

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

Tese de Doutorado

**FLOTAÇÃO DE CAULINITA EM
MINÉRIOS DE FERRO E BAUXÍTICO**

Autora: Otávia Martins Silva Rodrigues
Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Fevereiro/2012

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

Otávia Martins Silva Rodrigues

**FLOTAÇÃO DE CAULINITA EM
MINÉRIOS DE FERRO E BAUXÍTICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2012

Dedico esta tese ao meu esposo Armando e à minha avó Petinha que com todo zelo e paciência me apoiaram durante o tempo de realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A união de forças leva à conquista do alvo com muito mais rapidez e eficiência. Sou imensamente grata à ajuda de muitos, a começar por meu orientador, Antônio Eduardo Clark Peres, que sempre esteve pronto a me ajudar profissionalmente e pessoalmente, e que com sua eficiência e rapidez viabilizou a defesa desta tese nesta data.

Agradeço aos alunos de iniciação científica que colaboraram na realização da parte experimental, Bárbara Amorim, Danielle Rocha, Henrique Teixeira, Luciano Romualdo, e Rafael Barroso. Sem a ajuda deles esse trabalho ainda não estaria pronto. Muito obrigada!

Agradeço à banca de qualificação (professores Rochel Lago, Michelly Oliveira, Carlos Alberto Pereira e Luiz Cláudio Montenegro) e à banca de defesa de tese (Neymayer Pereira Lima, professor George Eduardo Sales Valadão, Rodrigo Oscar de Albuquerque e professor Luiz Cláudio Montenegro) pelos comentários e sugestões.

Agradeço aos professores Paulo Brandão, Paulo Viana, George Valadão, Luiz Cláudio Montenegro e Carlos Alberto Pereira que, ao longo da realização deste trabalho, me auxiliaram em muitos aspectos pontuais.

Agradeço também aos funcionários administrativos e técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e do Departamento de Engenharia de Minas pela ajuda em questões burocráticas e na realização de análises.

Agradeço à Vale (GADMF) e à Mineração Rio do Norte pela realização de análises químicas e fornecimento das amostras.

Agradeço aos amigos de curso, Aline, Andréia, Carolina Maria, Dayane, Denílson, Emily, Gilmara, Júnia, Marcus e Mário, pelos momentos de descontração.

Agradeço também à minha família, em especial ao meu esposo Armando (e seus familiares), à minha avó Petinha, meu pai Beto e meu irmão Carlos Túlio por entenderem meus momentos de ausência e estarem sempre perto, me apoiando com

muito carinho e amor. Também agradeço aos meus amigos e primos, em especial às minhas eternas amigas, mais chegadas que irmãs, Cristiane e Patrícia, pelo apoio incondicional em todos os momentos nos quais precisei desabafar. Agradeço ainda à minha célula por orarem e torcerem por mim.

Finalmente, e mais importante, agradeço a Deus por me capacitar e me dar forças para concluir este trabalho.

SUMÁRIO

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 | OBJETIVO..... | 20 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 3.1 | Minério bauxítico..... | 21 |
| 3.2 | Minério de ferro..... | 24 |
| 3.3 | Estudos de flotação | 28 |
| 3.3.1 | Flotação de caulinita em minérios bauxíticos | 28 |
| 3.3.2 | Flotação de caulinita em minério de ferro..... | 42 |
| 3.3.3 | Efeitos dos modificadores na flotação | 46 |
| 3.3.4 | Uso de agente complexante na flotação..... | 54 |
| 3.3.5 | Cinética de flotação..... | 58 |
| 4 | METODOLOGIA..... | 63 |
| 4.1 | Amostra | 63 |
| 4.1.1 | Caracterização | 66 |
| 4.2 | Experimentos..... | 68 |
| 4.2.1 | Reagentes e equipamentos..... | 68 |
| 4.2.2 | Testes de microflotação | 69 |
| 4.2.3 | Testes de flotação em bancada | 72 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 76 |
| 5.1 | Caracterização..... | 76 |
| 5.1.1 | Caulinita..... | 76 |
| 5.1.1.1 | Difração de raios-X..... | 76 |
| 5.1.1.2 | Fluorescência de raios-X..... | 76 |
| 5.1.1.3 | Picnometria gasosa..... | 76 |
| 5.1.1.4 | Área superficial | 76 |
| 5.1.2 | Gibbsita..... | 77 |
| 5.1.2.1 | Difração de raios-X..... | 77 |
| 5.1.2.2 | Fluorescência de raios-X..... | 77 |
| 5.1.2.3 | Picnometria gasosa..... | 77 |
| 5.1.2.4 | Área superficial | 77 |
| 5.1.3 | Hematita..... | 77 |
| 5.1.3.1 | Difração de raios-X..... | 77 |
| 5.1.3.2 | Fluorescência de raios-X..... | 78 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.1.3.3 | Picnometria gasosa..... | 78 |
| 5.1.3.4 | Área superficial | 78 |
| 5.1.4 | Bauxito..... | 78 |
| 5.1.4.1 | Difração de raios-X..... | 78 |
| 5.1.4.2 | Análise química via úmida..... | 78 |
| 5.1.4.3 | Picnometria gasosa..... | 79 |
| 5.1.5 | Minério de ferro..... | 79 |
| 5.1.5.1 | Difração de raios-X..... | 79 |
| 5.1.5.2 | Análise química via úmida..... | 79 |
| 5.1.5.3 | Picnometria gasosa..... | 80 |
| 5.1.6 | Caulim..... | 80 |
| 5.1.6.1 | Difração de raios-X..... | 80 |
| 5.1.6.2 | Análise química via úmida..... | 80 |
| 5.1.6.3 | Picnometria gasosa..... | 81 |
| 5.2 | Microflotação | 81 |
| 5.2.1 | Sistema caulinita - gibbsita..... | 81 |
| 5.2.1.1 | Dodecilamina (DDA)..... | 81 |
| 5.2.1.2 | Flotigam EDA | 85 |
| 5.2.1.3 | Flotigam 2835 | 88 |
| 5.2.1.4 | Mistura de aminas (70% de eterdiamina e 30% de etermonoamina)..... | 90 |
| 5.2.1.5 | Brometo de cetil trimetilamônio | 92 |
| 5.2.1.6 | Brometo de dodecil trimetilamônio | 94 |
| 5.2.1.7 | Cloreto de cetil piridina..... | 97 |
| 5.2.1.8 | Tomamine Q-14-2 PG | 99 |
| 5.2.2 | Sistema caulinita/hematita | 102 |
| 5.2.2.1 | Cloreto de dodecilamina..... | 104 |
| 5.2.2.2 | Flotigam EDA..... | 105 |
| 5.2.2.3 | Flotigam 2835 | 107 |
| 5.2.2.4 | Mistura de aminas (70% de eterdiamina e 30% de etermonoamina)..... | 109 |
| 5.2.2.5 | Brometo de cetil trimetilamônio | 111 |
| 5.2.2.6 | Brometo de dodecil trimetilamônio | 112 |
| 5.2.2.7 | Cloreto de cetil piridina..... | 114 |
| 5.2.2.8 | Tomamine Q-14-2 PG | 115 |
| 5.3 | Modelamento cinético..... | 118 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.4 | Testes de flotação em escala de bancada | 121 |
| 5.4.1 | Minério bauxítico | 121 |
| 5.4.2 | Minério de ferro | 123 |
| 6 | CONCLUSÕES | 129 |
| 6.1 | Preparação das amostras | 129 |
| 6.2 | Testes de microflotação: sistema caulinita - gibbsita..... | 129 |
| 6.3 | Testes de microflotação: sistema caulinita – hematita | 130 |
| 6.4 | Estudo cinético | 130 |
| 6.5 | Testes de flotação em escala de bancada | 131 |
| 6.6 | Conclusão final | 131 |
| 7 | RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS | 133 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 134 |
| 9 | ANEXOS | 144 |
| 9.1 | Difratogramas de raios-X | 144 |
| 9.2 | Espectros de fluorescência de raios-X..... | 150 |
| 9.3 | Estudo cinético | 156 |
| 9.4 | Tabelas de balanços de massas..... | 168 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1: Consumo per capita anual de bauxito no último século (Meyer, 2004). | 19 |
| Figura 3.1: Distribuição mundial das reservas de bauxito por tonelada recuperável de alumina (Meyer, 2004)..... | 23 |
| Figura 3.2: Estrutura cristalográfica de gibbsita e de caulinita..... | 29 |
| Figura 3.3: Estrutura cristalográfica de caulinita (Adaptado de Yuehua et al., 2005). .. | 29 |
| Figura 3.4: Esquema de formação do flóculo de caulinita na presença de amina e floculante (Yuehua et al., 2004)..... | 31 |
| Figura 3.5: Efeito da adição de poliacrilamida modificada (PAAM) na flotabilidade de caulinita com dodecilamina (Yuehua et al., 2004). | 31 |
| Figura 3.6: Flotabilidade do caulim para diversas concentrações de coletor | 35 |
| Figura 3.7: Resultados dos testes de flotação reversa de bauxito chinês na presença de: dodecilamina (DDA) (a), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (b) e um sal quaternário de amônio (c) em pH entre 6 e 7 e [SFL] = 360 g/t (Wang et al., 2004). ... | 37 |
| Figura 3.8: Flotabilidade de diásporo, caulinita, ilita e pirofilita com 0,2 mmol/L de CDTA em função do pH (Zhao et al., 2007). | 38 |
| Figura 3.9: Efeito da concentração de amido na flotabilidade de aluminossilicatos e diásporo com 2×10^{-4} mol/L de Gemini (Xia et al., 2009b). | 40 |
| Figura 3.10: Efeito da força iônica na flotação de caulinita, em pH 10, na presença de etermonoamina (Ma et al., 2009)..... | 45 |
| Figura 3.11: Efeito da força iônica na flotação de caulinita, em pH 10, na presença de eterdiamina (Ma et al., 2009)..... | 45 |
| Figura 3.12: Influência do pH na flotabilidade de caulinita e diásporo, [DDA] = 5,6 mmol/L (Guo, 2010). | 48 |
| Figura 3.13: Influência do pH na flotabilidade de caulinita e diásporo usando ATNO como depressor (Guo, 2010)..... | 48 |
| Figura 3.14: Adsorção de cálcio na superfície do quartzo, $[Ca^{2+}] = 100$ ppm (Fuerstenau e Palmer, 1976)..... | 49 |
| Figura 3.15: Diagrama de especiação do cálcio, $[Ca^{2+}] = 10^{-3}$ mol/L (Fuerstenau e Palmer, 1976)..... | 50 |
| Figura 3.16: - Diagrama de concentração logarítmica para $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$ molar (Fuerstenau e Palmer, 1976)..... | 51 |
| Figura 3.17: - Potencial zeta do quartzo em função do pH para $[PbCl_2] = 1 \times 10^{-4}$ mol/L (Fuerstenau e Palmer, 1976)..... | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.18: Efeito da adição de ácido cítrico na flotação de hematita em solução de cloreto de dodecilamônio (Wei e Smith, 1984 <i>apud</i> Smith, 1987)..... | 52 |
| Figura 3.19: Efeito da adição de BaCl ₂ na flotação de quartzo em solução de acetato de dodecilamônio (Onoda e Fuerstenau, 1964 <i>apud</i> Smith, 1987)..... | 53 |
| Figura 3.20: Recuperação de caulinita e feldspato/quartzo em testes laboratoriais de flotação com CCP atuando como coletor (Köster et al., 1992). | 54 |
| Figura 3.21: Estrutura de um agente quelante bidentado (Nagaraj, 1987)..... | 55 |
| Figura 3.22: Modelo de adsorção de amido na superfície com sítios Al-O expostos (Liuyin et al., 2009)..... | 57 |
| Figura 3.23: Efeito do amido solubilizado (180 mg/L) na flotabilidade do diásporo e de caulinita em função do pH (Liuyin et al., 2009)..... | 57 |
| Figura 4.1: Fluxograma de preparação do bauxito. | 64 |
| Figura 4.2: Fluxograma de preparação do minério de ferro..... | 65 |
| Figura 4.3: Fluxograma de preparação do caulim..... | 66 |
| Figura 4.4: Tubo de Hallimond adaptado com prolongamento de 20 cm. | 70 |
| Figura 5.1: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com DDA, 1x10 ⁻⁴ mol/L, em função do tempo de coleta..... | 82 |
| Figura 5.2: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de DDA. ... | 83 |
| Figura 5.3: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de DDA.... | 83 |
| Figura 5.4: Flotabilidade de caulinita em função do pH com DDA nas concentrações de 1x10 ⁻⁴ mol/L, 5x10 ⁻⁴ mol/L, 1x10 ⁻³ mol/L e 5x10 ⁻³ mol/L..... | 85 |
| Figura 5.5: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com EDA, 1x10 ⁻⁴ mol/L, em função do tempo de coleta..... | 86 |
| Figura 5.6: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de EDA. ... | 87 |
| Figura 5.7: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de EDA.... | 87 |
| Figura 5.8: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com 2835, 1x10 ⁻⁴ mol/L, em função do tempo de coleta..... | 89 |
| Figura 5.9: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de 2835...89 | 89 |
| Figura 5.10: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de 2835. 90 | 90 |
| Figura 5.11: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com 70DA30PA, 1x10 ⁻⁴ mol/L, em função do tempo de coleta. | 91 |
| Figura 5.12: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de 70DA30PA. | 91 |
| Figura 5.13: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de 70DA30PA. | 92 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.14: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com CTAB, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 93 |
| Figura 5.15: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de CTAB. | 94 |
| Figura 5.16: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de CTAB. | 94 |
| Figura 5.17: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com DTAB, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 95 |
| Figura 5.18: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de DTAB. | 96 |
| Figura 5.19: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de DTAB. | 96 |
| Figura 5.20: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com CCP, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 97 |
| Figura 5.21: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de CCP. | 98 |
| Figura 5.22: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de CCP. | 99 |
| Figura 5.23: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com AQ142, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 100 |
| Figura 5.24: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de AQ142. | 100 |
| Figura 5.25: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de AQ142. | 101 |
| Figura 5.26: Flotabilidade de gibbsita e caulinita, em pH igual a 10, com AQ142 (1×10^{-4} mol/L) em função da concentração de amido. | 102 |
| Figura 5.27: Flotabilidade de caulinita com as aminas (DDA, EDA, 2835, 70DA30PA) em função do pH..... | 103 |
| Figura 5.28: Flotabilidade de caulinita com os sais quaternários (CCP, CTAB e DTAB) em função do pH..... | 103 |
| Figura 5.29: Flotabilidade de caulinita e hematita com DDA, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 104 |
| Figura 5.30: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de DDA. | 105 |
| Figura 5.31: Flotabilidade de caulinita e hematita com EDA, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 106 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.32: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de EDA. | 106 |
| Figura 5.33: Flotabilidade de caulinita e hematita, em função da concentração de amido, com EDA (1×10^{-4} mol/L) em pH igual a 10. | 107 |
| Figura 5.34: Flotabilidade de caulinita e hematita com 2835, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 108 |
| Figura 5.35: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de 2835. | 109 |
| Figura 5.36: Flotabilidade de caulinita e hematita com 70DA30PA, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta. | 110 |
| Figura 5.37: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de 70DA30PA. | 110 |
| Figura 5.38: Flotabilidade de caulinita e hematita com CTAB, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 111 |
| Figura 5.39: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de CTAB. | 112 |
| Figura 5.40: Flotabilidade de caulinita e hematita com DTAB, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 113 |
| Figura 5.41: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de DTAB. | 113 |
| Figura 5.42: Flotabilidade de caulinita e hematita com CCP, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 114 |
| Figura 5.43: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de CCP. | 115 |
| Figura 5.44: Flotabilidade de caulinita e hematita com AQ142, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta..... | 116 |
| Figura 5.45: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de AQ142. | 117 |
| Figura 5.46: Flotabilidade de hematita e caulinita com AQ142, 1×10^{-4} mol/L, em função da concentração de amido em pH próximo a 10. | 117 |
| Figura 5.47: Regressão linear da curva de recuperação de caulinita com CCP (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo linearizada. | 119 |
| Figura 5.48: Recuperação metalúrgica de alumina aproveitável e relação mássica alumina/silica (Al/Si) do concentrado de testes de flotação reversa em bancada em função do pH e da concentração de coletor (DDA)..... | 121 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.49: Recuperação metalúrgica de alumina aproveitável e relação mássica alumina/silica (Al/Si) do concentrado de testes de flotação reversa em bancada em função do pH e da concentração de coletor (CTAB)..... | 122 |
| Figura 5.50: Recuperação metalúrgica de alumina aproveitável e relação mássica alumina/silica (Al/Si) do concentrado de testes de flotação reversa em bancada em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (AQ142). | 123 |
| Figura 5.51: Recuperação metalúrgica de Fe e Al ₂ O ₃ do concentrado de testes de flotação reversa em bancada com minério de ferro (-150 µm) em função do pH e da concentração de coletor (DTAB). | 124 |
| Figura 5.52: Recuperação metalúrgica de Fe e Al ₂ O ₃ do concentrado de testes de flotação reversa em bancada com minério de ferro (-45 µm) em função do pH e da concentração de coletor (DTAB). | 125 |
| Figura 5.53: Recuperação metalúrgica de Fe e Al ₂ O ₃ no concentrado de testes de flotação reversa em bancada de minério de ferro (-150 µm) em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (EDA)..... | 126 |
| Figura 5.54: Recuperação metalúrgica de Fe e Al ₂ O ₃ no concentrado de testes de flotação reversa em bancada de minério de ferro (-150 µm) em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (AQ142). | 127 |
| Figura 5.55: Recuperação metalúrgica de Fe e Al ₂ O ₃ no concentrado de testes de flotação reversa em bancada de minério de ferro (-45 µm) em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (EDA). | 128 |
| Figura 5.56: Recuperação metalúrgica de Fe e Al ₂ O ₃ no concentrado de testes de flotação reversa em bancada de minério de ferro (-45 µm) em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (AQ142). | 128 |
| Figura 9.1: Difratoograma da amostra de caulinita. | 144 |
| Figura 9.2: Difratoograma da amostra de gibbsita. | 145 |
| Figura 9.3: Difratoograma da amostra de hematita. | 146 |
| Figura 9.4: Difratoograma da amostra de bauxito..... | 147 |
| Figura 9.5: Difratoograma da amostra de minério de ferro. | 148 |
| Figura 9.6: Difratoograma da amostra de caulim..... | 149 |
| Figura 9.7: Espectro de Fluorescência de raios-X de caulinita. | 150 |
| Figura 9.8: Espectro de Fluorescência de raios-X de caulinita. | 151 |
| Figura 9.9: Espectro de Fluorescência de raios-X de gibbsita. | 152 |
| Figura 9.10: Espectro de Fluorescência de raios-X de gibbsita. | 153 |

| | |
|--|-----|
| Figura 9.11: Espectro de Fluorescência de raios-X de hematita..... | 154 |
| Figura 9.12: Espectro de Fluorescência de raios-X de hematita..... | 155 |
| Figura 9.13: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com 70DA30PA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 156 |
| Figura 9.14: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com 2835 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo. | 156 |
| Figura 9.15: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com AQ142 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo. | 157 |
| Figura 9.16: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com CTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 157 |
| Figura 9.17: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com DDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 158 |
| Figura 9.18: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com DTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 158 |
| Figura 9.19: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com EDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 159 |
| Figura 9.20: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com 70DA30PA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 159 |
| Figura 9.21: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com 2835 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo. | 160 |
| Figura 9.22: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com AQ142 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo. | 160 |
| Figura 9.23: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com CCP (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 161 |
| Figura 9.24: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com CTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 161 |
| Figura 9.25: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com DDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 162 |
| Figura 9.26: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com DTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 162 |
| Figura 9.27: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com EDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 163 |
| Figura 9.28: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com 70DA30PA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 163 |

| | |
|--|-----|
| Figura 9.29: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com 2835 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 164 |
| Figura 9.30: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com AQ142 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 164 |
| Figura 9.31: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com CCP (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 165 |
| Figura 9.32: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com CTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 165 |
| Figura 9.33: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com DDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 166 |
| Figura 9.34: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com DTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 166 |
| Figura 9.35: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com EDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo..... | 167 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela III.1: Descrição dos principais minerais de alumínio contidos nos bauxitos (Klein e Hurlbut, 1985)..... | 21 |
| Tabela III.2: Composição e sistema cristalino dos principais minerais de ganga presentes nos bauxitos (Klein e Hurlbut, 1985)..... | 22 |
| Tabela III.3: Principais minerais de ferro e suas características (Adaptado de Klein e Hurlbut, 1985)..... | 25 |
| Tabela III.4: Processos de concentração aplicados a minério de ferro (Adaptado de Papini, 2008)..... | 27 |
| Tabela III.5: Análise granulométrica do material moído (Adaptado de Chen et al., 2008)..... | 41 |
| Tabela III.6: Valores de teores e recuperação para a separação por flotação de misturas de minerais (Liuyin et al., 2009)..... | 58 |
| Tabela IV.1: Equipamentos utilizados no desenvolvimento da parte experimental..... | 68 |
| Tabela IV.2: Reagentes utilizados no desenvolvimento da parte experimental da tese..... | 69 |
| Tabela IV.3: Etapas dos testes de microflotação do grupo (i)..... | 71 |
| Tabela IV.4: Discriminação das condições de realização dos testes de flotação em bancada com minério bauxítico..... | 74 |
| Tabela IV.5: Discriminação das condições de realização dos testes de flotação em bancada com minério de ferro..... | 75 |
| Tabela V.1: Análise química do bauxito..... | 79 |
| Tabela V.2: Análise química do minério de ferro..... | 80 |
| Tabela V.3: Análise química do caulim..... | 81 |
| Tabela V.4: Valores dos coeficientes de linearização (R^2), constante cinética (K) e tempo ótimo de coleta para cada sistema (mineral/coletor)..... | 120 |
| Tabela IX.1: Balanço de massas dos testes de flotação em escala de bancada com o minério bauxítico..... | 168 |
| Tabela IX.2: Balanço de massas dos testes de flotação em escala de bancada com o minério de ferro (granulometria de alimentação menor que 150 μm)..... | 169 |
| Tabela IX.3: Balanço de massas dos testes de flotação em escala de bancada com o minério de ferro (granulometria de alimentação menor que 45 μm)..... | 170 |

RESUMO

Este trabalho apresenta condições seletivas para separar caulinita quando presente na forma de ganga em minério bauxítico e minério de ferro através do processo de flotação. A caulinita é um dos aluminossilicatos mais comuns nos minérios brasileiros. Considerando a tendência de que sua concentração deve ser cada vez mais significativa nos minérios que serão explotados nas próximas décadas, esta tese antecipa uma necessidade da indústria.

Inicialmente realizou-se o estudo fundamental através de ensaios de microflotação com amostras puras de hematita, caulinita e gibbsita. Para a função de coletor avaliaram-se quatro aminas: dodecilamina (DDA), Flotigam EDA (EDA), Flotigam 2835 (2835), mistura de aminas (70DA30PA); e quatro sais quaternários: brometo de cetil trimetilamônio (CTAB), brometo de dodecil trimetilamônio (DTAB), cloreto de cetil piridina (CCP) e Tomamine Q-14-2 PG (AQ142). O desempenho dos coletores foi avaliado em três concentrações, 1×10^{-5} mol/L, 5×10^{-5} mol/L e 1×10^{-4} mol/L, na faixa de pH entre 4 e 10. Como depressor testaram-se amido e hexametáfosfato de sódio (HX) na faixa de concentração entre 10 mg/L e 400 mg/L.

O estudo fundamental apontou as seguintes condições de seletividade para separação entre caulinita e gibbsita: (i) DDA na faixa de pH entre 4 e 10, (ii) CTAB na faixa de pH entre 4 e 10 e (iii) AQ142 em pH 10 na presença de amido. Para separação entre caulinita e hematita as condições apontadas pelo estudo fundamental foram as seguintes: (i) EDA em pH 10 na presença de amido, (ii) DTAB na faixa de pH entre 4 e 10 e (iii) AQ142 em pH 10 na presença de amido. Outra conclusão da etapa fundamental foi que a cinética de flotação de caulinita, hematita e gibbsita com os coletores testados é lenta e obedece o modelo cinético de primeira ordem.

Selecionaram-se as condições de maior seletividade apontadas no estudo fundamental e avaliou-se a separação da caulinita em minério bauxítico e em minério de ferro a partir de testes de flotação em escala de bancada. Os resultados dos testes com bauxito, utilizando-se o coletor AQ142 na presença de amido e o coletor CTAB, se mostraram bastante seletivos alcançando valores de Al/Si próximos a 25. Os maiores valores de recuperação, entre 70% e 90%, foram obtidos quando utilizou-se o coletor CTAB. Apesar dos resultados dos testes de flotação em escala de bancada com minério de ferro não indicarem elevados valores de recuperação, utilizando-se o coletor DTAB, obtiveram-se concentrados com baixos teores de sílica e alumina, em torno de 1%.

ABSTRACT

This investigation aimed to find conditions of selectivity to separate, through flotation, kaolinite when it is present in bauxite ore and iron ore. Kaolinite is an aluminosilicate very common in Brazilian ores. This thesis anticipates an industry requirement, considering the tendency towards the need of kaolinite removal from the the ores that will be mined in the next decades.

Firstly, a fundamental study was done through microflotation experiments with pure samples of hematite, kaolinite and gibbsite. Four amines were evaluated as collector: dodecylamine (DDA), Flotigam EDA (EDA), Flotigam 2835 (2835), combination of amines (70DA30PA); and four ammonium quaternary salts: cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), cetylpyridinium chloride (CCP) and Tomamine Q-14-2 PG (AQ142). The performance of collectors was investigated at three levels of concentration, 1×10^{-5} mol/L, 5×10^{-5} mol/L, and 1×10^{-4} mol/L, in the pH range between 4 and 10. Corn starch and sodium hexametaphosphate (HX), in the concentration range from 10 mg/L to 400 mg/L, were used as depressant.

The fundamental study suggested the following conditions of selectivity to achieve the separation between kaolinite and gibbsite: (i) DDA in the pH range from 4 to 10, (ii) CTAB in the pH range between 4 to 10, and (iii) AQ142 at pH 10 in the presence of starch. The selective separation between kaolinite and hematite was achieved at the following conditions: (i) EDA at pH 10 in the presence of starch, (ii) DTAB in the pH range between 4 to 10, and (iii) AQ142 at pH 10 in the presence of starch. Another conclusion from the fundamental study was that the kinetic of flotation of the pure minerals obey the first order model.

Following the fundamental study, conditions were selected to evaluate the selective separation of kaolinite from bauxite ore and from iron ore, using laboratory scale experiments.

The results for bauxite, using the collector AQ142 in the presence of corn starch depressant and those with the collector CTAB, showed a high selectivity for the Al/Si ratio reached values close to 25. The highest recovery values, between 70% and 90%, were obtained using the collector CTAB. Despite of the low values of recovery achieved in the flotation bench scale tests with iron ore, the tests using the collector DTAB yielded concentrates with low silica and alumina contents, approximately 1%.

INTRODUÇÃO

A caulinita é o principal mineral constituinte dos minérios de caulim e um dos principais minerais de ganga presente nos minérios bauxíticos. Apresenta-se também como ganga em depósitos de minérios de ferro quando estes passam por processo de laterização. Em todos os casos deseja-se separá-la, no primeiro porque é o mineral de interesse econômico e nos outros dois por ser um mineral altamente indesejável nos processos subsequentes aos quais os minérios são submetidos.

