ions, which may adsorb other minerals, preventing the selective action of the collector. Given the difficulty in processing amphibolites iron ores, millions of tons of iron oxides are lost annually. The usual tests for the flotation of iron ore often do not enable to obtain adequate results in the flotation, in other words do not produce iron ore concentrates with appropriate specifications to the market or recovery viable rates, when amphiboles are present in the ore. The introduction of oxalic acid in flotation tests, the mixing of reagents and the combination of concentration methods have shown great potential for a significant improvement in the selectivity of the process. Detailed studies were carried out with different reagents and amphiboles in order to understand the behavior of amphiboles through microflotation tests and zeta potential measurements. The results showed that quaternary ammonium salts can be used as collectors of amphiboles and the mixture of salts has the potential for industrial use.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Associação Mundial do Aço, a produção mundial de aço bruto diminuiu 8% em todo o ano de 2009, chegando a 1,22 bilhões de toneladas. No Brasil a produção caiu 21,4% na comparação 2008-2009, chegando a 26,5 milhões de toneladas. A redução na produção de aço bruto em 2009 era esperada, uma vez que o cenário de demanda e crescimento continuou incerto na maior parte das indústrias consumidoras de aço, devido aos impactos da crise econômica mundial. No primeiro semestre de 2010, entretanto, a produção mundial de aço começou a se recuperar mostrando uma melhora da demanda nas economias desenvolvidas e um aumento do consumo nos países emergentes. Para o ano de 2010, a demanda mundial de aço deve totalizar 1, 272 bilhão de toneladas, e, em 2011, deve atingir 1,34 bilhão de toneladas, segundo previsão da Associação Mundial do Aço.

Grande parte da produção de aço bruto é derivada de produtos da indústria de mineração de ferro. O Brasil é um dos países que se destaca nesse setor e é atualmente um dos principais exportadores de minério de ferro. Depósitos de minério de ferro estão associados a eventos geológicos ocorridos principalmente no pré-cambriano e no paleoproterozóico, períodos nos quais são encontradas as reservas de ferro de maior importância para a economia mundial (SANTOS, 2002).

A concentração química por laterização do ferro presente nas formações ferríferas bandadas deu origem às maiores jazidas de minério de ferro do Brasil e do mundo. No Estado de Minas Gerais o Quadrilátero Ferrífero é um exemplo de grande concentração de hematita a partir destas formações. Os minerais de ferro incluem hematita, magnetita, silicatos, carbonatos e sulfetos. Os anfíbolios, minerais pertencentes ao grupo dos silicatos, ocorrem eventualmente associados a minérios de ferro e são substâncias indesejáveis no beneficiamento de minérios de ferro. Os métodos de concentração usuais, quando usados para minérios de ferro anfíbolíticos, não produzem, em geral, resultados satisfatórios e exigidos pelo mercado. Tendo em vista a dificuldade em se processar minérios de ferro anfíbolíticos, milhões de toneladas de ferro na forma de diferentes óxidos de ferro são perdidas anualmente.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Estudar a flotabilidade de minerais do grupo dos anfibólios.

Objetivos específicos:

- Determinar curvas de potencial zeta dos anfibólios;
- Verificar a variação da condutividade elétrica com o tempo nas suspensões dos anfibólios;
- Fazer testes de microflotação com os anfibólios;
- Analisar a ação do ácido oxálico, sal quaternário de amônio e mistura de sal quaternário de amônio com amina primária sobre esses minerais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Minério de Ferro – Aspectos Gerais

Os oito elementos químicos de maior abundância na crosta terrestre são oxigênio, silício, alumínio, ferro, cálcio, sódio, potássio e magnésio (Tabela III.1). A crosta terrestre é subdividida em crosta oceânica, de constituição máfica (com o nome de sima - minerais de silício e magnésio) e crosta continental de constituição félsica (com o nome de sial - minerais de silício e alumínio). O ferro (do latim *ferrum*) é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre e está concentrado principalmente nas séries máficas de rochas magmáticas (MARANGON, 1995).

Tabela III.1: Elementos químicos mais comuns na crosta terrestre. (Adaptado de MARANGON, 1995)

Elemento químico	Símbolo	% Massa	% Volume
Oxigênio	O	46,6	92,0
Silício	Si	27,7	0,8
Alumínio	Al	8,1	0,8
Ferro	Fe	5,0	0,7
Cálcio	Ca	3,6	1,5
Sódio	Na	2,8	1,6
Potássio	K	2,6	2,1
Magnésio	Mg	2,1	0,6

Na maioria dos casos, o ferro está presente nas rochas como silicatos, óxidos, sulfetos e carbonatos. O ferro é encontrado na crosta em dois estados de valência, o ferroso (Fe^{+2}) e o férrico (Fe^{+3}). Nos minerais, o Fe^{+3} é substituído por Al, Ti, Cr e V, e o Fe^{+2} por Ni, Co, Mg e Mn. O ferro é o principal metal industrial. É utilizado extensivamente para a produção de aço, liga metálica para a produção de ferramentas, máquinas, veículos de transporte (automóveis, navios, etc), como elemento estrutural de pontes, edifícios, e uma infinidade de outras aplicações (PERONI, 2003).

As reservas mundiais de minério de ferro são da ordem de 350 bilhões de toneladas (Tabela III.2) e estão localizadas principalmente na Ucrânia, Rússia, China, Austrália e Brasil.

Tabela III.2: Reservas e produção mundial de ferro. Notas: (1) Reservas medidas e indicadas; (e) Dados estimados, exceto Brasil. (DNPM/DIPLAM; USGS. Mineral Commodity Summaries, 2009 apud JESUS, 2010)

Discriminação	Reservas ¹ (10 ⁶ t)		Produção (10 ³ t)		
	2007 ^(e)	%	2007 ^(e)	2008 ^(e)	%
Brasil	40.000	10,9	354.674	350.707	15,9
África do Sul	2.300	0,7	42.000	42.000	1,9
Austrália	45.000	12,9	299.000	330.000	15,0
Canadá	3.900	1,1	33.000	35.000	1,6
Cazaquistão	19.000	5,4	24.000	26.000	1,2
China	46.000	13,1	707.000	770.000	35,0
Estados Unidos	15.000	4,3	52.000	54.000	2,5
Índia	9.800	2,8	180.000	200.000	9,1
Irã	2.500	0,7	32.000	32.000	1,5
Mauritânia	1.500	0,4	12.000	12.000	0,5
México	1.500	0,4	12.000	12.000	0,5
Rússia	56.000	16,0	105.000	110.000	5,0
Suécia	7.800	2,2	25.000	27.000	1,2
Ucrânia	68.000	19,4	78.000	80.000	3,6
Venezuela	6.000	1,7	23.000	20.000	0,9
Outros Países	25.700	7,9	21.326	99.293	4,5
Total	350.000	100,0	2.000.000	2.200.000	100,0

As grandes reservas brasileiras de minério de ferro estão concentradas em Minas Gerais, principalmente no Quadrilátero Ferrífero; na Serra dos Carajás, no Pará; e em Urucum, no Mato Grosso do Sul (MAPA, 2006). Recentemente, pesquisas de campo e mapeamentos geológicos comprovaram a existência de grandes reservas de minério de ferro na região de Caetitê, no sudoeste da Bahia, assim como em diversos outros estados

das regiões norte e nordeste. Em quase todas estas novas reservas verifica-se a presença de anfibólios em proporções variadas, de acordo com diversos estudos realizados na UFMG para diferentes empresas (VIANA e ARAUJO, 2007).

3.2 Principais Depósitos Brasileiros de Minério de Ferro

3.2.1 Quadrilátero Ferrífero

O Quadrilátero Ferrífero (QF) localiza-se no centro-sul do estado de Minas Gerais, no Compartimento Ocidental do Cráton do São Francisco. Nessa região encontram-se expostas cinco grandes unidades litoestratigráficas pré-cambrianas: o embasamento arqueano, o Supergrupo Rio das Velhas, o Supergrupo Minas, o Grupo Itacolomi e as rochas intrusivas pós-paleoproterozóicas (ALKMIM e MARSHAK, 1998).

O Supergrupo Rio das Velhas é constituído por greenstone (basaltos e komatiítos), lava riolítica e rochas sedimentares intercaladas. As unidades sedimentares incluem formações ferríferas bandadas do tipo algoma, carbonatos e siliclásticos. (ALKMIM e MARSHAK, 1998). O Supergrupo Minas é uma unidade metassedimentar de idade paleoproterozóica, constituída por xistos, quartzitos, dolomitos e formação ferrífera. A unidade intermediária do Supergrupo Minas é representada pelo Grupo Itabira, o qual é dividido nas Formações Cauê e Gandarela (SANTOS, 2002).

Os depósitos ferríferos da Formação Cauê são de elevado teor e pureza, constituindo-se essencialmente de itabiritos, rochas metamórficas compostas de leitos alternados de quartzo sacaróide e hematita. Os teores de Fe nessas rochas podem chegar a 55% (ABREU, 1973).

3.2.2 Serra dos Carajás

A Serra dos Carajás localiza-se no estado do Pará, na parte oriental do Cráton Amazônico. Seus grandes depósitos de ferro são associados à sequência vulcano-sedimentar do Grupo Grão-Pará composta por três unidades principais: unidade

vulcânica máfica inferior, chamada de Formação Paraupebas; unidade de jaspilitos intermediária, denominada Formação Carajás; e unidade vulcânica máfica superior. Nas bordas da bacia as rochas apresentam crescente deformação limitada por zonas de cisalhamento regionais. Essas zonas são responsáveis pelo desenvolvimento de metamorfismo xisto-verde a anfibolito (DARDENNE e SCHOBENHAUS, 2001).

3.2.3 *Urucum*

O distrito Fe-Mn de Urucum contém importantes reservas de ferro e manganês e está localizado na região do Gráben de Corumbá. O gráben é dividido em três formações: Urucum, Córrego das Pedras e Band'Alta ou Santa Cruz (DARDENNE e SCHOBENHAUS, 2001). As reservas de ferro são imensas, mas o minério dessa região é de qualidade inferior se comparado ao minério do Quadrilátero Ferrífero e da Serra dos Carajás.

3.3 **Tipos de Minérios de Ferro**

Os minérios de ferro são rochas a partir das quais pode ser obtido ferro metálico de maneira economicamente viável. A Tabela III.3 apresenta algumas características dos principais minerais de ferro conhecidos. Dentre eles, a hematita é o mineral mais importante devido a sua relativa abundância e alto teor de ferro. A hematita faz parte da maioria dos depósitos de ferro brasileiros, ocorrendo em grandes massas compactas ou friáveis de elevado teor de ferro ou como rocha metamórfica laminada em camadas alternadas com quartzo denominada itabirito, podendo atingir até 69% de ferro (FERNANDES, 2008).

Tabela III.3: Principais minerais de ferro e algumas propriedades. (Adaptado de CHRISTIE e BRATHWAITE, 1997)

Nome, Fórmula	Cor	Dureza	Densidade	Brilho
Hematita, Fe ₂ O ₃	Cinza a preto	5,5-6,5	4,9-5,3	Metálico (terroso quando amorfo)
Magnetita, Fe ₃ O ₄	Preto	6	5,2	Metálico a submetálico
Goethita, Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	Preto amarronzado, amarelado ou avermelhado	5,0-5,5	4,0-4,4	Adamantino
Siderita, FeCO ₃	Amarelo pálido ou amarelo amarronzado e preto a vermelho amarronzado	3,5-4,5	3,7-3,9	Perláceo ou vítreo

3.4 Minerais Presentes em Minérios de Ferro – Silicatos

Dentre os minerais presentes em minérios de ferro estão os silicatos, os quais constituem a maior e mais importante classe de minerais da crosta terrestre. A unidade fundamental da estrutura dos silicatos é o grupo aniônico (SiO₄)⁴⁻, no qual quatro átomos de oxigênio circundam um átomo de silício em um arranjo tetraédrico. Cada átomo de oxigênio pode se ligar a outro átomo de silício unindo-se a outros grupos tetraédricos. Assim, o compartilhamento de oxigênios pode ocorrer de diversas formas possíveis, resultando em diferentes arranjos estruturais e, portanto, em diferentes grupos de silicatos (KLEIN, 2002).

3.4.1 Inossilicatos

O grupo dos inossilicatos engloba silicatos nos quais os SiO₄ tetraédricos se unem para formar infinitas cadeias, simples ou duplas. Nos inossilicatos de cadeia simples, os piroxênios, cada tetraedro compartilha dois oxigênios e nos de cadeia dupla, os anfibólios, dois ou três oxigênios são compartilhados por cada tetraedro (Figura 3.1).

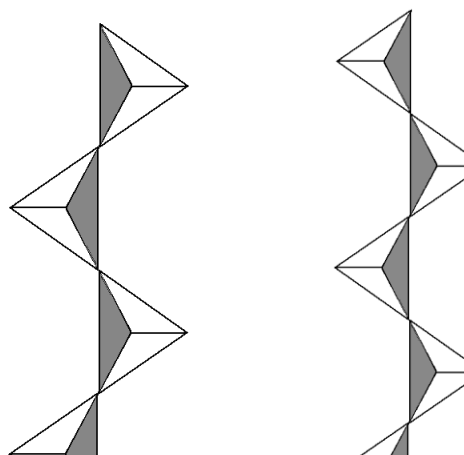


Figura 3.1: Esquema estrutural dos inossilicatos: a) cadeia simples (piroxênios) e b) cadeia dupla (anfíbólios). (Adaptado de KLEIN, 2002)

Apesar das diferenças nas estruturas entre as cadeias dos piroxênios e anfíbólios existem muitas semelhanças entre suas propriedades cristalográficas, físicas e químicas. Em relação à composição da estrutura cristalina, os dois grupos apresentam os mesmos cátions, tais como, Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Fe^{2+} , os quais agem como elementos de ligação entre os tetraedros ou como substituintes do silício (VIANA, 2006). Uma característica exclusiva dos anfíbólios é a presença de hidroxilas.

3.4.2 Anfíbólios

O nome anfíbólio tem origem no grego (*amfibolos*, que significa ambíguo) e foi originalmente adotado pelo mineralogista e cristalógrafo francês René Just Haüy devido à grande variedade de composição desse grupo de minerais. Os anfíbólios são constituídos por silicatos complexos de dupla cadeia de SiO_4 , contendo íons hidroxila e vários cátions metálicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , e outros. A unidade básica dos anfíbólios é $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ e pode ser vista na Figura 3.2 (KLEIN, 2002).

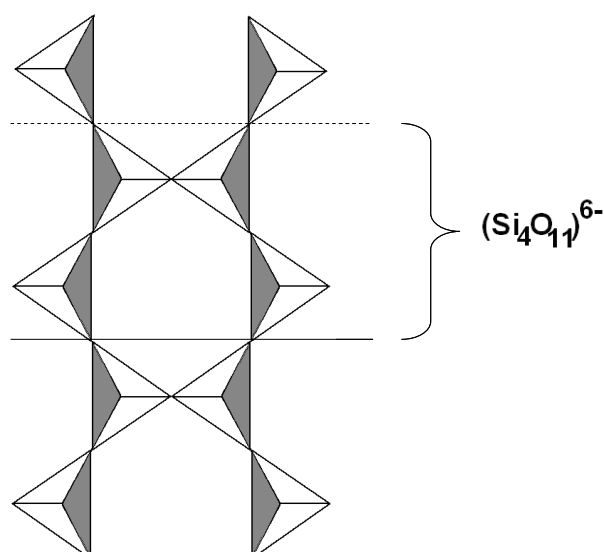


Figura 3.2: Unidade básica da estrutura dos anfibólios. (Adaptado de KLEIN, 2002)

Os anfibólios mais comuns podem ser divididos em séries, como mostrado na Tabela III.4.

Tabela III.4: Série de anfibólios mais comuns. (Adaptado de LEAKE *et al.*, 1997)

Anfibólios		Fórmula
	Antofilita	$(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
<i>Série da cummingtonita</i>	Cummingtonita	$\text{Fe}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Grunerita	$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
<i>Série da Tremolita</i>	Tremolita	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Actinolita	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Hornblenda	$(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5\text{Si}_6(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
<i>Grupo dos anfibólios de sódio</i>	Glaucofânio	$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Riebeckita	$\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

A composição química dos minerais do grupo dos anfibólios pode ser expressa pela seguinte fórmula geral: $(\text{Na}, \text{K})_{0-1}(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (LEAKE *et al.*, 1997). Essa composição pode ser representada em um diagrama ternário (Figura 3.3) tendo como vértices a antofilita $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, a grunerita $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ e um composto hipotético $\text{Ca}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. O sistema de composição

química indica a porcentagem molecular desses anfibólios, variando de 0 a 100 %. As linhas horizontais representam a variação dos elementos Mg e Fe e as linhas inclinadas indicam a variação de Ca.

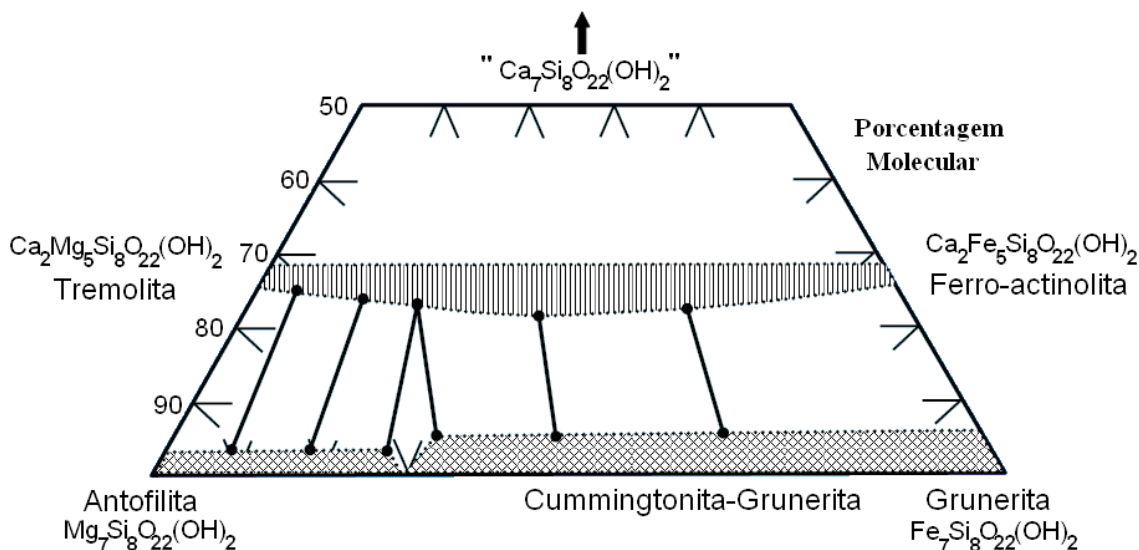


Figura 3.3: Diagrama de composição química das séries dos anfibólios. (KLEIN,2002)

3.5 Os Anfibólios e os Domínios Estruturais e Metamórficos no Quadrilátero Ferrífero

O Supergrupo Minas, sequência metassedimentar de idade paleoproterozóica, é composto por quatro grupos: Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará. O grau metamórfico das rochas é do fácies xisto verde e atinge o fácies anfibolito nas porções leste, sudeste e nordeste do Quadrilátero. O arranjo de texturas e estruturas apresentado pelos itabiritos e corpos de minério do Supergrupo Minas é resultado de processos sedimentares e tectono-metamórficos (SANTOS, 2002).

Considerando-se o estudo de Pires (1995 apud ROSIERE *et al.*, 2001) é possível dividir o Quadrilátero Ferrífero em dois domínios estruturais principais em relação a diferença nas intensidades de deformação: domínio de baixa deformação (oeste) e domínio de alta deformação (leste) e em quatro zonas metamórficas de acordo com o tipo de anfibólio

predominante: ZG (zona da grunerita); ZC (zona da cummingtonita); ZA (zona da actinolita) e ZTA (zona da tremolita e antofilita) (Figura 3.4).

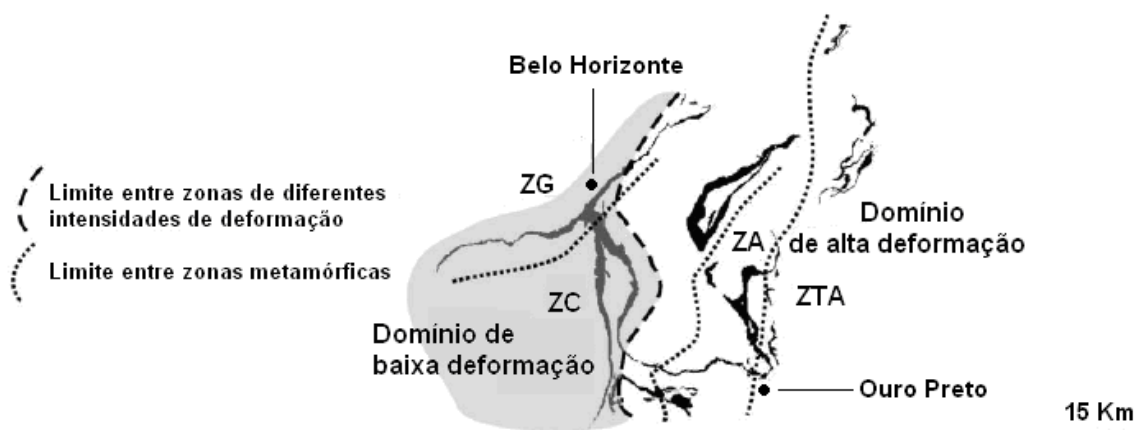


Figura 3.4: Domínios estruturais e metamórficos no Quadrilátero Ferrífero. A área sombreada mostra o domínio de baixa deformação. Zonas metamórficas: ZG (zona da grunerita); ZC (zona da cummingtonita); ZA (zona da actinolita) e ZTA (zona da tremolita e antofilita). (PIRES, 1995 apud ROSIERE *et al.*, 2001)

O domínio de baixa deformação cobre principalmente as zonas ZG e ZC e apresenta mega-estruturas sinclinais como as principais estruturas regionais, que são cortadas por zonas discretas de cisalhamento. O domínio de alta deformação, cobrindo as zonas ZA e ZTA, inclui sistemas de impulso regionais e zonas de cisalhamento que podem atingir centenas de metros de profundidade (ROSIERE; RIOS, 2004).

Estudos de caracterização mineralógica realizados no DEMIN-UFMG (VIANA e ARAUJO, 2007) indicaram a presença do anfibólio actinolita na formação ferrífera da região de Bom Sucesso. Logo, de acordo com a Figura 3.4, a linha que delimita as zonas de cummingtonita e actinolita provavelmente deve sofrer um desvio para a esquerda se for prolongada. Um possível prolongamento dessa linha está mostrado na Figura 3.5.

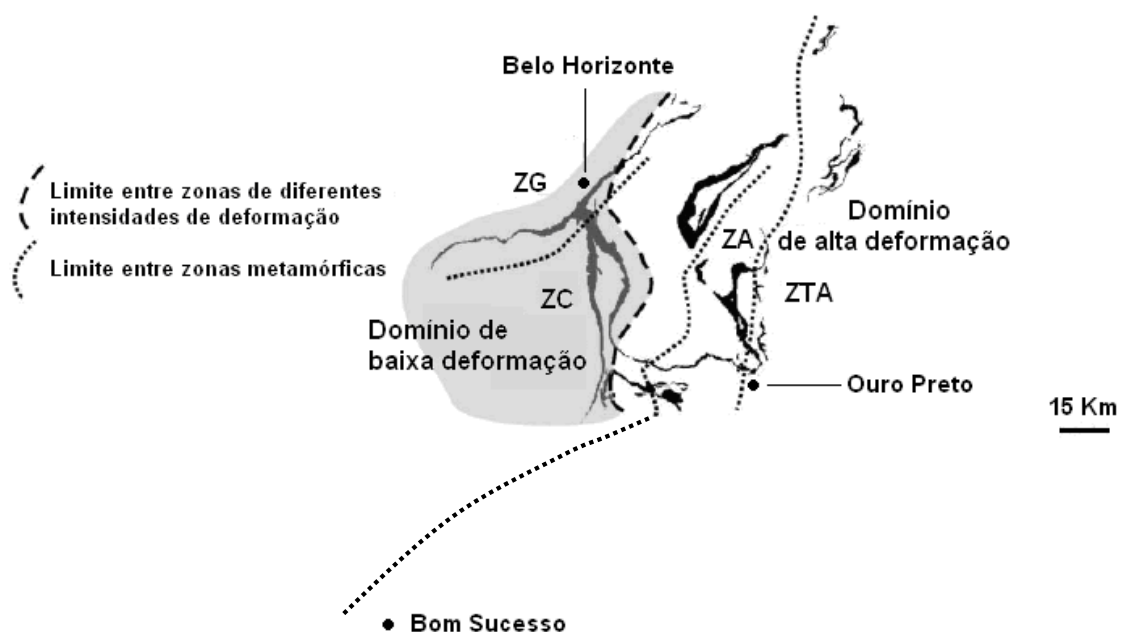


Figura 3.5: Prolongamento da linha que divide as zonas de cummingtonita (ZC) e actinolita (ZA) mostrando a região de Bom Sucesso.

3.6 Grau Metamórfico das Formações Ferríferas

A formação ferrífera bandada (FFB) pode ser definida como sedimento químico, finamente bandado ou laminado, cuja principal característica química é um alto teor de ferro, podendo ou não conter camadas de chert. As formações ferríferas do tipo FFB estão presentes nos crátons arqueanos de muitos continentes, dentro da faixa de idade de 3,8 a 2,5 Ga. A Figura 3.6 mostra a localização das formações ferríferas bandadas do pré-cambriano mais conhecidas no mundo. As maiores sequências de formações ferríferas do tipo FFB são sequências supracrustais de deformação moderada e incluem Formação Carajás, no Brasil; Formações Griqualand e Kuruman, na África do Sul; Formação Mulaingiri, na Índia; Formação Hamersley, na Austrália; Formações Negaunee, Mesabi Range e Gunflint, na região do Lago Superior, e Formação Sokoman, no Labrador, nos Estados Unidos e Canadá (KLEIN, 2005).



Figura 3.6: Distribuição das formações do tipo FFB do precambriano mais conhecidas. (Adaptado de TRENDALL, 2002)

As formações do tipo FFB do período pré-cambriano podem mostrar associações mineralógicas indicativas de temperaturas diagenéticas ou metamórficas. Diversas variedades de anfibólios são comumente desenvolvidas pela maioria das formações ferríferas em condições metamórficas de grau médio. A Figura 3.7 mostra um diagrama esquemático das estabilidades relativas de minerais na formação ferrífera com o grau de metamorfismo variando de baixo a alto. Anfibólios ricos em Fe são os silicatos mais comuns encontrados em formações ferríferas bandadas de grau metamórfico médio. Os principais anfibólios desenvolvidos são os da série da cummingtonita, os quais não apresentam cálcio em sua fórmula básica. Formações ferríferas com esse tipo de anfibólios são encontradas em regiões como Negaunee (Lago Superior) e Fortaleza de Minas (Minas Gerais). Também podem estar presentes outros anfibólios ricos em cálcio, tais como, tremolita, actinolita e ferro-actinolita (FERNANDES *et al.*, 2003; KLEIN, 2005).

Grau de Metamorfismo				
	Baixo	Médio		Alto
Diagéneze	Zona de Biotita	Zona de Granada	Zona de Cianita e Estauroлита-Cianita	Zona de Silimanita
Início →				
chert →	quartzo			
$Fe_3O_4 \cdot H_2O$ →	magnetita			
$Fe(OH)_3$ →	hematita			
	grenalita			
	estilpnomelano			
	ferronita			
	talco - minesotaita			
	Fe - clorita (ripidolita)			
	dolomita anquerita			
	calcita			
	siderita - magnesita			
	riebeckita			
	cummingtonita - grunerita (antofilita)			
	tremolita - ferroactinolita (hornblenda)			
	almandina			
			orto-piroxênio	
			clino-piroxênio	
				faialite

Figura 3.7: Estabilidades relativas de minerais em formações ferríferas metamorfisadas em função das zonas metamórficas. (Adaptado de KLEIN, 2005)

As formações ferríferas na região de Fortaleza de Minas, sudoeste de MG, encontram-se no Greenstone Belt Morro do Ferro (GBMF). Na estrutura bandada, leitos escuros ricos em magnetita alternam-se com leitos esverdeados e esbranquiçados constituídos por anfibólios, clorita e quartzo. Estudos de caracterização das fácies óxido-silicato e fácies silicato das formações ferríferas relacionadas ao GBMF encontraram associações minerais com os seguintes anfibólios: cummingtonita, grunerita, actinolita e hornblenda (FERNANDES *et al.*, 2003).

3.7 Métodos de Concentração para Minério de Ferro

Vários métodos são aplicados para concentração de minério de ferro (Tabela III.5). No Brasil, os principais ou mais importantes métodos utilizados são: flotação, separação magnética e separação gravítica.

Entre esses métodos de concentração, a flotação ou flotação em espuma se destaca. A flotação constitui-se em um método que se baseia na química de superfície e é largamente utilizada pela indústria para separar materiais sólidos finamente divididos (HOUOT, 1983). O processo envolve a captura de partículas pequenas por bolhas de ar em uma suspensão aquosa. As partículas-bolhas são então coletadas em uma camada de espuma. Para se alcançar o sucesso da separação das partículas é necessário controlar os seguintes fatores: a umectabilidade das superfícies sólidas pela água, a química e eletroquímica da solução, a dispersão e agregação das partículas sólidas e a geração e estabilidade da espuma. Para realizar esse controle uma grande variedade de reagentes químicos orgânicos e inorgânicos são adicionados ao sistema de flotação. Nas últimas décadas pesquisas têm feito uma abordagem mais científica para o desenvolvimento de formulações químicas especificamente para utilização como reagentes de flotação, combinando modelos de estrutura molecular com estudos detalhados de química de superfície. Os resultados das investigações contribuem enormemente para a compreensão da química de flotação, particularmente da interação entre partículas minerais e reagentes (URBINA, 2003).

Tabela III.5: Métodos de concentração aplicados a minério de ferro. (Adaptado de PAPINI, 2008)

Métodos de concentração	Classes/Tipos	Onde (exemplos)	Exemplos de equipamentos
<i>Gravíticos</i>	Meio denso	África do Sul	Tambor, DWP, LACODERMS
	Jigagem	Brasil, EUA, Austrália	Remer-WEMCO, Pneumático KHD
	Concentração em espirais	Canadá, Brasil, Mauritânia, Austrália	Espirais AKAFLEX, CARPO, MD
	Hidrosseparadores	Canadá, Brasil (piloto)	Classificadores do tipo FLOATEX
	Outros	Brasil (desativados)	Cone Reichert, Mesa concentradora a ar
<i>Magnéticos</i>	Baixa intensidade	EUA, Suécia, Peru, Chile, México, Ucrânia, Rússia, China	Separadores de tambor
	Média intensidade	Brasil	Separador de tambor de terras raras
	Alta intensidade e/ou Alto gradiente	Brasil, Canadá, México, Índia, Austrália	Separador tipo Jones, separador tipo Ferrous Wheel
<i>Eletrostáticos</i>	Separador de placas	Chile	Placas
<i>Físico-químicos</i>	Flotação catiônica reversa de quartzo	Brasil, EUA, Canadá, Índia, Rússia (em implantação), Ucrânia (em implantação), Chile, Venezuela (piloto)	Colunas, células mecânicas convencionais, Células tipo Smart-cell, Colunas com aeração externa
	Floculação seletiva e flotação reversa	EUA	Células mecânicas convencionais
	Flotação reversa de fosfatos	Suécia, México, Irã	Colunas e células mecânicas
	Flotação direta	EUA, China	Células mecânicas convencionais
	Flotação aniônica reversa após ativação de quartzo	EUA	Células mecânicas convencionais

3.8 Flotação de Minério de Ferro

Quando se trata de flotação de minério de ferro a operação mais utilizada é a de flotação catiônica reversa. Nessa operação as gangas (quartzo e silicatos) são flotadas com um coletor catiônico e os óxidos e hidróxidos de ferro são deprimidos. Os coletores mais comuns são as aminas (monoaminas, diaminas, eteraminas e eterdiaminas). A adsorção das aminas nas partículas minerais ocorre basicamente por meio da atração eletrostática entre o íon positivo da amina e a superfície da partícula mineral carregada negativamente e, apesar da flotação reversa de minério de ferro com aminas ser realizada em uma faixa restrita de pH, a adsorção das aminas ocorre em ampla faixa de pH (SILVA, 1995).

Os coletores catiônicos podem agir também sobre os óxidos e hidróxidos de ferro levando-os para o flotado juntamente com os minerais de ganga, não ocorrendo a separação desejada. Para garantir a seletividade do processo e, portanto, a devida separação dos minerais, reagentes depressores são adicionados à polpa para deprimir os óxidos e hidróxidos de ferro. Os depressores comumente utilizados são os amidos, macromoléculas de glicose (PEARSE, 2005). O amido pode ser extraído de várias espécies vegetais: milho, mandioca, tomate, trigo, arroz, batata, etc.

A necessidade de se processar minérios de ferro de baixo teor e complexos, como os minérios anfíbolíticos, tem se tornado cada vez maior. O tratamento efetivo desses minérios exige novos reagentes de flotação, mais seletivos, quimicamente estáveis, capazes de interagir com íons específicos e ambientalmente corretos.

3.9 Flotação de Minérios de Ferro Anfíbolíticos

O aproveitamento de minérios de ferro anfíbolíticos, tanto pobres quanto ricos em ferro, muitas vezes não é considerado pela indústria. Isso pode acontecer por alguns motivos, dentre eles: alguns minérios são relativamente pobres em relação ao teor de ferro o que naturalmente dificulta a flotação; a literatura sobre flotação de minérios anfíbolíticos é

bastante escassa e não há uma rota de processo consagrada para concentrar esse tipo de minério.

A natureza da superfície dos anfibólios depende diretamente da química de seu cristal e é relevante no desempenho na flotação devido a influência dos vários cátions da estrutura cristalina do anfibólio na química associada à polpa. Se a superfície de um anfibólio contém cátions insolúveis, estes permanecem na superfície e podem participar das adsorções. Quando o anfibólio é imerso em água, uma dupla camada elétrica é formada na interface entre a superfície do anfibólio e o meio aquoso. Essa dupla camada elétrica é controlada por ligações $-\text{Si}-\text{O}$ e $-\text{M}-\text{O}$ na superfície do mineral, com M sendo um metal. Assim, a superfície do anfibólio pode se comportar como a de um óxido constituído de SiO_2 e M_xO_y . No caso de cátions solúveis, as ligações quebradas de $-\text{Si}-\text{O}$ é que irão controlar a carga de superfície do anfibólio quando o mineral for imerso em água. Entretanto, os cátions poderão ser readsorvidos caso a solubilização seja parcial e sujeita à hidrólise. Logo, cada complexo positivo readsorvido irá representar um sítio de carga positiva na superfície (SILVA, 1995).

Muitos estudos têm sido feitos com o objetivo de avaliar o desempenho na flotação de minérios de ferro anfibolíticos. Como por exemplo, SILVA (1995) realizou estudos de flotação com amostras de itabiritos anfibolíticos provenientes da região de Timbopeba. Os reagentes utilizados foram amido (depressor) e amina (coletor). A polpa tinha concentração inicial de sólidos de 60 % em massa e pH 10. Esses estudos tiveram como objetivo avaliar a possibilidade de flotação do anfibólio. As análises em microsonda eletrônica e difratometria de raios-X identificaram a variedade cummingtonita nas amostras. O anfibólio apresentou massa inferior a 1 % e mostrou-se preservado em quantidades menores e frequentemente incluso em quartzo. A Tabela III.6 mostra a análise química do anfibólio encontrado.

Tabela III.6: Análise química do anfibólio (SILVA, 1995).

Anfibólio	Teores (%)								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Cummingtonita	51,34	0,03	0,11	35,49	0,11	11,28	0,25	0,03
Cummingtonita (furo de sonda)	53,30	0,01	0,07	31,67	0,26	13,50	0,03

Uma avaliação visual de lupa estereoscópica indicou grande contaminação de quartzo no concentrado nos primeiros ensaios. Os resultados de análise química indicaram alto teor de sílica no concentrado. Mesmo otimizando as condições dos ensaios o teor desejado de sílica de 0,8 % não foi alcançado. A presença da cummingtonita pode ser uma das razões para a obtenção do resultado não satisfatório nos testes. Mesmo apresentando-se em pequena quantidade o anfibólio parece prejudicar a flotação, interferindo na ação do coletor e/ou do depressor.

Estudos de VIANA e ARAUJO (2007) sobre caracterização mineralógica de amostras de minério de ferro, revelaram a presença de alguns minerais do grupo da tremolita. Os anfibólios apresentaram-se em duas fases distintas, uma fase rica em Mg e Ca e a outra rica em Na, Ca, Mg, Al e Fe (hornblenda). A análise química global da amostra estudada está apresentada na Tabela III.7.

Tabela III.7: Análise química global (VIANA e ARAUJO, 2007).

Teores (%)							
Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn	TiO ₂	CaO	MgO	PF
40,5	39,1	0,31	0,01	0,01	0,22	0,40	0,8

Ensaio exploratórios de flotação em bancada foram executados com o minério anfibolítico. Os testes foram realizados utilizando a flotação catiônica reversa. Antes dos ensaios de flotação o minério foi deslamado, para retirada de parte dos contaminantes. A concentração de sólidos utilizada foi de 40 % em pH 10,5. Os reagentes usados foram amido de milho convencional como depressor e eteramina primária como coletor.

Foram realizados vários testes de flotação, mas os resultados não foram satisfatórios. Mesmo aumentando a dosagem do coletor e intensificando a deslamagem, o que levou à diminuição severa dos índices de recuperação, os resultados continuaram apresentando teores de sílica inadequados no concentrado. A Tabela III.8 mostra o melhor resultado obtido nos ensaios de flotação.

Tabela III.8: Resultados obtidos nos testes de flotação. (VIANA e ARAUJO, 2007)

Teores no concentrado (%)							Recuperação em massa (%)	Recuperação de ferro (%)
Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn	TiO ₂	CaO	MgO		
55,2	20,1	0,10	0,10	0,10	0,14	0,20	60,8	80

Iwasaki *et al.* (1980) e Heerema e Iwasaki (1980) explicam que alguns anfibólios, como os minerais do grupo da tremolita, disponibilizam íons cálcio em solução. Esses íons adsorvem na superfície do quartzo e inibem a sua flotação, o que explica a ausência de seletividade no processo.

Filippova *et al.* (2007) realizaram estudos com rejeitos de separação magnética do tratamento de minérios de ferro na usina de beneficiamento Mikhailovsky MGOK, na região de Kursk. Os depósitos da Kursk são caracterizados por jaspilitos finamente disseminados com uma composição mineral bastante complexa. O ferro apresenta-se na maior parte intercrystalizado com os seguintes minerais de gangas: mica, anfibólios (cummingtonita), piroxênios e carbonatos. O método de concentração utilizado no beneficiamento desse minério, a separação magnética, permite apenas o processamento de quartzitos magnetíticos. Devido à complexa mineralogia do minério, as perdas de ferro na forma de hematita chegam a ser de 2 milhões de toneladas por ano.

O objetivo do estudo de Filippova *et al.* (2007) foi investigar possibilidades de se obter concentrado de hematita com teor de Fe acima de 63 % e teor de sílica menor que 6 % a partir dos rejeitos da separação magnética utilizando flotação catiônica reversa. Análises de difração de raios-X e microscopia eletrônica revelaram a presença dos seguintes minerais de ganga, além do quartzo: mica, anfibólios (cummingtonita), piroxênios e carbonatos. O material foi, então, submetido a um ensaio de flotação, a fim de remover

toda sílica possível. Os teores de Fe e SiO₂ do material antes e após a flotação estão indicados na Tabela III.9.

Tabela III.9: Teor de ferro e sílica. (FILIPPOVA *et al.*, 2007)

Produtos	Teores (%)	
	Fe	SiO ₂
Rejeito magnético	25	54
Concentrado da flotação	<60	4,9

A sílica foi quase totalmente removida utilizando-se alquileteramina como coletor. Entretanto, o teor de Fe atingido foi menor que 60 %, não alcançando o valor desejado. Esse resultado mostra que uma quantidade significativa de silicatos e carbonatos de ferro está presente no concentrado de flotação. Os carbonatos não foram para o rejeito provavelmente porque têm baixa flotabilidade com coletores catiônicos. No caso dos silicatos, como a cummingtonita que contém ferro em sua composição, as partículas minerais são deprimidas pelo amido juntamente com a hematita e, dessa forma, não são capturadas pela espuma.

3.9.1 O Uso de Ácido Oxálico na Flotação

Os ácidos orgânicos são compostos de baixo peso molecular contendo um ou mais grupos carboxílicos -COOH. Esses grupos conferem uma carga negativa às moléculas dos ácidos e são responsáveis por diversas características desses compostos, dentre elas a capacidade de complexar cátions metálicos (JONES, 1998). O ácido oxálico ou etanodióico, de forma molecular H₂C₂O₄, é o mais simples ácido dicarboxílico (Figura 3.8). Comercialmente é encontrado na forma dihidratada (H₂C₂O₄.2H₂O).

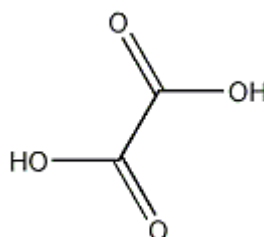


Figura 3.8: Fórmula estrutural do ácido oxálico.

O ácido oxálico é um excelente agente complexante de íons metálicos. Em um estudo sobre sua capacidade quelante, Tu *et al.* (2007) mostraram a importância do ácido oxálico na extração de K^+ de solos e minerais. Comparando-se com outros ácidos orgânicos, o ácido oxálico é o que possui a maior capacidade de complexar muitos íons metálicos (K^+ , Mn^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) (JONES, 1998). Além dos cátions citados o ácido oxálico forma complexos também com outros cátions como o Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} (VIANA, 2006).

Na flotação aniônica de quartzo, o ácido oxálico é utilizado como reagente desativador do quartzo ativado com íons Fe^{3+} (SALUM, 1999). Esse composto orgânico é citado como um complexador desses íons mesmo em baixas concentrações (MANSER, 1975).

Com o objetivo de obter melhores resultados, Viana e Araujo (2007) realizaram um teste preliminar utilizando ácido oxálico como agente modificador no processo de flotação. Em termos de qualidade química do concentrado, os resultados apresentaram uma melhora significativa, o que está mostrado na Tabela III.10. Este ensaio preliminar foi muito importante, pois revelou o grande potencial do uso de ácido oxálico na flotação do minério de ferro anfibolítico. O teor de sílica no concentrado teve uma melhora significativa em relação ao teste sem ácido oxálico.

Tabela III.10: Resultados obtidos nos testes de flotação com ácido oxálico (VIANA e ARAUJO, 2007).

Teores no concentrado (%)							Recuperação em massa (%)	Recuperação de ferro (%)
Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mn	TiO ₂	CaO	MgO		
61,2	11,2	0,10	0,11	0,10	0,10	0,10	51,0	72

De acordo com Tarasova *et al.* (2001) o ácido oxálico neutraliza a ação nociva dos anfibólios no processo, por meio da formação de complexos de cálcio e magnésio. Ele atua também reagindo com eventuais lamas compostas por óxidos de ferro, removendo-as da superfície do quartzo e liberando as partículas de quartzo para serem capturadas pelas bolhas de ar.

Estudos realizados por Viana *et al.* (2005) com rejeitos de separação magnética da usina de Mikhailovsky, usando-se ácido oxálico como agente complexante para os minerais de carbonato e anfibólios, atingiram com sucesso as especificações desejadas para os teores de ferro e sílica no concentrado.

3.9.2 *Mistura de Coletores na Flotação*

A mistura de coletores com diferentes estruturas moleculares tem sido uma das técnicas utilizadas para aumentar a seletividade na flotação. As propriedades interfaciais resultantes da combinação de diferentes surfatantes são diferentes daquelas apresentadas pelos componentes individuais. Assim, o comportamento de sistemas com misturas de reagentes tem sido tema de vários estudos (ARI, 2001).

Experimentos realizados com um concentrado magnético indicaram a presença de silicatos contendo ferro, sendo principalmente constituídos por anfibólios dos grupos da cummingtonita e da tremolita. Uma mistura de aminas com alcoóis foi utilizada como coletor na flotação. Os resultados obtidos foram produtos de concentrado com 0,8 % de sílica, teor de Fe maior que 70 % e recuperação de Fe maior que 93 %. A adição de álcool, um surfatante não iônico, contribuiu para a formação de uma camada de adsorção mais compacta de coletor sobre a superfície heterogênea dos silicatos, favorecendo a flotação (FILIPPOV *et al.*, 2010).

O efeito de misturas de aminas sobre o potencial zeta da hornblenda, anfibólio da série da tremolita, também foi investigado. Foi observado que a adsorção foi maior com uma mistura de alquil éter diamina e isotridecanol, como mostrado na Figura 3.9. A mistura gerou uma maior seletividade entre hematita e hornblenda no processo de flotação.

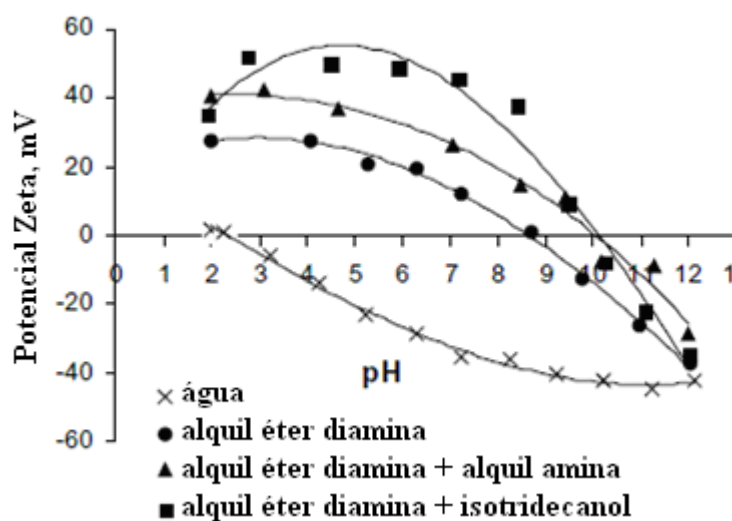


Figura 3.9: Efeito de misturas de coletores sobre o potencial zeta da hornblenda. (Adaptado de FILIPPOVA *et al.*, 2007)

Uma mistura de dois sais quaternários de amônio, cloreto de dodecildimetilbenzilamônio e brometo de cetiltrimetilamônio, foi utilizada para separar quartzo de magnetita e especularita por flotação catiônica reversa. Os resultados mostraram melhor seletividade comparando-se com cloreto de dodecilamina e brometo de cetiltrimetilamônio. A mistura adsorveu melhor na superfície do quartzo e aumentou sua hidrofobicidade. A Figura 3.10 a seguir, mostra resultados de testes de microflotação com os minerais utilizando a mistura de sais como coletor (YUHUA; JIANWEI, 2005).

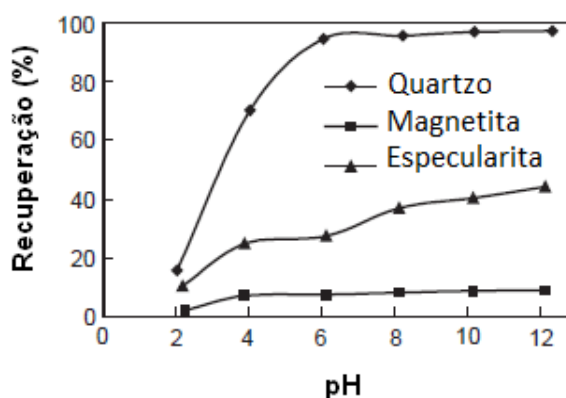


Figura 3.10: Recuperação de minerais em função do pH usando mistura de coletores (Adaptado de YUHUA; JIANWEI, 2005).

4. METODOLOGIA

4.1 Obtenção e Procedência das Amostras

Para realização da pesquisa foram obtidas amostras dos seguintes anfibólios da série da tremolita: actinolita, ferro-actinolita, hornblenda e tremolita. As amostras de actinolita e hornblenda são provenientes do Laboratório de Mineralogia da UFOP (Universidade Federal de Ouro Preto). As amostras de ferro-actinolita e tremolita foram obtidas pela empresa Luiz Menezes Minerais e são provenientes de Dom Gaspar (Bahia) e Serra das Éguas (Brumado, Bahia), respectivamente. Fotos das amostras encontram-se no Anexo 1, nas Figuras 10.1, 10.2, 10.3 e 10.4.

Foram obtidas pequenas quantidades das amostras dos minerais puros: aproximadamente 100 g de ferro-actinolita e tremolita e menos de 50 g de actinolita e hornblenda. Devido à dificuldade em se obter maiores quantidades das amostras puras, somente foi possível realizar testes de microflotação com a ferro-actinolita e a tremolita.

Amostras puras de hematita e quartzo também foram utilizadas neste trabalho.

4.2 Preparação das Amostras

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Propriedades de Interfaces da Escola de Engenharia da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais) para adequação de tamanho para as etapas seguintes. Cada amostra foi preparada de acordo com a sequência mostrada na Figura 4.1 e descrita a seguir:

- fragmentação inicial com martelo;
- fragmentação em gral de porcelana a -300 μm e peneiramento em 106 μm ;
- fragmentação em gral de porcelana da fração -106 μm e peneiramento em 38 μm .

Após a preparação, a fração -38 μm foi encaminhada para realização dos testes de potencial zeta e a fração entre 300 μm e 106 μm para os testes de microflotação.