A relevância do estudo de flotação de caulinita é devida a sua disseminação cada vez maior em diversos tipos de minérios, em especial nos citados: minérios de alumínio (bauxito) e de ferro. Com o esgotamento das jazidas “ricas” em minerais úteis, os estudos mais apurados de rotas de concentração, como esta tese proposta, têm se tornado essenciais. O número de artigos referentes à flotação de caulinita em minérios bauxíticos ainda é relativamente pequeno e em relação à flotação de caulinita em minérios ferrosos é praticamente inexistente. Neste trabalho investigou-se a separação de caulinita, por flotação, nos dois sistemas: nos minérios de ferro e nos minérios bauxíticos.

O elevado crescimento do uso do alumínio reflete no crescimento da produção de alumina e, conseqüentemente, do minério bauxítico. A figura 1.1 mostra a elevação no consumo per capita anual de bauxito. Apesar de ser datada de 2004, a figura 1.1 mostra uma convergência do século passado que tende a permanecer. Um estudo publicado pela Fundação Getúlio Vargas indica que o consumo de alumínio no Brasil será duplicado de 2010 a 2020 (ABAL, 2010). A disponibilidade, até o presente momento, de jazidas de bauxito com elevados teores de Al_2O_3 , permite que o processamento desses minérios seja feito por processos não muito elaborados, que normalmente passam por etapas de cominuição (britagem), desagregação, peneiramento, atrição e deslamagem (Sampaio et al., 2005). Por esse motivo, a aplicação da flotação como método de concentração para minérios bauxíticos é uma realidade ainda não alcançada na prática industrial, principalmente para os bauxitos com fins metalúrgicos. No entanto, as empresas têm se tornado atentas à possível escassez. Tal preocupação tem resultado em investimentos na busca de processos que permitem a utilização de minérios marginais, que hoje são considerados estéril devido ao elevado conteúdo de aluminossilicatos e/ou ao alto teor de ferro contido.

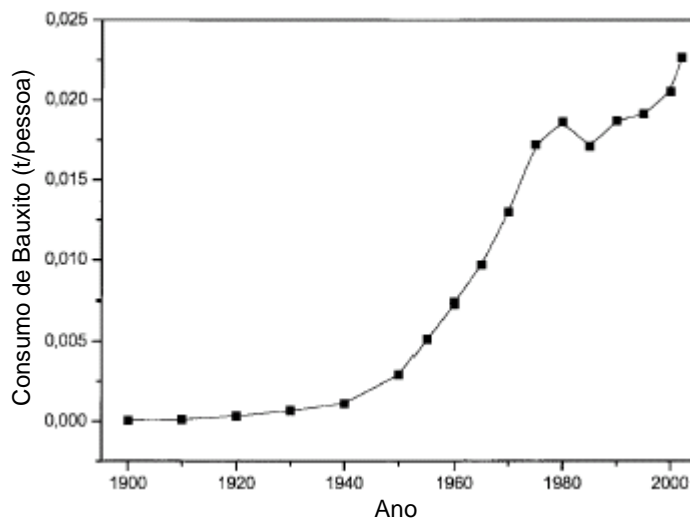


Figura 0.1: Consumo per capita anual de bauxita no último século (Meyer, 2004).

Em relação à presença de aluminossilicatos, como a caulinita, no minério de ferro sabe-se que ela é prejudicial nos processos de produção do aço via redução direta e alto-forno. Na redução direta a caulinita eleva o teor de sílica e alumina no ferro esponja prejudicando a eficiência na aciaria elétrica. Na produção do ferro-gusa ela resulta em maiores volume e viscosidade da escória.

Com o crescimento mundial, artefatos de aço têm sido cada vez mais necessários, elevando-se a necessidade da matéria-prima, o minério de ferro. Em um cenário geral, pode-se considerar que as reservas mais ricas em teor de ferro já foram exploradas. Atualmente existem reservas com elevadas quantidades de minerais de ganga, entre eles, quartzo e caulinita. Estudar métodos de separação destes minerais é essencial para continuar suprindo a demanda mundial. Estudos a respeito de separação do quartzo são bastante comuns e a separação deste mineral em escala industrial é uma realidade alcançada, o mesmo não acontece em relação à caulinita. Diante deste quadro, justifica-se o estudo de condições que permitam a separação de caulinita em minérios de ferro.

1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi encontrar condições para flotar a caulinita, presente na forma de ganga, em minérios de ferro e bauxítico. A separação seletiva desse mineral possibilita a produção de concentrados com menores teores de sílica e alumina e poderá viabilizar a exploração e beneficiamento de minérios marginais.

Para tanto, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Avaliar, a partir de testes de microflotação, a flotabilidade de gibbsita, hematita e caulinita na presença de coletores (aminas e sais quaternários) e depressores (amido e hexametáfosfato de sódio) para encontrar condições de seletividade.
- Avaliar a cinética de flotação de caulinita, hematita e gibbsita.
- Avaliar, a partir de testes de bancada, a seletividade na flotação de caulinita em minério de ferro e minério bauxítico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Minério bauxítico

A rocha bauxito foi descoberta em 1821 por Berthier, na localidade de Lês Baux, no sul da França. Trata-se de uma rocha de coloração avermelhada, rica em alumínio, com mais de 40% de alumina (Al_2O_3). A maior ou menor proporção dos óxidos de ferro influencia na coloração da rocha. O bauxito é a fonte natural do metal alumínio, o terceiro elemento em abundância na crosta terrestre, depois do oxigênio e do silício. O alumínio ocorre na natureza na forma combinada com outros elementos, principalmente o oxigênio, com o qual forma alumina. O metal é branco-prateado, dúctil, maleável, leve e facilmente oxidado, porém altamente resistente à corrosão. Possui boa condutividade térmica e elétrica, e é reciclável (Sampaio et al., 2005).

Embora os depósitos da rocha bauxito contenham uma diversidade de minerais, a maior parte dos bauxitos compõem-se de minerais de alumínio, basicamente, dos chamados oxi-hidróxidos de alumínio, principalmente gibbsita, boehmita e diásporo. Na tabela III.1 constam os três principais minerais de alumínio e suas características. As principais impurezas presentes nos minérios bauxíticos são: caulinita, quartzo, hematita, goethita, rutilo e anatásio (tabela III.2).

Tabela III.1: Descrição dos principais minerais de alumínio contidos nos bauxitos (Klein e Hurlbut, 1985)

| Mineral | Gibbsita | Boehmita | Diásporo |
|--|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Fórmula química | $\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$ | $\gamma - \text{AlO}(\text{OH})$ | $\alpha - \text{AlO}(\text{OH})$ |
| $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ | 1:3 | 1:1 | 1:1 |
| Dureza Mohs | 2,5 – 3,5 | 3,5 – 4,0 | 6,5 – 7,0 |
| Densidade (g/cm^3) | 2,42 | 3,01 | 3,44 |
| Temp. desidratação ($^\circ\text{C}$) | 150 | 350 | 450 |
| Produto de desidratação | $\chi - \text{Al}_2\text{O}_3$ | $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ |
| Solubilidade ($\text{g Al}_2\text{O}_3/\text{l}$)* | 128 | 54 | insolúvel |

* Em solução de Na_2O a 100g/l, a 125°C

Tabela III.2: Composição e sistema cristalino dos principais minerais de ganga presentes nos bauxitos (Klein e Hurlbut, 1985)

| Minerais | Composição | Sistema cristalino |
|-----------|--------------------------|--------------------|
| Caulinita | $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ | Monoclínico |
| Quartzo | SiO_2 | Romboédrico |
| Hematita | Fe_2O_3 | Romboédrico |
| Goethita | $FeO(OH)$ | Ortorrômbico |
| Rutilo | TiO_2 | Tetraédrico |
| Anatásio | TiO_2 | Tetraédrico |

A maior ou menor quantidade destes minerais depende da localização do minério. No Brasil, assim como na Jamaica, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia (regiões de clima tropical) encontram-se grandes depósitos de bauxito rico em gibbsita, originados de formações geológicas mais novas. Os bauxitos com elevado teor de boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia). Já os minérios bauxíticos ricos em diásporo são encontrados na China (Constantino et al., 2002).

A quantidade dos minerais de ganga no minério também varia de acordo com a região de origem e causa alterações no aspecto físico do mesmo que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino. A cor e a composição do minério podem variar dentro de um mesmo depósito. A composição típica do bauxito de uso industrial é: 40-60% de Al_2O_3 ; 12-30% de H_2O ; 1-15% de SiO_2 livre e combinada; 1-30% de Fe_2O_3 ; 3-4% de TiO_2 ; 0,05-0,2% de outros elementos e óxidos (Constantino et al., 2002).

As técnicas comuns para beneficiamento de minérios aplicam-se, parcialmente, aos minérios bauxíticos com elevado teor de Al_2O_3 , os quais não exigem processos de tratamento mais elaborados. Além disso, as impurezas de alguns tipos de bauxitos estão associadas aos minerais de alumínio, dificultando a purificação por meio mecânico, ou mesmo, inviabilizando economicamente o processo de remoção das mesmas. Os métodos de beneficiamento de minérios usados no processamento dos minérios de bauxito incluem: cominuição, atrição e peneiramento para remoção da fração argilosa e dos minerais portadores de silício. Quando aplicados, concentração gravítica e magnética são os métodos de concentração mais utilizados. A separação em meio denso promove a remoção de ferro e laterita dos minérios com granulometria

acima de 1,0 mm por meio de equipamentos como Dynawhirpool, para a maioria dos casos. Espirais Humphreys e separadores magnéticos, com campos superiores a 1,5T, são utilizados para a remoção dos minerais paramagnéticos, reduzindo os teores de Fe_2O_3 e TiO_2 (Sampaio et al., 2005).

A condição essencial à formação do bauxito é a existência de um clima tropical (temperatura anual média acima de 20°C) com alternância entre as estações seca e úmida, o que favorece o processo natural de lixiviação. Dessa forma, silicatos e argilominerais são decompostos, há remoção da maior parte da sílica, enquanto os óxidos de alumínio e ferro são concentrados. Na figura 3.1, pode-se perceber que os depósitos de bauxito estão distribuídos, em sua maior parte, nas regiões de clima tropical e temperado.

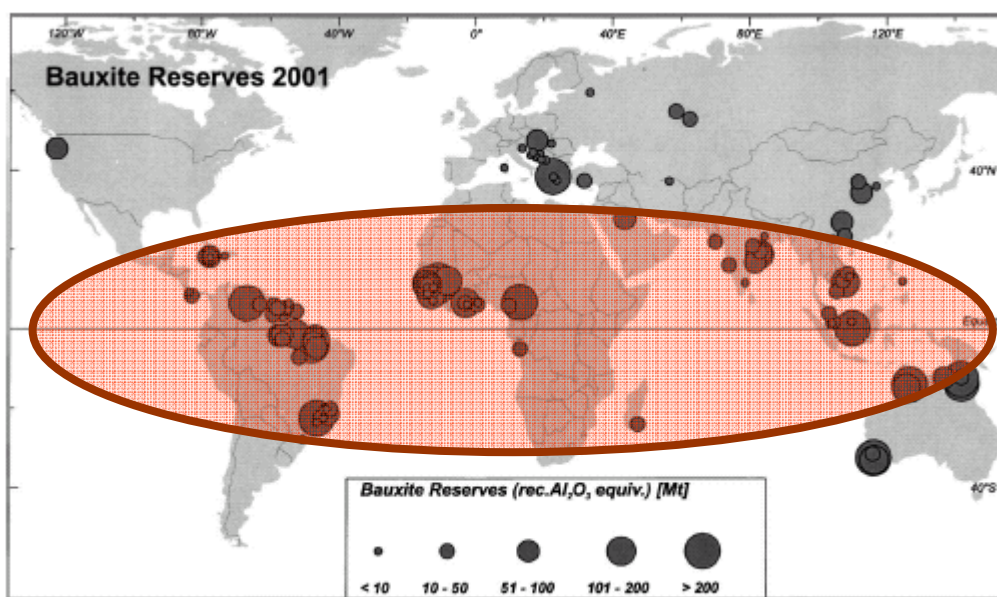


Figura 2.1: Distribuição mundial das reservas de bauxito por tonelada recuperável de alumina (Meyer, 2004).

Fatores como elevada porosidade na rocha, cobertura com adequada atividade bacteriológica, topografia plana ou pelo menos pouco acidentada (que permita o mínimo de erosão), longo período de estabilidade e intensa alteração das condições climáticas, principalmente as estações seca e úmida, favorecem a formação de bauxito (Sampaio et al., 2005).

A rocha bauxito é classificada, de acordo com as proporções dos minerais constituintes, em dois tipos:

- (i) bauxito de grau metalúrgico: apresenta maior proporção de gibbsita.
- (ii) bauxito de grau não metalúrgico ou refratário: apresenta maior proporção de diásporo.

As reservas brasileiras apresentam características químicas que se enquadram nos padrões exigidos pelo mercado mundial, tanto para o grau metalúrgico como para o refratário. Aproximadamente 95% das reservas de bauxito brasileiras são de grau metalúrgico, ou seja, podem ser destinadas ao processo Bayer. O restante, aproximadamente 5%, é de grau não metalúrgico (refratária) tendo assim outros usos, tais como produção de abrasivos, refratários, produtos químicos e cimento (Mártires, 2008a).

O processo Bayer visa transformar o minério bauxítico em alumina. Posteriormente esta alumina será transformada em alumínio através do processo Hall Héroult.

No processo Bayer existe uma etapa denominada digestão do bauxito, na qual o minério é misturado à soda cáustica para solubilizar o alumínio. A quantidade de sílica que reage na digestão, e que está relacionada à presença de argilominerais (caulinita, illita, pirofillita etc), é denominada sílica reativa. A presença de sílica reativa causa um aumento no consumo de soda cáustica sem que haja contribuição para a geração de alumina. Em outras palavras, a presença de caulinita no minério prejudica a eficiência do processo Bayer, uma vez que eleva a quantidade de sílica reativa na etapa de digestão. A flotação pode ser uma das soluções para se obter produtos compatíveis com as necessidades da alimentação do processo Bayer.

2.2 Minério de ferro

De maneira geral os minérios de ferro são constituídos de minerais oxidados portadores de ferro e minerais silicatados. Em menores quantidades também podem conter minerais de manganês, alumínio, fosfatos e sulfetos. Os principais minerais de ferro são magnetita, hematita, hematita martítica e goethita. A hematita, devido à sua relativa abundância e alto teor de ferro, é o mais importante. A tabela III.3 apresenta algumas características desses minerais.

Tabela III.3: Principais minerais de ferro e suas características (Adaptado de Klein e Hurlbut, 1985)

| Mineral / Feições mineralógicas | Magnetita | Hematita | Goethita | Hem. Martítica |
|---------------------------------|--|------------------------------------|--|-------------------------|
| Cor | Cinza escuro | Cinza a vermelho fosco | Amarela a marrom escuro | Cinza a vermelho fosco |
| Composição | Fe_3O_4 | Fe_2O_3 | $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Fe_2O_3 |
| %Fe | 72,36 | 69,96 | 62,85 | 69,96 |
| Ocorrência | Rochas ígneas, sedimentares e metamórficas | Rochas sedimentares e metamórficas | Rochas sedimentares | Rochas metamórficas |

Entre os minerais de ganga presentes nos minérios de ferro os silicatos constituem a maior e mais abundante classe. Ferreira et al. (2003) realizaram a caracterização de um concentrado da flotação mecânica da Samarco e verificaram que sílica e alumina estavam presentes em altas proporções. Os autores identificaram o quartzo e a caulinita como os principais responsáveis pelo alto teor de sílica.

As grandes jazidas de minério de ferro se formaram em diferentes épocas geológicas. No entanto, os depósitos considerados economicamente mais importantes originaram-se no período pré-cambriano. Outros depósitos, de menor importância, formaram-se no período fanerozóico (Dardene e Schobbenhaus, 2001).

As reservas mundiais de minério de ferro (medidas mais indicadas) são da ordem de 340 bilhões de toneladas, destacando-se a Ucrânia (com 20% dessas reservas), Rússia (16,5%), China (13,5%), Austrália (13,2%) e Brasil (9,8%) (Mártires, 2008b).

No Brasil existem 3 regiões onde se concentram os depósitos de minério de ferro: Quadrilátero Ferrífero (QF), Serra dos Carajás e Urucum.

No Quadrilátero Ferrífero, localizado no centro-sul de Minas Gerais, estão importantes depósitos de minério de ferro itabirítico e hematítico de alto teor. Os itabiritos são constituídos por bandas ricas em minerais de ferro, principalmente hematita e magnetita, intercaladas com bandas ricas em quartzo e/ou dolomita. As formações ferríferas bandadas do QF constituem uma das maiores e mais importantes reservas de minério de ferro do mundo (Dardene e Schobbenhaus, 2001).

O Brasil, especialmente o estado de Minas Gerais, é um grande produtor de minério de ferro. Segundo Mártires (2008b), a produção mundial de minério de ferro em 2007 foi de cerca de 1,9 bilhão de toneladas. A produção brasileira representou 18,8% da produção mundial. Minas Gerais (72%) e Pará (26%) foram os principais estados produtores.

A concentração de minério de ferro pode ser realizada por diversos métodos, como mostra a tabela III.4. Araujo et al. (2003) afirmam que o conhecimento das espécies minerais que constituem o minério é um dos parâmetros mais importantes para se propor uma rota de concentração. No Brasil, os principais ou mais importantes processos utilizados incluem a flotação, separação magnética e separação gravítica. A maior parte do minério de ferro produzido é utilizada para fabricação de aço, sendo uma pequena parte destinada a produção de ferro-ligas e outros materiais.

Tabela III.4: Processos de concentração aplicados a minério de ferro (Adaptado de Papini, 2008)

| Processos de concentração | Classes/Tipos | Onde (exemplos) | Exemplos de equipamentos |
|----------------------------------|--|--|--|
| Gravíticos | 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 |
| Magnéticos | 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 |
| Eletrostáticos | Separador de placas | Chile | Placas |
| Físico-químicos | 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 |

2.3 Estudos de flotação

2.3.1 Flotação de caulinita em minérios bauxíticos

Nos últimos anos, o número de pesquisas relacionadas à flotação de caulinita vem crescendo, especialmente na China (Hu et al., 2003; Zhao et al., 2003b; Yuehua et al., 2004, Wang et al., 2004; Xu et al., 2004; Silva et al., 2006; Zhang et al., 2008b; Zhang et al., 2008c). Isso porque os bauxitos chineses têm apresentando baixa relação mássica alumina/sílica, o que inviabiliza sua utilização no processo Bayer. No Brasil estes estudos são escassos (Rodrigues, 2009, Massola et al., 2007). O principal mineral de alumínio presente nos bauxitos brasileiros é a gibbsita e nos bauxitos chineses é o diásporo. Como a maioria dos estudos de flotação de caulinita é de origem chinesa, pouco se tem a respeito da flotação de caulinita em minérios bauxíticos ricos em gibbsita. Acredita-se que o comportamento obtido em estudos no sistema diásporo/caulinita seja um indicativo para o comportamento no sistema gibbsita/caulinita.

Apesar dos inúmeros avanços obtidos nos sistemas de flotação devido, principalmente, ao desenvolvimento e descoberta de novos reagentes, a indústria mineral ainda necessita encontrar novos reagentes mais específicos ou seletivos. Este é um ponto crucial na flotação de caulinita em minérios bauxíticos, uma vez que a estrutura cristalina de caulinita é muito parecida com as estruturas dos minerais de alumínio que compõem os bauxitos. Tanto os minerais de alumínio (gibbsita, bohemita e diásporo) como a caulinita possuem sítios alumínio expostos. Além de sítios alumínio, a caulinita também possui sítios silício expostos. A figura 3.2 mostra a diferença entre as estruturas dos dois minerais. Ambos possuem uma camada constituída por octaedros de alumínio coordenado por grupos OH, porém a caulinita também possui uma camada de tetraedros de silício, coordenados por átomos de oxigênio, que se liga aos octaedros de alumínio por átomos oxigênio comuns às duas camadas. Neste sistema um possível caminho para encontrar seletividade é o estudo de reagentes específicos para o sítio silício, pertencente apenas à estrutura de caulinita.

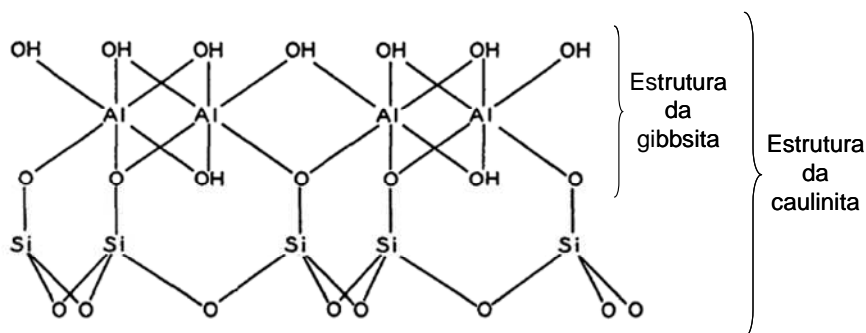


Figura 2.2: Estrutura cristalográfica de gibbsita e de caulinita.

A caulinita é constituída por camadas formadas pela união de duas estruturas diferentes, por isso apresenta diferentes propriedades superficiais e composição química em cada uma das faces ou superfície de suas camadas. Uma das faces da camada de caulinita ($00\bar{1}$) contém os octaedros de alumínio voltados para a superfície e a outra face (001) contém os tetraedros de silício, como se vê na figura 3.3.

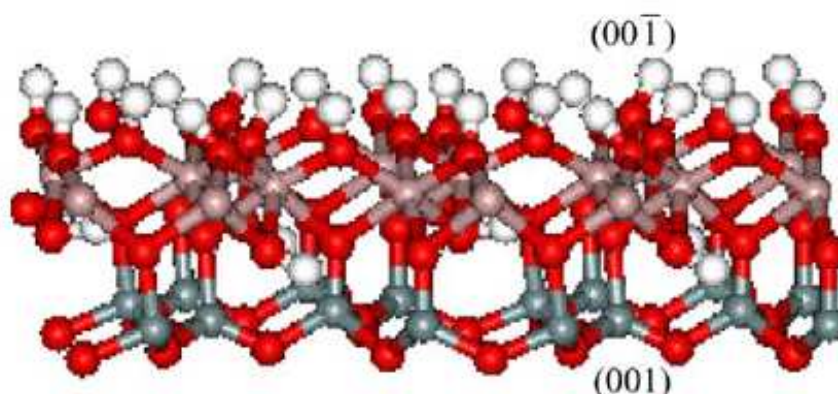


Figura 2.3: Estrutura cristalográfica de caulinita (Adaptado de Yuehua et al., 2005).

Para um dado sistema, quanto menor a energia de adsorção mais favorável ela será. A partir de cálculos de energia de adsorção, Yuehua et al. (2005) afirmaram que a adsorção de dodecilamina (DDA) é preferencial na face (001) (tetraedros de silício), uma vez que existe uma barreira de energia muito maior para adsorção de DDA no plano ($00\bar{1}$) (785 kJ/mol para uma distância entre a molécula e o plano de 0,286nm) que no plano (001) (101 kJ/mol para uma distância entre a molécula e o plano de 0,266nm). Desta maneira, o plano ($00\bar{1}$) tende a ficar mais hidrofílico que o plano (001).

Os autores também sugerem que, na presença do coletor, em pH ácido ocorre agregação entre os planos de borda e o plano (001) que está mais exposto. Assim tornam-se ainda mais expostos os planos basais (001) hidrofobizados pela adsorção da DDA. De acordo com resultados de microflotação apresentados pelo grupo, a flotabilidade de caulinita diminui com a elevação do pH. Em pH alcalino as partículas de caulinita estão dispersas (PIE=4,2). Eles afirmam que as superfícies (001) hidrofobizadas se voltam umas para as outras formando agregados hidrofílicos em pH básico, o que desfavorece a flotabilidade (Yuehua et al., 2005).

Com intuito de minimizar a exposição da superfície mais hidrofílica das partículas de caulinita e aumentar sua flotabilidade em pH básico, Yuehua et al. (2004) propõem o uso de macromoléculas-assistentes (polímeros) que agem como floculantes formando floculos hidrofóbicos de caulinita. Como o coletor se adsorve preferencialmente na superfície cujas ligações Si—O estão expostas, o polímero deve ter afinidade pela superfície cujas ligações Al—O estão expostas. O modelo de macromolécula-assistente para a flotação de caulinita está esquematizado na figura 3.4.

As poliacrilamidas são polímeros floculantes que contêm grupos —O— e —COO⁻. Estes grupos podem formar ligações de hidrogênio com os grupos OH ligados a átomos de alumínio. A adsorção das macromoléculas do polímero é preferencial no plano onde há maior disponibilidade de alumínio e, na busca de uma condição de menor energia, as respectivas faces com polímeros de duas partículas se aderem uma à outra. Desse modo, a superfície com maior disponibilidade de Si-O se volta para a solução, favorecendo a adsorção de mais amina no floculo como um todo, aumentando a flotabilidade de caulinita. A figura 3.4 apresenta um esquema da disposição do floculo e a figura 3.5 os resultados de testes de microflotação tendo dodecilamina como coletor e poliacrilamida modificada (PAAM) como floculante. Esses resultados mostram o aumento promovido pela presença do floculante na flotabilidade da caulinita. As concentrações dos reagentes não foram mencionadas por Yuehua et al. (2004).

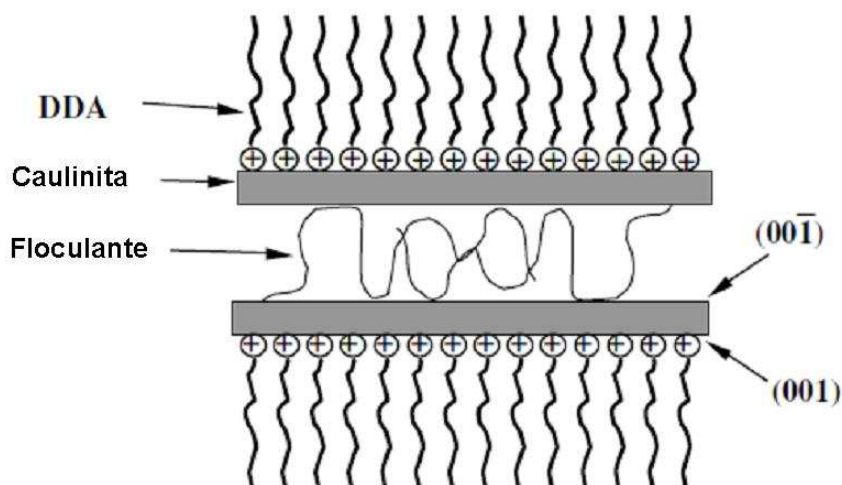


Figura 2.4: Esquema de formação do floculo de caulinita na presença de amina e floculante (Yuehua et al., 2004).

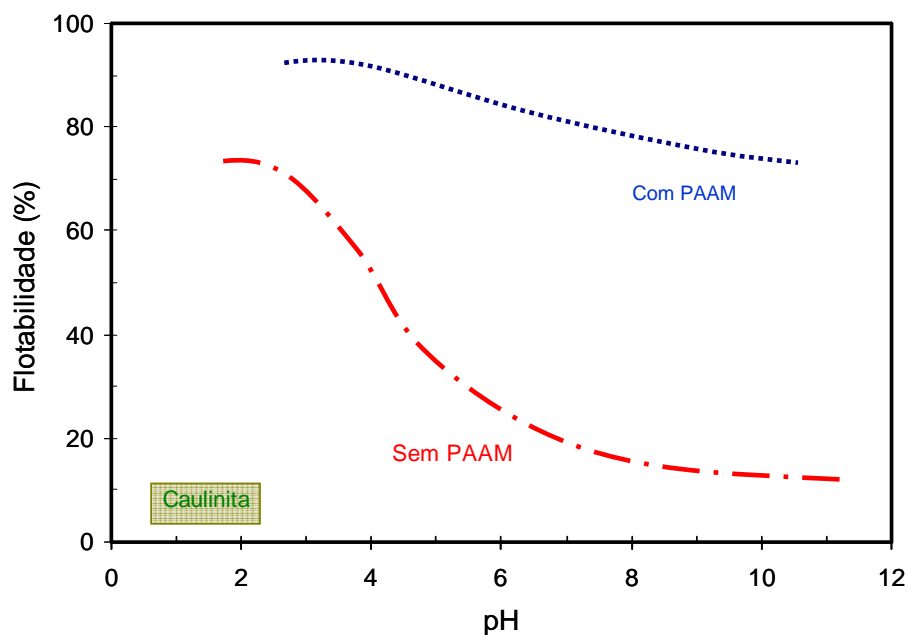


Figura 2.5: Efeito da adição de poliacrilamida modificada (PAAM) na flotabilidade de caulinita com dodecilamina (Yuehua et al., 2004).