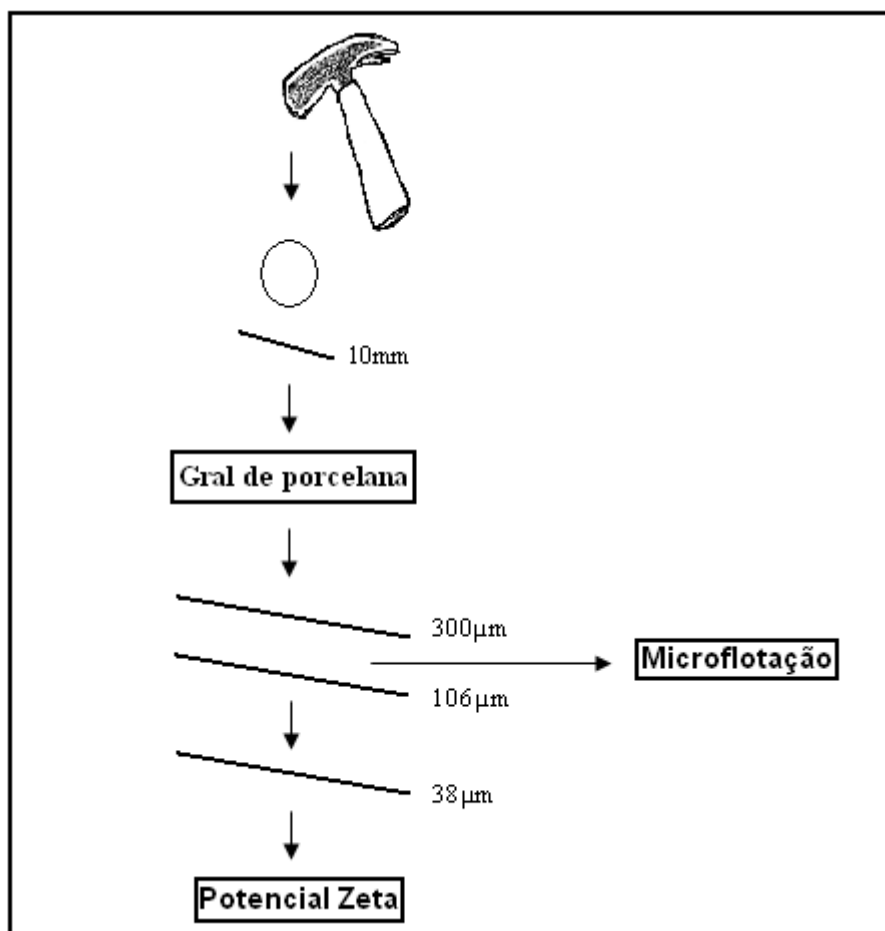


Figura 4.1: Esquema da preparação das amostras.

4.3 Reagentes

Os reagentes utilizados na realização da presente pesquisa estão apresentados na Tabela IV.1.

A solução de dodecilamina foi preparada por meio da adição de ácido acético glacial numa proporção molar 1:1. A amilopectina foi gelatinizada com hidróxido de sódio numa relação de 5:1 (5 partes de amilopectina para 1 parte de hidróxido). A solução de amilopectina foi preparada no dia da realização dos testes e utilizada por no máximo dois dias. O reagente Flotigam K2C, fornecido pela Clariant, possui teor ativo de 70 % e peso molecular de 455 gmol^{-1} .

Tabela IV.1: Reagentes utilizados na pesquisa.

Reagentes	Fórmula	Peso Molecular	Fabricante	Característica
Ácido clorídrico	HCl	36,46	Labsynth	P.A.
Hidróxido de sódio	NaOH	40	Vetec	P.A.
Cloreto de potássio	KCl	74,55	LabSynth	P.A.
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄ -2H ₂ O	126,07	LabSynth	P.A.
Ácido acético glacial	CH ₃ COOH	60,05	LabSynth	P.A.
Dodecilamina (DDA)	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	185,36	Aldrich	P.A.
Brometo de hexadecil-trimetilamônio (CTAB)	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br	364,46	Aldrich	P.A.
Flotigam K2C	*R ₄ NCl	455	Clariant	Comercial
Amilopectina	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	-----	Sigma Chemical	P.A.

*R corresponde a grupos alquila.

4.4 Caracterização

Para caracterização das amostras de anfibólios foram utilizadas as seguintes técnicas: fluorescência de raios-X, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura/micros sondagem eletrônica.

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) consiste na incidência de um feixe de raios-X em uma amostra e na detecção da radiação característica. O espectro de energia obtido permite identificar e semiquantificar os elementos químicos presentes na

amostra. O equipamento utilizado na análise foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X marca Philips (modelo PW 2400), utilizando-se pastilhas prensadas com ácido bórico.

A difração de raios-X (DRX) consiste na incidência de um feixe de raios-X em um material e na detecção do feixe difratado. Em um material em que os átomos estão arranjados periodicamente (característica de estruturas cristalinas) a difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg; entretanto essa lei pode ser satisfeita para um determinado plano de átomos, e a despeito disto, a interferência ser destrutiva e a difração não ocorrer. Os materiais cristalinos apresentam um padrão difratométrico característico, o que permite a sua identificação por meio das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. No método do pó, a identificação dos materiais é obtida por meio da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*), sendo possível, também, calcular os parâmetros da cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade do material, bem como quantificar fases presentes.

A análise por difratometria de raios-X foi realizada no Difratômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura $0,06^\circ 2\theta/\text{s}$, tempo de contagem de 1s, intervalo de varredura de 3° a 90° (2θ).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se no fenômeno de interação entre um feixe de elétrons (elétrons primários) e os elétrons dos átomos componentes de um material. As imagens geradas por elétrons secundários (elétrons primários defletidos) oferecem melhor resolução espacial e, também, melhor visão da topografia do material. As imagens geradas por elétrons retroespalhados (elétrons emitidos do material), por sua vez, oferecem informação acerca do número atômico dos elementos químicos presentes.

A microanálise eletrônica baseia-se na detecção de raios-X característicos obtidos a partir da interação entre um feixe de elétrons e os elétrons dos átomos componentes de um material. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico, o que permite identificar o elemento que está emitindo a radiação. De acordo com Skoog *et al.* (1998), na espectroscopia por dispersão em energia (EDS), a intensidade de raios-X emitida por vários elementos em um material é aproximadamente proporcional às frações em peso de cada elemento que emite radiação.

As amostras dos minerais foram recobertas por uma película condutora de ouro e analisadas no microscópio eletrônico marca JEOL (modelo JSM 5410) e no espectrômetro de raios-X marca Noran (modelo 648C-1SSS).

Todas as análises foram realizadas nos laboratórios do DEMET (Departamento de Engenharia Metalúrgica) e do DEMIN (Departamento de Engenharia de Minas) da UFMG.

4.5 Medidas de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta (PZ) foram realizadas utilizando-se a técnica de microeletroforese. Uma suspensão aquosa da amostra é colocada em uma célula de medida e o movimento das partículas é observado por imagens captadas por uma câmera de vídeo. Sob a ação de uma diferença de potencial aplicada entre os eletrodos da célula, as partículas, eletricamente carregadas, movem-se em direção ao eletrodo oposto a sua carga. A velocidade das partículas em função do campo elétrico aplicado, também chamada mobilidade eletroforética, é determinada medindo-se o tempo necessário para uma partícula percorrer uma distância calibrada e fixa. Essa medida é proporcional ao potencial zeta de acordo com a equação de Helmholtz-Smoluchowsky:

$$M = \epsilon Z / 4\pi\eta \quad \text{Equação 4.1}$$

Em que M = mobilidade eletroforética

Z = potencial zeta

ϵ = permissividade do meio eletrolítico

η = viscosidade do fluido

As medidas de potencial zeta foram realizadas no medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter Systems 3.0+, mostrado na Figura 4.2, por meio da técnica de microeletroforese. As principais partes do equipamento são: um dispositivo eletrônico que registra o potencial zeta das partículas, uma célula eletroforética e uma câmera de vídeo para captar imagens das partículas que são mostradas em um monitor.



Figura 4.2: Aparelho Zeta Meter 3.0+.

Foram realizadas medidas de potencial zeta dos seguintes minerais: actinolita, ferro-actinolita, hornblenda, tremolita, hematita e quartzo. Cada suspensão foi preparada com uma concentração de sólidos de aproximadamente 200 mgL^{-1} . O pH foi ajustado com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). O eletrólito indiferente utilizado foi o cloreto de potássio (KCl) numa concentração de $1.10^{-3} \text{ M (molL}^{-1})$.

O procedimento utilizado para a medida do potencial zeta está descrito nas etapas a seguir:

- pesagem dos minerais;
- preparo das soluções de reagentes utilizados;
- adição do mineral em uma proveta contendo a solução de reagente;
- adição de eletrólito, quando utilizado;
- ajuste do pH das soluções;
- tamponamento da proveta com filme PVC;
- sedimentação de duas horas;
- retirada da suspensão com pipeta;
- ambientação da célula de medida com a suspensão;
- contagem de partículas (média de 10 partículas para cada medida de potencial zeta).

A célula de medida foi lavada com água destilada antes de cada teste. A voltagem utilizada nos testes foi a maior possível, desde que não gerasse o turbilhonamento e o possível aquecimento da suspensão durante a medida.

A Tabela IV.2 apresenta a relação dos testes realizados para determinação do potencial zeta. Os dois primeiros tipos de testes foram realizados para analisar a variação do potencial zeta e da condutividade elétrica (condutância específica) em função do tempo para cada anfibólio e em dois valores de pH. Nos testes dos tipos 3 e 4 foi analisada a variação do potencial zeta em uma ampla faixa de pH, na presença e na ausência de ácido oxálico 1.10^{-3} M, para cada anfibólio. Os testes dos tipos 5, 6, 7 e 8 foram realizados em pH em torno de 10. O objetivo desses testes foi analisar a variação do potencial zeta dos minerais analisados com a concentração dos seguintes reagentes: dodecilamina (amina primária), ácido oxálico, CTAB (sal quaternário) e Flotigam K2C (também sal quaternário). Todos os testes, com exceção dos testes 1 e 2, foram realizados na presença do eletrólito indiferente KCl 1.10^{-3} M.

Tabela IV.2: Relação dos testes para determinação de potencial zeta.

Tipos de testes	Parâmetros Analisados	pH	Minerais	Eletrólito indiferente	Outros Reagentes
1	Potencial zeta, tempo	$\pm 5; \pm 9$	Anfibólios	-----	-----
2	Condutividade, tempo	$\pm 5; \pm 9$	Anfibólios	-----	-----
3	Potencial zeta, pH	-----	Anfibólios	KCl 1.10^{-3} M	-----
4	Potencial zeta, pH	-----	Anfibólios	KCl 1.10^{-3} M	Ácido oxálico 1.10^{-3} M
5	Potencial zeta, concentração de DDA	± 10	Anfibólios	KCl 1.10^{-3} M	-----
6	Potencial zeta, concentração de ácido oxálico	± 10	Anfibólios, hematita e quartzo	KCl 1.10^{-3} M	-----
7	Potencial zeta, concentração de CTAB	± 10	Anfibólios	KCl 1.10^{-3} M	-----
8	Potencial zeta, concentração de Flotigam K2C	± 10	Ferro-actinolita e tremolita	KCl 1.10^{-3} M	-----

4.6 Testes de Microflotação

Na análise da interação entre espécies minerais e reagentes de flotação algumas técnicas são empregadas com o objetivo de indicar a flotabilidade ou hidrofobicidade de um mineral. Essas técnicas são genericamente conhecidas como critérios de flotabilidade e

desempenham importante papel na compreensão dos fenômenos físico-químicos que ocorrem na flotação.

A técnica utilizada na realização da presente pesquisa para avaliar a flotabilidade dos minerais foi a microflotação em tubo de Hallimond modificado. Este aparelho ganhou aceitação generalizada por sua facilidade de manuseio e reprodutibilidade de resultados. A Figura 4.3 mostra o sistema de microflotação utilizado.

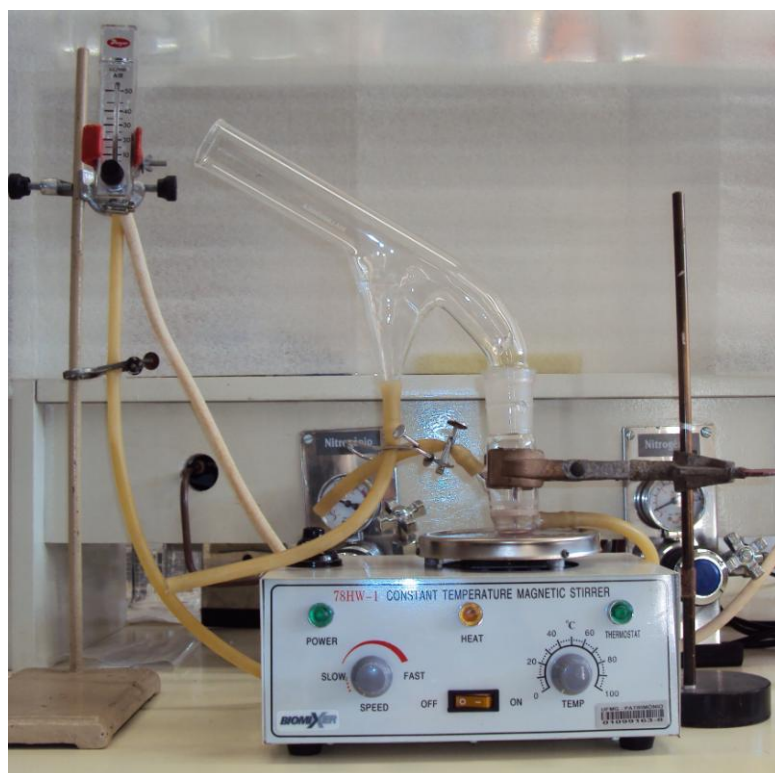


Figura 4.3: Sistema de microflotação com tubo de Hallimond modificado.

O tubo de Hallimond modificado é constituído por duas partes unidas por uma junta esmerilhada. A base contém uma placa porosa, através da qual passa o gás nitrogênio usado na flotação, e sobre a mesma é colocada uma barra magnética controlada por um agitador magnético. As condições de realização dos testes de microflotação, tais como, faixa granulométrica e vazão de ar, dependem do sistema a ser investigado e são estabelecidas de forma a manter as partículas em suspensão e evitar o arraste. Uma pequena massa de mineral puro é utilizada, geralmente 1 grama.

Foram realizados testes de microflotação com as amostras puras de hematita, quartzo, ferro-actinolita e tremolita. O objetivo dos testes foi estudar a interação entre os reagentes e as espécies minerais, para indicar a flotabilidade ou hidrofobicidade dessas espécies. Os reagentes utilizados foram amilopectina, como depressor, dodecilamina e Flotigam K2C, como coletores, e ácido oxálico, como modificador.

Foram realizados testes preliminares com todos os minerais a fim de estabelecer as melhores condições para a realização dos ensaios. A intensidade da agitação foi suficiente para manter as partículas em suspensão, com geração mínima possível de arraste de minerais. O gás empregado foi nitrogênio comum. Todos os ensaios foram realizados nas seguintes condições:

- massa dos minerais: 1 g;
- granulometria dos minerais: $-300 +106 \mu\text{m}$;
- vazão de gás: $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
- pH em torno de 10, ajustado com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH);
- tempo de condicionamento: 5 minutos para depressor (amilopectina) 1 minuto para coletor (dodecilamina e flotigam K2C);
- tempo de coleta: 1 minuto.

Foram realizados testes preliminares com o uso de um extensor para o tubo de Hallimond. O arraste produzido nesses testes praticamente não se alterou em relação aos testes realizados sem o uso do extensor. Dessa forma, optou-se por não utilizar extensores a fim de facilitar a execução dos ensaios.

4.6.1 Testes para Definir Tempo de Condicionamento do Ácido Oxálico

Foram realizados também testes em pH 10 para definição do tempo de condicionamento do ácido oxálico. Nos ensaios foram testados os seguintes tempos de condicionamento: 1, 5, 15, 20 e 30 minutos. A tremolita foi o mineral utilizado e a concentração de ácido oxálico foi de 0,1 M. Inicialmente, o mineral foi condicionado com o ácido oxálico e, em seguida, adicionou-se solução de 40 mgL^{-1} de amilopectina. Após 5 minutos de

condicionamento, adicionou-se solução de coletor (dodecilamina 1.10^{-5} M) e, após 1 minuto, iniciou-se a coleta.

Os resultados dos testes mostraram que os tempos de condicionamento do ácido não provocaram alterações significativas na flotabilidade da tremolita. Dessa forma, optou-se por condicionar o ácido oxálico por 5 minutos.

4.6.2 *Testes com Ácido Oxálico*

Foram realizados testes em pH 10 com os seguintes anfibólios: ferro-actinolita e tremolita. Inicialmente, cada mineral foi condicionado com ácido oxálico por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se solução de 40 mgL^{-1} de amilopectina e, após mais 5 minutos de condicionamento, adicionou-se solução de coletor. Após 1 minuto de condicionamento com o coletor iniciou-se a coleta.

Os coletores utilizados foram dodecilamina e Flotigam K2C, numa concentração de 1.10^{-5} M. Os testes foram realizados com três concentrações diferentes de ácido oxálico: 0,1 M, 1.10^{-3} M, 1.10^{-5} M.

4.6.3 *Testes com Dodecilamina (DDA) e Flotigam K2C 1.10^{-5} M*

Foram realizados testes de microflotação em pH 10 com os seguintes minerais: quartzo, hematita, ferro-actinolita e tremolita. Dodecilamina e Flotigam K2C foram utilizados como coletores na concentração de 1.10^{-5} M. O depressor utilizado foi a amilopectina, tendo sua concentração variada de 0 a 150 mgL^{-1} .

4.6.4 *Testes com Mistura de Coletores (DDA e K2C)*

Foram realizados testes de microflotação em pH 10 com os seguintes minerais: hematita, ferro-actinolita e tremolita. O depressor utilizado foi a amilopectina na concentração de 40 mgL^{-1} . Como coletor foi utilizada uma mistura dos coletores dodecilamina e Flotigam K2C, na concentração total de 1.10^{-5} M. Foram testadas misturas com 20, 40, 60 e 80 % de Flotigam K2C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização

5.1.1 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas qualitativas realizadas por FRX para cada anfibólio estão apresentadas no Anexo 2 (nas Figuras 10.5 a 10.8 encontram-se os espectros correspondentes) e na Tabela V.1. Verifica-se que os elementos químicos oxigênio (O), silício (Si) e magnésio (Mg) são predominantes em todos os anfibólios. O ferro (Fe) é elemento predominante na ferro-actinolita e na hornblenda, mas está presente em baixas quantidades na actinolita e na tremolita. O cálcio (Ca) está presente em todas as amostras, confirmando a presença desse elemento nos anfibólios da série da tremolita, também conhecidos por grupo dos anfibólios de cálcio. Os resultados obtidos por FRX indicam, ainda, traços de outros elementos, principalmente manganês (Mn), titânio (Ti), enxofre (S), potássio (K) e sódio (Na), os quais estão presentes em todas as amostras.

Tabela V.1: Análise química qualitativa por FRX dos anfibólios.

Anfibólio	Elementos predominantes	Elementos em baixas quantidades	Traços
Actinolita	O, Si, Mg	Ca, Fe, Al	Mn, Cr, Ti, Cl, S, K, P, Na
Ferro-actinolita	O, Si, Mg, Fe	Ca, Al	Mn, Cr, Ti, Cl, S, K, Na, Zn, Cu, Ni
Hornblenda	O, Si, Mg, Fe	Ca, Al	Mn, Cr, Ti, Cl, S, K, Na, Zn, Ni
Tremolita	O, Si, Mg	Ca, Fe, Al	Mn, Ti, S, K, Na, Zn, Ni

5.1.2 *Difração de Raios-X (DRX)*

Os difratogramas das amostras dos anfibólios analisados estão apresentados no Anexo 3 (Figuras 10.9 a 10.12). Os minerais foram identificados por meio da comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos de cada difratograma obtido com padrões difratométricos disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Os minerais identificados nos difratogramas correspondem aos anfibólios estudados: actinolita, ferro-actinolita, hornblenda e tremolita. Verifica-se a presença de picos característicos dos minerais biotita e clorita, os quais aparecem como contaminantes.

5.1.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura/Microsondagem Eletrônica*

As fotomicrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura estão mostradas nas Figuras 5.1 a 5.8. Nas Figuras 5.1, 5.3, 5.5 e 5.7 são apresentadas imagens por elétrons retroespalhados dos anfibólios e a análise geral via EDS. As Figuras 5.2, 5.4, 5.6 e 5.8 são fotomicrografias dos anfibólios com aumentos de 500 a 1500 vezes.

Verifica-se, nas fotomicrografias analisadas, que as partículas dos anfibólios têm a forma de prismas bem alongados e não são fibrosos. A análise via EDS confirma a presença dos principais elementos químicos identificados pela fluorescência de raios-X: oxigênio (O), silício (Si), magnésio (Mg), alumínio (Al), ferro (Fe) e cálcio (Ca).

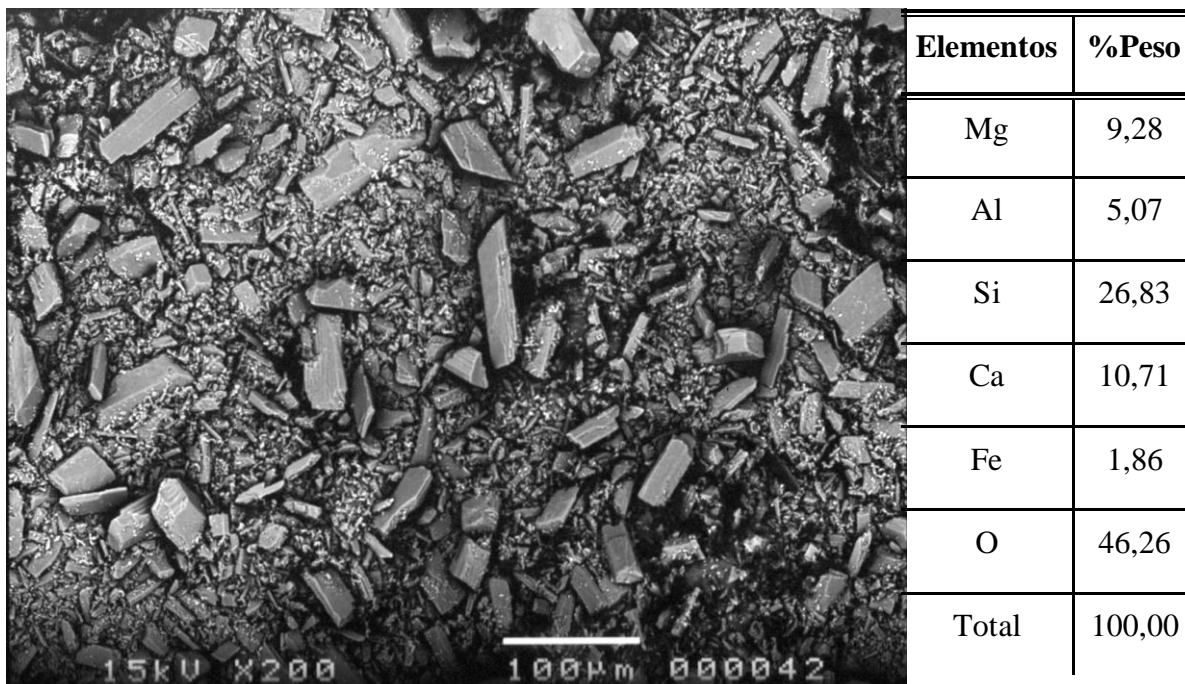


Figura 5.1: Imagem por elétrons retroespalhados da actinolita com aumento de 200 vezes e análise geral por EDS.

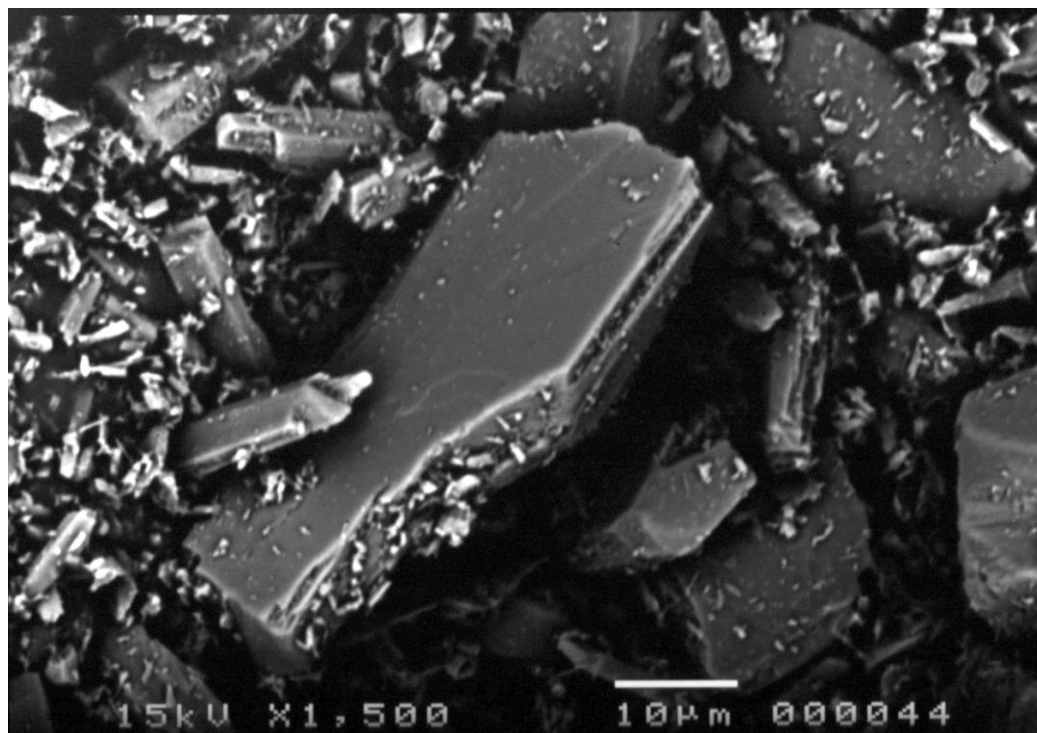


Figura 5.2: Imagem por elétrons retroespalhados da actinolita com aumento de 1500 vezes.