Sun et al. (2008) concordam que o uso de poliacrilamidas favorece a flotabilidade de caulinita. Eles testaram o cloreto de poli dialildimetilamônio (PDADMA ou Cat-Floc), o qual os autores afirmam ser atóxico e ecologicamente correto. Segundo os autores, o reagente, na dosagem de 39 g/t, age como um bom floculante para a caulinita. A partir de análises por FTIR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier),

Sun et al. (2008) sugerem que o reagente se adsorve, por mecanismo eletrostático, nos sítios negativos de caulinita.

O processo de floculação, isoladamente ou combinado com a flotação, se mostra como uma alternativa para separação de caulinita, e outros aluminossilicatos, de minerais de alumínio. Huang et al. (2008) estudaram a separação de aluminossilicatos do diásporo por floculação seletiva. Os autores utilizaram poliacrilato de sódio como floculante e carbonato de sódio como dispersante. A partir de testes de sedimentação os autores concluíram que o carbonato de sódio pode atuar como modificador de pH e dispersante favorável para aluminossilicato e, além disso, que o poliacrilato é um bom floculante para o diásporo. Os autores sugeriram que o bom desempenho do poliacrilato de sódio na floculação do diásporo é devido à adsorção química do grupo carboxila (presente na estrutura do poliacrilato de sódio) nos sítios de Al e à ligação de hidrogênio.

A dodecilamina é um dos coletores mais testados para flotação de silicatos. Xia et al. (2009a) afirmam que a dodecilamina se adsorve na superfície de caulinita por mecanismo eletrostático. Além disso, os autores também sugerem que em pH ácido o mecanismo de adsorção da dodecilamina ocorre por ligação de hidrogênio.

A grande maioria dos trabalhos referentes à flotação reversa de bauxita apresenta coletores catiônicos, especialmente aminas e sais quaternários de amônio. Yu et al. (2010) utilizaram um sal quaternário de amônio cuja cadeia apolar era constituída por átomos de silício e não de carbono como coletor de caulinita, ilita e pirofilita. Os autores verificaram que este coletor é seletivo em pH igual a 11. Os testes de flotação em escala de bancada foram realizados com misturas de diásporo e caulinita em várias proporções (1:1; 1,5:1; 2:1 e 3:1). Os testes foram realizados em pH 11 com concentração de coletor igual a 4×10^{-4} mol/L. Quanto maior a proporção de diásporo, maior foi a relação mássica alumina/sílica do concentrado, sendo que, em todos os testes tal relação foi superior a 12.

Cao et al. (2009) e Liu et al. (2009) realizaram testes de microflotação de caulinita com uma série de aminas terciárias: N,N-dimetil dodecilamina (DMD), N,N-dietil dodecilamina (DED), N,N-dipropil dodecilamina (DPD) e N,N-dibenzil dodecilamina (DBD). As aminas possuem substituintes constituídos por diferentes cadeias

hidrocarbônicas. $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ e $-\text{C}_7\text{H}_7$, respectivamente DMD, DED, DPD e DBD. Os autores realizaram testes variando a concentração dos reagentes e o pH. De maneira geral observou-se o seguinte poder de coleta: $\text{DED} > \text{DPD} > \text{DMD} > \text{DBD}$. Esta ordem pode ser explicada pela soma de dois efeitos: efeito indutor doador de elétrons e efeito estérico. Quanto mais átomos de carbono, maior é o efeito indutor doador de elétrons e maior a força básica da amina, conseqüentemente, maior será sua eficácia como coletor. No entanto o DBD possui o grupo substituinte com maior número de carbonos e apresentou o pior desempenho, isso é conseqüência do efeito estérico. Uma configuração espacial grande prejudica a adsorção do coletor.

Cao et al. (2004) também avaliaram a flotabilidade de aluminossilicatos como função do tamanho da cadeia carbônica de eteraminas. Os autores verificaram que a recuperação de caulinita é favorecida à medida que se utilizam os coletores com maiores cadeias hidrocarbônicas, o que é uma conseqüência do efeito indutor doador de elétrons mencionado por Cao et al. (2009) e Liu et al. (2009).

Cao et al. (2008b) apresentaram resultados de testes de microflotação com caulinita utilizando três coletores diferentes, todos pertencentes à família das aminas: dodecilamina (DDA – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$); N,N-dimetildodecilamina (DMD – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_3)_2$) e N-dodecil-1,3-propanodiamina (DN_{12} – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$). Os testes foram realizados com 3 g de amostra em célula de 40mL. As curvas de recuperação em função do pH indicam que o poder de coleta segue a seguinte ordem: $\text{DN}_{12} > \text{DMD} > \text{DDA}$, sendo que a recuperação com os reagentes DMD e DDA diminui com a elevação do pH. Em toda faixa de pH a recuperação com o coletor DN_{12} atingiu valores entre 80 e 90%. Medidas de potencial zeta indicam a mesma ordem quando se avalia o incremento de carga positiva que estes reagentes causam no potencial zeta de caulinita. Os autores também afirmam, a partir de cálculos quânticos envolvendo eletronegatividade do átomo nitrogênio, que o íon DN_{12}^+ possui maior intensidade positiva que DMD^+ e DDA^+ , o que resulta em uma adsorção mais forte ou estável quando comparada à adsorção dos outros dois reagentes.

Zhang et al. (2008b) avaliaram, a partir de testes de microflotação, em células de 40 mL com 3 g de mineral, o desempenho de N,N-dietildodecilamina (DED) e N,N-dimetildodecilamina (DMD) na recuperação de caulinita e diásporo. Tais reagentes

foram também apresentados nos trabalhos de Cao et al. (2009) e Liu et al. (2009). Os testes de microflotação indicaram que ambos se apresentavam como potenciais coletores seletivos para o sistema diásporo-caulinita, uma vez que, nos testes com a caulinita, obteve-se uma boa recuperação, o que não aconteceu nos testes realizados com diásporo. Os autores realizaram testes de flotação em bancada com uma amostra artificial, composta por eles, de caulinita e diásporo (na proporção de 1:2) em pH entre 5,5 e 6. A relação mássica alumina/sílica na amostra artificial (alimentação) era de 4,76. O melhor desempenho foi obtido nos testes com o coletor DED. A recuperação de caulinita foi de 70,05% e a relação mássica alumina/sílica final atingiu 45,4. Segundo os autores, análises no infravermelho, estudos de potencial zeta e cálculos quânticos, indicam uma interação eletrostática mais intensa dos coletores com a caulinita do que com o diásporo. Eles também afirmam que quanto mais carbonos estiverem presentes nos grupos ligados ao N do coletor, mais intensa será a interação, por isso o coletor DED apresentou melhores resultados do que o DMD. A rota de síntese do DED foi apresentada por Cao et al. (2008a).

Hu et al. (2008) compararam o efeito da dodecilamina (DDA) e do cloreto de hexadecil dimetil benzilamônio (HDBA) na flotabilidade de caulinita e do diásporo, sem uso de depressor. A DDA se mostrou mais eficiente para flotar o diásporo e para ambos coletores a recuperação de caulinita diminuiu com aumento do pH. O HDBA exerceu um melhor papel de coletor para a caulinita. No entanto, os resultados apresentados não mostraram condições muito seletivas. O melhor resultado em termos de seletividade foi com o coletor HDBA, na concentração de 0,2 mmol/l, em pH próximo a 5. Nestas condições as recuperações de caulinita e diásporo foram, respectivamente, 83% e 45%.

Silva et al. (2006) apresentaram resultados de testes de microflotação em tubo de Hallimond com uma amostra de minério de caulim proveniente da província pegmatítica de Borborema (NE do Brasil). Os testes foram realizados em pH 4 utilizando várias concentrações do coletor catiônico Duomeen T, fabricado pela empresa Akzo Nobel. Os autores obtiveram bons resultados, como mostra a figura 3.6.

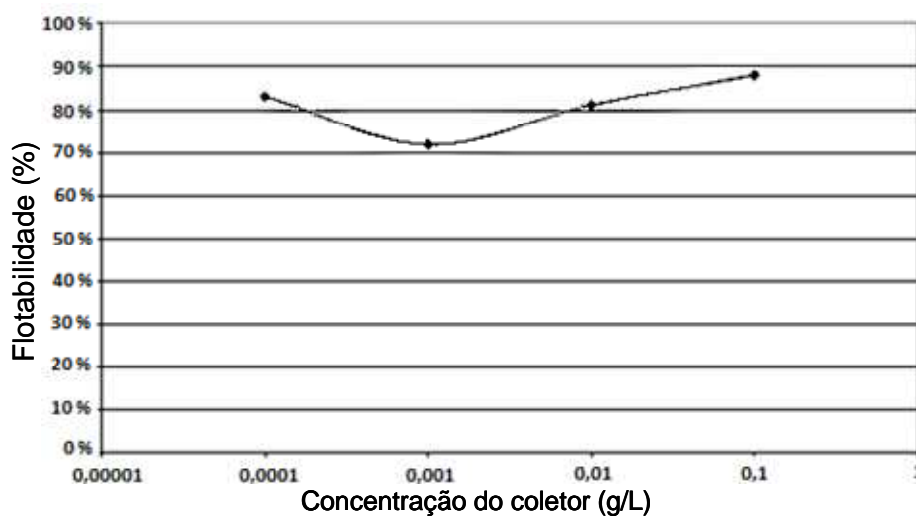


Figura 2.6: Flotabilidade do caulim para diversas concentrações de coletor Duomeen T em pH 4 (Silva et al., 2006).

Para o reagente estudado, a melhor concentração de coletor foi de 10^{-1} g/L, com uma recuperação média de 88%. Porém os autores afirmam que essa concentração é proibitiva para uma operação em escala industrial, tendo em vista a quantidade de reagente consumido. Assim, eles sugerem que estudos em maiores escalas devem ser realizados com a concentração de 10^{-4} g/L, a qual recuperou 83% do caulim.

Zhao et al. (2003a) estudaram o comportamento da flotação de aluminossilicatos (caulinita, illita e pirofilita) com o reagente catiônico N-(3-aminopropil)-dodecanoamida. Segundo os autores, o mecanismo de adsorção do coletor em pH ácido ocorre por atração eletrostática e, em pH básico, por ligação de hidrogênio. Em pH ácido a caulinita tem sítios Al-O^- e Si-O^- expostos nos planos de aresta e sítios negativos nos planos de base que são resultantes de substituições isomórficas. Em pH básico o coletor se adsorve através de ligações de hidrogênio nos sítios Al-OH e Si-OH presentes na superfície das partículas minerais. Os autores verificaram uma maior recuperação de caulinita em pH ácido do que básico, e justificam esse fato afirmando que a adsorção por mecanismo eletrostático resulta em uma ligação mais intensa do que a adsorção por ligação de hidrogênio.

Zhong et al. (2008) também testaram a ação de coletores constituídos por uma cadeia hidrocarbônica formada por doze carbonos. São eles: cloreto de dodecilamina (DDA), cloreto de dodecil trimetilamônio (CDTA) e sulfato de dodecil guanidina (SDG). Os

resultados obtidos pelos autores mostram que é possível a separação entre diásporo e aluminossilicatos (caulinita, illita e pirofilita) sem o uso de depressor em valores de pH fortemente alcalinos, sendo o SDG o mais eficiente na flotação dos aluminossilicatos. Os autores, a partir de cálculos de eletronegatividade, afirmam que o SDG é mais eficiente porque possui uma carga positiva maior na extremidade polar da molécula.

Wang et al. (2004) e Wang et al. (2003) apresentaram resultados de testes de flotação reversa de diásporo em escala de bancada com uma amostra proveniente de Hena (teor de caulinita menor que de outros aluminossilicatos). Como coletores foram usados dodecilamina (DDA), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e um sal quaternário de amônio, denominado DTAL (um produto industrial sobre o qual não são fornecidas maiores informações). Um novo reagente inorgânico denominado SFL foi empregado como depressor e dispersante do diásporo, e MIBC utilizado como espumante. Os testes foram realizados em pH na faixa de 6-7. A figura 3.7 apresenta os resultados para cada um dos coletores em diferentes dosagens. A dosagem de depressor utilizada em todos os testes foi 360 g/t. O melhor resultado foi obtido com DTAL na dosagem de 400 g/t. Obteve-se uma recuperação de Al_2O_3 de 79% e uma relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 10,5.

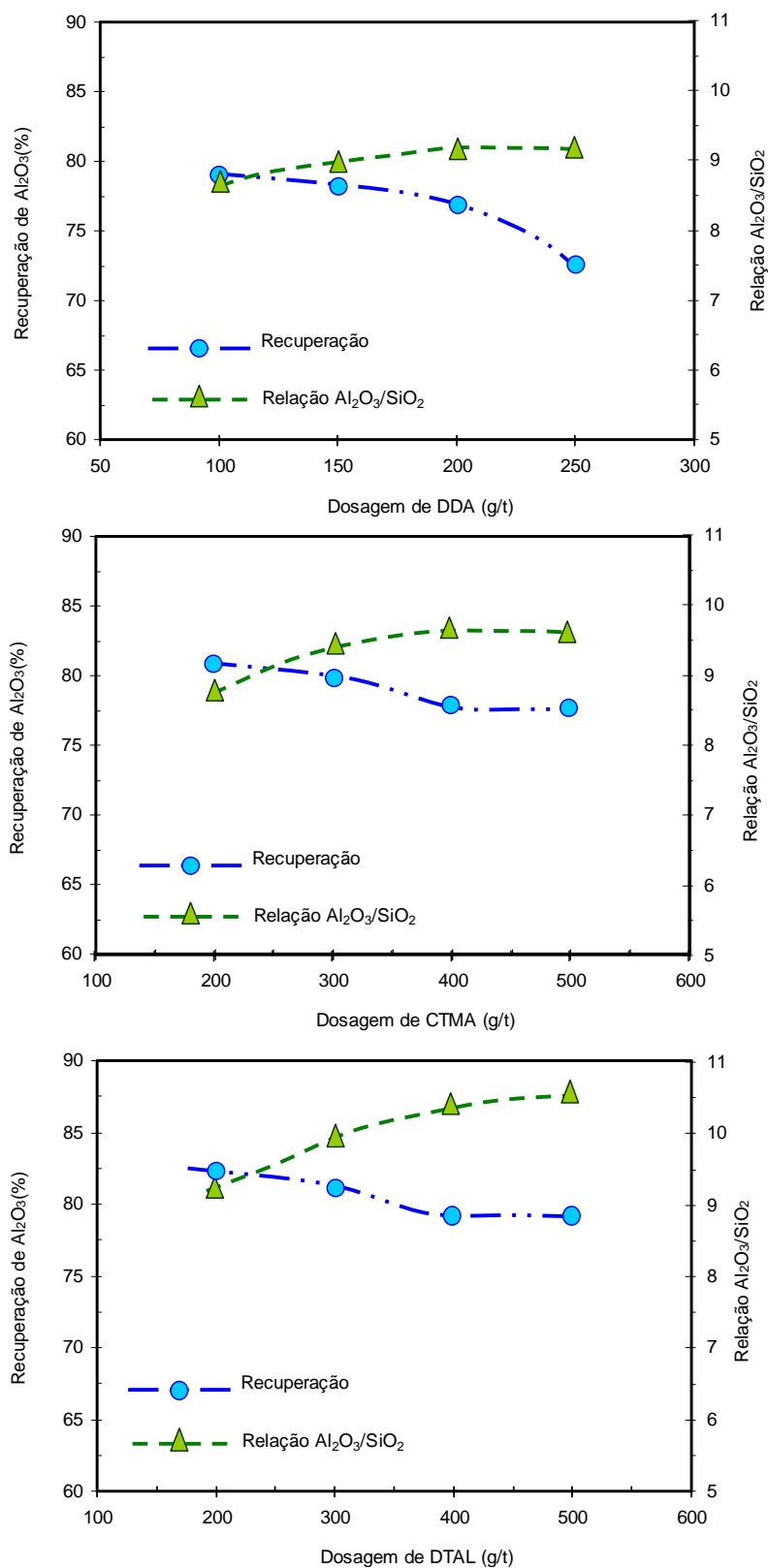


Figura 2.7: Resultados dos testes de flotação reversa de bauxito chinês na presença de: dodecilamina (DDA) (a), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (b) e um sal quaternário de amônio (c) em pH entre 6 e 7 e [SFL] = 360 g/t (Wang et al., 2004).

Hu et al. (2003) estudaram a flotabilidade de caulinita com CTAB. Os resultados obtidos por eles mostraram uma boa recuperação, aproximadamente 80%, de caulinita em pH ácido. A partir de estudos de espectroscopia no infravermelho os autores mostraram que no pH básico há uma maior adsorção do CTAB, o que indica que o mecanismo da adsorção deve ser predominantemente eletrostático. Os autores explicaram a maior flotabilidade em pH ácido pelo fenômeno de agregação. Segundo eles, nesta faixa de pH o plano de borda possui carga positiva e o plano basal possui carga negativa, desta maneira as partículas interagem entre si formando uma estrutura agregada, conhecida como castelo de cartas. No pH básico ambos os planos possuem carga negativa, não havendo assim como ocorrer a agregação.

Zhao et al. (2007) também estudaram a flotabilidade de caulinita com brometo de cetil trimetilamônio (CTAB). Nesse trabalho, os autores compararam o efeito de três coletores, CTAB, cloreto de octadecil dimetil benzilamônio (CODBA) e cloreto de dodecil trimetilamônio (CDTA) na flotabilidade de caulinita, ilita, pirofilita e diásporo. A partir dos resultados os autores concluíram que o CODBA mostrou-se o mais eficiente. No entanto, observando apenas a flotabilidade de caulinita conclui-se que o CDTA é o mais eficiente e que a seletividade na separação entre diásporo e caulinita aumenta com a elevação do pH, como mostra a figura 3.8. Para os autores o mecanismo de interação entre os coletores e os minerais é puramente eletrostático.

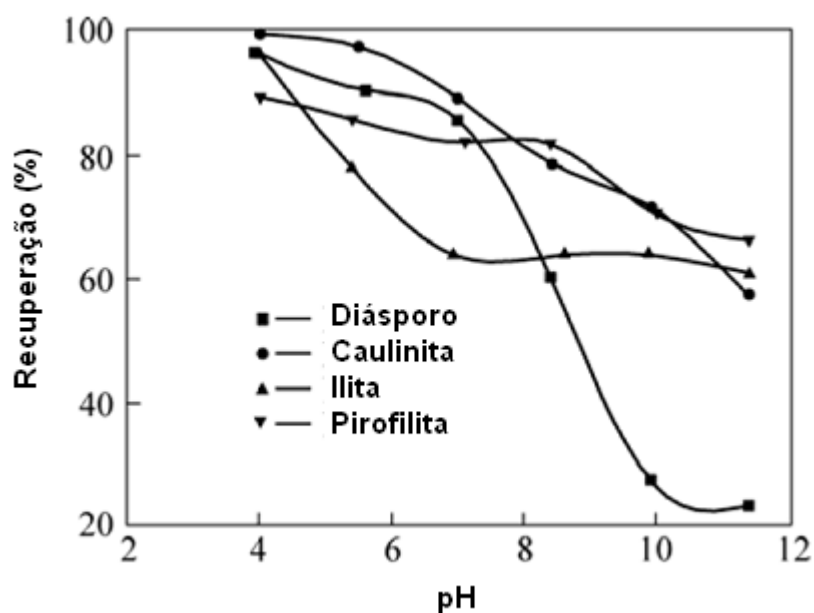


Figura 2.8: Flotabilidade de diásporo, caulinita, ilita e pirofilita com 0,2 mmol/L de CDTA em função do pH (Zhao et al., 2007).

Li e Gallus (2007) estudaram a adsorção de brometo de dodecil trimetilamônio (DDTMA), brometo de hexadecil trimetilamônio (comercialmente conhecido como brometo de cetil trimetilamônio – CTAB) e mistura dos dois reagentes em caulinita. A diferença entre os dois surfatantes é que o primeiro possui uma cadeia carbônica constituída por 12 carbonos e o segundo por 16 carbonos. A adsorção de cátions, como DDTMA⁺ e CTAB⁺, em argilo minerais foi inicialmente atribuída à troca catiônica. Apenas depois de meados dos anos 90 surgiram trabalhos que sugeriam que a adsorção de cátions também poderia ocorrer por ligação de hidrogênio (Li e Gallus, 2007). Os resultados obtidos pelos autores indicam que o tamanho da cadeia carbônica tem uma mínima influência na adsorção por troca catiônica e que uma longa cadeia carbônica promove uma adsorção mais intensa do surfatante sobre o mineral.

Zhang et al. (2008a) afirmam que a presença de coletores catiônicos favorece a agregação das partículas de caulinita e que quanto maior a concentração do reagente, maior é a agregação. Os autores testaram três coletores e chegaram à seguinte ordem de eficiência: em pH 7 o brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) proporciona a formação de agregados mais hidrofóbicos do que a dodecilamina (DDA), que por sua vez desempenha um melhor papel do que o sal quaternário 1227. Os autores também afirmam que em pH ácido o sistema tende a estar mais agregado se comparado ao pH básico. Isso é coerente com o fato do ponto isoelétrico de caulinita ocorrer na faixa ácida de pH: 4,2 (Zhao et al., 2003a; Yeuhua et al., 2005); 4,3 (Hu et al., 2003) e 4,6 (Rodrigues, 2009).

Wang et al. (2003) investigaram a dessilicação de um bauxito diaspórico com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Os aluminossilicatos mais abundantes eram pirofilita, caulinita e ilita. A partir de medidas de potencial zeta os autores afirmam que a adsorção do CTAB é mais forte sobre a superfície de pirofilita, caulinita e ilita do que na superfície do diásporo. O melhor resultado, relação Al₂O₃/SiO₂ igual a 9,3 e recuperação de 76% de Al₂O₃, foi obtido com 500 g/t de CTAB. Os autores afirmam que houve uma boa recuperação dos aluminossilicatos, em especial da pirofilita, que foi praticamente 100% removida.

Xia et al. (2009b) propuseram o uso do Gemini, butano- α,ω -bis (brometo de dimetil dodecilamônio), um coletor catiônico para proporcionar a separação entre diásporo e aluminossilicatos. Inicialmente o estudo foi realizado por testes de microflotação para

encontrar uma condição seletiva que proporcionasse a separação. Os autores utilizaram três minutos de condicionamento e 6 de flotação. O amido foi inserido no sistema para proporcionar seletividade, uma vez que o Gemini apresentou uma boa ação coletora para todos os minerais presentes no sistema. A condição mais favorável é apresentada na figura 3.9. No teste de bancada com o minério bauxítico, o melhor resultado foi obtido utilizando-se carbonato de sódio (3,3 kg/t) para ajustar o pH entre 9 e 10, Gemini com coletor (1,1 kg/t), amido (1 kg/t) como depressor do diásporo e óleo de cânfora de pinho (80 g/t) como espumante. Obteve-se um concentrado com relação mássica Al/Si igual 9,72, sendo a recuperação de Al igual a 81,25%.

Os autores realizaram testes comparativos entre o Gemini e o brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) para mostrar a superioridade do primeiro coletor. Os testes indicaram que o Gemini desempenha melhor a função de coletor neste sistema.

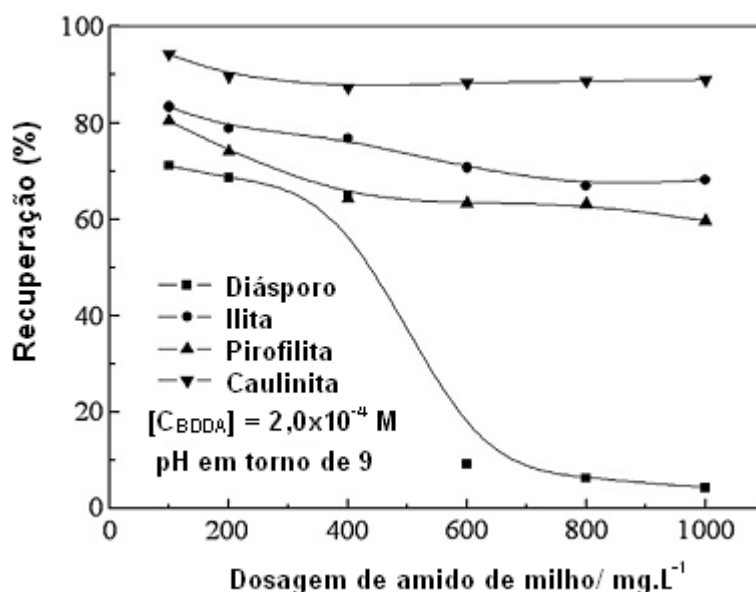


Figura 2.9: Efeito da concentração de amido na flotabilidade de aluminossilicatos e diásporo com 2×10^{-4} mol/L de Gemini (Xia et al., 2009b).

Massola et al. (2007) realizaram ensaios de flotação reversa *rougher* de bauxito em escala de bancada. As amostras utilizadas foram preparadas por operações de peneiramento (0,210 mm) e deslamagem em ciclones (10 μ m). Os autores realizaram testes em pH 10 utilizando-se 300 g/t de coletor catiônico (Flotigam EDA) e 300 g/t de depressor (amido de milho). A recuperação obtida foi 44,1% e o teor de alumina aproveitável no concentrado foi de 85,9%.

Com objetivo de aumentar a relação mássica alumina/sílica da lama (- 10 μm), Massola et al. (2007) realizaram testes com diaminas. Os melhores resultados encontrados foram para dosagem de 400 g/t de diamina e 300 g/t de amido. Neste teste os autores obtiveram 26% de recuperação mássica e teor de alumina aproveitável (AA) no concentrado de 71,7%. O teor de AA na alimentação era de 35%. Apesar do bom resultado, os autores não prosseguiram com estes testes devido ao elevado custo acarretado pelo uso da diamina. Os autores sugerem que a deslamagem anterior à flotação seja a rota mais favorável para evitar a presença dos finos no produto final (Massola et al., 2009).

Kurusu et al. (2009) tiveram êxito na dessilicação do bauxito de Itamarati a partir de flotação em escala de bancada. Os testes foram realizados em pH igual a 10 utilizando-se EDA e amido como reagentes.

De acordo com Chen et al. (2008), uma operação de moagem seletiva (ou otimizada) é a chave para se obter eficiência na dessilicação, uma vez que o diásporo e os aluminossilicatos estão intimamente disseminados nos minérios bauxíticos e possuem uma fina distribuição granulométrica. No entanto, a operação de cominuição deve ser bem controlada para evitar sobre-moagem e, conseqüentemente, prejudicar a flotação. Os autores submeteram a amostra a experimentos de moagem com controle de tempo a fim de determinar o tempo ótimo, neste caso quatro minutos. A tabela III.5 mostra as relações mássicas alumina sílica (A/S) obtidas para cada fração granulométrica.