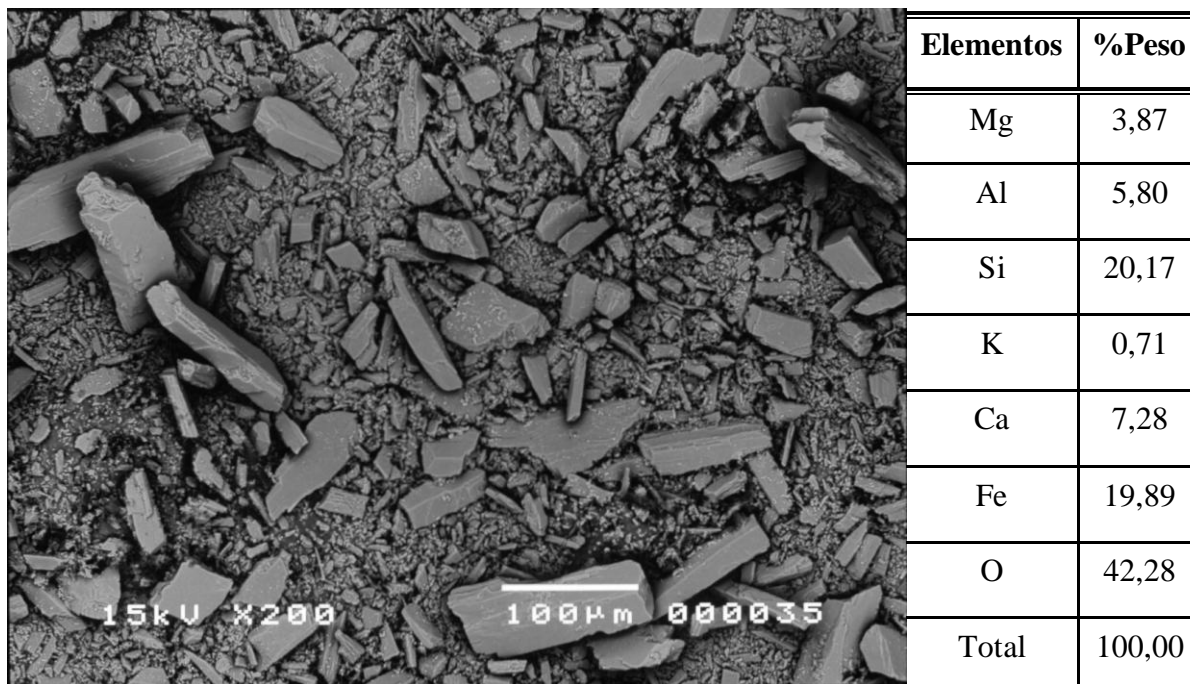


Figura 5.3: Imagem por elétrons retroespalhados da ferro-actinolita com aumento de 200 vezes e análise geral por EDS.



Figura 5.4: Imagem por elétrons retroespalhados da ferro-actinolita com aumento de 750 vezes.

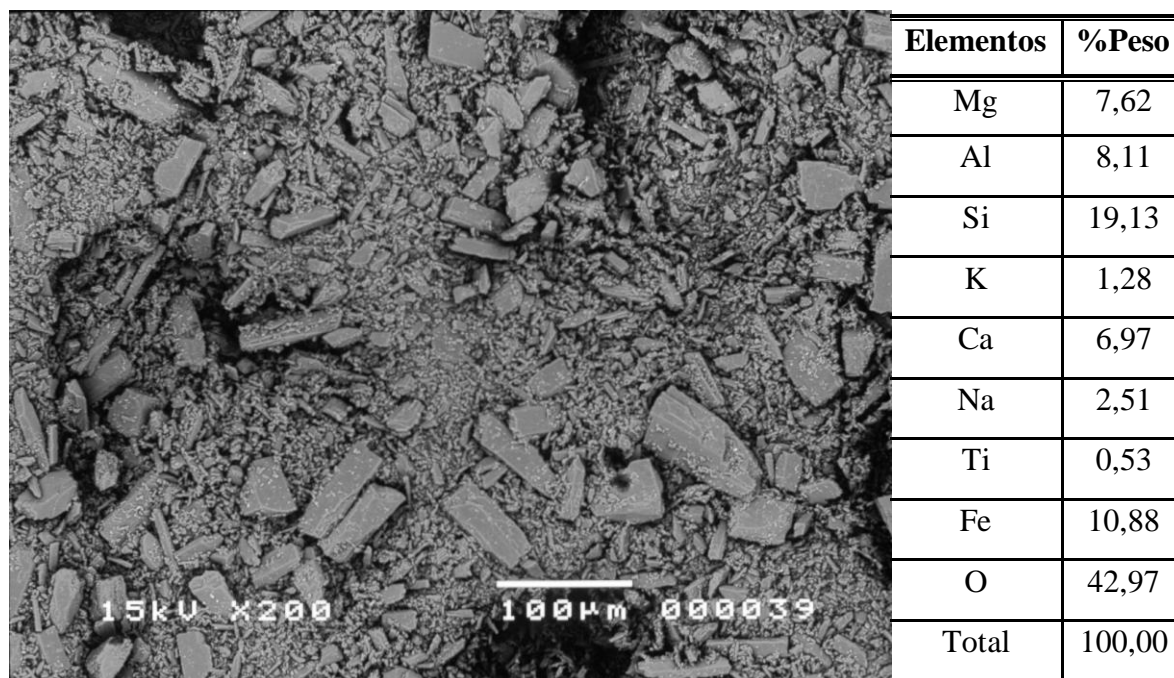


Figura 5.5: Imagem por elétrons retroespalhados da hornblenda com aumento de 200 vezes e análise geral por EDS.

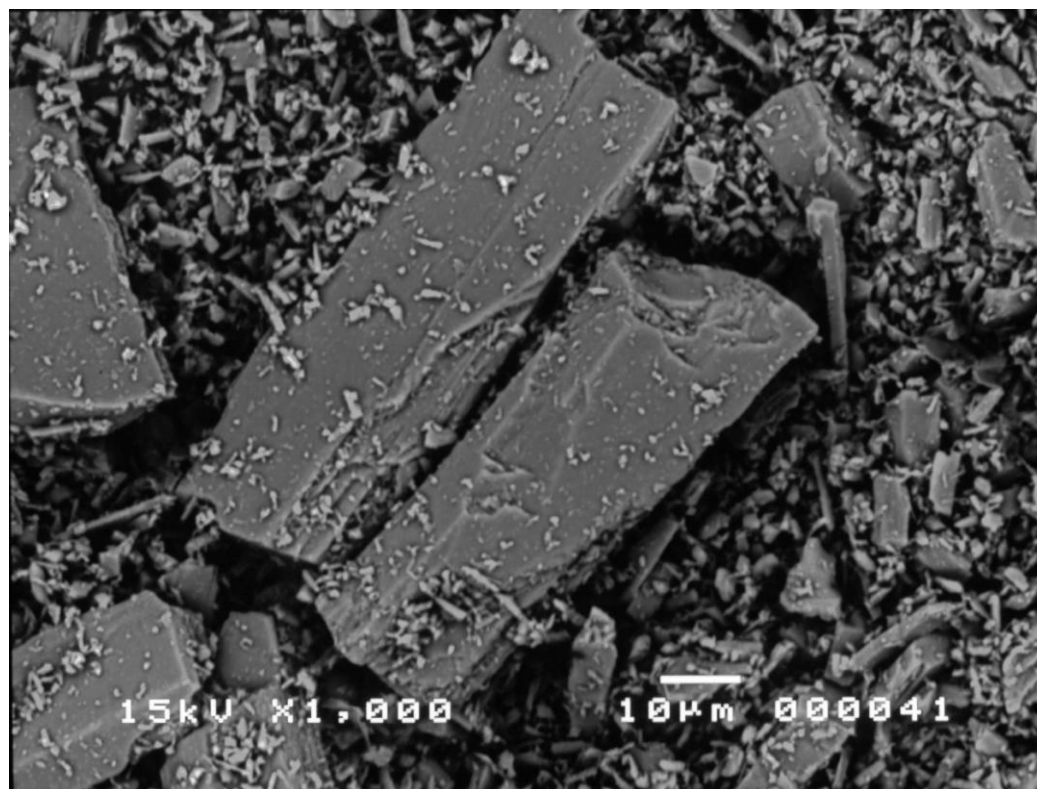


Figura 5.6: Imagem por elétrons retroespalhados da hornblenda com aumento de 1000 vezes.

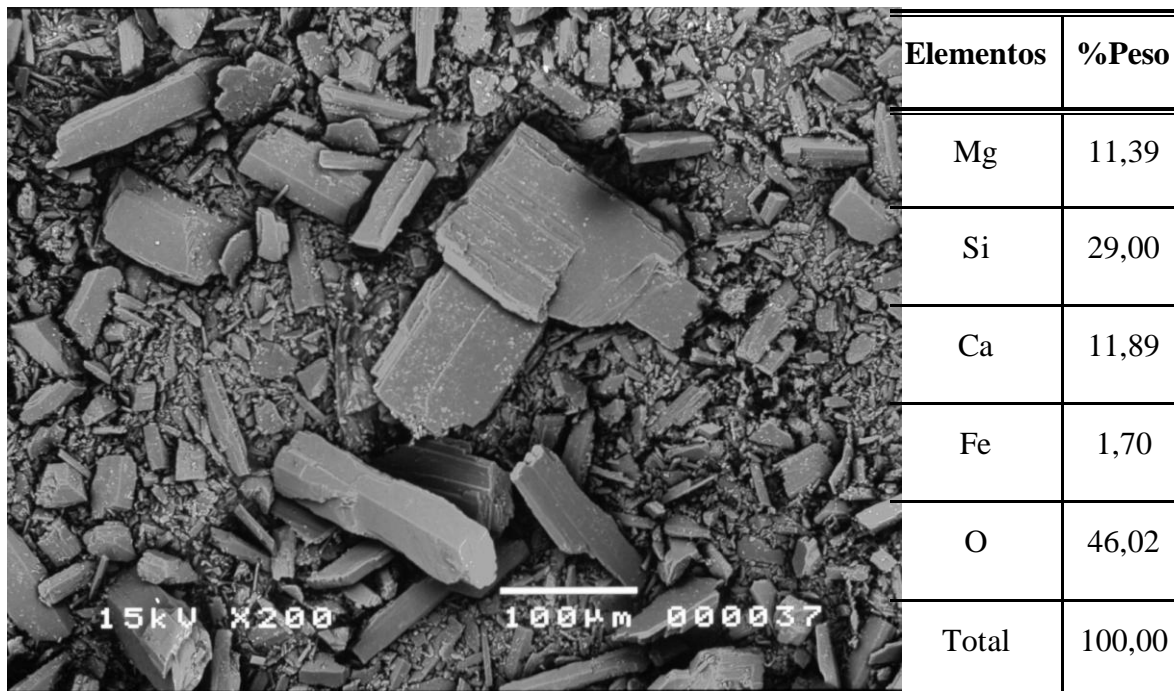


Figura 5.7: Imagem por elétrons retroespalhados da tremolita com aumento de 200 vezes e análise geral por EDS.

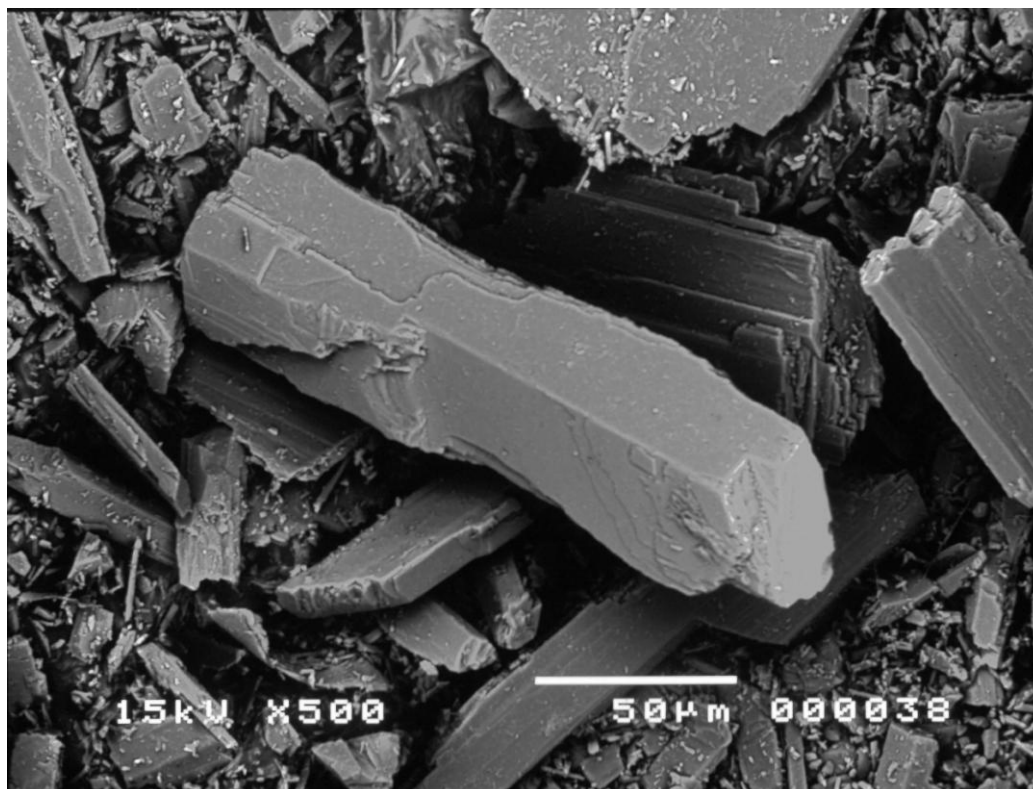


Figura 5.8: Imagem por elétrons retroespalhados da tremolita com aumento de 500 vezes.

5.2 Medidas de potencial zeta

5.2.1 *Variação do Potencial Zeta e da Condutividade em Função do Tempo*

A condutividade elétrica de uma solução está relacionada com a presença de íons dissolvidos na água. Quanto maior a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica na água.

Os testes de variação do potencial zeta e da condutividade em função do tempo foram realizados com o objetivo de se verificar a eventual dissolução dos minerais. Grandes variações no potencial zeta e na condutividade indicam um aumento na quantidade de íons presentes na solução e, portanto, possíveis alterações nas propriedades de superfície dos minerais.

A Figura 5.9 mostra como a condutividade e o potencial zeta da actinolita variam com o tempo para dois valores diferentes de pH. Verifica-se que o potencial zeta se torna mais positivo com o tempo, enquanto a condutância específica praticamente não se altera, nos dois valores de pH analisados. Pode-se observar também que os valores de condutividade são muito próximos em ambos os valores de pH.

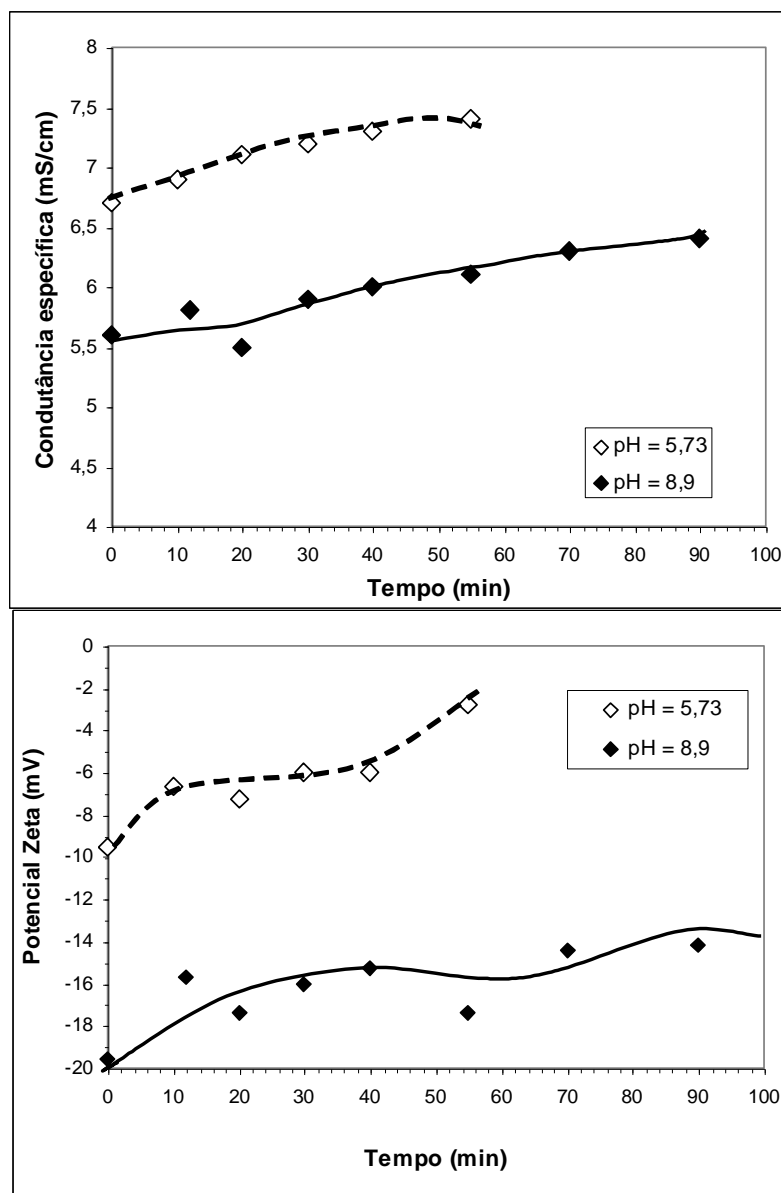


Figura 5.9: Condutância específica e potencial zeta da actinolita em função do tempo.

Para a ferro-actinolita (Figura 5.10), a condutância específica permanece praticamente constante com o tempo, também nos dois valores de pH. O potencial zeta se torna mais positivo até determinado valor e depois se mantém constante.

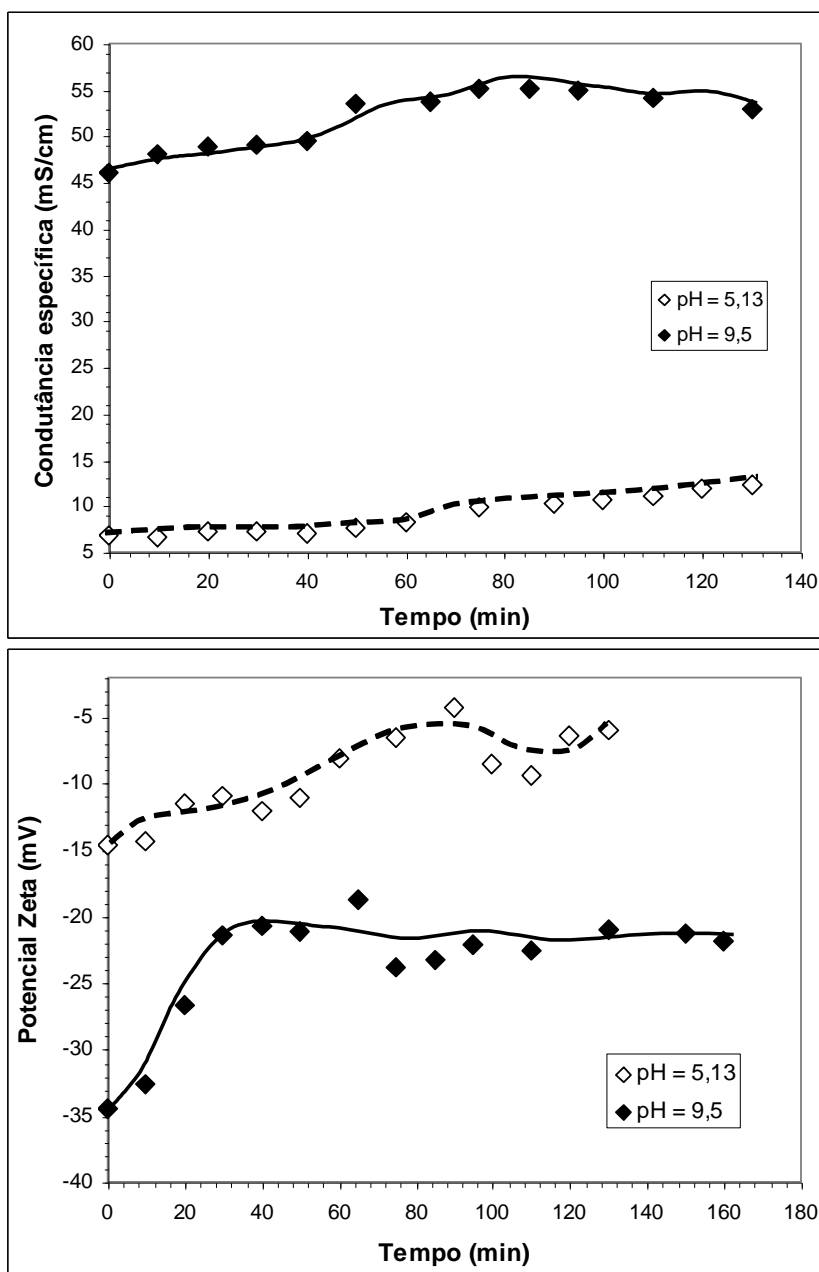


Figura 5.10: Condutância específica e potencial zeta da ferro-actinolita em função do tempo.

As curvas obtidas para a hornblenda estão mostradas na Figura 5.11. Para esse mineral, nos dois valores de pH, assim que a condutância específica aumenta, ocorre também um aumento do potencial zeta com o tempo. As maiores variações observadas para a hornblenda são, provavelmente, devido a maior quantidade de cátions em sua estrutura cristalina. Durante os testes, as suspensões desse mineral apresentaram uma maior instabilidade em relação aos valores de pH. A composição química mais complexa da

hornblenda pode ser responsável pela maior dissolução desse mineral em relação aos outros anfibólios.

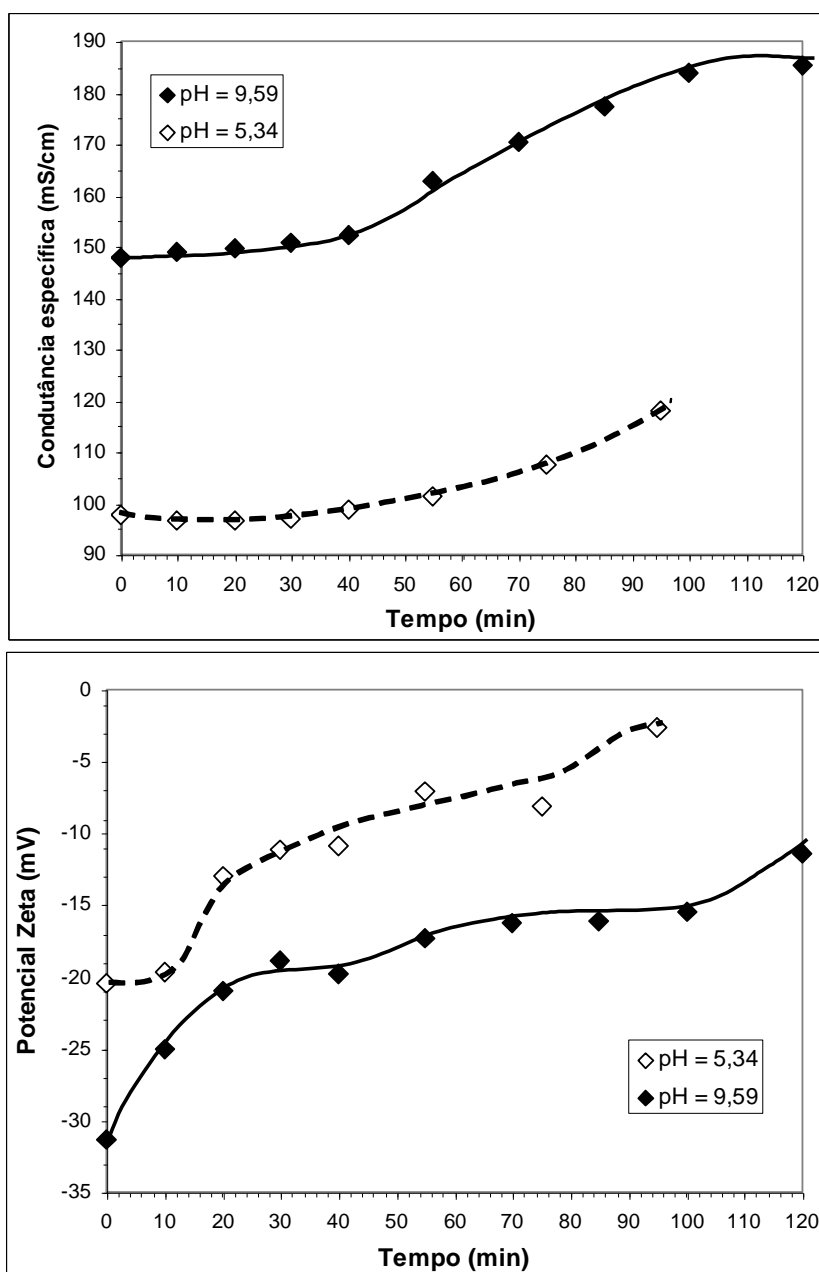


Figura 5.11: Condutância específica e potencial zeta da hornblenda em função do tempo.