Tabela III.5: Análise granuloquímica do material moído (Adaptado de Chen et al., 2008)

| Fração granulométrica (mm) | Distribuição em massa (%) | Distribuição acumulada (%) | % Al_2O_3 | % SiO_2 | A/S |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------|------|
| + 0,147 | 14,32 | 14,32 | 63,10 | 9,39 | 6,72 |
| + 0,104 | 9,66 | 23,98 | 62,73 | 10,89 | 5,76 |
| + 0,074 | 6,61 | 24,59 | 61,33 | 11,82 | 5,19 |
| + 0,045 | 13,18 | 37,77 | 61,91 | 11,45 | 5,41 |
| + 0,038 | 6,27 | 44,04 | 61,07 | 11,66 | 5,24 |
| + 0,021 | 6,76 | 50,80 | 61,06 | 12,29 | 4,97 |
| + 0,021 | 49,20 | 100,00 | 57,20 | 18,27 | 3,13 |
| Total | 100,00 | | 59,73 | 14,53 | 4,11 |

O minério que alimentou a moagem apresentava A/S de 4,11. Observa-se que as frações mais grossas possuem uma relação mássica mais elevada que as frações mais

finas. Os autores propõem, para beneficiar este minério, uma técnica chamada por eles de bi-flotação. A bi-flotação direciona uma fração granulométrica do material para a flotação direta e outra fração para a flotação reversa. Os autores ressaltam que a granulometria de corte deve ser bem determinada a partir de testes preliminares. Neste caso, a granulometria de corte adotada foi 0,045 mm. A bi-flotação foi avaliada em escala piloto. A recuperação de alumina obtida foi igual a 80,18% e A/S final atingida para o concentrado foi 9,37%. Zhang et al. (2008c) afirmam que a bi-flotação é uma atrativa tecnologia para o futuro, uma vez que combina as vantagens da flotação direta e da flotação reversa.

Bittencourt et al. (1990) realizaram ensaios de flotação em bancada para produzir um concentrado de gibbsita a partir de um minério bauxítico brasileiro contendo aproximadamente 50% de gibbsita, 35% de quartzo e 15% de caulinita. O processo envolveu duas fases: na primeira flotaram-se a caulinita e a gibbsita, na segunda, flotou-se a caulinita. Na flotação de caulinita/gibbsita utilizou-se decil sulfato de sódio como coletor (200 g/t) em pH 2, a porcentagem de sólidos utilizada nessa fase foi 20% e envolveu um estágio *scavenger*, um *rougher* e cinco *cleaner*. Os autores obtiveram um concentrado (flotado) com teor 63,2% de Al_2O_3 (93% de alumina calcinada) e recuperação mássica de Al_2O_3 de 79,9%. O teor de alumina na alimentação dessa primeira etapa era de 45,6% (base calcinada).

A segunda fase envolveu a flotação de caulinita. A alimentação da segunda fase foi o concentrado (flotado) obtido na primeira fase. Os autores utilizaram como coletor o cloreto de cetiltrimetilamônio (100 g/t). A concentração de sólidos em massa utilizada na polpa foi igual a 20% e o pH próximo a 6. A segunda fase envolveu um estágio. O concentrado final de gibbsita atingiu um teor de 64,7% de Al_2O_3 (97,4% de alumina calcinada) e recuperação de Al_2O_3 igual a 71,6%. A recuperação mássica total foi de 40,6%.

2.3.2 Flotação de caulinita em minério de ferro

Praticamente não existem estudos publicados a respeito de separação de caulinita em minérios de ferro por flotação.

Araujo et al. (2003) afirmaram que a caulinita presente no minério de ferro não é influenciada pela operação de flotação, ou seja, não tende a se concentrar no flotado ou afundado, como é o caso de hematita ou gibbsita que se destinam ao concentrado (afundado) e do quartzo que se destina ao flotado. A massa de caulinita é simplesmente particionada para o flotado ou afundado de acordo com o fluxo de polpa.

Rodrigues et al. (2009) investigaram por microflotação o efeito de quatro coletores na flotação de quartzo e caulinita, dois importantes minerais de ganga presentes em minérios de ferro. Os autores testaram dois sais quaternários (cloreto de cetilpiridina, CCP, e brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB) e duas aminas (dodecilamina, DDA e Flotigam EDA, EDA).

A principal conclusão de Rodrigues et al. (2009) foi que o mesmo grupo de reagentes capazes de flotar o quartzo (na flotação reversa de minério de ferro) também é capaz de flotar a caulinita. No entanto, a cinética de flotação dos dois minerais é muito diferente. Em relação ao quartzo, o tempo ótimo de coleta foi de um minuto nos testes com os sais quaternários, 20 segundos nos testes com EDA e dois minutos nos testes com DDA. Já em relação à caulinita, o tempo de coleta ótimo foi de 10 minutos nos testes com CTAB, CCP e EDA e 5 minutos nos testes com a DDA. Ou seja, a cinética de flotação de caulinita é muito lenta. Os autores ressaltam que para se conseguir flotar caulinita em sistemas reais, o tempo de residência da polpa na célula ou coluna teria que ser bastante aumentado. Isso pode acarretar vários problemas, por exemplo, a flotação de hematita, resultando em perda de seletividade no processo. Mesmo com o uso de depressores, tempos de coleta muito elevados tendem a prejudicar a seletividade da operação.

Rodrigues et al. (2009) também concluíram que a concentração dos coletores influencia na flotabilidade dos dois minerais. Os coletores foram testados em 3 concentrações: 1×10^{-4} mol/L, 5×10^{-5} mol/L e 1×10^{-5} mol/L. A caulinita apresentou uma boa resposta apenas para as concentrações mais elevadas de coletor. Em quase todos os testes foram obtidos valores de recuperação acima de 90% para o quartzo, e a recuperação de 90% para a caulinita só foi obtida quando a concentração dos coletores era de 1×10^{-4} mol/L.

Magriotis et al. (2010) mostraram, através de isothermas de adsorção, que em pH 10 há maior adsorção de Flotigam EDA (EDA) na superfície de caulinita. Esta informação concorda com os resultados apresentados por Rodrigues (2009) que mostram uma maior elevação do potencial zeta e recuperação do mineral na presença de EDA em pH igual a 10.

Segundo Ma et al. (2009), os minérios de ferro australianos têm apresentado altos teores de alumina, uma consequência da presença de caulinita. Os autores ressaltam os prejuízos que altos teores de alumina acarretam para os processos siderúrgicos, como aumento da viscosidade da escória e da taxa de consumo de coque. Diante deste quadro eles apresentaram um estudo sobre o efeito de variáveis (pH, coletor e força iônica) na flotação de caulinita. Os autores testaram dois coletores que são usualmente utilizados na flotação reversa de minério: Flotigam EDA 3 (éter monoamina da Clariant) e Flotigam 2835-2L (éter diamina da Clariant).

De acordo com os resultados dos testes os autores concluíram que quando se utiliza os coletores solubilizados apenas em água destilada a diamina não exerce poder de coleta. Outro ponto observado é que o aumento da força iônica contribui para o aumento da recuperação de caulinita. Segundo os autores, este comportamento é contrário quando se estuda a flotação de óxidos. As figuras 3.10 e 3.11 apresentam o efeito da força iônica na recuperação de caulinita em pH 10 com monoamina e diamina, respectivamente.

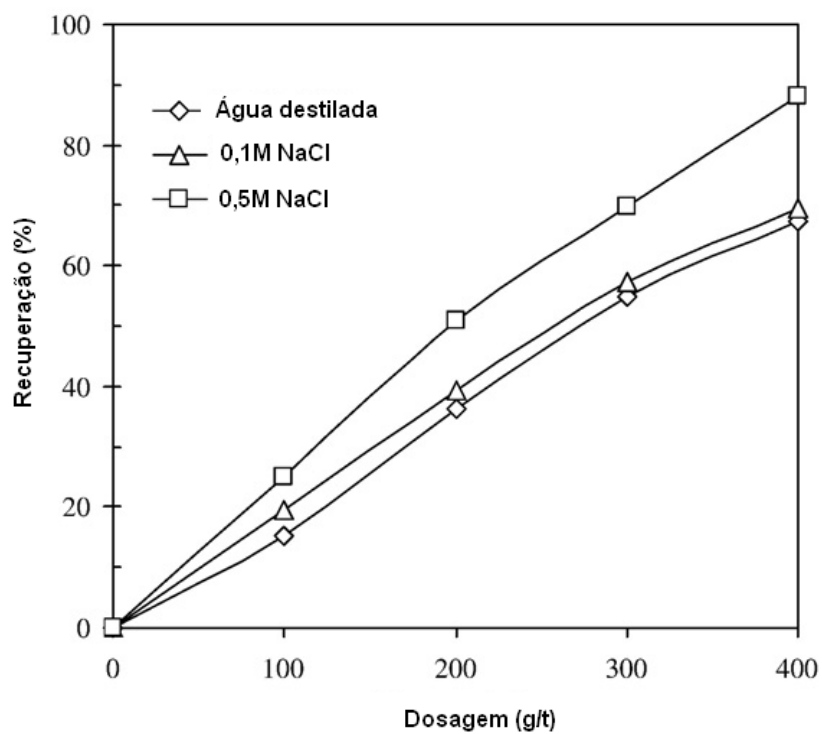


Figura 2.10: Efeito da força iônica na flotação de caulinita, em pH 10, na presença de etermonoamina (Ma et al., 2009).

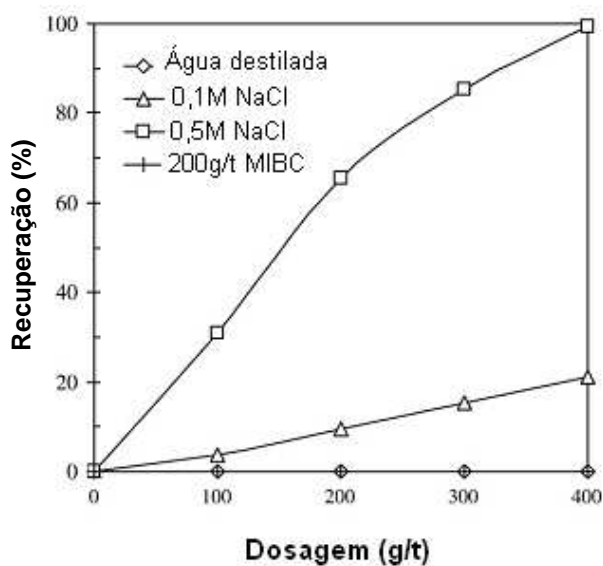


Figura 2.11: Efeito da força iônica na flotação de caulinita, em pH 10, na presença de eterdiamina (Ma et al., 2009).

2.3.3 Efeitos dos modificadores na flotação

Depressores e ativadores

A hidrofobicidade é a propriedade diferenciadora na separação de minerais por flotação. Quando se deseja retirar um mineral do sistema, deve-se hidrofobizá-lo, possibilitando a formação do agregado partícula-bolha e, conseqüentemente, uma boa separação. O reagente promotor de hidrofobicidade, coletor, deve se adsorver apenas na superfície do mineral que se deseja flotar. Em muitos sistemas isso não ocorre, assim, faz-se necessário o uso de reagentes que favoreçam a seletividade.

Um exemplo de falta de seletividade é a adsorção indiscriminada do coletor em todos os minerais. Neste caso, o reagente promotor da hidrofobicidade se adsorve em todos os minerais e não apenas no mineral que se deseja flotar. Uma alternativa é a adição de reagentes que modifiquem a superfície do(s) mineral(is) que não deseja(m)-se flotar, impedindo ou desfavorecendo a adsorção do coletor em sua(s) superfície(s). Tais reagentes são denominados depressores. Eles favorecem o caráter superficial hidrofílico dos minerais. Silicato de sódio é um reagente que geralmente atua como depressor de silicatos. O amido de milho é utilizado como depressor de óxidos de ferro na flotação catiônica reversa de minério de ferro.

Outra situação é a não afinidade entre o coletor e os minerais presentes no sistema, inclusive o que se deseja flotar. A seletividade, neste caso, é proporcionada através da adição de reagentes que favoreçam a adsorção do coletor na superfície do mineral de interesse. Os reagentes que exercem tal função são denominados ativadores. Na flotação de fluorita com ácido oleico o silicato de sódio (citado anteriormente com depressor) atua como ativador (Furstenau e Han, 1987). Isso mostra que um mesmo reagente pode exercer funções diferentes, dependendo do sistema em que se encontra.

O amido é o depressor consagradamente utilizado na flotação reversa de minério de ferro. Dos Santos e Oliveira (2007) estudaram a possibilidade de substituir o amido por ácido húmico, uma macromolécula orgânica de presença abundante na crosta terrestre. Após estudos fundamentais de microflotação, os autores realizaram um teste de flotação em bancada com uma amostra constituída por uma mistura de quartzo

(25%) e hematita (75%). Os resultados mostram que o ácido húmico deprimiu 90% de hematita e o teor de Fe_2O_3 obtido no concentrado foi de 86,0%. Deste modo os autores sugerem que o ácido pode ser uma alternativa para substituir o amido na flotação de minério de ferro. Turrer (2007) obteve resultados divergentes testando o desempenho do ácido húmico na microflotação e em escala de bancada. Os resultados dos testes de microflotação indicaram que o ácido húmico deprime a hematita e o quartzo. No entanto, os resultados dos testes em escala de bancada mostraram que a presença do reagente não afeta o desempenho da flotação.

Zhang et al. (2008d) testaram o depressor BK501 para remoção de caulinita em um minério bauxítico cujo principal mineral de alumínio é o diásporo. Os testes foram realizados em células de 30 mL com 2 g de mineral e coletor catiônico (YC), uma amina de cadeia longa. Os resultados indicaram que o BK501 é capaz de deprimir o diásporo e, além disso, favorecer a flotabilidade de caulinita. A partir de medidas de potencial zeta e estudos de espectroscopia no infravermelho os autores afirmam que a maior flotabilidade de caulinita na presença do depressor BK501 se deve ao fato de caulinita se tornar mais negativa na presença do depressor, o que favorece a adsorção do coletor catiônico. Os autores realizaram testes de flotação em bancada, em pH próximo a 6, com uma amostra sintética de bauxito (diásporo e caulinita, 2:1, respectivamente). Sem a etapa de deslamagem antes da flotação obteve-se 77,59% de recuperação da alumina e relação mássica alumina/sílica (Al/Si) de 10,74. Com a etapa de deslamagem, anterior à flotação, a recuperação e a relação mássica alumina/sílica aumentaram para, respectivamente, 80,12% e 10,79%.

Li et al. (2004) avaliaram o efeito do amido de ácido hidroxâmico (HAS) e de poliácridamida de ácido hidroxâmico (HPAM), como depressor, na flotação de caulinita e diásporo na presença de dodecilamina (coletor). Os autores observaram que o HAS atua como ativador de caulinita e depressor do diásporo em pH ácido, condição esta desejável para a flotação reversa de bauxito. Já o HPAM atuou como ativador na flotação dos dois minerais.

Um novo depressor, denominado ATNO, é apresentado por Guo (2010) como alternativa para fornecer seletividade à separação de caulinita e diásporo. ATNO é uma mistura de AlCl_3 e Na_2SiO_3 na proporção de 3:1. O autor realizou testes com minerais puros em uma célula de flotação de 25mL e a granulometria dos minerais foi

entre 43 e 150 μ m. A figura 3.12 apresenta os resultados de recuperação de caulinita e diásporo na presença de dodecilamina (DDA), 5,6 mmol/L. Pode-se observar que a única condição de seletividade ocorre em valores de pH muito baixos (menor que 3,5). A inserção do ATNO, 1,44 g/L, proporcionou seletividade à separação na faixa de pH neutro (próximo a 7), como mostrado na figura 3.13.

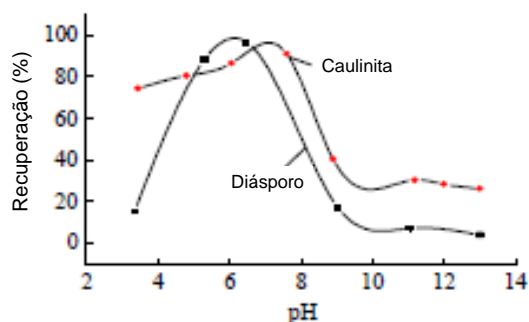


Figura 2.12: Influência do pH na flotabilidade de caulinita e diásporo, [DDA] = 5,6 mmol/L (Guo, 2010).

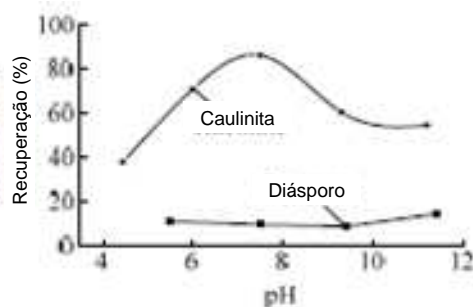


Figura 2.13: Influência do pH na flotabilidade de caulinita e diásporo usando ATNO como depressor (Guo, 2010).

Guo (2010) realizou ainda testes de flotação em bancada com minérios bauxíticos constituídos por várias proporções diásporo:caulinita (1:1; 1,5:1; 2:1; 2,5:1). Nestes testes utilizaram-se 4,0 mmol/L de DDA e 2,04 mg/L de ATNO. Em todos os casos a relação mássica alumina/sílica (Al/Si) obtida foi superior a 11, sendo que quanto maior a proporção de diásporo no minério, maior a relação Al/Si resultante. O autor também ressaltou a influência da granulometria, mostrando que quanto mais grossa a granulometria, melhor é a separação.

Turrer (2004) avaliou a utilização de poliácridamidas catiônicas, não iônicas e aniônicas de alto peso molecular na flotação reversa catiônica de minério de ferro. Uma de suas

conclusões foi que os melhores resultados são obtidos quando se combina o uso do amido com as poliacrilamidas em baixas dosagens. Segundo o autor, altas dosagens de poliacrilamida resultam na formação de flóculos maiores, que exibem maior facilidade de arraste e/ou recobrimento excessivo das partículas minerais, inibindo a ação de outros reagentes. Quanto ao caráter iônico, as poliacrilamidas não-iônicas tiveram melhor desempenho que as aniônicas.

Cátions polivalentes geralmente se adsorvem fortemente em superfícies de óxidos minerais, especialmente quando estes cátions formam hidroxí-complexos (Fuerstenau e Han, 1987). A figura 3.14 mostra a densidade de adsorção dos íons cálcio na superfície do quartzo em função do pH. A figura 3.15 apresenta o diagrama de especiação do cálcio em meio aquoso. Comparando-se as figuras 3.14 e 3.15 observa-se que a máxima adsorção de cálcio sobre o quartzo ocorre no intervalo de pH, entre 12 e 13, onde há predominância do hidroxí-complexo CaOH^+ .

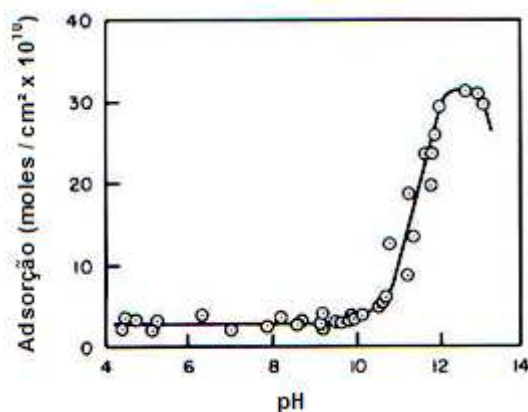


Figura 2.14: Adsorção de cálcio na superfície do quartzo, $[\text{Ca}^{2+}] = 100$ ppm (Fuerstenau e Palmer, 1976).

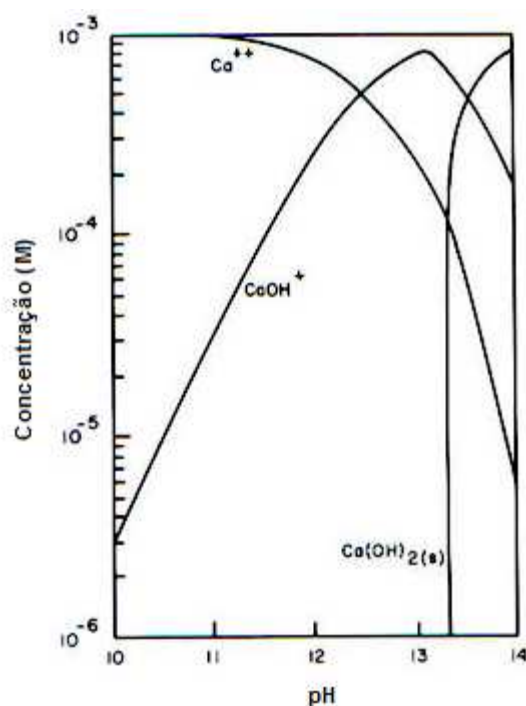


Figura 2.15: Diagrama de especiação do cálcio, $[Ca^{2+}] = 10^{-3}$ mol/L (Fuerstenau e Palmer, 1976).

Fuerstenau e Han (1987) sugerem que a adsorção dos hidroxicomplexos na superfície dos óxidos metálicos ocorre por ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do hidroxicomplexo e o oxigênio do óxido metálico.

A adsorção química desses íons pode resultar no fenômeno de ativação das superfícies minerais. Um exemplo é a reversão do potencial zeta do quartzo na presença de íons chumbo. A figura 3.16 mostra o diagrama de especiação do chumbo em meio aquoso. A figura 3.17 apresenta a curva de potencial zeta do quartzo em função do pH para a concentração de $PbCl_2$ igual a 10^{-4} mol/L. Analisando-se as figuras 3.16 e 3.17 observa-se que na faixa de pH de predominância do hidroxicomplexo ($PbOH^+$) há uma significativa alteração no potencial zeta do quartzo devido à adsorção do hidroxicomplexo. Neste caso pode-se dizer que, na faixa de pH entre 6 e 10, a superfície do quartzo está ativada para a adsorção, por mecanismo eletrostático, de um coletor aniônico.

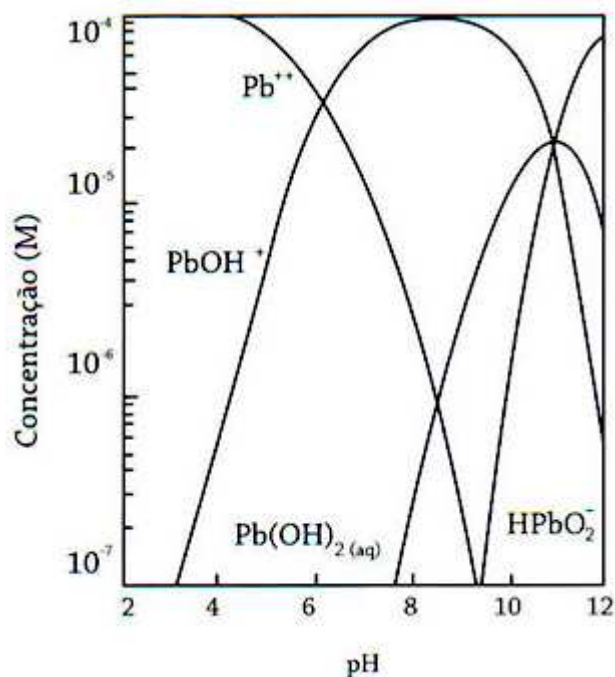


Figura 2.16: - Diagrama de concentração logarítmica para $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-4}$ molar (Fuerstenau e Palmer, 1976).

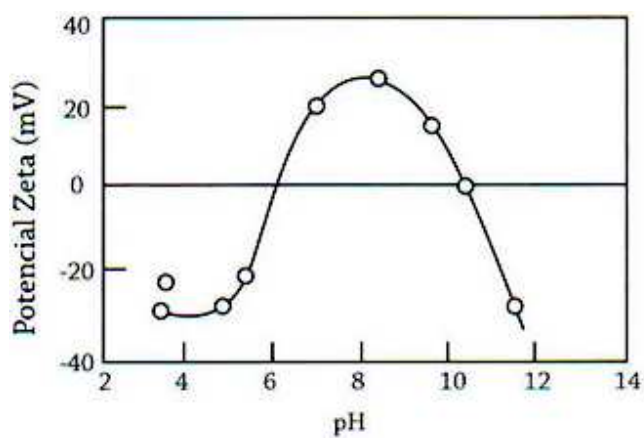


Figura 2.17: - Potencial zeta do quartzo em função do pH para $[PbCl_2] = 1 \times 10^{-4}$ mol/L (Fuerstenau e Palmer, 1976).

A dodecilamina desempenha bem o papel de coletor de hematita em valores de pH básicos (mais altos que o PIE de hematita, em $pH = 6,7$). Segundo Wei e Smith (1984 *apud* Smith, 1987) a adição de ácido cítrico (assim como outros íons multivalentes) favorece a flotabilidade de hematita com dodecilamina em menores valores de pH, conforme mostra figura 3.18. A adsorção do citrato torna a superfície de hematita mais negativa, ou seja, mais susceptível à adsorção da amina. Pode também ocorrer a

formação, em solução, do complexo amino-citrato, mais ativo do que a amina isoladamente.

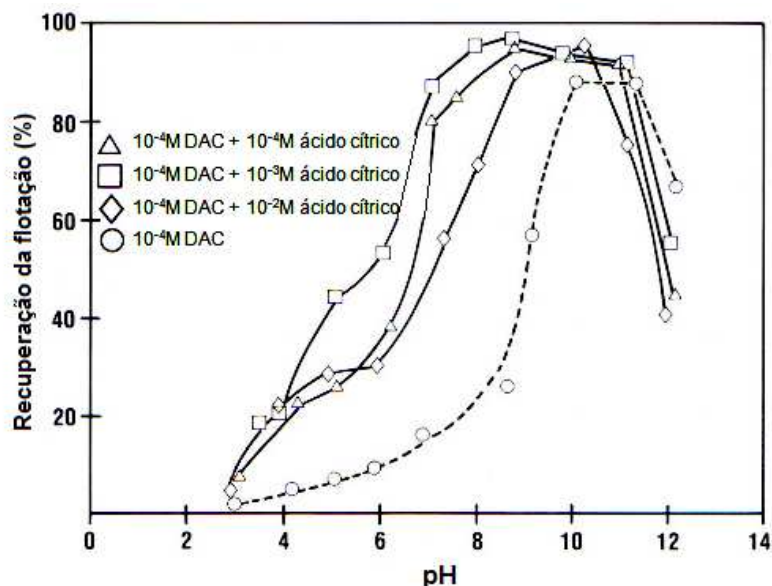


Figura 2.18: Efeito da adição de ácido cítrico na flotação de hematita em solução de cloreto de dodecilamônio (Wei e Smith, 1984 *apud* Smith, 1987).

Onoda e Fuerstenau (1964 *apud* Smith, 1987) mostraram que a presença de íons Na^+ e Ba^{2+} dificulta a flotação de quartzo com dodecilamina. Ou seja, esses íons atuam como depressores. Segundo os autores a ação do Ba^{2+} é mais intensa do que a ação do Na^+ . A figura 3.19 mostra como a adição de BaCl_2 influencia na flotabilidade do quartzo com dodecilamina. Considerando-se um valor qualquer de flotabilidade, quanto maior a concentração de Ba^{2+} no sistema, maior é a quantidade de coletor necessária para alcançá-la. Uma hipótese para explicar este efeito é a ação da força iônica que comprime a dupla camada elétrica, limitando a adsorção de íons amina na superfície do mineral, havendo, por consequência, a formação de hemimicelas. Outra hipótese está relacionada ao mecanismo de adsorção por força eletrostática, os íons Ba^{2+} competem com a amina pelos sítios de adsorção na superfície de hematita.