Para a tremolita (Figura 5.12), no pH próximo de 5, a condutância específica não se altera com o tempo, enquanto o potencial zeta aumenta continuamente, tornando-se

mais positivo. Em pH próximo de 9, o comportamento é o mesmo com a condutância específica, mas o potencial zeta aumenta na primeira hora e depois se mantém constante.

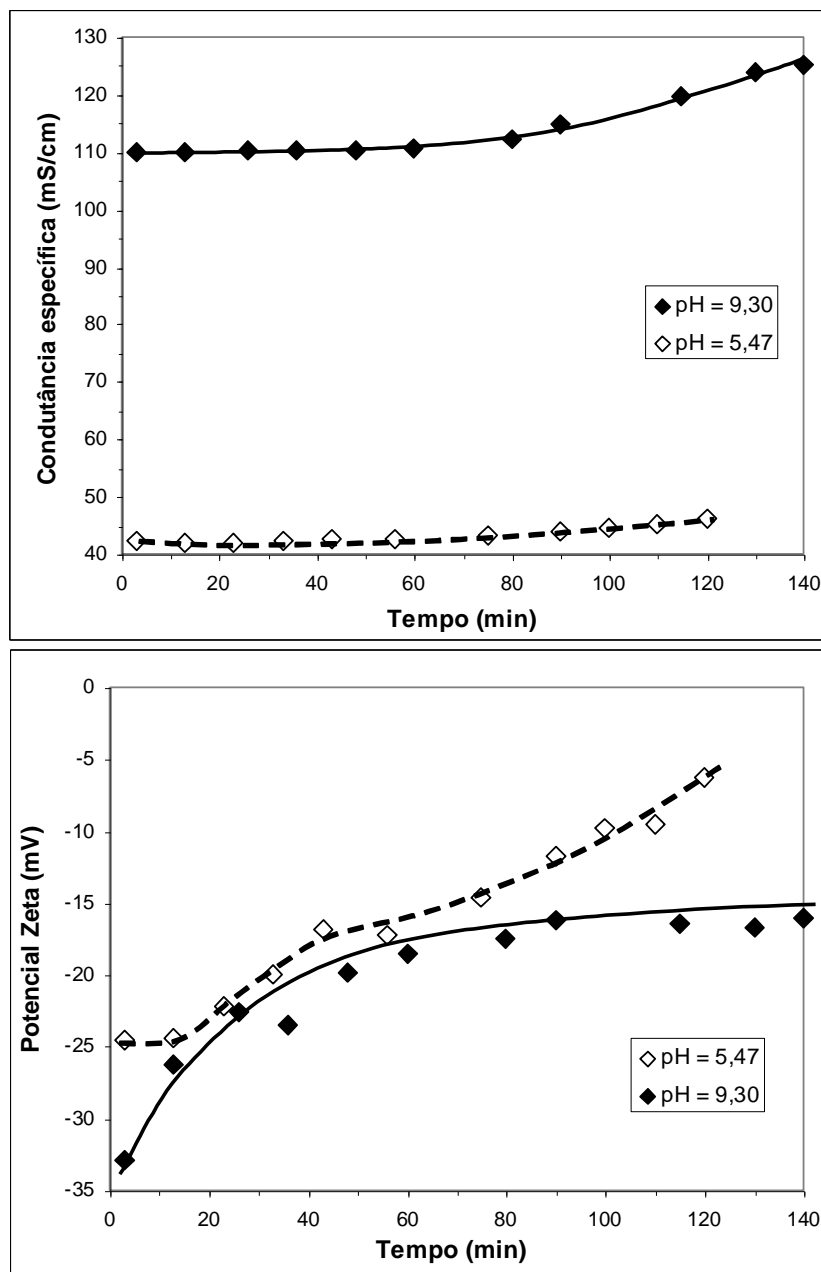


Figura 5.12: Condutância específica e potencial zeta da tremolita em função do tempo.

Os resultados anteriores mostram que, no geral, seriam necessárias investigações mais detalhadas para explicar, de forma adequada, correlações específicas entre as variações do potencial zeta e a condutividade das suspensões formadas com os minerais investigados. Porém, o fato mais importante é que as variações ocorridas são praticamente inexpressivas considerando-se os tempos normalmente envolvidos em flotação.

5.2.2 Variação do Potencial Zeta com o pH

Os testes de variação do potencial zeta em função do pH foram realizados na presença e ausência de ácido oxálico. O objetivo foi analisar a influência do ácido oxálico no potencial zeta dos minerais.

A Figura 5.13 apresenta os resultados obtidos para o potencial zeta da actinolita em ampla faixa de pH.

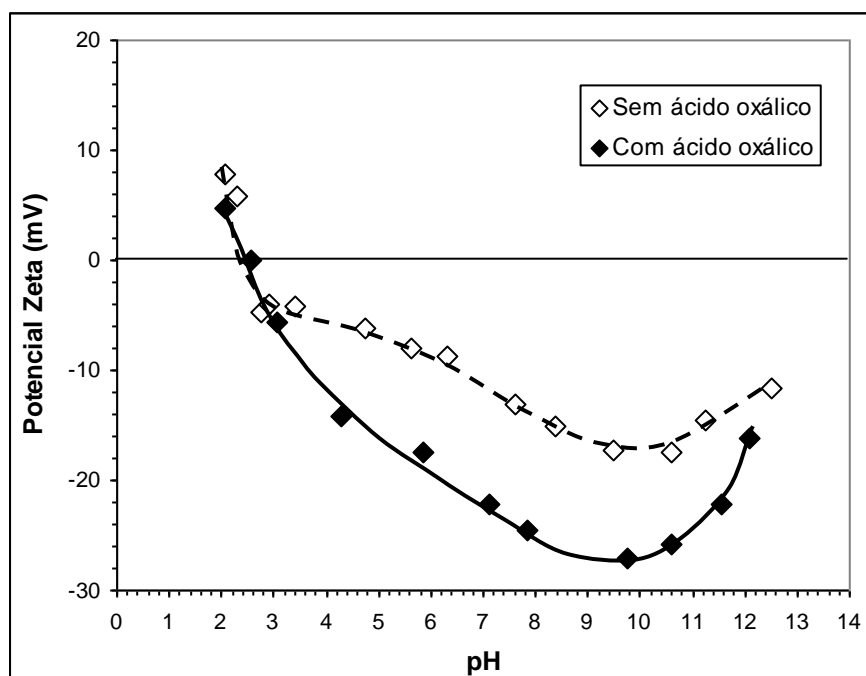


Figura 5.13: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico $1.10^{-3}M$ para a actinolita.

Verifica-se que o ponto isoelétrico (PIE) desse mineral encontra-se próximo ao pH 2,2. Após o PIE, a carga negativa cresce atingindo um valor máximo de -17,4 mV, em pH próximo de 10. Na presença do ácido oxálico, a curva não se altera até o pH igual a 3. Em seguida, a carga negativa das partículas cresce significativamente até atingir o maior valor (-27,1 mV) em pH próximo de 10.

Este fato indica a adsorção de natureza química do ácido oxálico na superfície da actinolita, provavelmente levando a formação de oxalato de cálcio ou magnésio na superfície.

Os resultados obtidos para a ferro-actinolita estão apresentados na Figura 5.14.

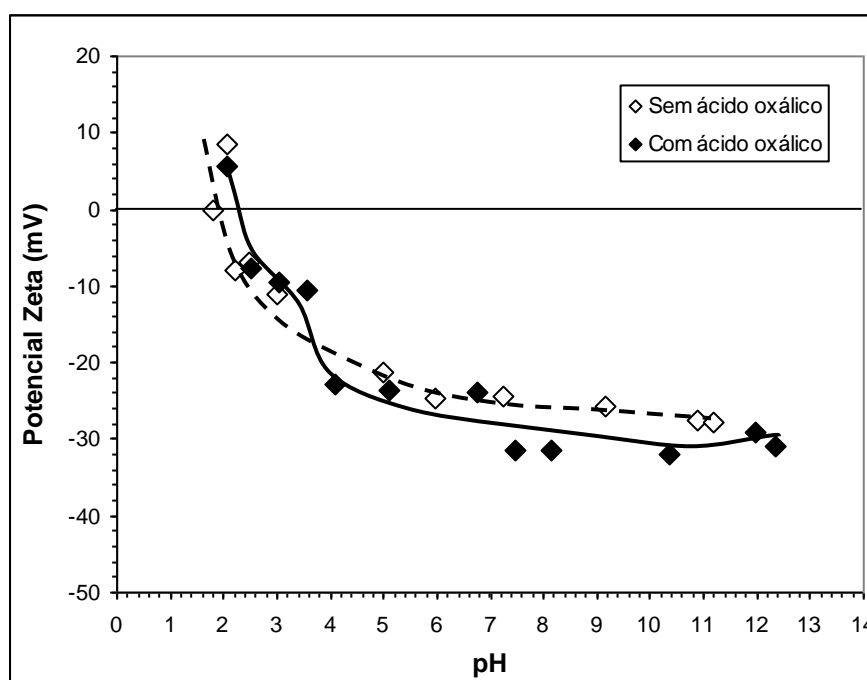


Figura 5.14: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico $1.10^{-3}M$ para a ferro-actinolita.

Pode-se observar que o ponto isoelétrico desse mineral encontra-se próximo ao pH 2. A presença do ácido oxálico leva a uma pequena variação do potencial zeta da ferro-actinolita se comparado aos resultados obtidos para a actinolita. Após o PIE, as partículas, carregadas negativamente, atingem um valor máximo em torno de -30 mV, em pH = 7, permanecendo assim até pH = 12.

A pequena influência do ácido oxálico no potencial zeta da ferro-actinolita está provavelmente associada à química da estrutura cristalina, devido à maior presença do cátion Fe na estrutura.

A hornblenda apresenta ponto isoelétrico próximo ao pH 2,5. A curva de potencial zeta, mostrada a seguir na Figura 5.15, segue um comportamento semelhante aos minerais discutidos anteriormente.

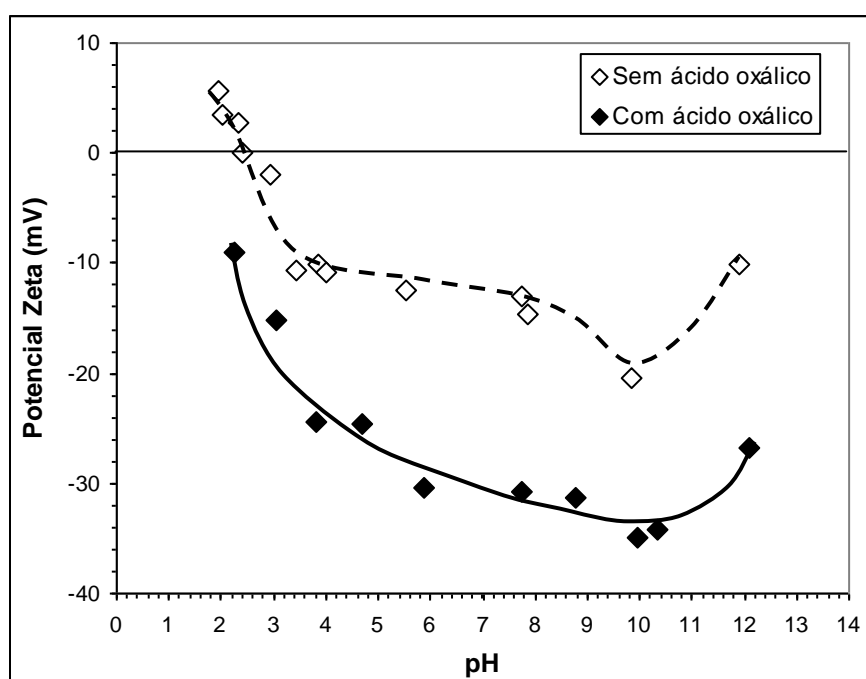


Figura 5.15: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico $1 \cdot 10^{-3}$ M para a hornblenda.

Em $\text{pH} = 10$, as partículas atingem seu valor negativo máximo igual a $-20,4$ mV. Na presença do ácido oxálico, a curva se desloca totalmente para baixo e, em toda a faixa de pH analisada, as partículas estão carregadas negativamente atingindo um valor máximo negativo de -35 mV em $\text{pH} = 10$.

A forte adsorção do ácido oxálico, comparativamente aos outros anfibólios, deve-se à adsorção química condicionada pela química da estrutura cristalina da hornblenda, que

é portadora de um número muito maior de cátions tanto monovalentes quanto di e trivalentes, facilitando a formação mais intensa de sais com o ácido oxálico.

A curva de potencial zeta da tremolita, na Figura 5.16, apresenta o mesmo comportamento das curvas dos anfibólios analisados. Seu ponto isoelétrico encontra-se próximo ao pH 2,1. As partículas atingem um valor negativo máximo de -18 mV, em um patamar entre pH = 7 e pH 10.

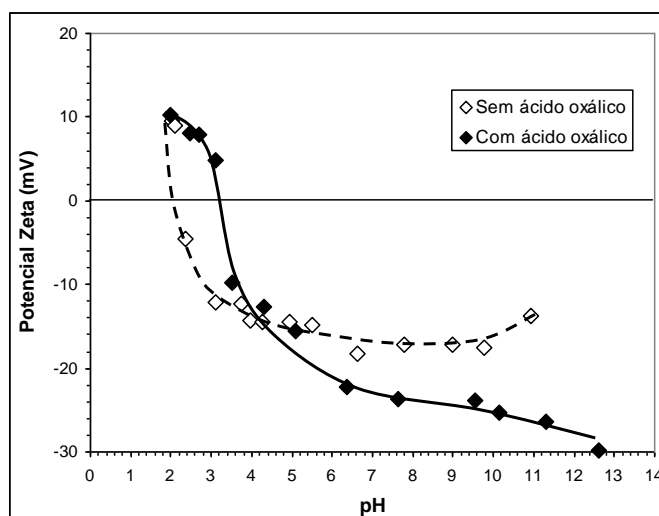


Figura 5.16: Variação do potencial zeta com o pH na presença e ausência de ácido oxálico 1.10^{-3} M para a tremolita.

Na presença do ácido oxálico, o ponto isoelétrico aumenta um pouco, aproximando-se de 3. A carga negativa das partículas de tremolita aumenta e atinge um máximo de -30 mV, no maior valor de pH testado (pH = 12,6).

Os resultados obtidos indicam que o ponto isoelétrico dos anfibólios da série da tremolita analisados está entre 2 e 3. As curvas de potencial zeta têm um comportamento bastante semelhante, como pode ser facilmente visualizado na Figura 5.17.

A presença do ácido oxálico alterou o potencial zeta dos minerais. Portanto, pode-se afirmar que ocorreu uma interação entre esse ácido e a superfície dos anfibólios. A adsorção provocou o aumento da carga negativa desses minerais, principalmente da

hornblenda (Figura 5.18), indicando uma adsorção química na superfície de todos os anfíbólios estudados.

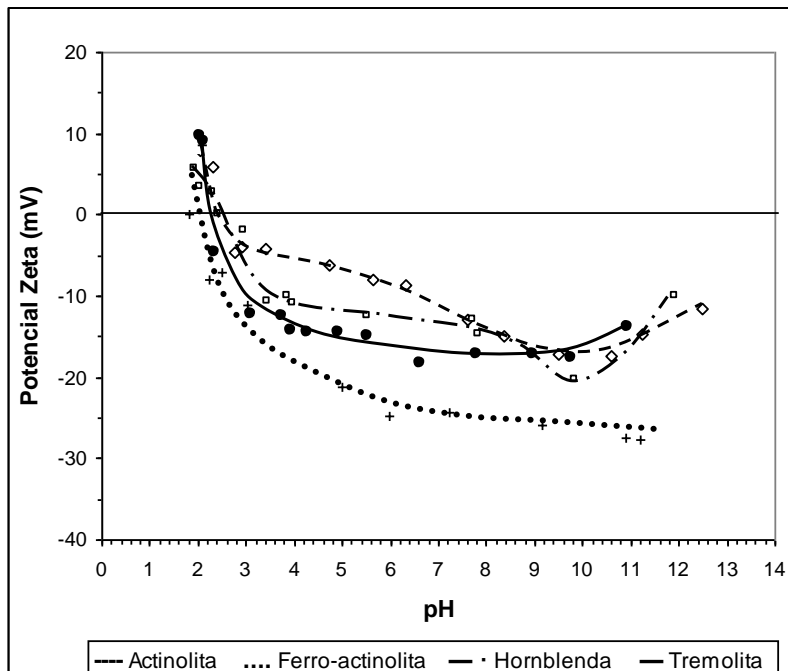


Figura 5.17: Variação do potencial zeta com o pH para os anfíbólios.

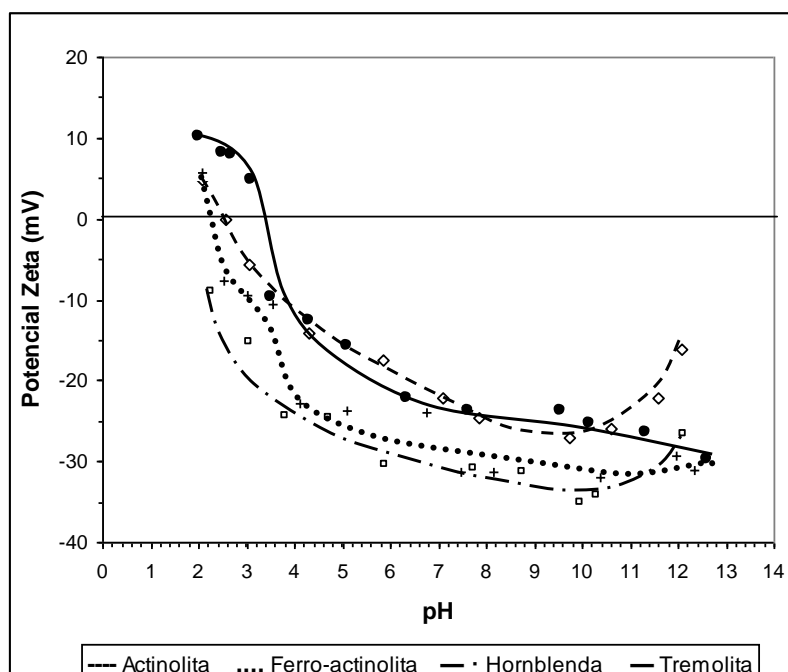


Figura 5.18: Variação do potencial zeta com o pH na presença de ácido oxálico $1.10^{-3} M$.

5.2.3 Variação do Potencial Zeta com a Concentração de Dodecilamina

A Figura 5.19 mostra o comportamento do potencial zeta quando a concentração de dodecilamina varia de 1.10^{-6} M a 1.10^{-3} M, em pH = 10.

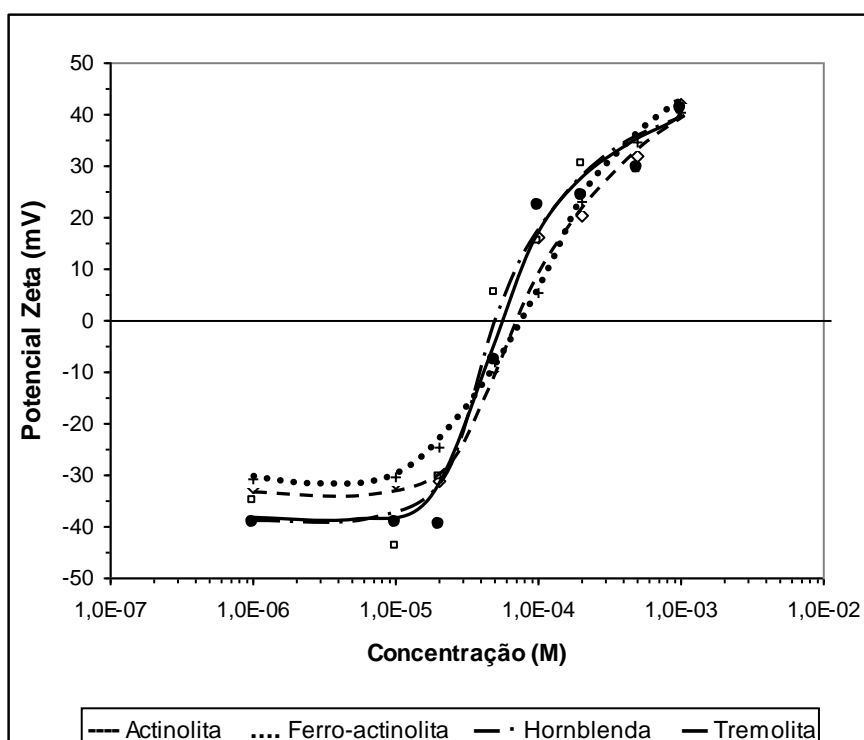


Figura 5.19: Variação do potencial zeta com a concentração de dodecilamina para os anfibólios.

Verifica-se que as curvas de todos os minerais analisados se assemelham. Inicialmente, com a concentração de dodecilamina igual a 1.10^{-6} M, o potencial zeta está negativo e se altera abruptamente quando a concentração atinge um valor próximo de 2.10^{-5} M, que deve corresponder à concentração crítica de formação de hemimicelas. Entre 4.10^{-5} M e 6.10^{-5} M ocorre a reversão de carga para os quatro anfibólios.

5.2.4 Variação do Potencial Zeta com a Concentração de Ácido Oxálico

A Figura 5.20 apresenta as curvas de potencial zeta dos anfibólios, hematita e quartzo em função da concentração de ácido oxálico, em pH 10.

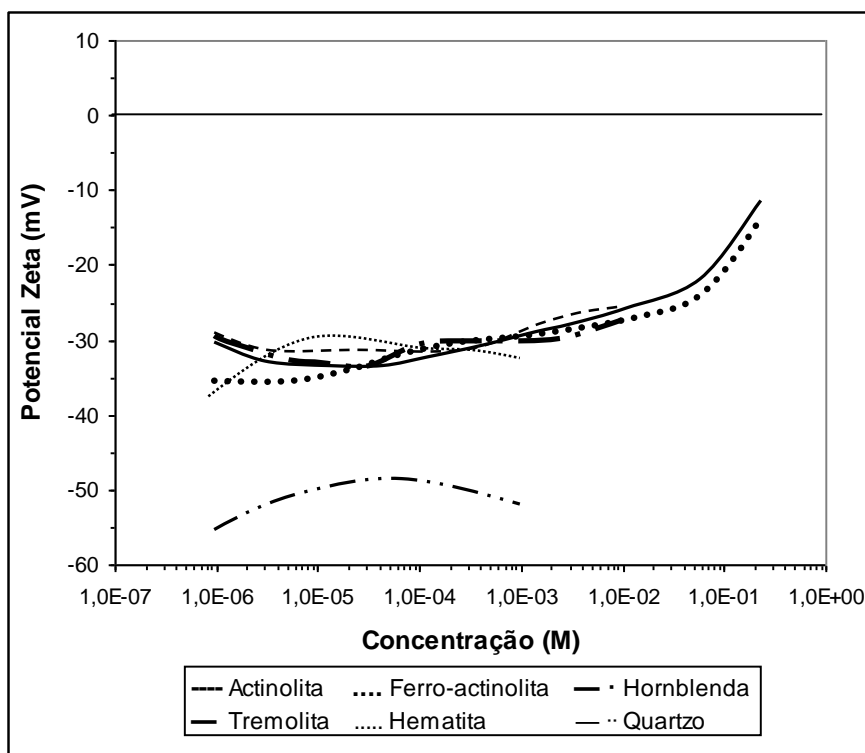


Figura 5.20: Variação do potencial zeta com o a concentração de ácido oxálico para os anfibólios, a hematita e o quartzo.

As curvas obtidas mostram que a variação da concentração de ácido oxálico de 1.10^{-6} a 1.10^{-3} M praticamente não altera o potencial zeta dos anfibólios, apesar de ocorrer adsorção do ácido nos minerais. Os testes com ferro-actinolita e tremolita com ácido oxálico em concentrações maiores mostram uma diminuição na carga negativa desses minerais. Essa alteração pode ser resultado da compressão da dupla camada elétrica provocada pelo aumento da força iônica da solução. O efeito da compressão da dupla camada é simplesmente reduzir o valor absoluto do potencial zeta.