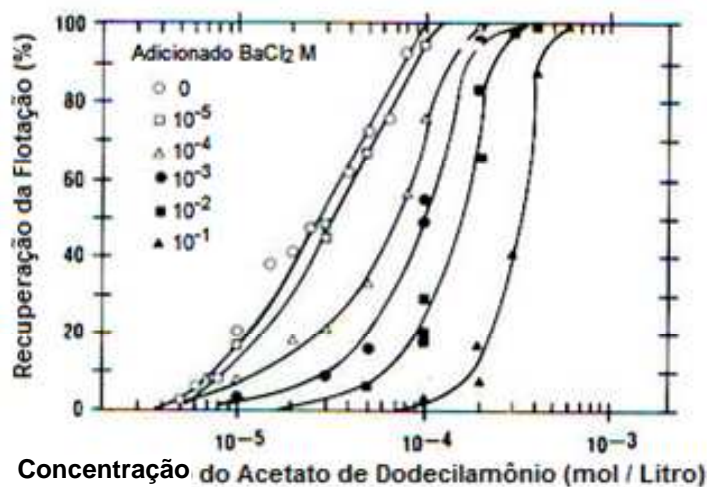
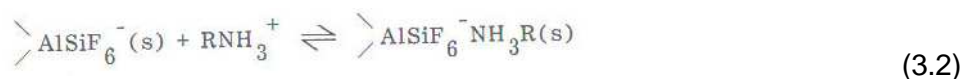
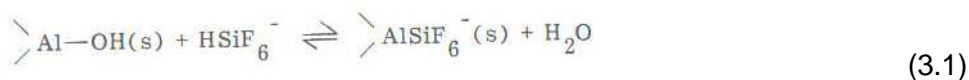


Figura 2.19: Efeito da adição de BaCl_2 na flotação de quartzo em solução de acetato de dodecilamônio (Onoda e Fuerstenau, 1964 *apud* Smith, 1987).

As flotações de feldspato e berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) são favorecidas na presença de fluoretos em pH ácido (Smith, 1987). Warren e Kitchener (1972 *apud* Smith, 1987) e Buckenham e Rogers (1954-1955 *apud* Smith, 1987) sugerem que os íons fluoreto se adsorvem sobre a superfície dos feldspatos (e outros silicatos) criando uma superfície mais negativa. Entretanto, Smith (1965) e Smith e Smolik (1965) propõem que os íons fluoreto atacam os silicatos formando fluorsilicatos ativos, que agem como ativadores aniônicos multivalentes, ou talvez em sua forma protonada. No caso do feldspato ocorreria a sequência mostrada nas equações 3.1 e 3.2.



Desta maneira formar-se-iam complexos amino-fluorsilicatos.

Köster et al. (1992) apresentaram resultados de separação de caulinita e feldspato por flotação. Segundo os autores verifica-se na literatura que é possível flotar partículas de caulinita maiores que $5\mu\text{m}$ com uso de aminas de cadeia longa (coletor), em pH extremamente ácido. No entanto, Köster et al. (1992) propõem o desenvolvimento de reagentes que sejam seletivos e permitam a flotação de partículas extremamente finas

(< 5 μm) em pH neutro ou fracamente ácido. Devido à alta similaridade de composição química entre a caulinita e o feldspato, os reagentes utilizados neste sistema precisam ser bastante seletivos, assim como no sistema caulinita/gibbsita.

Köster et al. (1992) verificaram que, para o coletor cloreto de cetilpiridina (CCP), a presença de íons Al^{3+} no sistema causa uma melhora na seletividade da flotação, pois resulta em uma diminuição na ação do coletor sobre o feldspato e não influi na ação do coletor sobre a caulinita, como mostra a figura 3.20. Segundo Köster et al. (1992), a diminuição da coleta do feldspato ocorre devido à competitividade que se estabelece entre o reagente e os íons Al^{3+} pela superfície do mineral feldspato.

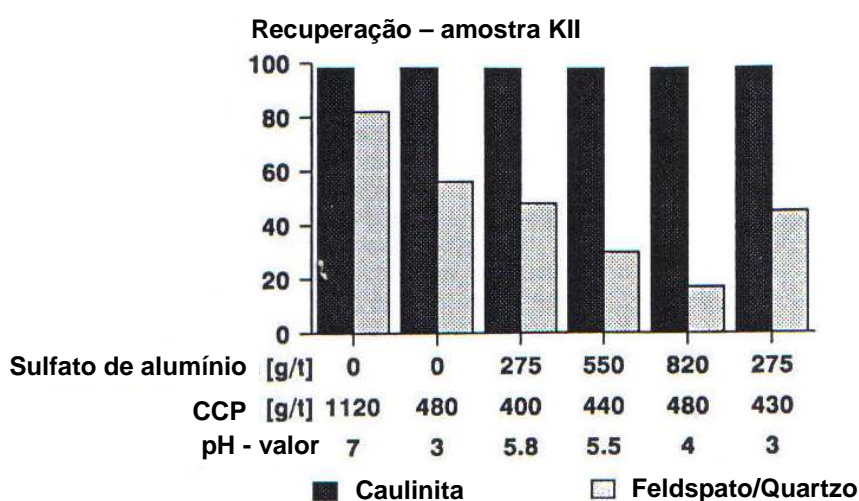


Figura 2.20: Recuperação de caulinita e feldspato/quartzo em testes laboratoriais de flotação com CCP atuando como coletor (Köster et al., 1992).

2.3.4 Uso de agente complexante na flotação

Nagaraj (1987) relatou a existência de investigações sobre agentes complexantes, uma vez que muitos deles são seletivos ou específicos para diversos sistemas. A maior parte dos estudos sobre o uso de agentes quelantes como coletores se desenvolveu a partir de testes empíricos. Consideráveis progressos têm ocorrido em decorrência do maior entendimento da química dos agentes quelantes e dos complexos metálicos, especialmente nas últimas quatro décadas. Marabini et al. (2007) afirmaram que o interesse nos agentes quelantes é decorrente da sua habilidade em formar espécies estáveis com os cátions (metais e metais de transição) presentes nas superfícies dos minerais.

Geralmente supõe-se que a ação dos complexantes nos sistemas minerais seja similar à sua ação em soluções metálicas analíticas. No entanto, tais suposições não são precisas. Nagaraj (1987) afirmou que nem sempre os resultados de complexação de metais em sistemas analíticos são reprodutíveis em sistemas minerais. As interações entre os agentes complexantes e as superfícies minerais são mais complexas e, por isso, ainda não se tem uma boa compreensão das mesmas. Para se entender a interação entre agente complexante e mineral é necessário conhecer a ação doadora dos átomos que constituem o agente complexante e também do metal presente na estrutura mineral, o qual possui uma ação significativa na interação.

Agente quelante (AQ) é um tipo de agente complexante que origina estruturas em forma de anéis, nas quais o metal fica localizado na posição central. Podem ser orgânicos ou inorgânicos. A grande maioria dos agentes quelantes utilizados em processamento mineral é classificada como bidentados. A figura 3.21 descreve um agente quelante bidentado, possuindo a relação metal(M):agente(A) igual a 1:2, respectivamente.

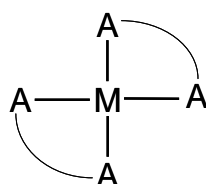


Figura 2.21: Estrutura de um agente quelante bidentado (Nagaraj, 1987).

Segundo Nagaraj (1987), para exercer função de coletor o AQ deve ser, preferencialmente, neutro. O AQ deve ser, preferencialmente, carregado e muito hidrofílico para exercer a função de depressor. Se atuarem como depressores poliméricos ou floculantes precisam apresentar muitos grupos hidrofílicos em sua estrutura.

A solubilidade do mineral, assim como do complexo metálico, tem uma alta influência na seletividade e na força coletora do agente quelante. Desta maneira, a constante de equilíbrio do complexo é uma variável que deve ser bem estudada. A natureza dos átomos doadores de elétrons, o tipo de átomo central (metal), o pka dos grupos

ligantes e o tamanho e a quantidade dos anéis formados são alguns fatores que interferem na estabilidade dos complexos metálicos.

Uma das propostas para adsorção de xantato (X) na superfície da galena é, primeiramente, a formação de uma camada por adsorção do quelato (complexo) PbX na superfície do mineral e, posteriormente, a formação de outras camadas por adsorção física de PbX_2 (formado no seio a solução).

Lu et al. (2002) utilizaram um agente quelante, seletivo a alumínio, para flotar diásporo, caulinita, ilita e pirofilita. Entre os minerais avaliados o diásporo é o que apresenta o maior número de quebras de ligação Al-O na etapa de cominuição. Conseqüentemente, é que possui maior número de cátions Al^{3+} expostos na sua superfície e, por sua vez, maior flotabilidade.

Chen et al. (2005) estudaram o efeito do hexametáfosfato de sódio (HX) na separação entre diásporo e caulinita. Eles estudaram os mecanismos de interação do hexametáfosfato de sódio com a caulinita e o diásporo por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Segundo os autores os fosfatos são bons complexantes e, por isso, neste caso sugere-se que se formem ligações P-Al-O entre o grupo fosfato e os átomos alumínio expostos na superfície dos minerais. Em pH próximo a 6 a densidade de adsorção do PO_3^- medida na superfície do diásporo foi de $4,7 \times 10^{-6}$ mol/m² e na superfície de caulinita foi $3,5 \times 10^{-7}$ mol/m². Testes de microflotação com os dois minerais na presença de variadas concentrações de HX mostraram que o reagente deprime ambos minerais, porém tem uma ação mais efetiva para o diásporo. Nos testes com cloreto de dodecilamina, na presença de 3×10^{-4} mol/L e 112,5 g/L de HX, as flotabilidades de caulinita e do diásporo em pH ácido diminuem, aproximadamente, 70% e 30%, respectivamente. Os dados de menor depressão de caulinita e menor densidade de adsorção do PO_3^- concordam entre si. A justificativa é o fato de o diásporo ter mais átomos alumínio expostos. A caulinita possui uma superfície com átomos de alumínio expostos e outra com átomos de silício expostos, na qual não há adsorção de hexametáfosfato de sódio.

O amido também tem apresentado bons resultados na flotação reversa de diásporo. Liuyin et al. (2009) sugeriram que o amido se complexa na superfície de diásporo e caulinita nos pontos onde há ligações Al-O expostas, de acordo com o modelo

proposto na figura 3.22. Ma et al. (2010) mostraram que a densidade de adsorção de amido na superfície da caulinita em pH 10,5 é menor que em pH 7, o que favorece a ação dos coletores de aluminossilicatos em pH básico e a seletividade da operação de flotação reversa de bauxito nessa condição.

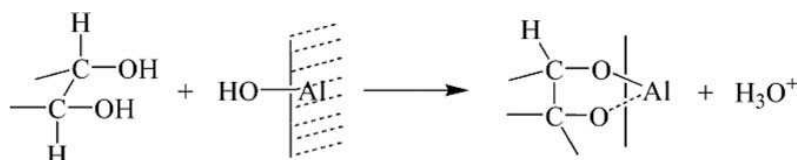


Figura 2.22: Modelo de adsorção de amido na superfície com sítios Al-O expostos (Liuyin et al., 2009).

Liuyin et al. (2009) utilizaram amido para proporcionar seletividade na flotação de caulinita e diásporo com brometo de dimetil dodecilamônio (2×10^{-4} mol/L). A figura 3.23 apresenta resultados de testes de microflotação dos dois minerais em função do pH. Observa-se que a presença de amido favorece a seletividade no sistema, sendo esta maior em pH próximo a 10. No entanto, nota-se um efeito indesejável: apesar de ocorrer em menor extensão, se comparado ao efeito sobre o diásporo, o amido também age como depressor de caulinita.

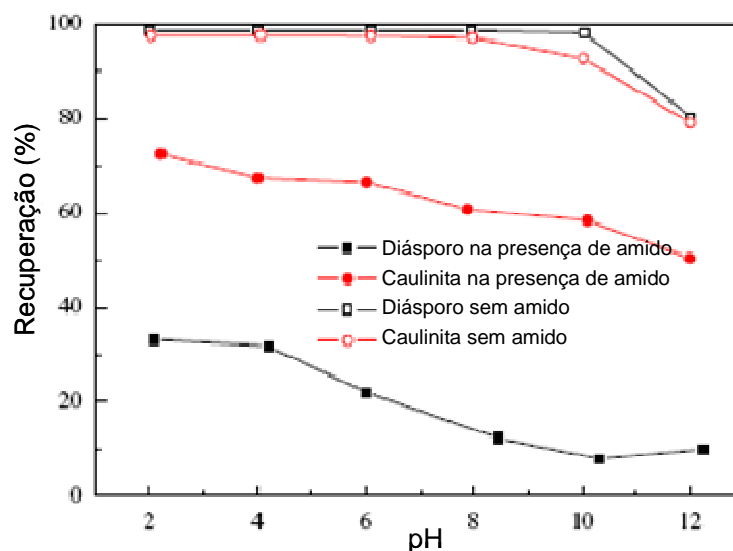


Figura 2.23: Efeito do amido solubilizado (180 mg/L) na flotabilidade do diásporo e de caulinita em função do pH (Liuyin et al., 2009).

Para confirmar os resultados de microflotação, Liuyin et al. (2009) também realizaram testes de flotação em escala de bancada com amostras sintéticas de minério bauxítico

constituídas de diásporo e aluminossilicatos nas proporções 1:1, 1:2 e 1:3. Os resultados, apresentados na tabela III.6, mostram uma boa separação. Em todos os casos obteve-se uma boa recuperação da alumina e a relação alumina/sílica maior que 10, sendo que, quanto melhor a qualidade do minério, melhor o resultado da separação.

Tabela III.6: Valores de teores e recuperação para a separação por flotação de misturas de minerais (Liuyin et al., 2009).

| Amostra | Relação diásporo:silicatos | Teor (alimentação) | | Relação Al_2O_3/SiO_2 | Teor (concentrado) | | Relação Al_2O_3/SiO_2 | Recuperação Al_2O_3 (%) |
|---------|----------------------------|--------------------|---------|-------------------------|--------------------|---------|-------------------------|---------------------------|
| | | Al_2O_3 | SiO_2 | | Al_2O_3 | SiO_2 | | |
| I | 1;1 | 60,09 | 22,23 | 2,70 | 71,66 | 6,67 | 10,74 | 80,79 |
| II | 2;1 | 67,05 | 15,08 | 4,45 | 74,15 | 6,12 | 12,11 | 83,26 |
| III | 3;1 | 70,54 | 11,50 | 6,13 | 75,68 | 5,94 | 12,75 | 81,53 |

Pavlovic e Brandão (2003) sugeriram que a quimissorção é o mecanismo determinante na adsorção do amido na superfície de hematita. Segundo os autores ocorre uma complexação entre o amido e os átomos de ferro. Peres e Correa (1996) afirmaram que a amilopectina, uma das substâncias que constituem o amido, é a principal responsável pela ação depressora do mesmo sobre a hematita e que a zeína (proteína mais abundante no amido de milho) possui o mesmo efeito.

Utilizando brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) como coletor para concentrar minério de ferro, Abdel-Khalek et al. (2010) afirmaram que os resultados mais seletivos foram obtidos quando utilizaram amido de milho e de trigo como depressor de hematita. Eles compararam o efeito depressor de cinco polissacarídeos: amidos de milho, trigo, arroz e batata e uma dextrina.

2.3.5 Cinética de flotação

O modelamento da flotação é tão útil quanto de qualquer outro processo. Isso porque permite avaliar o efeito de modificações no circuito de maneira mais rápida e econômica.

Tal modelamento é excessivamente complexo, uma vez que envolve aspectos físicos (como adesão e destacamento partícula-bolha, velocidade dos fluxos de polpa e bolha, escoamento de líquido através da fase espuma etc.) e químicos (adsorção de

reagentes na superfície dos minerais, hidrólise ou dissociação dos reagentes, influência do pH e da concentração dos reagentes etc.).

Lynch et al. (1981) definiram três categorias para modelos matemáticos de flotação: empíricos, probabilísticos e cinéticos. Os modelos empíricos não consideram, pelo menos explicitamente, os fundamentos do processo de flotação, limitam-se a descrevê-lo por meio de algum método de regressão a partir de dados obtidos na prática. Eles são ideais para descrever e prever variações em um único sistema. Os modelos probabilísticos e cinéticos são considerados de caráter fenomenológico (ou teórico), ou seja, consideram os princípios do processo, podendo assim ser aplicados a diversos sistemas. Enquanto o uso dos modelos fenomenológicos colabora para o entendimento do processo de flotação de uma maneira geral, os modelos empíricos ajudam no entendimento de determinada planta ou minério de maneira específica.

Os modelos probabilísticos consideram que a probabilidade de recuperação de uma partícula está relacionada com a probabilidade de sucesso de uma sequência de eventos, que devem ocorrer no processo de flotação (Montenegro, 2001).

Schuhmann (1942 *apud* Lynch, 1981) propôs um modelo probabilístico, no qual a recuperação de uma partícula por meio da flotação é uma função da probabilidade de sucesso de uma série de eventos como proposto na equação 3.3:

$$P_i = P_c \times P_a \times F \times V \quad (3.3)$$

Onde:

P = probabilidade de flotação para partículas de tamanho médio i.

P_c = probabilidade de colisão

P_a = probabilidade de adesão

F = fator de estabilidade da espuma

V = volume da célula

A probabilidade de colisão (P_c) pode ser entendida como uma variável dependente das condições hidrodinâmicas do sistema, sendo especialmente influenciada pela distribuição de tamanhos (tanto dos sólidos como das bolhas), pela quantidade desses elementos e pelo nível de energia ou turbulência no sistema. A probabilidade de adesão (P_a) depende, entre outros fatores, da mineralogia, das condições físico-

químicas e das propriedades interfaciais dos sistemas de flotação, assim como da qualidade e quantidade de reagentes presentes (Peres e Araujo, 2008).

O processo de adesão partícula-bolha está diretamente relacionado ao tempo de indução e ao tempo de deslizamento. Para que o processo seja bem sucedido, o tempo de indução deve ser menor ou igual ao tempo de deslizamento. Denomina-se tempo de indução aquele que se inicia no instante da colisão e finaliza no instante em que se estabelece o contato estável das três fases. Denomina-se tempo de deslizamento o intervalo compreendido entre o momento em que a partícula colide com a bolha, na parte superior desta, e o momento em que a partícula é arrancada (quando chega na parte inferior da bolha). A influência de variáveis relacionadas à adição de reagentes químicos está diretamente ligada ao tempo de indução. Pode-se aumentá-lo ou diminuí-lo através da adição de modificadores, coletores, espumantes e depressores. A hidrofobização das partículas exerce um papel importante para diminuição do tempo de indução (Queiroz, 2009).

Peres e Araujo (2008) ressaltaram que a formação de uma espuma trifásica meta-estável e as populações relativas, tanto de bolhas como de partículas por unidade de volume, dentro do reator representam fundamentos do processo. Além disso, eles lembram que a brevidade de tempo em que a bolha se aproxima da partícula mineral (da ordem de grandeza de mili-segundos) denota o caráter cinético do processo de flotação.

O modelo de Schumann (1942 *apud* Lynch, 1981) envolve apenas o mecanismo de colisão bolha-partícula e sua adesão. Tomlinson e Fleming (1965 *apud* Lynch, 1981) propuseram uma alteração na equação de Schumann (1942 *apud* Lynch, 1981) para estender sua aplicabilidade. Eles propuseram uma expansão no fator de estabilidade da espuma (F), que se tornou o produto de dois termos. O primeiro corresponde à probabilidade da manutenção do estado de aderência da partícula na superfície da bolha até a base da espuma e o segundo corresponde à probabilidade de drenagem da espuma.

Derjaguin e Dukhin (1979) discutiram as diferenças no modelamento da flotação de partículas finas. Para eles o processo flotação, independentemente do tamanho das partículas, engloba inúmeras etapas. Os autores focam no modelamento de duas

etapas: a aproximação entre a partícula e a bolha e a formação do agregado partícula-bolha. De acordo com os autores, uma adesão partícula-bolha bem sucedida ocorre quando há superação da barreira energética relacionada à formação do ponto trifásico (ar+água+sólido).

Os modelos cinéticos são baseados em uma analogia entre a reação química (adsorção de reagentes nos minerais) e o mecanismo de colisão das partículas hidrofóbicas com as bolhas de ar na polpa mineralizada. Lynch et al. (1981) afirmaram que a analogia é raramente discutida na literatura, já que o processo de flotação é uma separação sólido-sólido com mais de um importante mecanismo de transporte e não uma reação química com um único mecanismo. Para Peres e Araujo (2008) os modelos propostos através de analogias com reações químicas de primeira ordem descrevem bem o processo. Klimpel (1982) utilizou um modelo de primeira ordem para modelar a recuperação na flotação e avaliar influência de reagentes sobre a constante cinética.

Haynman (1975) apresentou um modelo de caráter fenomenológico considerando variáveis da polpa e da espuma. De acordo com o autor, é necessário considerar a fase polpa e a fase espuma separadamente, uma vez que os processos cinéticos que ocorrem são diferentes em cada uma delas. O foco do seu trabalho foi modelar a parte mecânica da flotação. Para tal o autor considerou variáveis como a concentração de partículas livres na polpa e na espuma, o processo de mineralização das bolhas, o processo de adesão e destacamento partícula-bolha e a velocidade de drenagem de água pela espuma.

Rao et al. (1999) avaliaram a influência de parâmetros químicos (pH, tipo e concentração de reagentes, temperatura etc) na cinética de flotação. Para os autores a melhor maneira de demonstrar a influência desses parâmetros é examinar o tempo de coleta. Eles obtiveram seletividade na separação de apatita e magnetita, por flotação, através da adição de silicato de sódio, uma vez que a presença do reagente causa uma considerável diferença na taxa de flotação dos dois minerais.

A equação 3.5, proposta por Garcia-Zuniga (1935 *apud* Ek, 1991) pode ser usada para representar o processo de flotação. Este modelo não considera diferenças de tamanho entre as partículas. Há um consenso de que este foi o primeiro modelo proposto. Após

ele, muitos outros modelos (inclusive alteração) foram propostos considerando a influência das inúmeras variáveis envolvidas no processo.

$$\frac{-dC(t)}{dt} = k C^n(t) \quad (3.5)$$

$C(t)$ é a concentração de partículas (com propriedades idênticas de flotação) na polpa no tempo t , n é a ordem do processo cinético (ou da reação química), k é a constante cinética (a qual depende de vários parâmetros que governam o processo) e $-d(C)/dt$ representa a taxa de recuperação instantânea.

A equação de primeira ordem proposta por Morris (1951 *apud* Ek,1991), equação 3.6, é uma das mais aplicadas para determinação da constante cinética. Segundo Huber-Panu et al. (1976 *apud* Ek,1991) a aplicação da equação de Morris é indicada quando se trata de flotação em escala de bancada de um material monodisperso, quando todas as partículas têm a mesma flotabilidade.

$$R = R^\infty(1 - e^{-kt}) \quad (3.6)$$

Onde:

k = constante cinética

R = recuperação acumulada

R^∞ = recuperação máxima

A linearização da equação 3.6 resulta na equação 3.7 e possibilita a determinação da constante cinética. A verificação da validade do modelo para o sistema é realizada a partir da análise do coeficiente de correlação obtido na regressão linear.

$$R = R^\infty(1 - e^{-kt}) \quad (3.6)$$

$$R = R^\infty - R^\infty e^{-kt}$$

$$(R^\infty - R) / R^\infty = e^{-kt}$$

$$\ln[(R^\infty - R) / R^\infty] = -kt \quad (3.7)$$

3 METODOLOGIA

3.1 Amostra

Para execução dos ensaios de microflotação utilizaram-se amostras puras dos seguintes minerais: gibbsita, hematita e caulinita. A amostra de hematita é procedente de Itabirito, cidade integrante do Quadrilátero Ferrífero situado no estado de Minas Gerais. A amostra de gibbsita é proveniente da região da Lagoa do Gambá, localizada na cidade de Ouro Preto/MG. A amostra de caulinita é proveniente de uma mina de caulim situada na região de Vila Munguba, no distrito de Almeirim, estado do Pará. A caulinita foi fornecida pela CADAM (Caulim da Amazônia S/A).

Nos experimentos de flotação em escala de bancada utilizaram-se amostras de minério de ferro e minério bauxítico, ambas contendo ganga caulínica. O minério bauxítico foi fornecido pela empresa Mineração Rio do Norte (MRN), localizada em Porto Trombetas/PA. O minério de caulim foi fornecido pela CADAM. O minério de ferro foi fornecido pela Vale e é oriundo da Mina de Cauê (Itabira, MG). Não se encontrou uma amostra de minério de ferro com teor de caulinita relativamente alto, acima de 5%, desta maneira optou-se por compor uma amostra a partir da mistura do minério de ferro proveniente da mina Cauê com o minério de caulim fornecido pela CADAM.

As amostras foram preparadas no Laboratório de Tratamento de Minérios da UFMG. O objetivo da preparação foi ajustar a granulometria das amostras de acordo com as faixas granulométricas propostas para os testes de microflotação (entre 75 μm e 212 μm) e flotação em bancada (menor que 150 μm).

As amostras minerais, destinadas aos ensaios de microflotação, foram cominuídas em gral de ágata ou porcelana e peneiradas a seco para recolher a fração entre 75 μm e 212 μm . A fração retida na peneira de 212 μm foi novamente cominuída e submetida ao peneiramento. Para finalizar a preparação realizou-se um peneiramento a úmido para retirar eventuais finos remanescentes na fração +75 μm -212 μm .

Homogeneização, quarteamento, fragmentação, peneiramento e deslamagem constituem as etapas de preparação dos minérios. As figuras 4.1, 4.2 e 4.3

apresentam, respectivamente, os fluxogramas de preparação do bauxito, minério de ferro e caulim. A homogeneização das amostras foi realizada por pilhas cônicas e o quarteamento no divisor de rifles. Uma das alíquotas obtidas no quarteamento foi separada para a caracterização. Os minérios foram cominuídos em britadores de mandíbula e moinho de bolas (de laboratório). O peneiramento das amostras foi realizado em peneiras da série Tyler. As deslamagens de bauxito e de caulim foram realizadas com a polpa em pH próximo a 10,5 e concentração de sólidos de 10%. Não foi necessário realizar a deslamagem do minério de ferro, uma vez que a análise granulométrica (em peneiras da série Tyler aliada com a granulometria laser) indicou que aproximadamente 1,5% da amostra destinada à flotação (menor que 150 μm) possuía tamanho inferior a 10 μm .