Considerando dados de literatura de potencial zeta, em pH 10, do quartzo (SALUM, 1999) e da hematita (HENRIQUES, 2009), o ácido oxálico praticamente não adsorveu nesses minerais. Entretanto, na concentração de 1.10^{-6} M de ácido, percebe-se que ambos minerais apresentam carga superficial mais negativa, mostrando que ocorre adsorção do ácido numa concentração muito baixa.

5.2.5 Variação do Potencial Zeta com a Concentração de CTAB

As curvas de potencial zeta em pH 10 em função da concentração de brometo de hexadecil-trimetilamônio (CTAB) estão apresentadas na Figura 5.21.

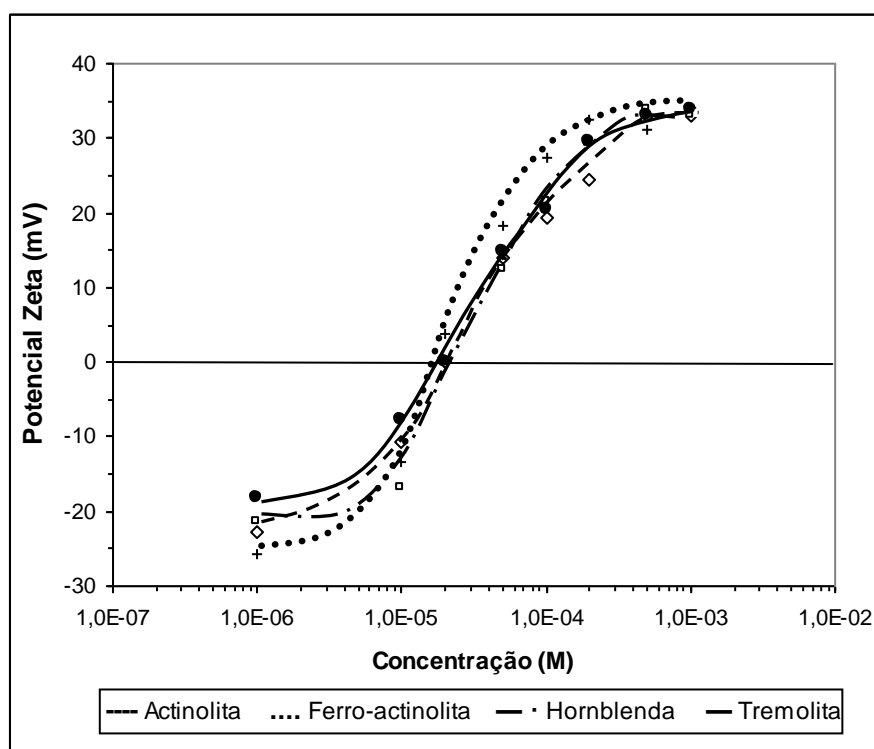


Figura 5.21: Variação do potencial zeta com o a concentração de CTAB para os anfibólios.

Para todos os anfibólios as curvas são muito semelhantes e mostram que ocorre adsorção de CTAB antes da concentração atingir $1 \cdot 10^{-5}$ M, ao contrário do que acontece com a dodecilamina. O ponto de reversão de carga é mais baixo comparando-se com a amina e encontra-se próximo de $2 \cdot 10^{-5}$ M. Portanto, para uma mesma concentração, a adsorção do sal quaternário CTAB pelos anfibólios é maior do que da dodecilamina. Isso pode ser explicado pela maior cadeia carbônica do sal, conferindo uma maior hidrofobicidade.

Percebe-se também que, no caso do CTAB, a concentração crítica correspondente ao início de formação de hemimicelas é cerca de 10 vezes menor se comparada à dodecilamina.

5.2.6 Variação do Potencial Zeta com a Concentração de K2C

A Figura 5.22 mostra os resultados para o potencial zeta da ferro-actinolita e da tremolita em função da concentração de Flotigam K2C, em pH 10.

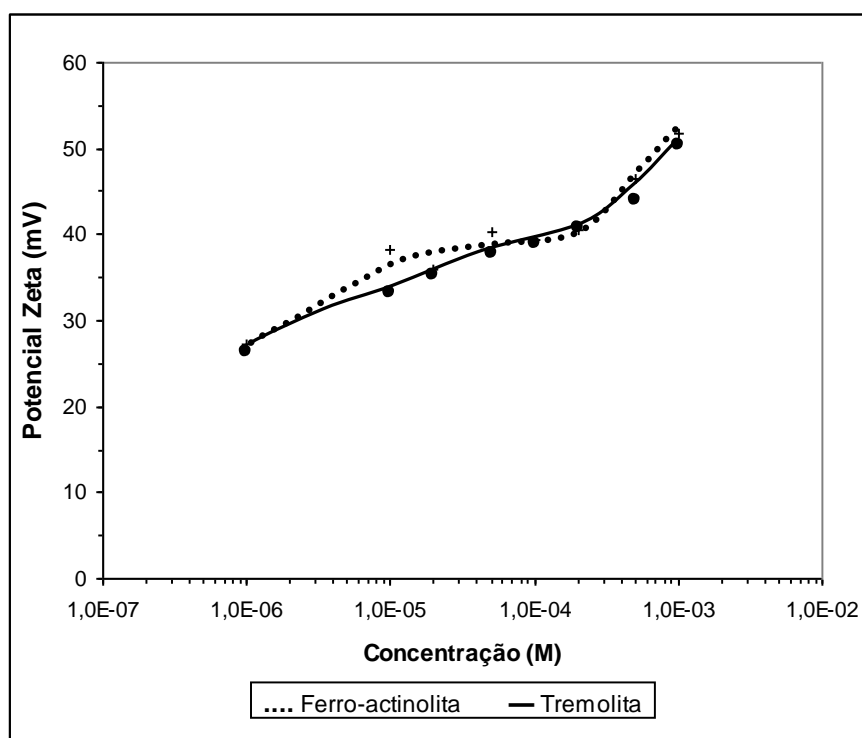


Figura 5.22: Variação do potencial zeta com o a concentração de K2C para a ferro-actinolita e a tremolita.

Verifica-se que ocorre adsorção mesmo nas concentrações mais baixas de K2C. Na menor concentração, 1.10^{-6} M, as partículas minerais já têm carga positiva, e o potencial zeta continua aumentando com o aumento da concentração do sal quaternário. Portanto, para uma mesma concentração, a adsorção do sal quaternário Flotigam K2C é absolutamente maior em comparação com os outros reagentes analisados.

5.3 Testes de microflotação

5.3.1 Testes com Ácido Oxálico

Os resultados dos testes de microflotação com ácido oxálico estão representados na Figura 5.23. O objetivo dos testes foi verificar a flotabilidade desses minerais na presença de ácido oxálico e com dois coletores diferentes.

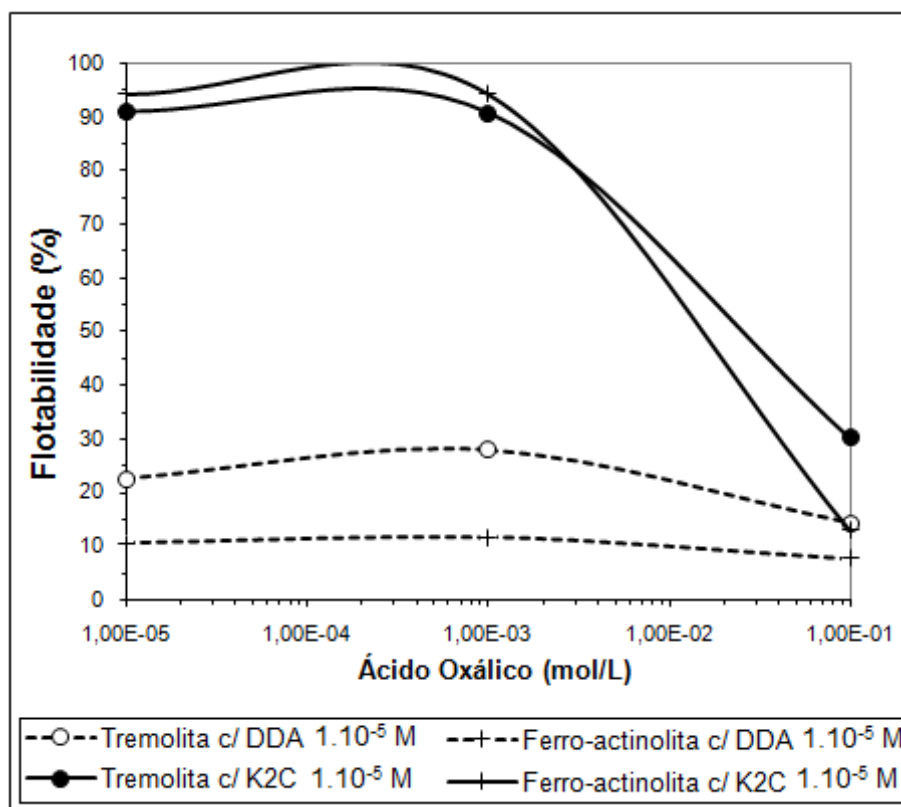


Figura 5.23: Flotabilidade da ferro-actinolita e da tremolita DDA e K2C 1.10⁻⁵ M em função da concentração do ácido oxálico, pH 10.

Verifica-se que, com dodecilamina na concentração 1.10⁻⁵ M como coletor, a flotabilidade de ambos minerais é muito baixa e praticamente não se altera com a variação da concentração de ácido oxálico. A flotabilidade da ferro-actinolita manteve-se em 10 % em todos os testes realizados. A tremolita iniciou com 22 % de flotabilidade e atingiu 14 %, com 0,1 M de ácido oxálico.

Com Flotigam K2C na concentração 1.10^{-5} M como coletor, a flotabilidade tanto da ferro-actinolita quanto da tremolita é significativamente mais alta, comparando-se com a dodecilamina, atingindo valores acima de 90 %. Esses resultados se mantêm até a concentração de ácido oxálico atingir 1.10^{-3} M. A partir dessa concentração, a flotabilidade de ambos minerais sofre uma queda brusca atingindo valores mais baixos.

Assim, o ácido oxálico tem um efeito depressor sobre os minerais tremolita e ferro-actinolita quando em concentrações mais altas. Isso pode ser confirmado pelos testes de potencial zeta que mostraram uma diminuição da carga negativa de tais minerais em concentrações mais altas do ácido indicando também que este fato poderia ser estendido para os outros anfibólios estudados.

Os resultados mostraram que a ação do ácido oxálico sobre a flotabilidade dos anfibólios analisados não foi significativa.

5.3.2 Testes com Dodecilamina (DDA) e Flotigam K2C 1.10^{-5} M

Os resultados dos testes de microflotação com dodecilamina e Flotigam K2C estão representados na Figura 5.24 a seguir.

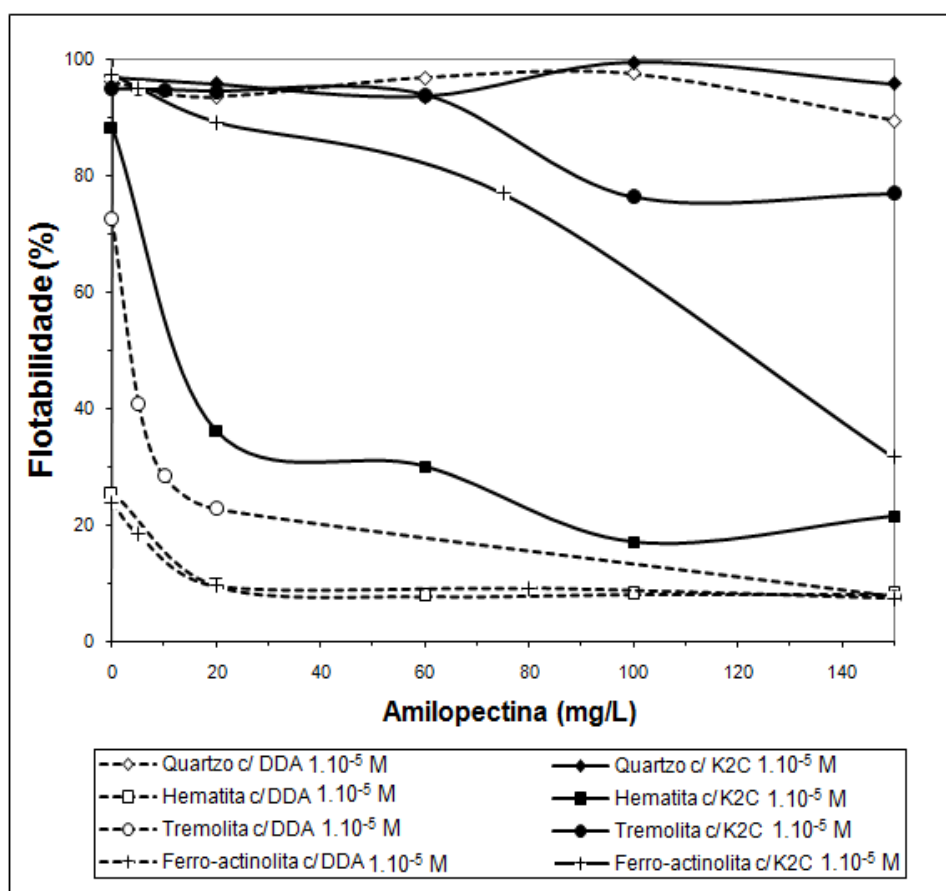


Figura 5.24: Flotabilidade de minerais com DDA e K2C 1.10^{-5} M em função da concentração de amilopectina, pH 10.

Para o quartzo o aumento da concentração de amilopectina não altera sua flotabilidade, que se mantém alta, ou seja, a amilopectina não se adsorve no quartzo. A mesma situação ocorre quando se usa Flotigam K2C como coletor com uma alta flotabilidade de quartzo.

Para a hematita verifica-se que há adsorção dos dois coletores. Com a dodecilamina e sem depressor, a flotabilidade da hematita é aproximadamente 26 % e diminui para 10 % com 20 mgL^{-1} de amilopectina, mantendo-se baixa com o aumento da concentração desse depressor, como era de esperar. Com o Flotigam K2C e sem amilopectina, a flotabilidade da hematita é bem mais alta (90 %), mostrando a maior hidrofobicidade da superfície da hematita com K2C em relação à DDA. Aumentando-se a concentração do depressor a flotabilidade da hematita com K2C cai bruscamente até atingir 20 %.

Para os anfibólitos as curvas de flotabilidade são muito parecidas. Com dodecilamina e sem depressor, a flotabilidade da ferro-actinolita é de 24 % e da tremolita 72 %. Com o aumento da concentração da amilopectina a flotabilidade da ferro-actinolita diminui para 10 % (com 20 mgL⁻¹ de amilopectina) e se mantém constante. Já a flotabilidade da tremolita diminui bruscamente para 20 %, com 20 mgL⁻¹ de depressor e continua diminuindo com o aumento da concentração de depressor até chegar em 10 %. Com Flotigam K2C e sem amilopectina, os dois minerais têm flotabilidade acima de 90 %. Com o aumento da concentração de depressor, a flotabilidade da ferro-actinolita cai para cerca de 90 % com 40 mgL⁻¹ de amilopectina e prossegue caindo em dosagens mais altas do depressor até chegar em 32%. A flotabilidade da tremolita só começa a cair com 60 mgL⁻¹ de amilopectina e continua a cair até 76 %, com 100 mgL⁻¹ de depressor, mantendo-se constante a partir daí.

Atribui-se a maior taxa de depressão da ferro-actinolita à adsorção preferencial da amilopectina nos sítios superficiais de Fe, os quais estão presentes em maior número na ferro-actinolita em comparação com a tremolita. LIU *et al.* (2000) mostraram que a adsorção de polissacarídeos naturais nos minerais ocorre por meio da interação com espécies metal-hidroxiladas da superfície dos minerais.

Com base nos resultados obtidos, decidiu-se realizar testes de microflotação com misturas variáveis de dodecilamina e Flotigam K2C para investigar o comportamento desse sistema de coletores na flotabilidade da hematita e dos anfibólitos (ferro-actinolita e tremolita).

5.3.3 Testes com Mistura de Coletores (DDA e K2C)

Os resultados dos testes com misturas em diferentes proporções dos coletores dodecilamina e Flotigam K2C estão mostrados na Figura 5. 25.

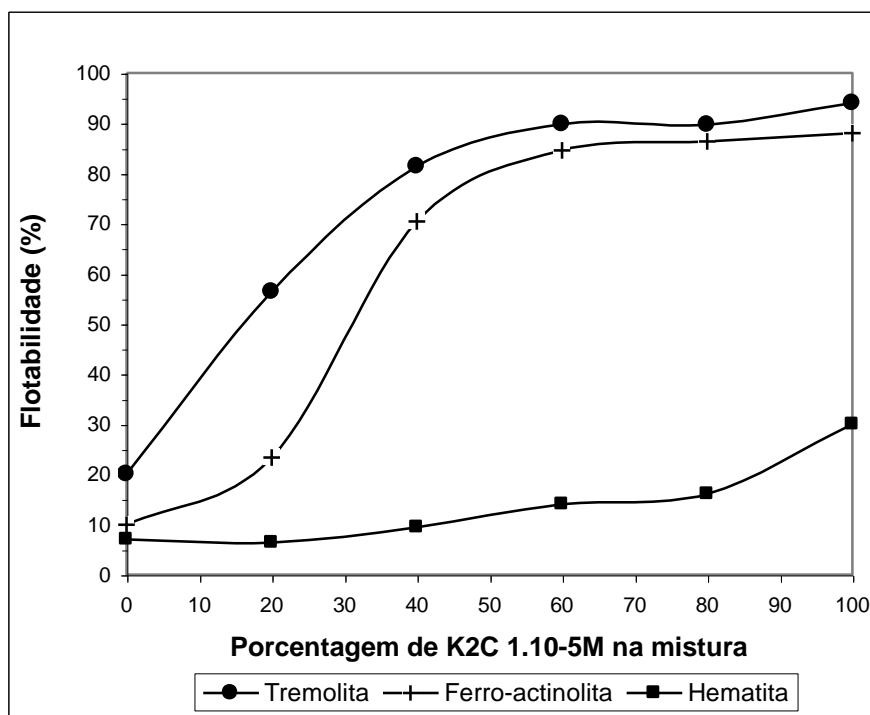


Figura 5.25: Flotabilidade de minerais em função da porcentagem de K2C 1.10^{-5} M na mistura de coletores (DDA + K2C), pH 10.

Verifica-se que o aumento da porcentagem de Flotigam K2C na mistura provoca um aumento significativo na flotabilidade dos anfibólios analisados. Esses resultados confirmam a superioridade do sal quaternário como coletor em relação à amina primária.

Pode-se observar que, enquanto a flotabilidade dos anfibólios aumenta, a flotabilidade da hematita permanece baixa, atingindo 16 % quando se tem 80 % de K2C na mistura. Esse resultado mostra que as diferenças de flotabilidade entre a hematita e os anfibólios demonstram um enorme potencial para a flotação seletiva destes minerais. Portanto, a mistura de dodecilamina e Flotigam K2C deve ter o seu uso industrial investigado como reagentes coletores em uma operação de flotação de minério de ferro contendo anfibólios da série da tremolita como ganga mineral. O objetivo seria separar as partículas de hematita das partículas de ganga, constituídas por quartzo e anfibólios.

A separação dos minerais ocorreria da seguinte forma: os anfibólios seriam coletados, juntamente com as partículas de quartzo e eliminados através da espuma, enquanto as partículas de hematita seriam deprimidas pelo amido.

A mistura que apresentou melhor seletividade foi aquela constituída de 60 a 70 % de K2C e 40 a 30 % de DDA. Com essas proporções de reagentes a tremolita apresentou 90 % de flotabilidade e a ferro-actinolita, 85 %; enquanto a hematita apresentou apenas 10 % de flotabilidade.

Esses resultados são promissores e indicam a possibilidade potencial de uso industrial da mistura de aminas e sais quaternários de amônio para a flotação de minério de ferro contendo anfibólios da série da tremolita.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos na realização da pesquisa as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- Os anfibólios analisados, actinolita, ferro-actinolita, hornblenda e tremolita, possuem ponto isoeletrônico (PIE) em valores mais baixos de pH, mais precisamente entre pH 2 e 3.
- Os testes de potencial zeta mostraram que o ácido oxálico interage com os anfibólios, aumentando a carga negativa dos minerais, principalmente da hornblenda que possui maior número de cátions metálicos em sua estrutura cristalina.
- Todos os coletores utilizados interagiram com os anfibólios. Entretanto, a interação foi maior com o Flotigam K2C, seguido pelo CTAB e pela dodecilamina.
- Os minerais apresentaram maior grau de flotabilidade com Flotigam K2C. Isso pode ser explicado pela maior cadeia carbônica apresentada pela estrutura do sal quaternário, conferindo uma hidrofobicidade maior.
- A mistura de 60 a 70 % de K2C com 40 a 30 % de DDA possibilita obter-se uma janela de seletividade em que a flotabilidade da tremolita é de 90 % e a flotabilidade da ferro-actinolita é de 85 %, enquanto a flotabilidade da hematita permanece em 10 %, o que indica a possibilidade de uso industrial da mistura de aminas e sais quaternários de amônio para a flotação de minério de ferro portador de anfibólios da série da tremolita.

7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos na presente pesquisa são uma contribuição ao conhecimento, visto que a literatura sobre flotação de anfibólios é bastante escassa. Além disso, os resultados são promissores para a flotação de minérios de ferro portadores de anfibólios da série da tremolita, pois a mistura de coletores apresentou bons resultados de seletividade.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para futuros trabalhos que complementariam a presente dissertação são apresentadas a seguir:

- Estudar a flotabilidade de minerais pertencentes a outros grupos de anfibólios, como os da série da cummingtonita,
- Fazer testes de flotação em escala de bancada com minérios de ferro anfibolíticos e a mistura de eteraminas e sais quaternários de amônio como o K2C e CTAB.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. *Recursos Minerais do Brasil*. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1973. Volume II, 754p.

ALKMIM, F. F. e MARSHAK, S. Transamazonian Orogeny in the Southern São Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, n. 90, p.29-58, July 1998.

ARI, V. *Flotation of silicate minerals: Physico-chemical studies in the presence of alkylamines and mixed (cationic/anionic/non-ionic) collectors*. Luleå, Suécia: Departamento de Engenharia Metalúrgica e Química da Universidade de Tecnologia de Luleå, 2001. 251p. (Tese, Doutorado em Processamento Mineral).

CHRISTIE, T. e BRATHWAITE, B. Mineral commodity report 15 – Iron. New Zealand: Institute of Geological and Nuclear Sciences Ltd, 1997.

DARDENNE, M. A. & SCHOBENHAUS, C. *Metalogênese do Brasil*. Brasília: Universidade de Brasília, 2001. 392 p.

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

FERNANDES, N. H. et al. Grau Metamórfico das Formações Ferríferas do Greenstone Belt Morro do Ferro: Abordagem Utilizando Texturas de Exsolução em Anfibólios. *Geociências, São Paulo*, v. 22, n. 1, p. 53-63, 2003.

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

FILIPPOVA, I. V.; FILIPPOV, L. O. e SEVEROV, V. V. Flotation of silicates gangue from hematite containing products. *Names 2007, 3rd France-Russia Seminar*, p. 123-126, 2007.

HEEREMA, R. H, e IWASAKI, I. Chemical precipitation of alkaline earth cations and its effect on flocculation and flotation of quartz. *Mining Engineering*, Estados Unidos, vol. 32, n. 10, p. 1510-1516, 1980.

HENRIQUES, A. B. *Caracterização mineralógica e propriedades eletrocinéticas de hematitas do Quadrilátero Ferrífero*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 144p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

HOUOT, R. Beneficiation of iron ore by flotation – Review of industrial and potential applications. *International Journal of Mineral Processing*, Amsterdam, n. 10, p. 183-204, 1983.

IWASAKI, I. et al. Effect of calcium and magnesium ions on selective desliming and cationic flotation of quartz from iron ores. *Fine Particles Process, P. Somasundaran, AIME*, Australia, p.1057-1082, 1980.

JESUS, C. A. G. Ferro. Sumário Mineral 2009, DNPM/MG, Brasília DF. Disponível em:<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4544>Acesso em: 09 dez. 2010.

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and soil*, Netherlands, 205, p. 25-44, 1998.

KLEIN, C. *Mineral Science*. 22nd ed. USA. John Wiley & Sons, Inc. 2002. 641 páginas.

KLEIN, C. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin. *American Mineralogist*, Volume 90, p.1473–1499, oct. 2005.

LEAKE, B. E. et al. Nomenclature of amphiboles : Report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. *The Canadian Mineralogist*, Quebec, Canadá, Vol. 35, pp. 219-246, 1997.

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

MAPA, P. S. *Rota de processo para o underflow da deslamagem de minério de ferro o concentrador da Samarco Mineração S.A.* Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 190p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

MARANGON, M. *Elementos de Geologia*. Juiz de Fora, 1995. (Apostila).

MANSER, R. M. *Handbook of Silicate Flotation*. Inglaterra: Warren Spring Laboratory, DOB Services, 1975. 206 páginas.

PAPINI, R. M. Processamento Mineral. In: ARAUJO, A. C. *Minério de Ferro; Processos de obtenção e sua utilização na siderurgia*. Belo Horizonte: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2008. Volume 1, capítulo 6, p. 216-268.

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

PERONI, R. *Mineralogia – Estudo dos minerais*. Rio Grande do Sul, 2003. (Apostila).

ROSIERE, C.A. et al. Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite. *Journal of Structural Geology*, Amsterdam, volume 23, n. 9, p. 1429-1440, set. 2001.

ROSIERE, C.A. e RIOS, F. J. The Origin of Hematite in High-Grade Iron Ores Based on Infrared Microscopy and Fluid Inclusion Studies: the example of the Conceição Mine, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Economic Geology*, Colorado, USA, v. 99, p. 611-624, 2004.

SALUM, M. J. G. *Estudo do uso do magstream na flotabilidade de alguns sistemas minerais*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1999. 153p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SANTOS, L. D. *Caracterização microestrutural de minérios de ferro do quadrilátero ferrífero - MG*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002. 186p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SILVA, C. C. *Itabirito Anfibolítico de Timbopeba (Ouro Preto, MG): Sua Caracterização Mineralógica e Tecnológica*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1995. 134p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. e NIEMAN, T.A.. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Harcourt Brace College Publ., Philadelphia, 1998, 849p.

TARASOVA, Q.; DUDENE, A.W.L. e PILURZU, S. Glass sand processing by oxalic acid leaching and photocatalytic effluent treatment. *Minerals Engineering*, Cape Town, vol. 14, n. 6, p. 639-646, 2001.

TRENDALL, A. F. The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record. *Special Publication International Association of Sedimentologists*, n. 33, p.33-66, 2002.

TU Shu-Xin ; GUO Zhi-Fen e SUN Jin-He. Effect of oxalic acid on potassium release from typical chinese soils and minerals. *Pedosphere*, China, 17(4), p. 457-466, 2007.

URBINA, R. H. Recent developments and advances in formulations and applications of chemical reagents used in froth flotation. *Mineral Processing & Extractive Metall. Review*, Estados Unidos, n. 24, p. 139-182, 2003.

VIANA, P. R. M. *Flotação de espodumênio, microlina, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 186p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

VIANA, P. R. M; et al. Flotação do Rejeito da Separação Magnética de um Minério Europeu. In: 60° Congresso Anual, 2005, Belo Horizonte. *Anais do 60° Congresso Anual da ABM. São Paulo: ABM, 2005*, vol. único. p. 2916-2925, 2005.

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

YUHUA, W e JIANWEI, R. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt. *International Journal of Mineral Processing*. Amsterdam, 77, p. 116-122, 2005.

10. ANEXOS

10.1 Anexo 1: Fotos dos anfibólios utilizados na pesquisa



Figura 10.1: Actinolita.

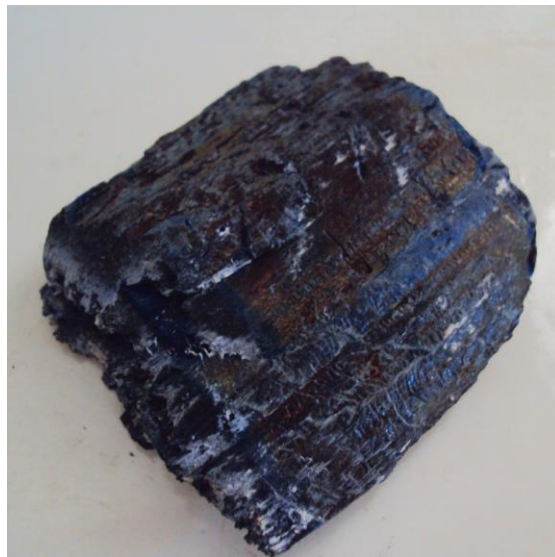


Figura 10.2: Ferro-actinolita.



Figura 10.3: Hornblenda.



Figura 10.4: Tremolita.

10.2 Anexo 2: Espectros de fluorescência de raios-X

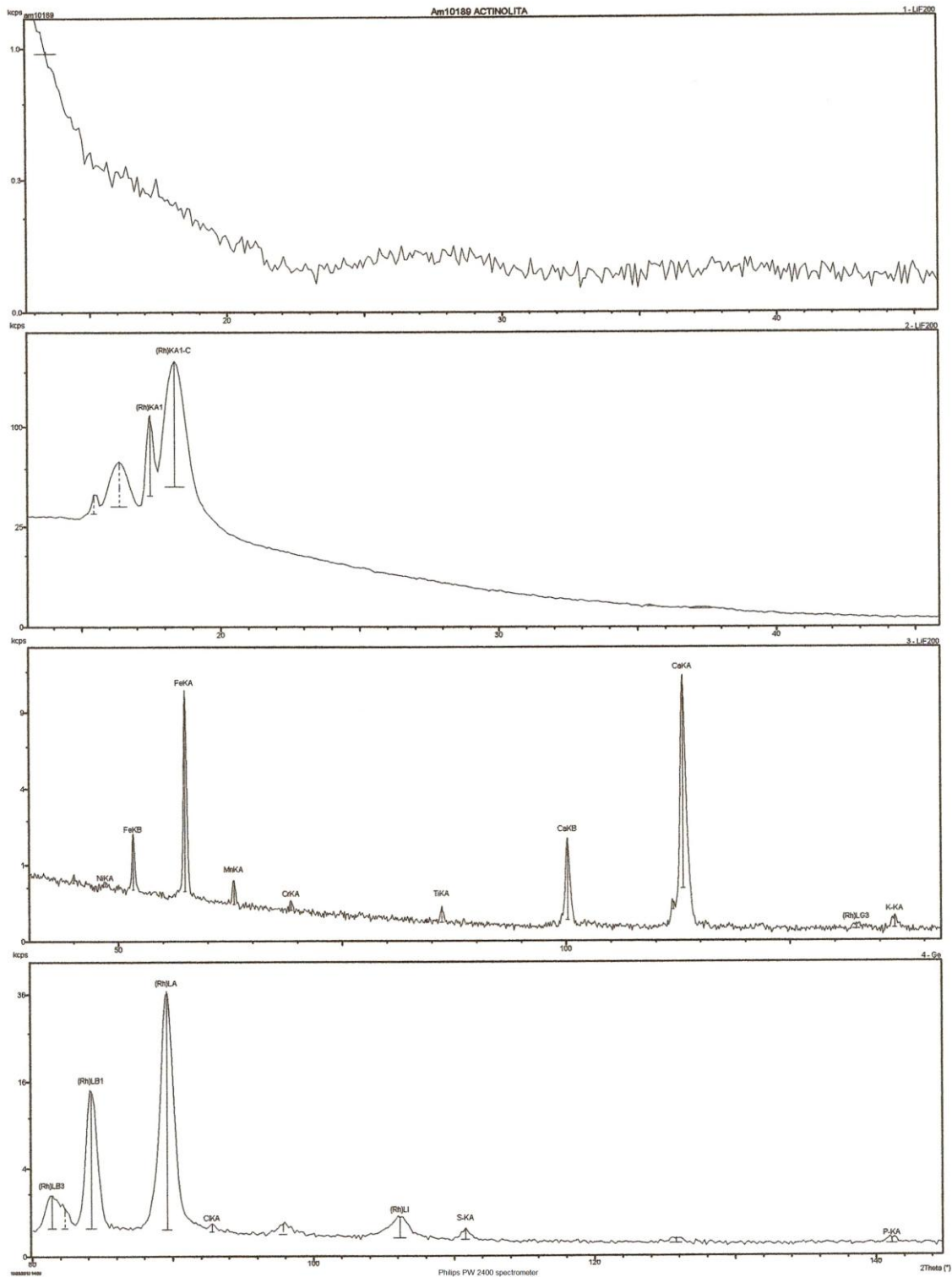


Figura 10.5 (a): Espectro de fluorescência de raios-X da actinolita.

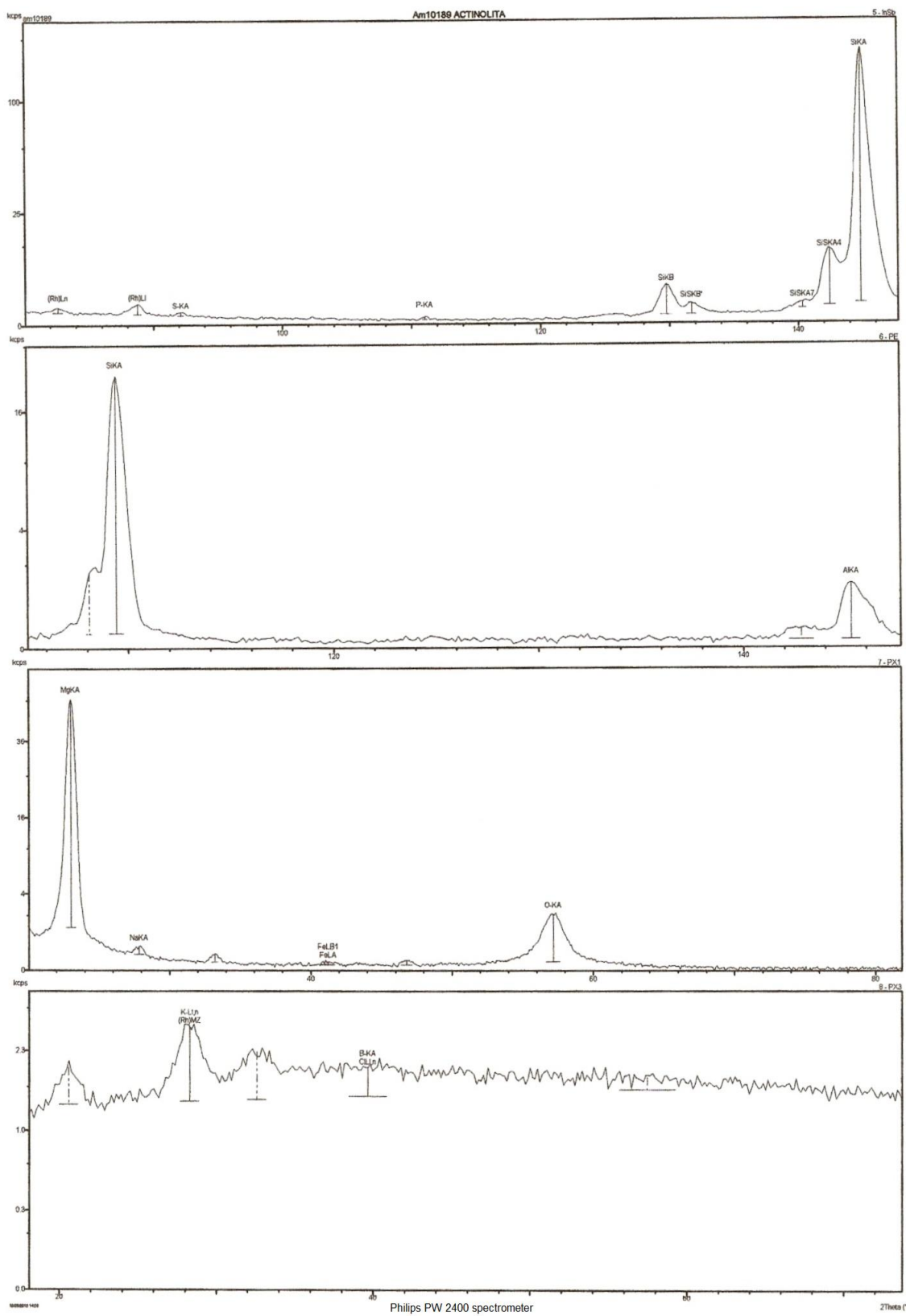


Figura 10.5 (b): Espectro de fluorescência de raios-X da actinolita.

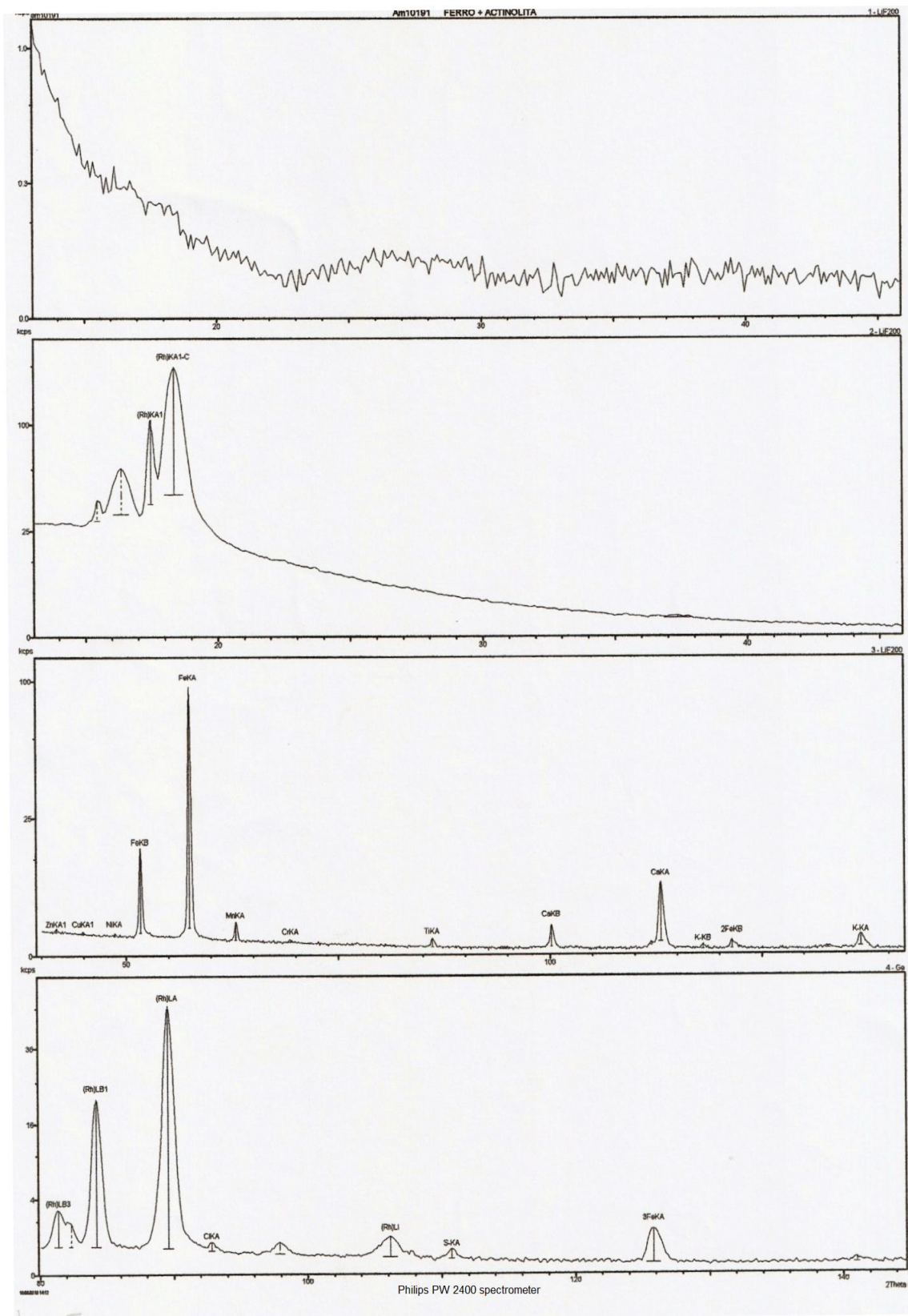


Figura 10.6 (a): Espectro de fluorescência de raios-X da ferro-actinolita.

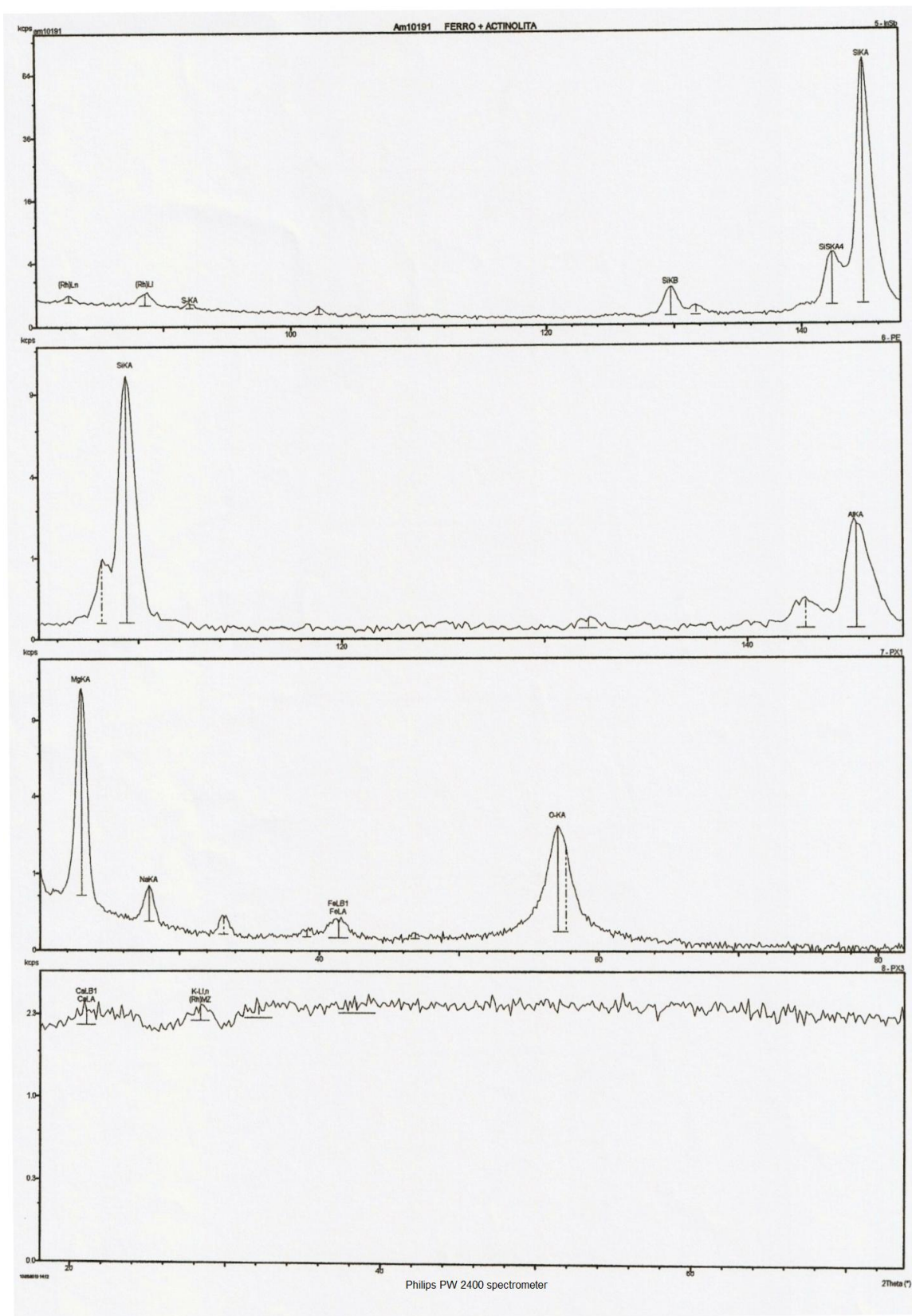


Figura 10.6 (b): Espectro de fluorescência de raios-X da ferro-actinolita.

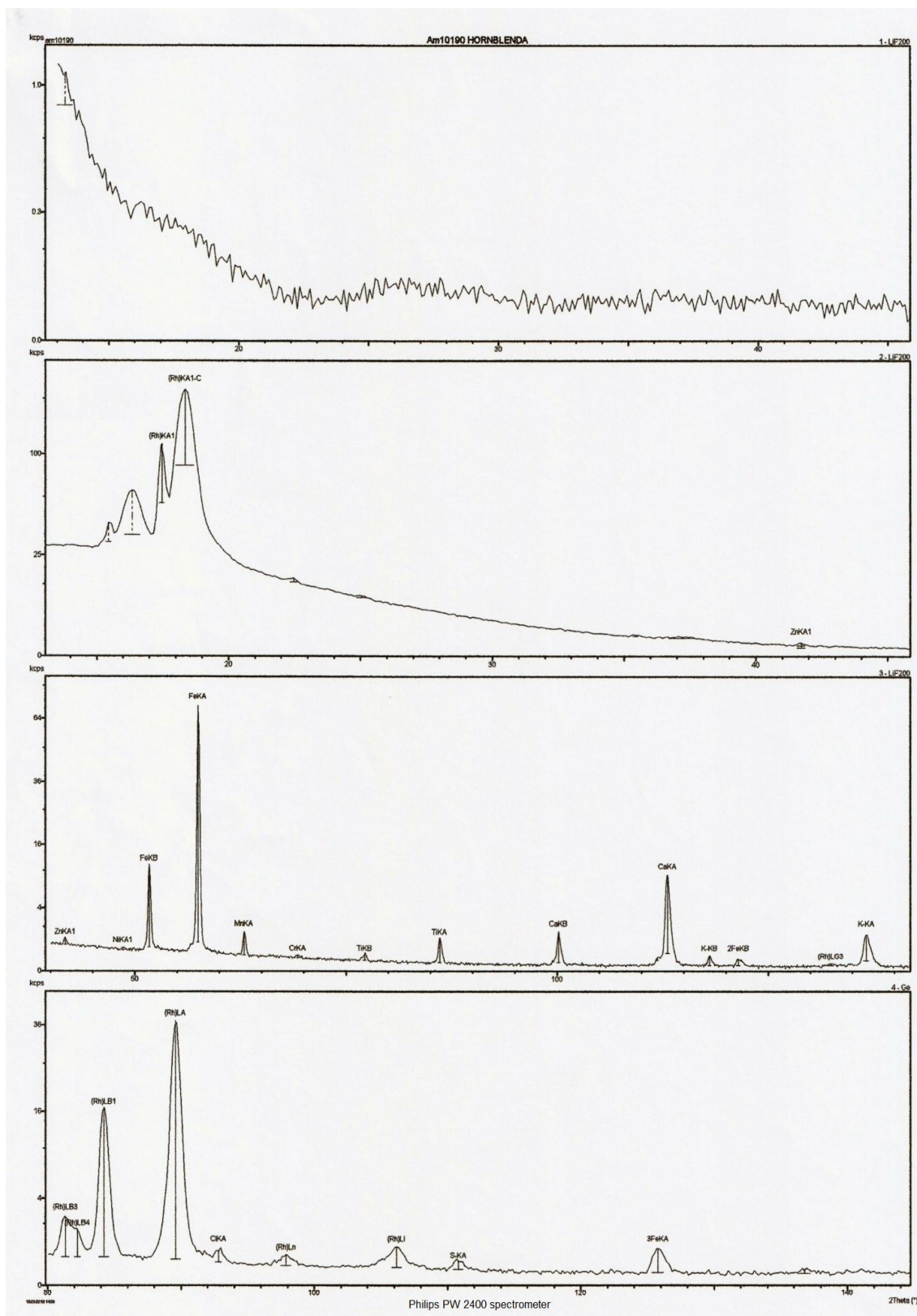


Figura 10.7 (a): Espectro de fluorescência de raios-X da hornblenda.