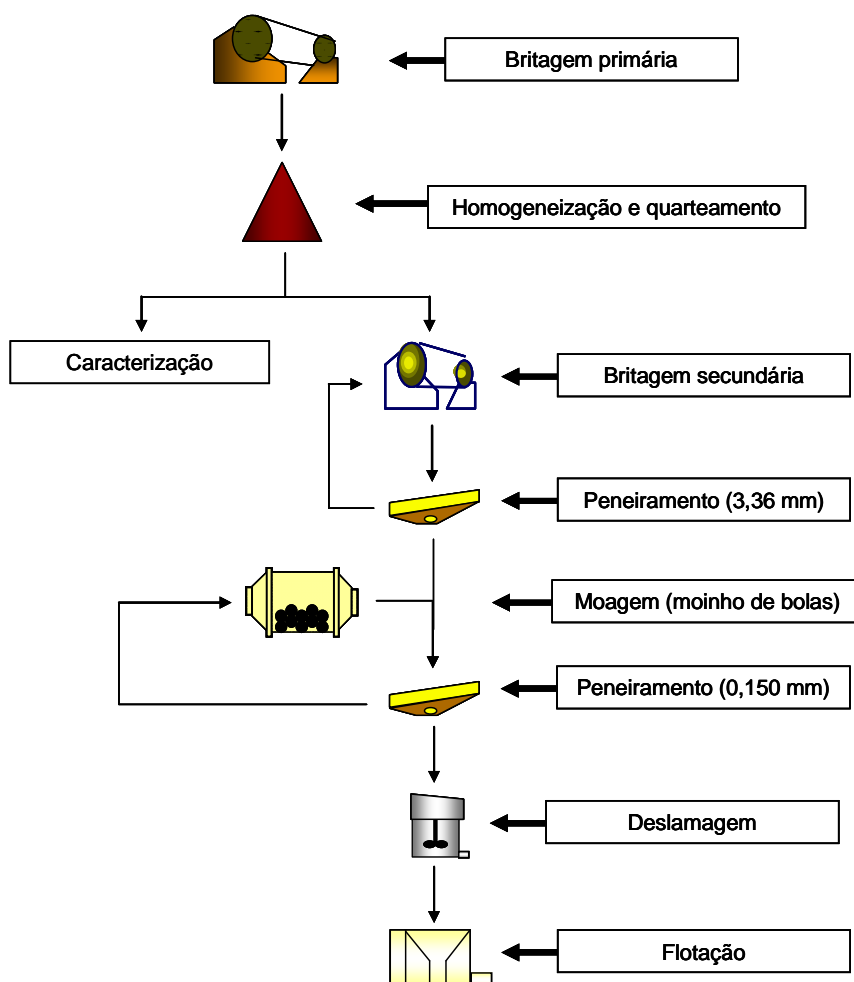


Figura 3.1: Fluxograma de preparação do bauxito.

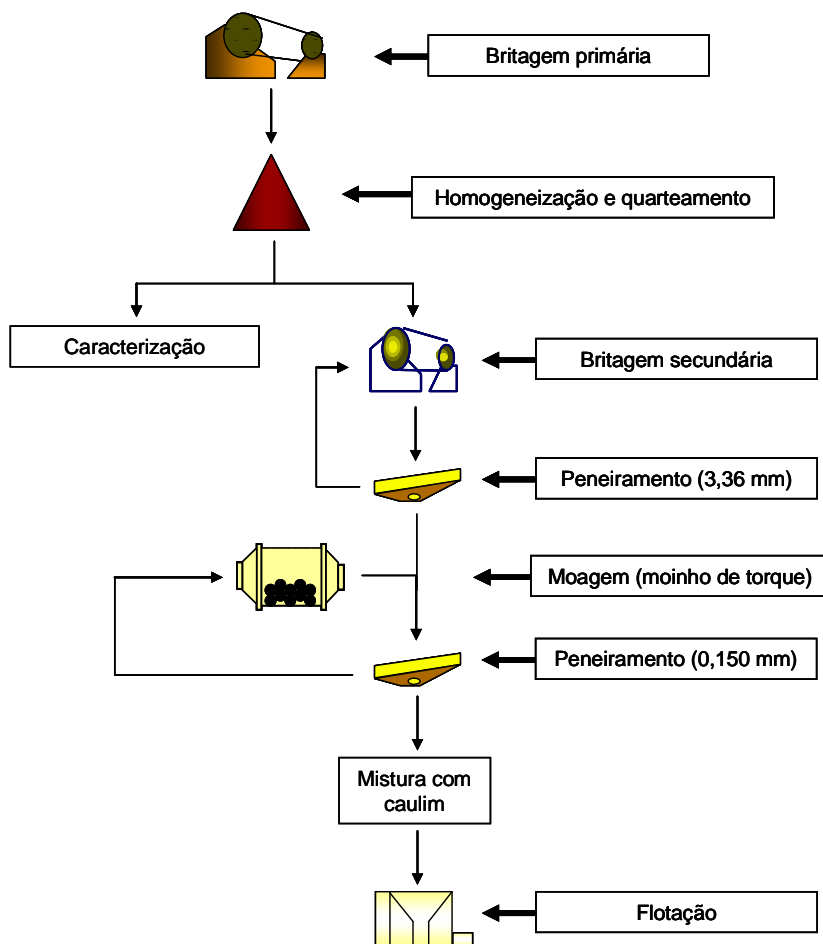


Figura 3.2: Fluxograma de preparação do minério de ferro.

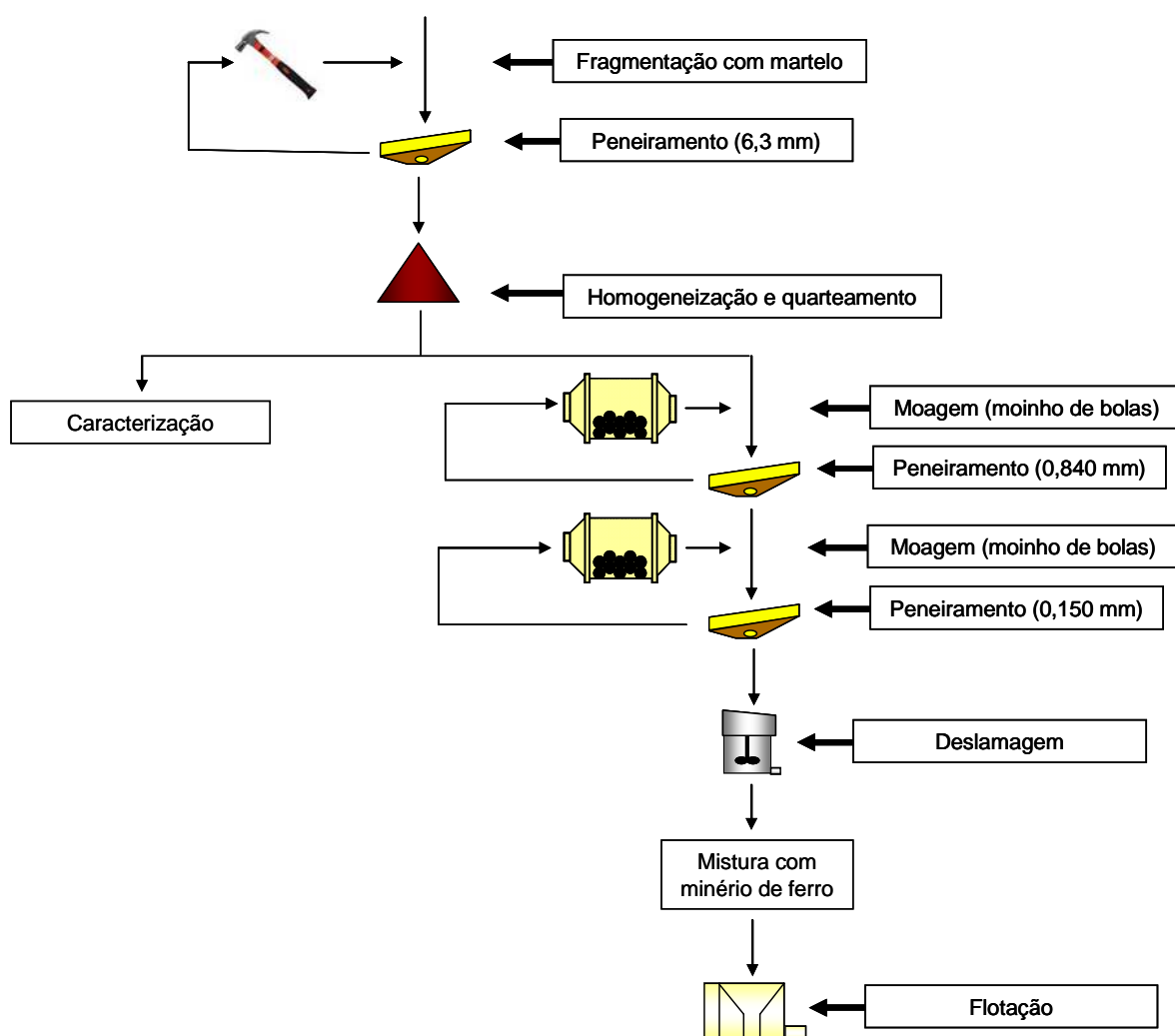


Figura 3.3: Fluxograma de preparação do caulim.

3.1.1 Caracterização

A caracterização das amostras, exceto as análises químicas, foi realizada nos laboratórios dos departamentos de Engenharia de Minas e Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais. As análises químicas foram realizadas no Laboratório Químico da MRN (Mineração Rio do Norte) e no Laboratório Químico da Mina de Alegria da Vale.

A caracterização dos minerais consistiu das seguintes técnicas: difração de raios-X, fluorescência de raios-X, área superficial e picnometria gasosa. Os minérios foram caracterizados por análise química, difração de raios-X e picnometria gasosa.

Realizou-se a caracterização mineralógica por meio de análise por difratometria de raios-X.

As análises semiquantitativas por difratometria de raios-X foram realizadas no Difratômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, velocidade de varredura $0,062^\circ \theta/\text{s}$, tempo de contagem de 1s, intervalo de varredura de 3° até 90° (2θ). A interpretação dos difratogramas de raios-X, de cada amostra, foi feita baseando-se na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data.

A caracterização química, para quantificação dos teores dos constituintes das amostras, foi realizada através de análises química quantitativa via úmida e análises química semiquantitativa por fluorescência de raios-X.

A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada no espectrômetro da marca PHILIPS, modelo PW-2400, com pastilhas prensadas utilizando KBr para preparação.

Realizou-se a picnometria a gás para determinar a densidade das amostras no Stereo Pycnometer da marca QUANTA CHROME, sendo o cálculo realizado através da equação 5.1.

$$\sigma = \frac{m_a}{V_p} = \frac{m_a}{V_c + \frac{V_a}{1 - \frac{p_2}{p_3}}} \quad (4.1)$$

Onde:

m_a é a massa da amostra (g);

V_p é o volume da amostra (cm^3);

V_c é o volume da célula (cm^3);

V_a é o volume adicionado (cm^3);

P_2 e P_3 são as leituras de pressão de entrada e saída da célula;

σ é a densidade média da amostra (g/cm^3).

As áreas superficiais, das frações que alimentaram os testes de microflotação (caulinita, gibbsita e hematita) e de flotação em bancada (bauxito e minério de ferro), foram determinadas pelo método BET a partir de medidas de adsorção gasosa no equipamento Nova 1000 da marca QUANTA CHROME.

3.2 Experimentos

3.2.1 Reagentes e equipamentos

As tabelas IV.1 e IV.2 apresentam, respectivamente, os reagentes e equipamentos utilizados na realização da parte experimental (preparação das amostras e testes).

Tabela IV.1: Equipamentos utilizados no desenvolvimento da parte experimental

| Equipamento | Modelo | Marca/Fabricante |
|--------------------|--------------------|-------------------------|
| Agitador magnético | 78HW-1 | Fisatom |
| Balança analítica | B 400 | Micronal |
| Tubo de Hallimond | - | Hialoquímica |
| Divisor de rifles | H-3980 | Humboldt |
| Gral | Porcelana ou Ágata | - |
| pHmetro | DM-22 | Digimed |
| Célula de flotação | - | Denver |
| Peneiras | Série Tyler | Bertel |
| Estufa | A - HT | Fanem |

Tabela IV.2: Reagentes utilizados no desenvolvimento da parte experimental

| Reagente | Função | Citação Bibliográfica |
|--|----------------------------------|--|
| Hidróxido de sódio | Modificador de pH | - |
| Ácido clorídrico | Modificador de pH | - |
| Dodecilamina (DDA) | Coletor de caulinita | Zhong et al. (2008); Yeuhua et al. (2005); Yeuhua et al. (2004); Xia et al. (2009); Cao et al. (2009); Liu et al. (2009); Cao et al. (2008b); Rodrigues et al. (2009). |
| Brometo de dodecil trimetilamônio (DTAB) | Coletor de caulinita | Li e Gallus (2007). |
| Brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) | Coletor de caulinita | Wang et al. (2004); Wang et al. (2003); Hu et al. (2003); Zhao et al. (2007); Li e Gallus (2007); Zhang et al. (2008a); Rodrigues et al. (2009). |
| Cloreto de hexadecil piridina (CCP) | Coletor de caulinita | Köster et al. (1992); Rodrigues et al. (2009). |
| Flotigam EDA (EDA) | Coletor de caulinita | Massola et al. (2007); Ma et al. (2009); Rodrigues et al. (2009). |
| Flotigam 2835-2L (2835) | Coletor de caulinita | Ma et al. (2009). |
| Mistura: 70% de Tomamine DA 16-30 e 30% de Tomamine PA 14F-30 (70DA30PA) | Coletor de caulinita | - |
| Tomamine Q-14-2 PG (AQ142) | Coletor de caulinita | - |
| Amido | Depressor de diásporo e hematita | Xia et al. (2009b); Liuyin et al. (2009); Massola et al. (2007). |
| Hexametáfosfato de sódio | Depressor de diásporo | Chen et al. (2005) |

3.2.2 Testes de microflotação

Os testes de microflotação representam a base da parte experimental. Através deles fundamentou-se o estudo cinético e indicaram-se as condições mais seletivas para separação entre caulinita e gibbsita e entre caulinita e hematita.

Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond adaptado com um prolongamento de aproximadamente 20 cm cujo volume total é igual a 310 mL (figura 4.4). A geração de bolhas ocorreu pela passagem de nitrogênio gasoso pelo tubo na vazão de 50 mL/min. Quando os testes foram realizados com caulinita a massa de mineral utilizada em cada ensaio foi igual a um grama. Nos testes realizados com gibbsita e hematita utilizou-se 0,8 g em cada ensaio. Estes valores foram definidos de acordo com a disponibilidade da amostra. Utilizou-se o nível de agitação mais baixo

que garantisse que todas as partículas estivessem em suspensão, tendo assim as mesmas chances de colidirem com as bolhas e serem flotadas.



Figura 3.4: Tubo de Hallimond adaptado com prolongamento de 20 cm.

Os testes de microflotação podem ser divididos em dois grupos: (i) testes com coletores, (ii) testes com depressores e coletores.

O grupo (i) de testes foi realizado para verificar quais dos coletores (e em quais concentrações) desempenhavam bem a função de coleta dos minerais puros. Este grupo de testes seguiu as etapas apresentadas na tabela IV.3 e a metodologia dos testes foi a seguinte:

- 1) preparou-se a solução de coletor na concentração desejada e ajustou-se seu pH;
- 2) pesou-se a massa de mineral que foi colocada na parte inferior do tubo de Hallimond;
- 3) acrescentaram-se 310 mL da solução de coletor em pH igual a 10 no tubo de Hallimond;
- 4) ligou-se a agitação e condicionou-se por um minuto;
- 5) ligou-se o gás e iniciou-se a contagem do tempo de coleta;
- 6) após finalização do tempo de coleta desligaram-se a agitação e o gás;
- 7) recolheram-se os produtos (afundado e flotado) e mediu-se o pH final;
- 8) filtraram-se e secaram-se os produtos;

- 9) calcularam-se os valores da recuperação. A média do pH inicial e final foi assumida como o valor de pH de realização do teste.

Verificou-se então quais as condições (pH e concentração de coletor) apresentavam seletividade para a separação de caulinita.

Tabela IV.3: Etapas dos testes de microflotação do grupo (i)

| Etapa | Objetivo | Condições |
|-------|--|---|
| 1 | Definir o pH de maior flotabilidade para realização do estudo cinético | Concentração: 1×10^{-4} mol/L |
| | | Tempo de condicionamento: 1 minuto |
| | | Tempo de coleta: 1 minuto |
| | | pH: 4, 6, 8, 10 |
| 2 | Estudo cinético: determinação do tempo de coleta | Concentração: 1×10^{-4} mol/L |
| | | Tempo de condicionamento: 1 minuto |
| | | Tempo de coleta: <i>varia até estabilizar o valor da recuperação</i> |
| | | pH: definido na etapa 1 |
| 3 | Avaliar se o tempo de condicionamento do coletor interfere na cinética de flotação | Concentração: 1×10^{-4} mol/L |
| | | Tempo de condicionamento: 5 minutos |
| | | Tempo de coleta: definido na etapa 2 |
| | | pH: definido na etapa 1 |
| 4 | Verificar a recuperação do mineral em função da concentração de coletor e do pH | Concentração: 1×10^{-4} mol/L, 5×10^{-5} mol/L e 1×10^{-5} mol/L |
| | | Tempo de condicionamento: 1 minuto |
| | | Tempo de coleta: definido na etapa 2 |
| | | pH: 4, 6, 8, 10 |

Alguns coletores não se mostraram seletivos. Nesses casos avaliou-se o desempenho de depressores para conferirem seletividade à separação (grupo (ii) de testes). Escolheu-se o pH igual a 10 para avaliar o desempenho dos depressores, uma vez que a flotação reversa de minério de ferro ocorre nesta condição e a digestão do processo Bayer é em pH alcalino.

Os testes do grupo (ii) seguiram a seguinte metodologia:

- 1) preparou-se uma solução concentrada de coletor, de maneira que a concentração final no tubo fosse a desejada (por exemplo: para concentração final de coletor igual 1×10^{-4} mol/L preparou-se uma solução de concentração igual a $1,107 \times 10^{-4}$ mol/L);
- 2) preparou-se a solução concentrada de depressor, de maneira que a concentração final no tubo fosse a desejada (por exemplo: para concentração final de depressor igual 400 mg/L preparou-se uma solução de concentração igual a $4,133 \times 10^{-3}$ mg/L);

- 3) ajustaram-se os valores de pH da água destilada e da solução de depressor;
- 4) pesou-se a massa de mineral que foi depositada na parte inferior do tubo de Hallimond;
- 5) acrescentaram-se 30 mL da solução concentrada de depressor no tubo de Hallimond;
- 6) ligou-se o agitador e condicionou-se por dois minutos;
- 7) acrescentaram-se 50 mL da solução concentrada de coletor e condicionou-se por um minuto;
- 8) completou-se o volume do tubo de Hallimond com água destilada em pH igual a 10. O volume total do tubo é de 310 mL, assim o volume de água adicionado foi 230 mL;
- 9) ligou-se o gás e iniciou-se a contagem do tempo de coleta (o mesmo definido na etapa 2 do grupo (i) de testes para a caulinita com o coletor em questão);
- 10) após finalização do tempo de coleta desligaram-se a agitação e o gás;
- 11) recolheram-se os produtos (afundado e flotado) e mediu-se o pH final;
- 12) filtraram-se e secaram-se os produtos;
- 13) calcularam-se os valores da recuperação. A média do pH inicial e final foi assumida como o valor de pH de realização do teste.

3.2.3 Testes de flotação em bancada

Os testes de flotação em escala de bancada foram realizados com as amostras de minério bauxítico e minério de ferro. O objetivo foi verificar se as condições de maior seletividade, indicadas nos testes de microflotação, são potencialmente aplicáveis a situações mais próximas da realidade industrial.

Os testes com minério bauxítico (B1 a B20) foram conduzidos na célula de flotação em bancada, marca Denver, com cuba de 900 mL. Em cada teste utilizaram-se 200 g de bauxito com granulometria entre 150 μm e 15 μm . A essa massa adicionaram-se 700 mL de água, resultando em uma polpa com porcentagem de sólidos igual a 22%. A geração de bolhas se deu pela utilização de ar com vazão de 6 NL/min.

Os testes B19 e B20 receberam uma adição de 10% de caulim (180 g de bauxito + 20 g de caulim) para verificar a influência do aumento da quantidade de ganga sobre a separação.

Os testes com minério de ferro (MF1 a MF42) também foram conduzidos na célula de flotação em bancada Denver, com cuba de 900 mL. Em cada teste utilizaram-se 300 g de minério (sendo 270 g de minério de ferro e 30 g de caulim) com granulometria entre 150 μm e 10 μm (exceto os testes MF14 e MF15). A esta massa adicionaram-se 700 mL de água, resultando em uma polpa com porcentagem de sólidos igual a 30%. A geração de bolhas se deu pela utilização de ar com vazão de 6 NL/min. Adicionou-se uma etapa de atrição, com duração de dois minutos, no início dos testes para garantir homogeneidade da polpa, uma vez que ela foi constituída pela mistura de dois minérios.

O teste MF14 foi realizado com amostras na granulometria entre 150 μm e 38 μm . O teste MF15 foi realizado com amostra em granulometria inferior a 38 μm . Os resultados destes testes sugeriram um aumento da seletividade quando o experimento foi realizado com uma granulometria mais fina. Dessa maneira realizaram-se os testes MF22 a MF42 com granulometria de alimentação inferior a 45 μm . Os testes MF22 a MF39 foram realizados em condições semelhantes às dos testes MF1 a MF21. Os testes MF40 a MF42 (também com granulometria inferior a 45 μm) foram repetições dos testes MF22, MF32 e MF38 para avaliar a cinética da flotação.

As tabelas IV.4 e IV.5 apresentam as condições específicas de realização dos testes com bauxito e minério de ferro.

Tabela IV.4: Discriminação das condições de realização dos testes de flotação em bancada com minério bauxítico

| Teste | pH | Depressor [g/t] | T cond dep (min) | Coletor [g/t] | T cond col (min) | T coleta (min) |
|-------|----|--------------------|---------------------|------------------|---------------------|-------------------|
| B1 | 7 | / | / | DDA, 100 | 3 | 2 |
| B2 | 7 | / | / | DDA, 200 | 3 | 2 |
| B3* | 7 | / | / | DDA, 400 | 3 | 2 |
| B4 | 10 | / | / | DDA, 100 | 2 | 2 |
| B5 | 10 | / | / | DDA, 200 | 3 | 2 |
| B6 | 10 | / | / | DDA, 400 | 3 | 2 |
| B7 | 7 | / | / | CTAB, 100 | 3 | 2 |
| B8 | 7 | / | / | CTAB, 200 | 3 | 2 |
| B9 | 7 | / | / | CTAB, 400 | 3 | 2 |
| B10 | 10 | / | / | CTAB, 100 | 3 | 2 |
| B11 | 10 | / | / | CTAB, 200 | 3 | 2 |
| B12 | 10 | / | / | CTAB, 400 | 3 | 2 |
| B13 | 10 | amido, 200 | 5 | AQ142, 200 | 3 | 2 |
| B14 | 10 | amido, 400 | 5 | AQ142, 200 | 3 | 2 |
| B15 | 10 | amido, 800 | 5 | AQ142, 200 | 3 | 2 |
| B16 | 10 | amido, 200 | 5 | AQ142, 400 | 3 | 2 |
| B17 | 10 | amido, 400 | 5 | AQ142, 400 | 3 | 2 |
| B18 | 10 | amido, 800 | 5 | AQ142, 400 | 3 | 2 |
| B19 | 7 | / | / | DDA, 100 | 3 | 2 |
| B20 | 7 | / | / | DDA, 200 | 3 | 2 |

* Utilizou-se 1 gota de espumante (MIBC).

Tabela IV.5: Discriminação das condições de realização dos testes de flotação em bancada com minério de ferro

| Teste | pH | Depressor [g/t] | T cond dep (min) | Coletor [g/t] | T cond col (min) | T coleta (min) |
|-------|----|-----------------|------------------|---------------|------------------|----------------|
| MF1 | 7 | / | / | DTAB, 100 | 2 | 3 |
| MF2 | 7 | / | / | DTAB, 200 | 2 | 3 |
| MF3 | 7 | / | / | DTAB, 400 | 2 | 3 |
| MF4 | 10 | / | / | DTAB, 100 | 2 | 3 |
| MF5 | 10 | / | / | DTAB, 200 | 2 | 3 |
| MF6 | 10 | / | / | DTAB, 400 | 2 | 3 |
| MF7 | 10 | amido, 200 | 5 | EDA, 200 | 2 | 3 |
| MF8 | 10 | amido, 400 | 5 | EDA, 200 | 2 | 3 |
| MF9 | 10 | amido, 600 | 5 | EDA, 200 | 2 | 3 |
| MF10 | 10 | amido, 200 | 5 | EDA, 400 | 2 | 3 |
| MF11 | 10 | amido, 400 | 5 | EDA, 400 | 2 | 3 |
| MF12 | 10 | amido, 600 | 5 | EDA, 400 | 2 | 3 |
| MF13 | 10 | / | / | DTAB, 100 | 2 | 3 |
| MF14 | 10 | / | / | DTAB, 100 | 2 | 3 |
| MF15 | 10 | / | / | DTAB, 100 | 2 | 3 |
| MF16 | 10 | amido, 200 | 5 | AQ142, 200 | 2 | 3 |
| MF17 | 10 | amido, 400 | 5 | AQ142, 200 | 2 | 3 |
| MF18 | 10 | amido, 600 | 5 | AQ142, 200 | 2 | 3 |
| MF19 | 10 | amido, 200 | 5 | AQ142, 400 | 2 | 3 |
| MF20 | 10 | amido, 400 | 5 | AQ142, 400 | 2 | 3 |
| MF21 | 10 | amido, 600 | 5 | AQ142, 400 | 2 | 3 |
| MF22 | 7 | / | / | DTAB, 100 | 2 | 3 |
| MF23 | 7 | / | / | DTAB, 200 | 2 | 3 |
| MF24 | 7 | / | / | DTAB, 400 | 2 | 3 |
| MF25 | 10 | / | / | DTAB, 100 | 2 | 3 |
| MF26 | 10 | / | / | DTAB, 200 | 2 | 3 |
| MF27 | 10 | / | / | DTAB, 400 | 2 | 3 |
| MF28 | 10 | amido, 200 | 5 | EDA, 200 | 2 | 3 |
| MF29 | 10 | amido, 400 | 5 | EDA, 200 | 2 | 3 |
| MF30 | 10 | amido, 600 | 5 | EDA, 200 | 2 | 3 |
| MF31 | 10 | amido, 200 | 5 | EDA, 400 | 2 | 3 |
| MF32 | 10 | amido, 400 | 5 | EDA, 400 | 2 | 3 |
| MF33 | 10 | amido, 600 | 5 | EDA, 400 | 2 | 3 |
| MF34 | 10 | amido, 200 | 5 | AQ142, 200 | 2 | 3 |
| MF35 | 10 | amido, 400 | 5 | AQ142, 200 | 2 | 3 |
| MF36 | 10 | amido, 600 | 5 | AQ142, 200 | 2 | 3 |
| MF37 | 10 | amido, 200 | 5 | AQ142, 400 | 2 | 3 |
| MF38 | 10 | amido, 400 | 5 | AQ142, 400 | 2 | 3 |
| MF39 | 10 | amido, 600 | 5 | AQ142, 400 | 2 | 3 |
| MF40 | 7 | - | / | DTAB, 100 | 2 | 3 |
| MF41 | 10 | amido, 400 | 5 | EDA, 400 | 2 | 3 |
| MF42 | 10 | amido, 400 | 5 | AQ142, 400 | 2 | 3 |

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

Os resultados de caracterização serão apresentados, separadamente, para cada material (minerais e minérios).

4.1.1 Caulinita

4.1.1.1 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X da amostra de caulinita utilizada nos testes de microflotação está apresentado no anexo 9.1 (figura 9.1). A interpretação do difratograma indica elevada pureza da amostra, uma vez que todos os picos presentes no difratograma são pertencentes ao difratograma padrão de caulinita. Realizou-se a interpretação através da ficha 83-0971 pertencente ao ICDD (International Centre for Diffraction Data).

4.1.1.2 Fluorescência de raios-X

O anexo 9.2 (figuras 9.7 e 9.8) apresenta o espectro gerado na análise. Os espectros gerados pelos cristais LiF200, InSb e PE são os mais relevantes, uma vez que são os mais indicados para identificar os elementos determinados na análise química. Silício, alumínio e oxigênio são os elementos predominantes, o que era de se esperar, pois são os elementos constituintes de caulinita. Ferro e titânio estão presentes em baixas quantidades. Níquel, cromo, fósforo, enxofre e zircônio aparecem apenas como traço.