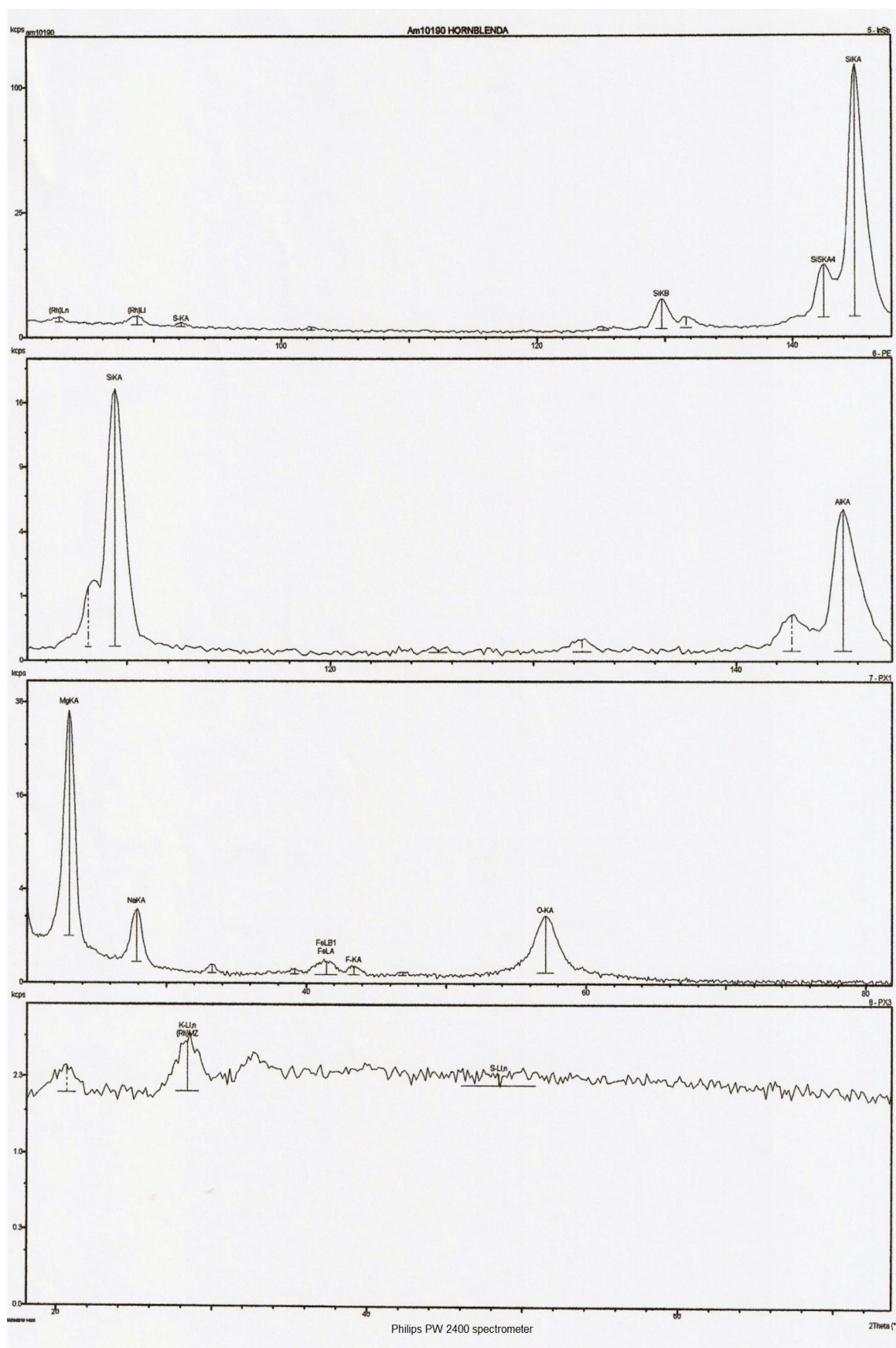


Figura 10.7 (b): Espectro de fluorescência de raios-X da hornblenda.

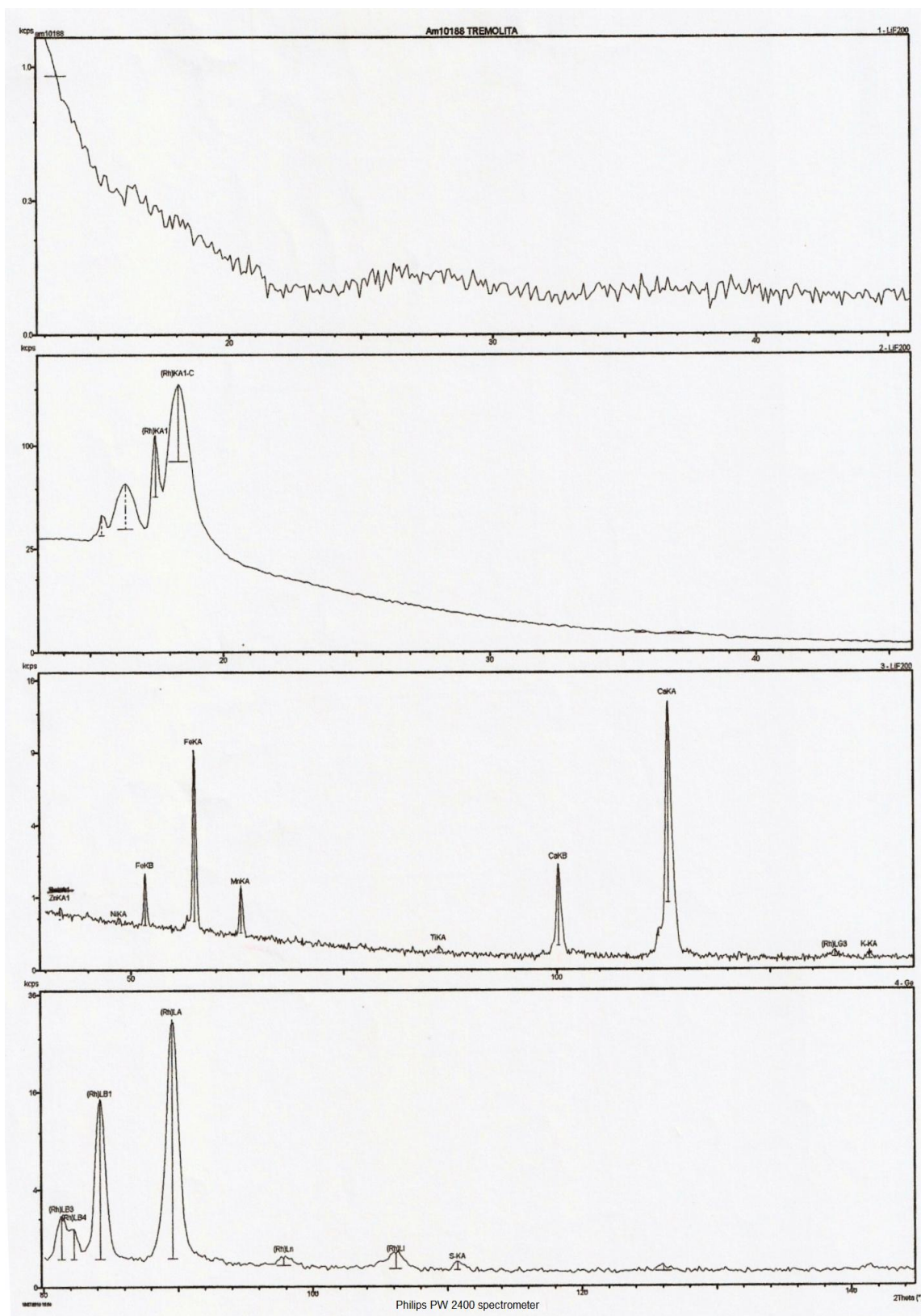


Figura 10.8 (a): Espectro de fluorescência de raios-X da tremolita.

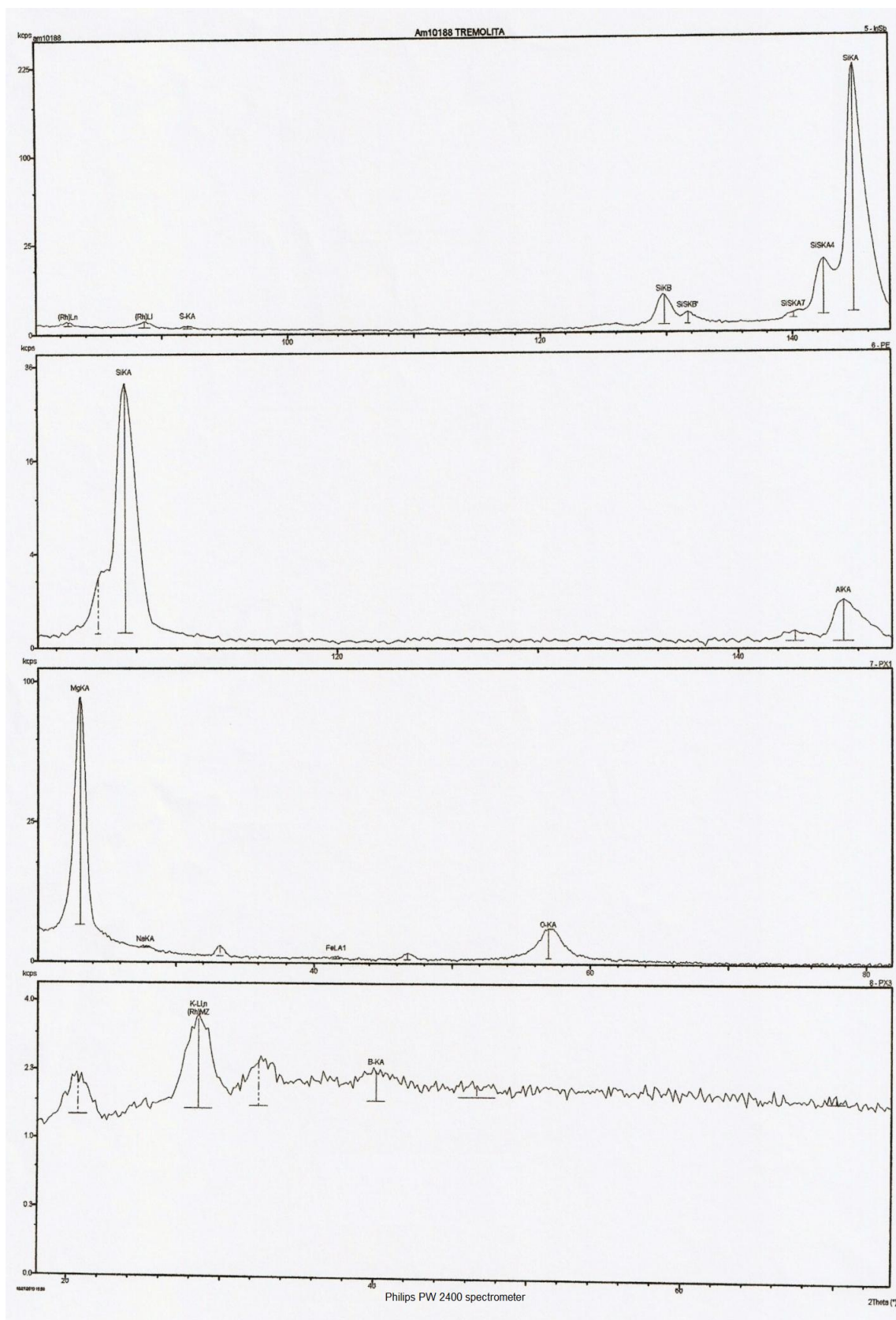


Figura 10.8 (b): Espectro de fluorescência de raios-X da tremolita.

10.3 Anexo 3: Espectros de difração de raios-X

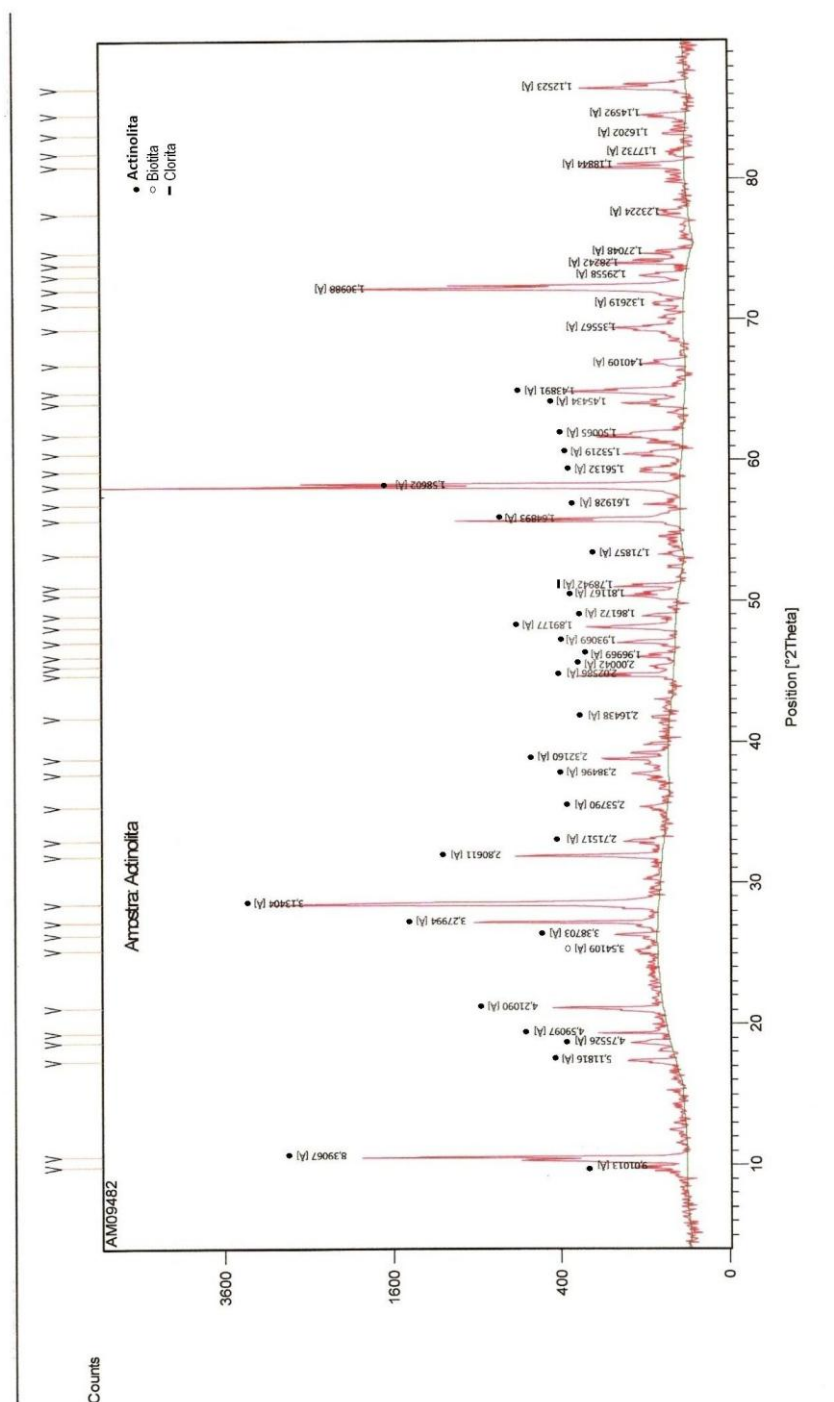


Figura 10.9: Difratoograma da actinolite.

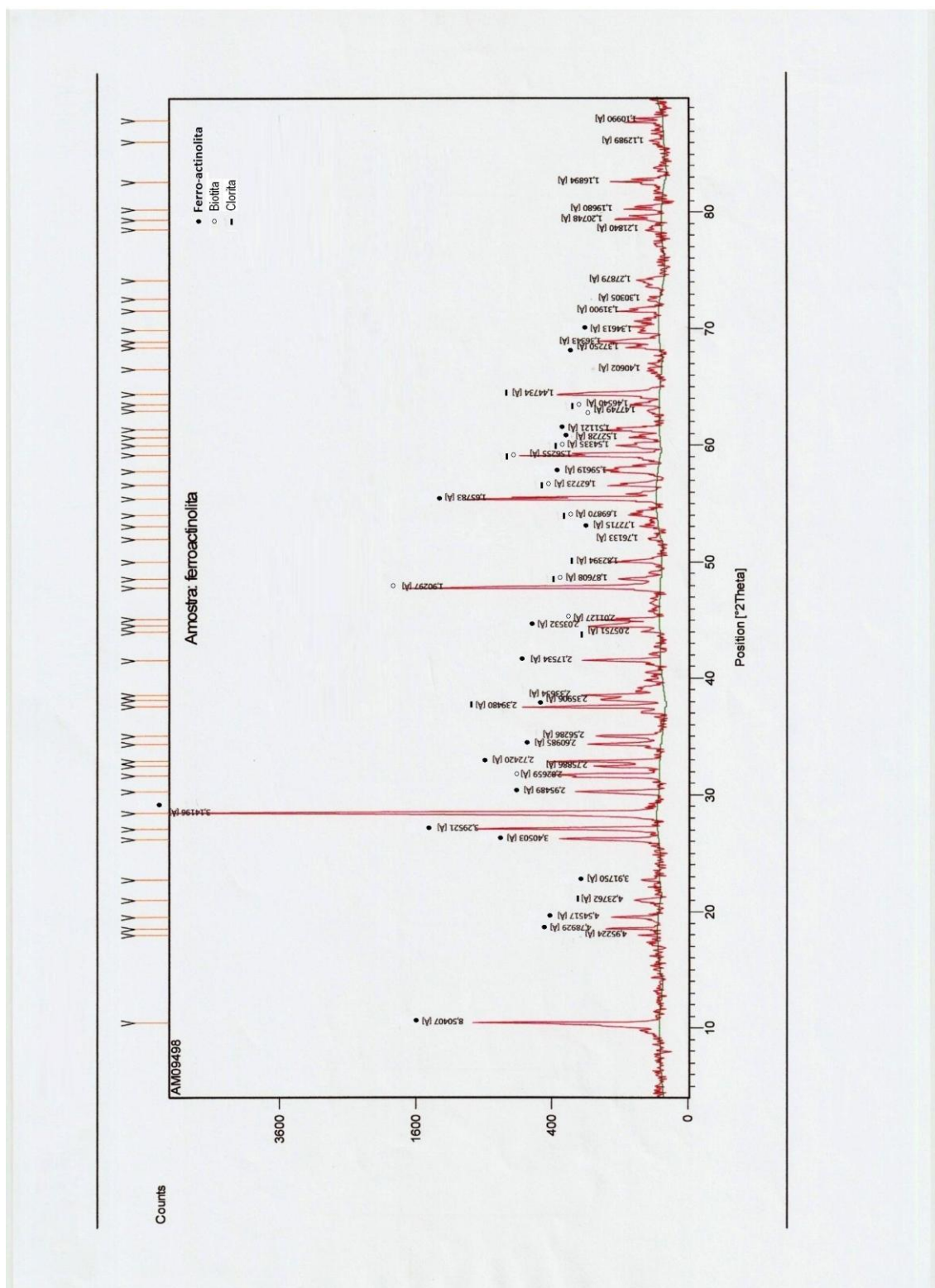


Figura 10.10: Difratoograma da ferro-actinolita.

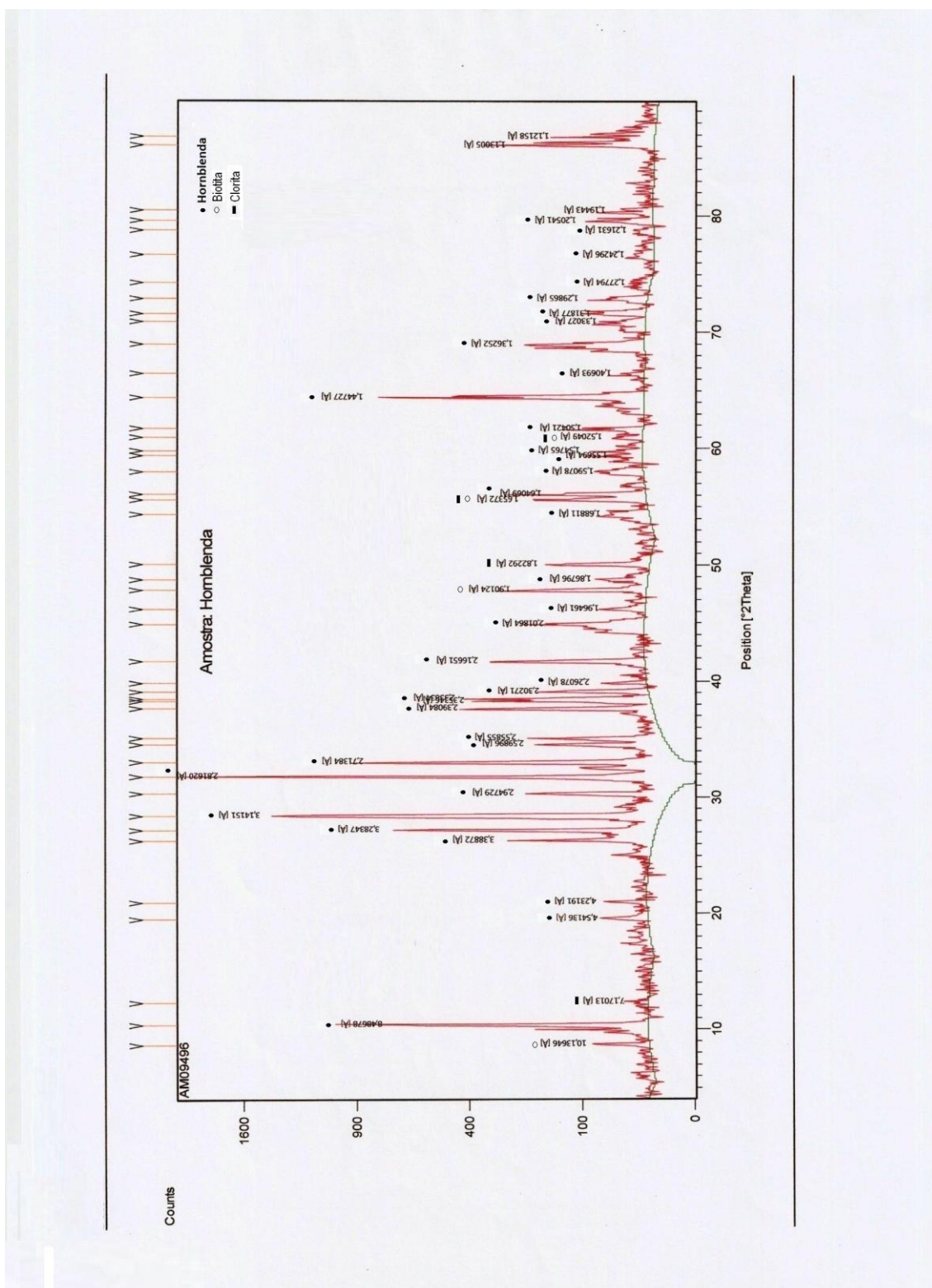


Figura 10.11: Difratoograma da hornblenda.

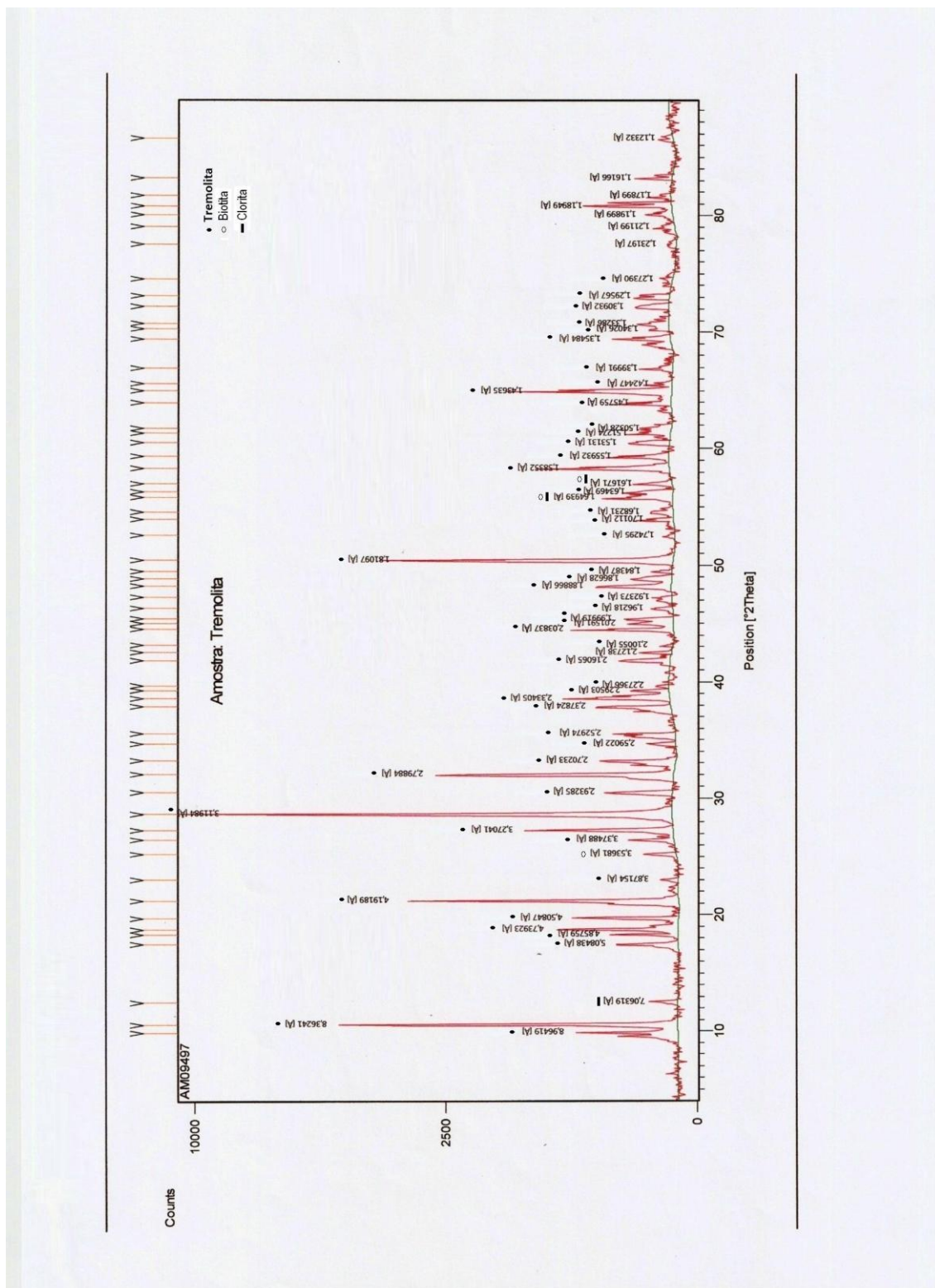


Figura 10.12: Difratoograma da tremolita.