4.1.1.3 Picnometria gasosa

A densidade da amostra de caulinita determinada a partir da análise de picnometria gasosa foi 2,69 g/cm³. O valor encontrado é praticamente igual ao informado na literatura 2,6 g/cm³ (Klein e Hurlbut, 1985).

4.1.1.4 Área superficial

A área superficial foi determinada a partir da isoterma de adsorção BET. O valor encontrado para a amostra caulinita foi 15,546 m²/g. A caulinita utilizada por Zhong et

al. (2008) apresentou um valor de área superficial igual a 10,35 m²/g (fração abaixo de 0,076mm), valor aproximado, em ordem de grandeza, ao determinado neste trabalho.

4.1.2 Gibbsita

4.1.2.1 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X da amostra de gibbsita está apresentado no anexo 9.1 (figura 9.2). A partir de sua interpretação pode-se afirmar que a amostra possui elevada pureza, uma vez que não se identificaram outras fases minerais. Realizou-se a interpretação do difratograma comparando-se seus picos com os picos apresentados na ficha 76-1782 pertencente ao ICDD (International Centre for Diffraction Data).

4.1.2.2 Fluorescência de raios-X

O espectro de fluorescência de raios-X da amostra de gibbsita está apresentado no anexo 9.2 (figura 9.9 e 9.10). Sua interpretação confirma a elevada pureza da amostra, estando presentes em quantidades muito baixas ferro, manganês, enxofre e silício.

4.1.2.3 Picnometria gasosa

A densidade da amostra de gibbsita, determinada via picnometria gasosa, foi 2,44 g/cm³. A literatura referencia tal valor entre 2,3 e 2,4 g/cm³ (Klein e Hurlbut, 1985).

4.1.2.4 Área superficial

O valor encontrado para a amostra de gibbsita foi 0,46m²/g. Não se encontraram referências para o valor de área superficial de gibbsita, no entanto, de acordo com Zong et al. (2008) a área medida em uma amostra de diásporo (fração abaixo de 0,076mm) foi 1,22 m²/g, o qual não é muito discrepante do encontrado neste trabalho para a gibbsita.

4.1.3 Hematita

4.1.3.1 Difração de raios-X

O anexo 9.1 (figura 9.3) mostra o difratograma de raios-X da amostra de hematita. Assim como para os dois outros minerais utilizados nos testes de microflotação a

interpretação do difratograma de raios-X da amostra de hematita indica elevada pureza da amostra. A análise do difratograma possibilita a identificação de apenas uma fase mineralógica: a hematita. Para interpretação do difratograma utilizou-se a ficha 87-1166 pertencente ao ICDD (International Centre for Diffraction Data).

4.1.3.2 Fluorescência de raios-X

O espectro de fluorescência de raios-X da amostra de hematita apresentado no anexo 9.2 (figura 9.11 e 9.12) indica os elementos ferro e oxigênio como majoritários, o que confirma a composição da amostra de hematita (Fe_2O_3). No espectro de fluorescência identificam-se alumínio, silício, magnésio, fósforo, enxofre, titânio, cromo, cálcio e manganês como elementos presentes em quantidades baixas ou traço.

4.1.3.3 Picnometria gasosa

A densidade da amostra de hematita determinada a partir da análise de picnometria gasosa foi $5,27 \text{ g/cm}^3$. O valor encontrado é praticamente igual ao informado na literatura $5,26 \text{ g/cm}^3$ (Klein e Hurlbut, 1985).

4.1.3.4 Área superficial

O valor da área superficial encontrado, pelo método de adsorção gasosa utilizando o modelo BET, para a amostra de hematita que alimentou a microflotação foi $0,353 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.1.4 Bauxito

4.1.4.1 Difração de raios-X

O difratograma do minério bauxítico pode ser visto no anexo 9.1, figura 9.4. Como fases mineralógicas, que compõem o minério, foram identificadas gibbsita, caulinita e hematita.

4.1.4.2 Análise química via úmida

A análise química da amostra de bauxito está apresentada na tabela V.1. A relação mássica alumina/sílica na amostra original era 7,3. Após preparação da amostra, para os testes de flotação em bancada, o teor de sílica reativa caiu para 4,8% resultando em uma relação alumina/sílica (Al/Si) igual a 11,05. Entre os minerais que compõem o bauxito a caulinita é o mais friável, assim, as etapas de cominuição e deslamagem

possibilitam uma maior separação deste mineral em relação aos outros já resultando em uma elevação da relação Al/Si.

Tabela V.1: Análise química do bauxito

| Parâmetro | Teor (%) |
|------------------------------------|----------|
| Al ₂ O ₃ ap. | 49,87 |
| SiO ₂ re. | 6,83 |
| Al ₂ O ₃ | 58,29 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,11 |
| SiO ₂ | 8,78 |
| TiO ₂ | 0,85 |
| PPC | 29,99 |

4.1.4.3 Picnometria gasosa

O valor da densidade encontrado para a amostra de bauxito foi igual a 2,61 g/cm³. Considerando-se que gibbsita ($d = 2,4 \text{ g/cm}^3$), caulinita ($d = 2,6 \text{ g/cm}^3$) e quartzo ($d = 2,65 \text{ g/cm}^3$), (Klein e Hurlbut, 1985), são os principais constituintes da amostra de bauxito o valor obtido está dentro do esperado.

4.1.5 Minério de ferro

4.1.5.1 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X da amostra de minério de ferro está apresentado no anexo 9.1 (figura 9.5). Identificou-se a hematita como fase majoritária. Além de hematita, a interpretação do difratograma também possibilitou a identificação de uma pequena quantidade de goethita na amostra. A alta intensidade do pico 2,28 indicou que houve orientação preferencial da amostra, fato comum em amostras lamelares como é caso do minério de ferro utilizado nesta tese.

4.1.5.2 Análise química via úmida

A tabela V.2 apresenta os resultados da análise química do minério de ferro. Tais resultados confirmam a interpretação do difratograma de raios-X que mostrou que a amostra é constituída majoritariamente por óxidos de ferro, principalmente hematita. A análise química mostrou que a quantidade de quartzo na amostra é muito baixa e, provavelmente, por este motivo não foi possível sua interpretação no difratograma de

raios-X. Após a preparação do minério para a flotação os teores de Fe, SiO₂ e Al₂O₃ passaram a 61,20%, 5,50% e 3,78%, respectivamente. Tais alterações são decorrentes da adição de caulim ao minério.

Tabela V.2: Análise química do minério de ferro

| Parâmetro | Teor (%) |
|----------------------------------|----------|
| % Fe | 68,04 |
| % SiO ₂ | 1,31 |
| % P | 0,03 |
| % Al ₂ O ₃ | 0,40 |
| % Mn | 0,10 |
| % TiO ₂ | 0,03 |
| % CaO | 0,08 |
| % MgO | 0,11 |
| PPC | 0,62 |

4.1.5.3 Picnometria gasosa

Considerando que as densidades do quartzo e da hematita são, respectivamente, 2,65 g/cm³ e 5,26 g/cm³ (Klein e Hurlbut, 1985), o valor obtido para a densidade da amostra de minério de ferro (5,2 g/cm³) é coerente com a composição indicada no difratograma e na análise química.

4.1.6 Caulim

4.1.6.1 Difração de raios-X

Realizou-se a identificação das espécies mineralógicas que constituem o minério de caulim através da difração de raios-X. A interpretação do difratograma indicou a caulinita como a única fase mineralógica presente no minério, o que sugere que, caso existam outros minerais na constituição do minério, eles estão em concentrações baixas. O difratograma de raios-X e sua interpretação estão apresentados no anexo 9.1, figura 9.6.

4.1.6.2 Análise química via úmida

A tabela V.3 apresenta a análise química do caulim. Os teores fornecidos confirmam a interpretação do difratograma de raios-X que indica que a amostra é constituída

essencialmente por caulinita e que apresenta, em baixas concentrações, minerais constituintes por ferro e titânio.

Tabela V.3: Análise química do caulim

| Parâmetro | Teor (%) |
|--------------------------------|----------|
| PF | 13,07 |
| SiO ₂ | 44,82 |
| Al ₂ O ₃ | 38,18 |
| TiO ₂ | 1,53 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,97 |
| Outros | 0,25 |

4.1.6.3 Picnometria gasosa

Para a amostra estudada, obteve-se uma densidade igual a 2,85 g/cm³. Klein e Hurlbut (1985) apresentam os valores de densidade da caulinita, quartzo, hematita e anatásio iguais a 2,6 g/cm³; 2,65 g/cm³; 5,2 g/cm³ e 3,8 g/cm³. O valor obtido é coerente quando se avalia a densidade das principais fases constituintes do bauxito e confirma a caracterização da amostra.

4.2 Microflotação

4.2.1 Sistema caulinita - gibbsita

Os resultados dos testes de microflotação de caulinita e gibbsita serão apresentados, separadamente, em função de cada coletor utilizado.

4.2.1.1 Dodecilamina (DDA)

O estudo cinético da microflotação de caulinita e gibbsita com dodecilamina (DDA) foi realizado em pH igual a 10. A partir dos resultados, apresentados na figura 5.1, definiu-se dois minutos como o tempo ótimo de coleta para realização dos testes de microflotação com gibbsita e caulinita em função da concentração de DDA. Apesar da flotabilidade de caulinita passar de 97,98% para 99,59% considerando-se, respectivamente, 2 minutos e 5 minutos de coleta, optou-se por dois minutos, uma vez que o acréscimo na flotabilidade é muito pequeno para um aumento tão expressivo no tempo (150% ou 2,5 vezes maior).

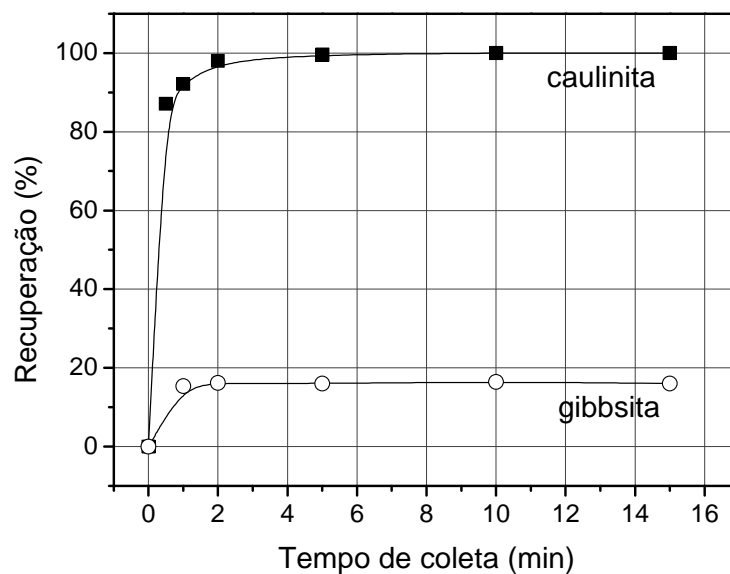


Figura 4.1: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com DDA, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

As figuras 5.2 e 5.3 apresentam, respectivamente, a recuperação de caulinita e gibbsita com dodecilamina em função da concentração de coletor para faixa de pH entre 4 e 10. Os resultados apresentados nos gráficos indicam que, nas duas maiores concentrações testadas, é possível realizar a separação entre os dois minerais com dodecilamina sem o uso de depressor. Para a concentração de 5×10^{-5} mol/L, a condição mais favorável para a separação ocorre na faixa básica de pH, na qual observa-se uma maior janela de seletividade. Considerando a concentração de 1×10^{-4} mol/L, a variação do pH não interfere na janela de seletividade.

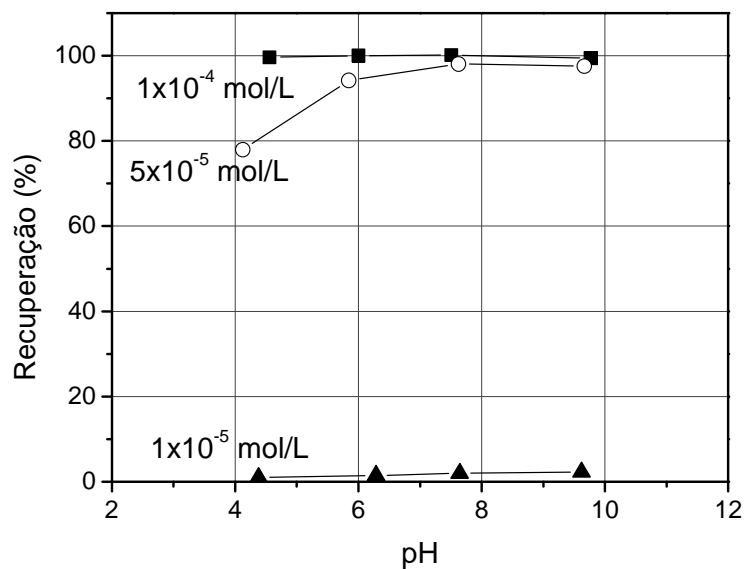


Figura 4.2: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de DDA.

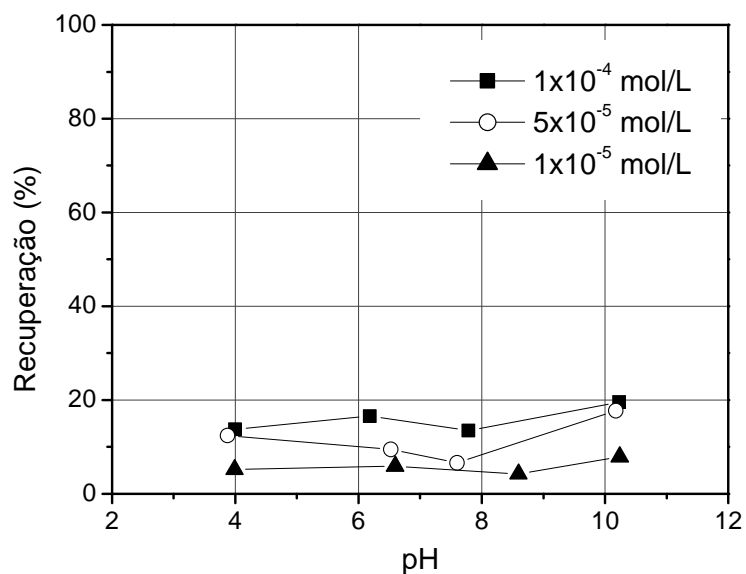


Figura 4.3: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de DDA.

Para alguns autores (Yuehua et al., 2004; Yuehua et al., 2005; Cao et al., 2008b), utilizando-se DDA como coletor, não é possível realizar a separação entre caulinita e gibbsita sem o uso de depressores em valores de pH próximos a 10. As diferenças na

concentração do coletor pode ser uma explicação para os diferentes resultados apresentados nesta tese e nos artigos referenciados.

Segundo os autores a recuperação de caulinita decresce à medida que se eleva o pH, chegando a aproximadamente 20% em valores de pH próximos a 10. Os dados apresentados pelos autores são resultantes de experimentos com DDA em concentrações superiores a 1×10^{-4} mol/L. Desta maneira realizaram-se os testes de microflotação de caulinita com DDA em concentrações superiores a 1×10^{-4} mol/L. Observou-se que, a medida que se eleva a concentração de coletor, há um decréscimo na recuperação do mineral em pH igual a 10 (figura 5.4). Tal diminuição pode ser consequência do efeito de inversão das características superficiais devido à interação das partes apolares das moléculas de coletor adsorvidas no mineral e outras disponíveis na solução. Em outras palavras, estaria ocorrendo a micelização a partir da hemimicela. Desse modo, uma superfície hidrofobizada voltaria a ficar hidrofílica, diminuindo assim a recuperação do mineral.

O pka da DDA ocorre em pH próximo a 10,5 (Leja e Rao, 2004), por consequência, em valores de pH abaixo de 10,5, o coletor está predominantemente em sua forma protonada. A formação das micelas leva a uma situação onde os grupos hidrofílicos (positivos na faixa ácida de pH) estão muito próximos, gerando uma repulsão eletrostática que se opõe ao processo de micelização. Acredita-se que por esse motivo a flotabilidade não diminui na faixa ácida de pH como ocorre em valores de pH próximos a 10, no qual as moléculas estão se modificando para forma molecular, com a elevação da concentração de DDA.

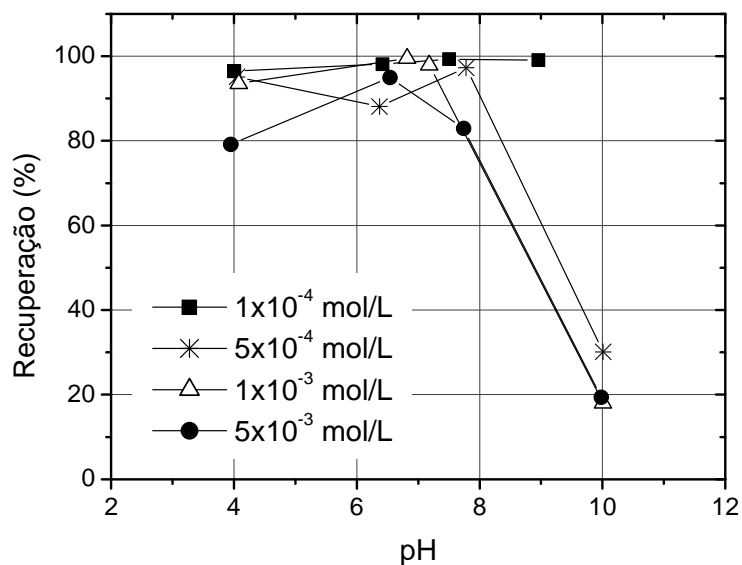


Figura 4.4: Flotabilidade de caulinita em função do pH com DDA nas concentrações de 1×10^{-4} mol/L, 5×10^{-4} mol/L, 1×10^{-3} mol/L e 5×10^{-3} mol/L.

4.2.1.2 Flotigam EDA

O estudo cinético da flotação de caulinita e gibbsita com Flotigam EDA (EDA) foi realizado em pH igual a 10. Os resultados estão apresentados na figura 5.5. Eles indicam 5 minutos e 7 minutos como o tempo ótimo de coleta para microflotação de caulinita e gibbsita, respectivamente.

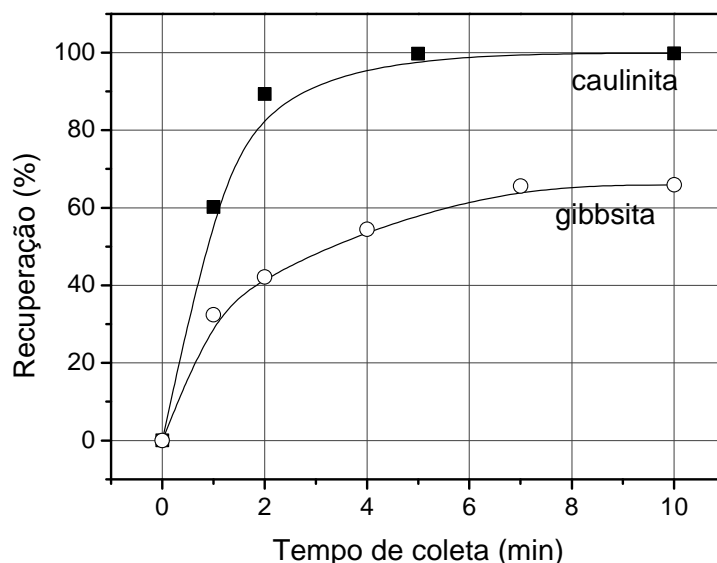


Figura 4.5: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com EDA, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

A figura 5.6 apresenta o gráfico de recuperação de caulinita em função da concentração de EDA em pH igual a 10. A flotabilidade do mineral aumenta a medida que se eleva a concentração de coletor. Analisando a flotabilidade de caulinita com EDA, na concentração de 1×10^{-4} mol/L, verifica-se que para valores de pH acima de 7 a recuperação é superior a 90%. Isso indica que, nessas condições, o Flotigam EDA desempenha muito bem a função de coletor de caulinita. Na mesma faixa de pH, considerando-se a concentração de 5×10^{-5} mol/L, observa-se um desempenho razoável do EDA. Neste caso os valores de flotabilidade de caulinita foram, em média, próximos a 75%. Ma et al. (2009) concordam que a etermonoamina EDA é um bom coletor de caulinita, segundo eles, melhor que a eterdiamina Flotigam 2835 (2835). Os autores ressaltam que este comportamento difere quando se avalia a flotabilidade da maioria dos silicatos.

O coletor EDA não se mostrou eficiente para flotar gibbsita em nenhuma das condições testadas, sendo o maior valor de recuperação alcançado igual a 60% (figura 5.7).

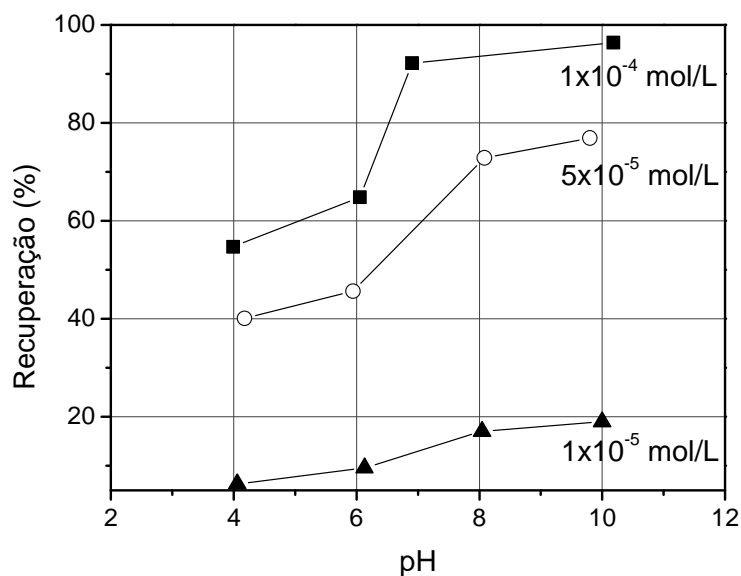


Figura 4.6: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de EDA.

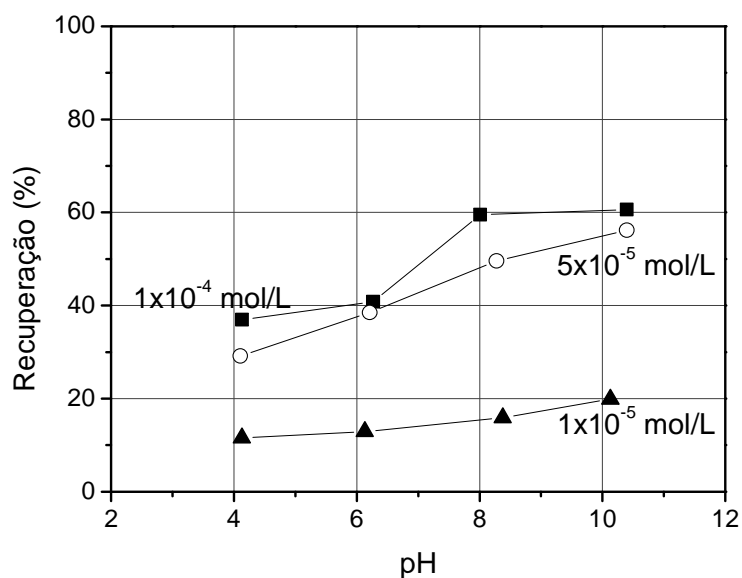


Figura 4.7: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de EDA.

De maneira geral, observou-se o crescimento da flotabilidade dos minerais com a elevação do pH. A partir da análise das figuras 5.6 e 5.7 conclui-se que não é possível separar os dois minerais sem o uso de depressor, uma vez que a diferença entre os valores de flotabilidade de caulinita e de gibbsita, considerando individualmente cada uma das concentrações testadas, não é significativa.

A digestão do processo Bayer é realizada em pH fortemente alcalino. Escolheu-se avaliar o desempenho dos depressores em pH igual a 10, o que abre a possibilidade de enviar o concentrado diretamente (em forma de polpa) para a digestão, sem adição excessiva de soda cáustica. Se a etapa de flotação fosse realizada em pH igual a 4 a quantidade de soda cáustica requerida seria muito maior.

Assim, focando o estudo na flotação reversa de bauxito em pH básico, testaram-se os seguintes depressores: amido e hexametáfosfato de sódio (HX) na faixa de concentração de 10 mg/L a 400 mg/L. No entanto, a presença dos depressores não conferiu seletividade a este sistema. O HX não deprimiu ambos os minerais e a depressão de gibbsita proporcionada pela inserção de amido não foi suficiente para obter seletividade.

4.2.1.3 Flotigam 2835

As curvas apresentadas na figura 5.8 expressam os resultados do estudo da cinética de flotação de caulinita e gibbsita com Flotigam 2835 (2835). Ambas as curvas foram construídas em pH igual a 10. Os resultados indicam que a partir de 5 minutos a recuperação de caulinita é praticamente constante, desse modo adotou-se 5 minutos como o tempo ótimo de coleta para avaliar a flotabilidade de caulinita com 2835 em função do pH e da concentração de coletor. Em relação à gibbsita, seguiu-se o mesmo raciocínio, dessa forma o tempo adotado foi de 7 minutos.

Na concentração de 1×10^{-4} mol/L a caulinita apresenta altos valores de recuperação (entre 90% e 100%) com o coletor 2835 (figura 5.9). A recuperação de gibbsita é fortemente dependente do pH, sendo máxima em pH igual a 10 (figura 5.10). Os resultados indicam uma condição seletiva, sem uso de depressor, para separação dos dois minerais em valores de pH próximos a 4, sendo a concentração de 2835 igual a 1×10^{-4} mol/L. Para realizar a separação entre caulinita e gibbsita em pH igual a 10 é necessário o uso de reagente(s) que promova(m) a depressão de gibbsita. A flotabilidade dos dois minerais, especialmente de caulinita, é influenciada pela concentração do coletor. Não se observou um bom desempenho do coletor 2835 nas concentrações de 5×10^{-5} mol/L e 1×10^{-5} mol/L.

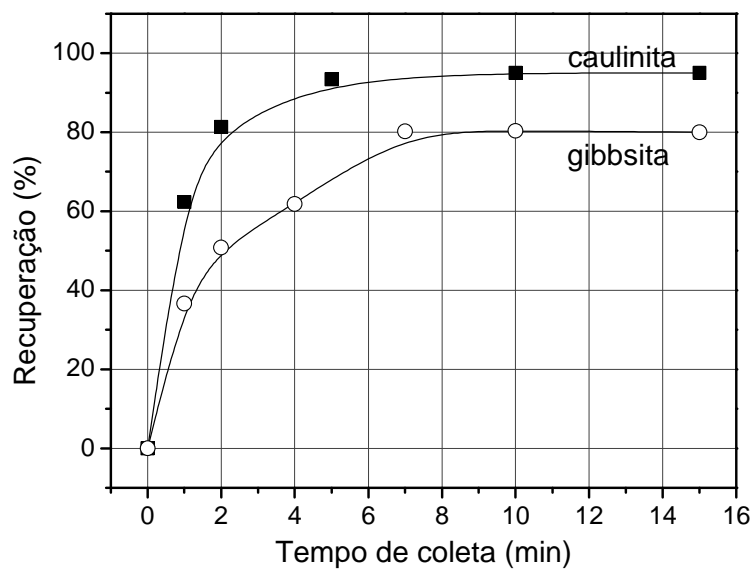


Figura 4.8: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com 2835, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

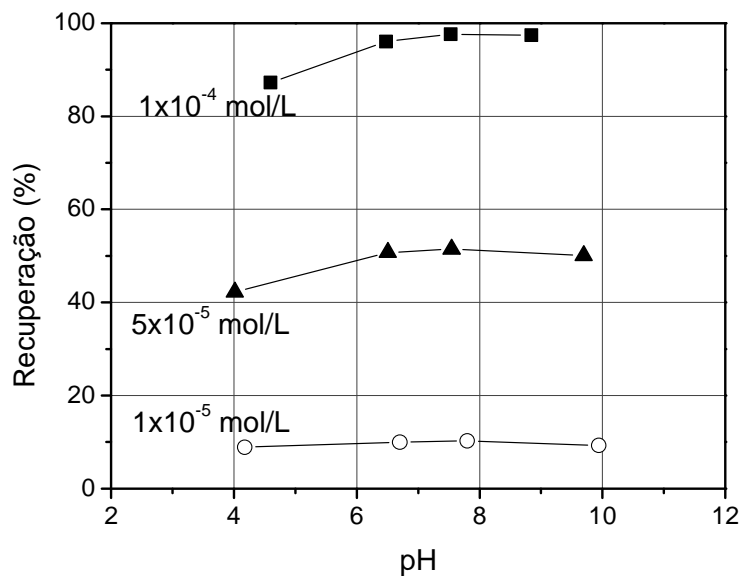


Figura 4.9: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de 2835.

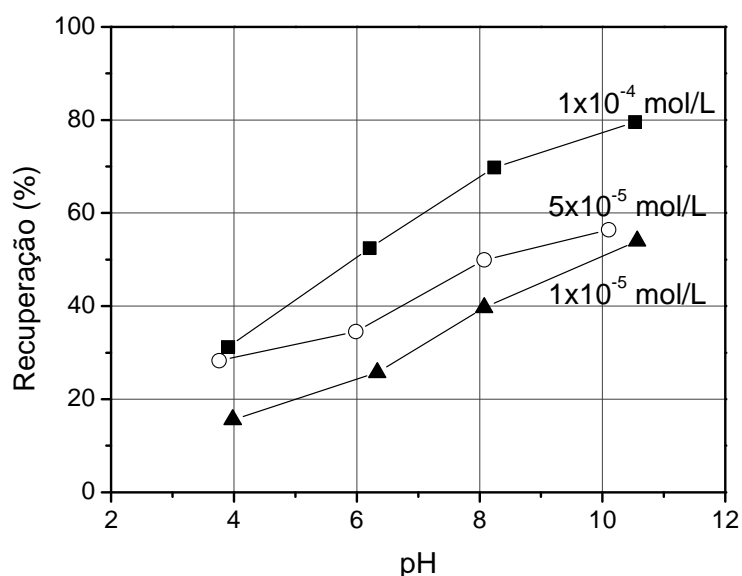


Figura 4.10: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de 2835.

Avaliou-se o desempenho de amido, hexametáfosfato de sódio (HX), metassilicato de sódio (MSiNa) e silicato de sódio fabricado pela Vetec (SiNaVetec), como depressores de gibbsita em pH igual a 10 na faixa de concentração de 100 a 400 mg/L. Os três primeiros deprimiram a gibbsita em cerca de 40 a 50%. No entanto, também tiveram ação depressora sobre a caulinita. O SiNa não deprimiu a gibbsita e deprimiu a caulinita em cerca de 50%, sua flotabilidade caiu de 97% para 40%. Concluindo, a presença dos depressores não trouxe seletividade para a separação em pH igual a 10. Dessa maneira, verificou-se seletividade apenas em pH igual a 4 (sem uso de depressor), assim, optou-se por não se realizarem testes em escala de bancada com o coletor 2835.

4.2.1.4 Mistura de aminas (70% de eterdiamina e 30% de etermonoamina)

A figura 5.11 apresenta as curvas de recuperação de caulinita e gibbsita em função do tempo utilizando-se como coletor uma mistura de aminas, 70% de eterdiamina e 30% de etermonoamina, designada 70DA30PA. Definiram-se 5 e 7 minutos como tempos ótimos de coleta para avaliar a recuperação de caulinita e gibbsita, respectivamente.

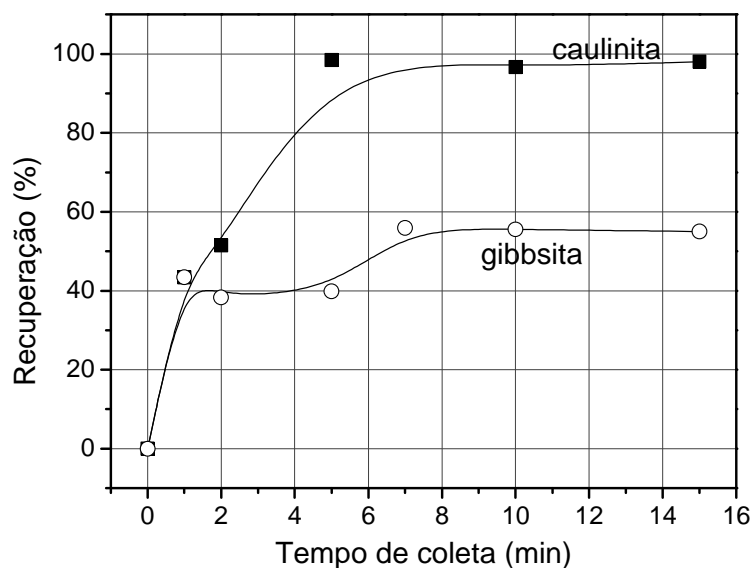


Figura 4.11: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com 70DA30PA, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

De acordo com os resultados apresentados nos gráficos 5.12 e 5.13 conclui-se que, considerando a faixa de pH e concentrações estudadas, não é possível separar os dois minerais sem uso de depressores.

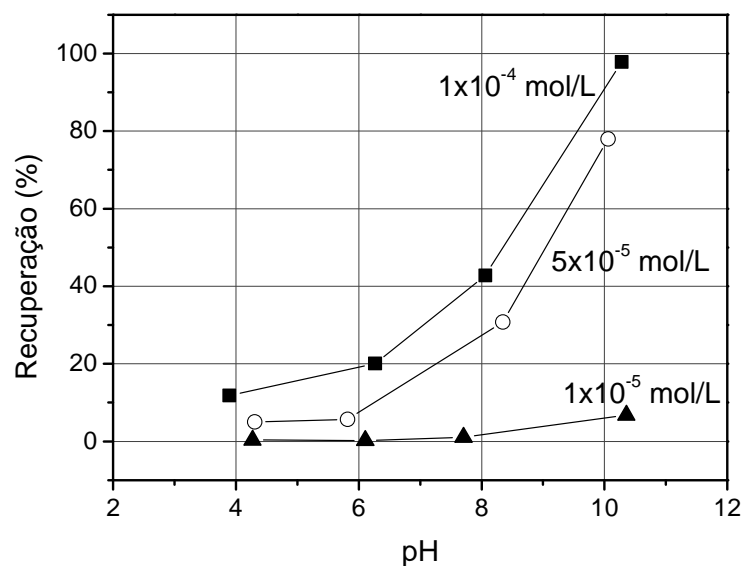


Figura 4.12: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de 70DA30PA.

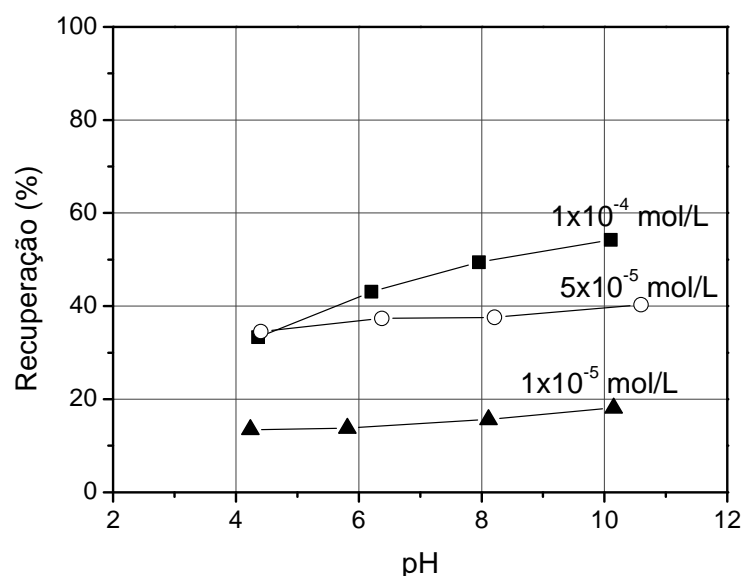


Figura 4.13: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de 70DA30PA.

Testaram-se amido e hexametáfosfato de sódio (HX), em pH igual a 10, nas concentrações de 100 mg/L a 400 mg/L. O HX não deprime ambos os minerais e o amido deprimiu a caulinita, o que inviabiliza a flotação reversa.

4.2.1.5 Brometo de cetil trimetilamônio

O estudo cinético da flotabilidade de caulinita com brometo de cetil trimetilamônio (CTAB) foi realizado em pH igual 6. Pode ser observado na figura 5.14 que após 5 minutos a recuperação de caulinita é constante. Definiu-se, assim, que o melhor tempo de coleta na microflotação de caulinita com CTAB é de 5 minutos. No caso de gibbsita, o estudo cinético foi realizado em pH 10 e definiu-se 7 minutos como o tempo ótimo de coleta (figura 5.14).

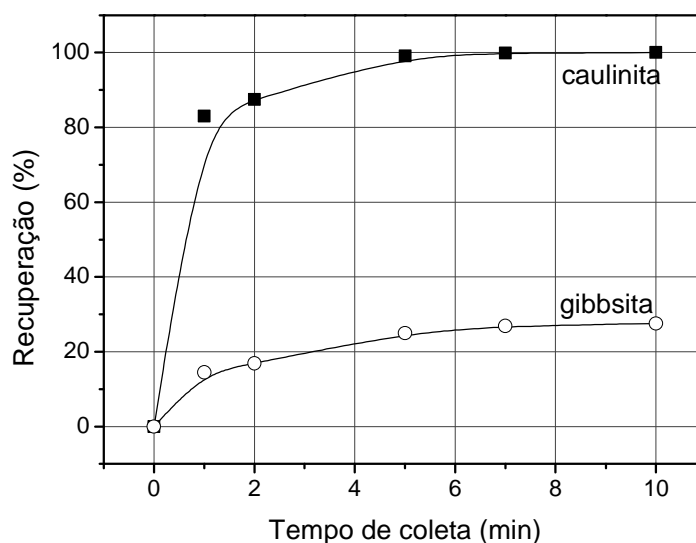


Figura 4.14: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com CTAB, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

Hu et al. (2003) avaliaram a flotabilidade de caulinita com CTAB em concentração igual 2×10^{-4} mol/L. Eles afirmam que o CTAB é um bom coletor de caulinita, especialmente em valores de pH próximos a 4, no qual a recuperação atinge aproximadamente 80%. Os resultados obtidos nesta tese são ligeiramente melhores do que os apresentados por Hu et al. (2003). A figura 5.15 mostra que, considerando a faixa de pH entre 4 e 10, o CTAB desempenha bem a função de coletor de caulinita (recuperação próxima de 90%), exceto para a concentração de 1×10^{-5} mol/L. A mesma conclusão não pode ser aplicada em relação ao desempenho de CTAB como coletor de gibbsita (figura 5.16).

Os resultados indicam que a separação entre caulinita e gibbsita pode ser realizada utilizando CTAB nas concentrações 1×10^{-4} mol/L e 5×10^{-5} mol/L, sem o uso de depressor, (figuras 5.15 e 5.16). Em pH igual a 4 a flotabilidade de caulinita é, para as duas maiores concentrações, aproximadamente 95%. Neste valor de pH a flotabilidade de gibbsita é de aproximadamente 17%. Essa diferença entre os valores de recuperação para os dois minerais não é tão pronunciada nos outros valores de pH, assim, pode-se dizer que a condição de maior seletividade ocorre em pH igual a 4. O desempenho do CTAB foi avaliado nos testes de flotação em escala de bancada.

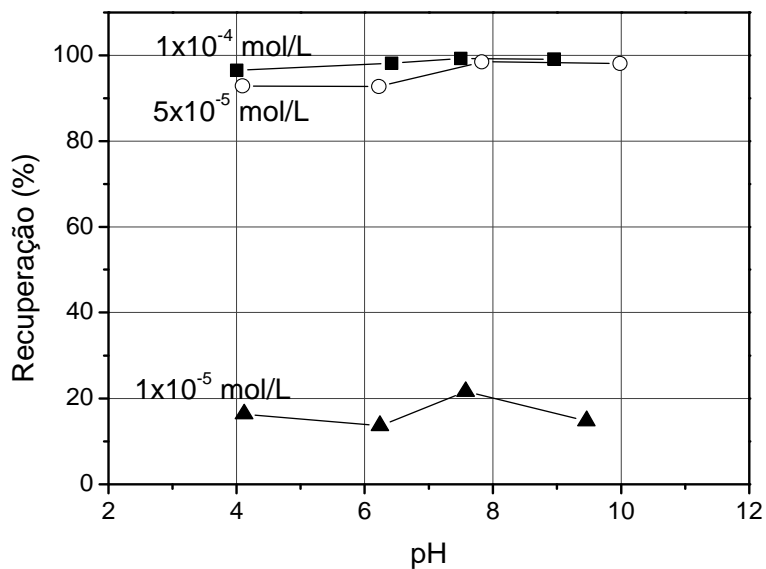


Figura 4.15: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de CTAB.

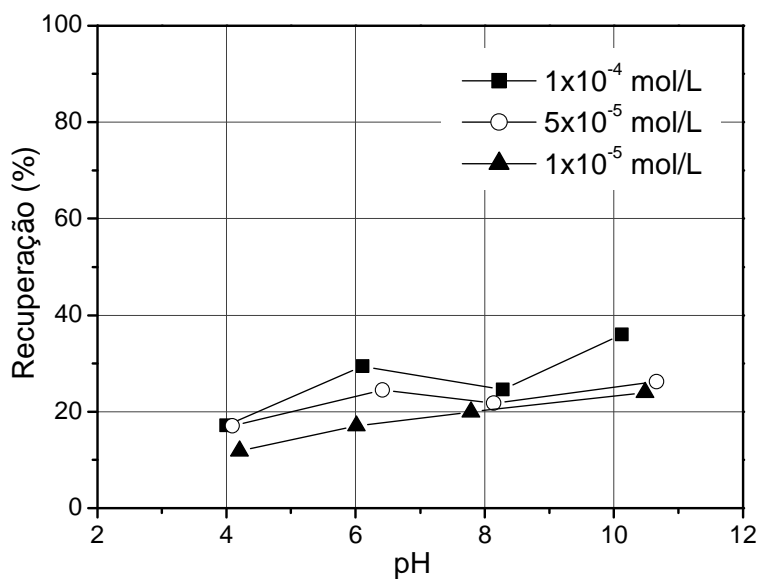


Figura 4.16: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de CTAB.

4.2.1.6 Brometo de dodecil trimetilamônio

O tempo de coleta ideal para avaliar a flotabilidade de caulinita e gibbsita, utilizando o brometo de dodecil trimetilamônio (DTAB) como coletor, foi definido a partir do estudo

cinético em pH igual a 10 (figura 5.17). Adotou-se 5 minutos como o tempo ótimo de coleta para caulinita e 7 minutos para a gibbsita.

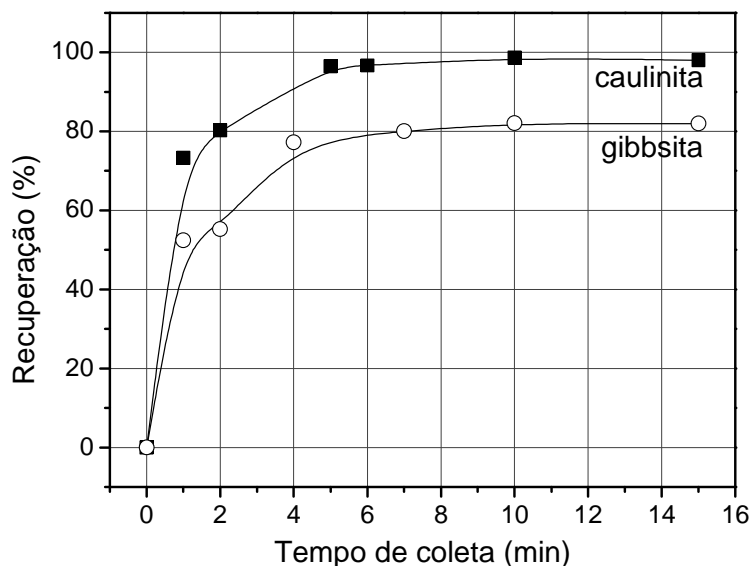


Figura 4.17: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com DTAB, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

As figuras 5.18 e 5.19 mostram, respectivamente, a recuperação de caulinita e gibbsita em função da concentração de DTAB para faixa de pH entre 4 e 10. Observa-se que nos dois casos a recuperação é proporcional à concentração do coletor. Somente na concentração de 1×10^{-4} mol/L a presença do DTAB resulta em elevados valores de flotabilidade para a caulinita, ou seja, somente nesta concentração ele desempenha, efetivamente, a função de coletor de caulinita, independentemente do pH (figura 5.18). O DTAB também proporcionou os maiores valores de recuperação de gibbsita na concentração de 1×10^{-4} mol/L, sendo a maior flotabilidade (80%) alcançada em pH igual a 10 (figura 5.19). A partir dos resultados conclui-se que o DTAB desempenha melhor a função de coletor para caulinita do que para gibbsita e que a separação entre os dois minerais só é possível com a adição de um depressor que traga seletividade ao sistema. Testaram-se o desempenho, em pH igual a 10, dos seguintes depressores: amido, hexametáfosfato de sódio (HX) e silicato de sódio (SiNa). No entanto, os depressores testados não trouxeram seletividade ao sistema. A presença de HX não resultou em depressão de nenhum dos minerais e o amido e o SiNa

deprimiram ambos os minerais. Desta maneira optou-se por não realizar testes de flotação em escala de bancada utilizando-se DTAB como coletor.

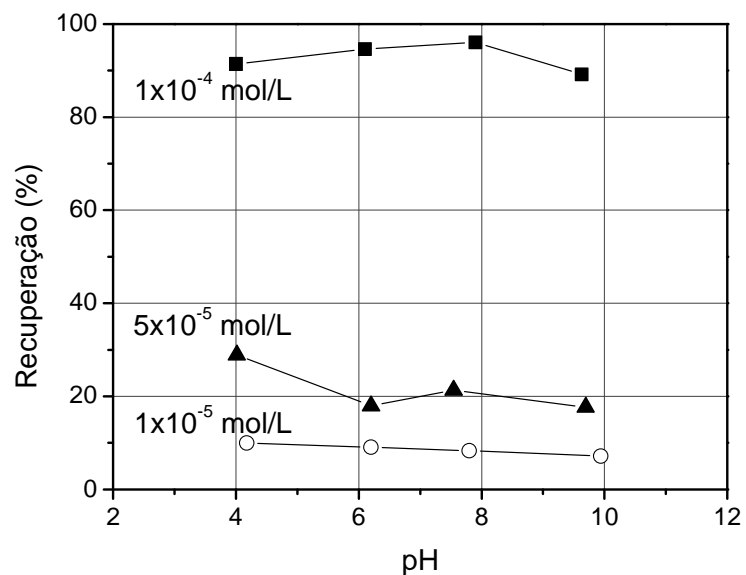


Figura 4.18: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de DTAB.

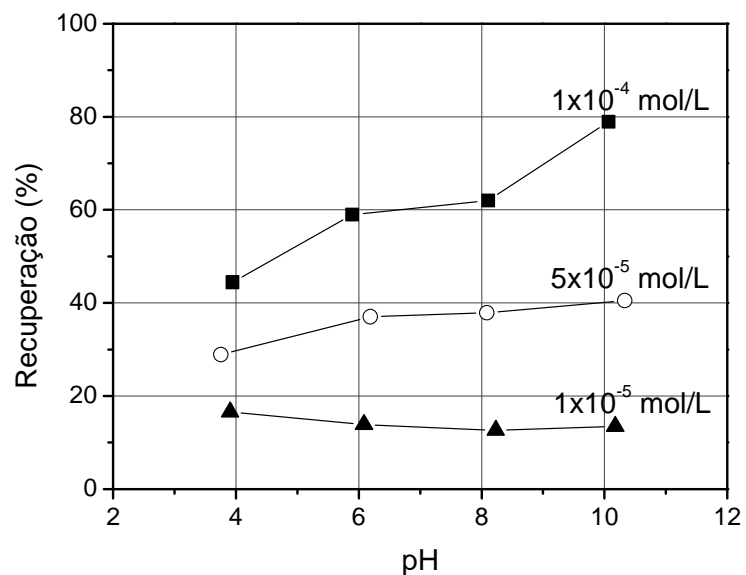


Figura 4.19: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de DTAB.

4.2.1.7 Cloreto de cetil piridina

A figura 5.20 apresenta a evolução na recuperação de caulinita e gibbsita em função do tempo de coleta, utilizando-se cloreto de cetilpiridina (CCP) como coletor. A partir dos resultados definiu-se dois minutos como o tempo ótimo de coleta para avaliar a flotabilidade de caulinita. No caso de gibbsita, o tempo adotado foi de 4 minutos. Os valores de pH utilizados para realizar o estudo cinético de caulinita e gibbsita foram, respectivamente, 8 minutos e 10 minutos.

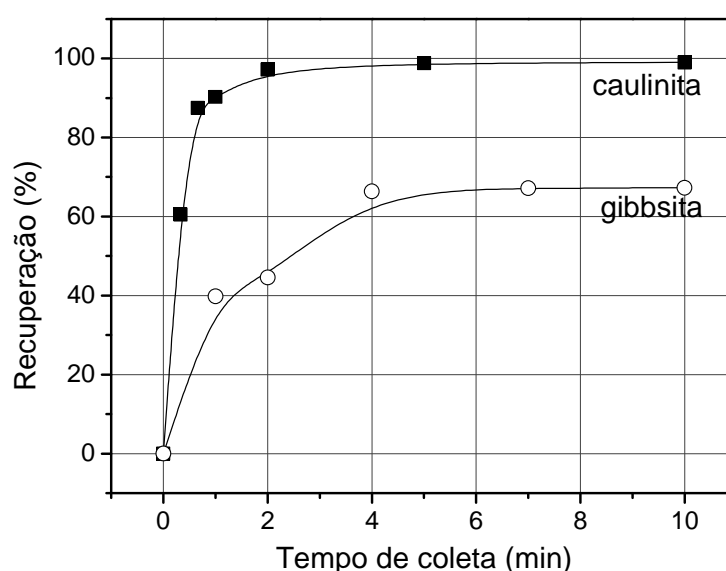


Figura 4.20: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com CCP, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

Concordando com Köster et al. (1992), os resultados indicam que o CCP apresenta-se como uma boa alternativa para flotar caulinita. Pode-se observar, na figura 5.21, que a recuperação de caulinita permanece praticamente constante, em torno de 90% para as concentrações de 1×10^{-4} mol/L e 5×10^{-5} mol/L. Observa-se também que a recuperação, praticamente, independe do valor de pH. A melhor condição obtida ocorre em pH igual a 10, na qual a flotabilidade de caulinita alcança o valor de aproximadamente 95%, para as duas maiores concentrações testadas. Em relação à gibbsita, o desempenho do CCP mostra-se dependente do pH. A condição mais favorável para flotar este mineral ocorre em pH igual a 10. No entanto, os valores de

recuperação obtidos não indicam um desempenho eficiente do CCP como coletor de gibbsita.

A partir das figuras 5.21 e 5.22 conclui-se que, em valores de pH próximos a 4, é possível realizar a separação entre caulinita e gibbsita com CCP nas concentrações de 1×10^{-4} mol/L e 5×10^{-5} mol/L. O mesmo não acontece na faixa básica de pH, pois a diferença na flotabilidade dos dois minerais é muito pequena (aproximadamente 25%). Para se realizar a separação nesta última condição, é necessário o uso de depressor para diminuir a recuperação de gibbsita. Com objetivo de deprimir a gibbsita em pH igual a 10 testaram-se o amido, o hexametáfosfato de sódio e o amônio fosfato monobásico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Os reagentes deprimiram a gibbsita, no entanto, verificou-se que também ocorreu a depressão de caulinita. Desta maneira não foram realizados testes de flotação em escala de bancada com CCP.

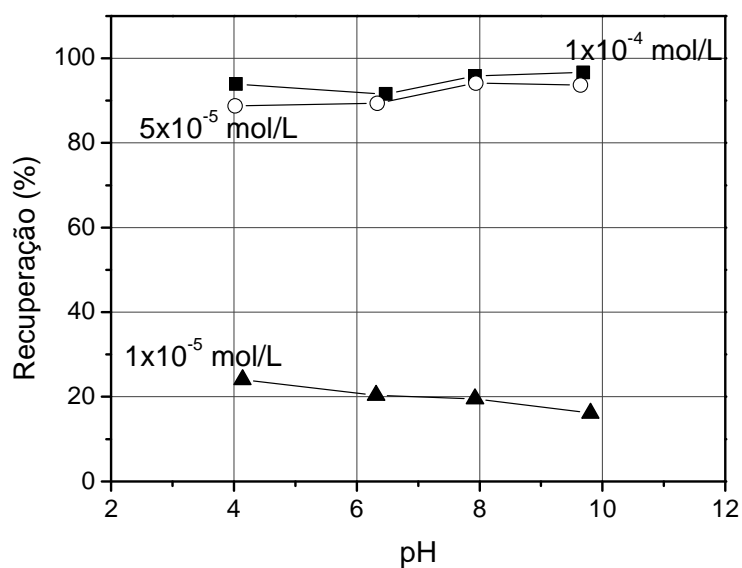


Figura 4.21: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de CCP.

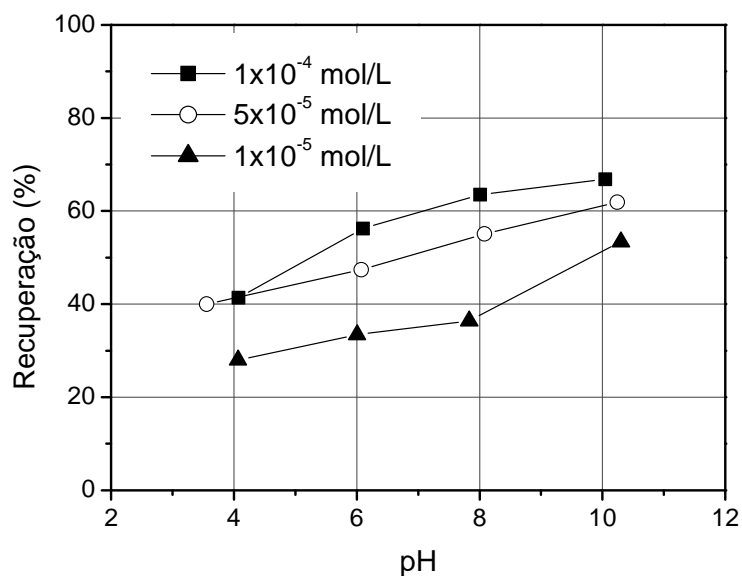


Figura 4.22: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de CCP.

4.2.1.8 Tomamine Q-14-2 PG

A figura 5.23 ilustra as curvas de cinética de flotação de caulinita e gibbsita com o sal quaternário Tomamine Q-14-2 PG (AQ142). A partir das curvas definiu-se 2 minutos como o tempo ótimo para avaliar a flotabilidade de caulinita e 5 minutos para a gibbsita.

As figuras 5.24 e 5.25 mostram que AQ142 desempenha bem a função de coletor dos dois minerais nas concentrações de 1×10^{-4} mol/L e 5×10^{-5} mol/L, sendo ligeiramente mais eficiente para flotar a caulinita. De modo geral, pode-se dizer que a elevação do pH resulta em aumento da recuperação.

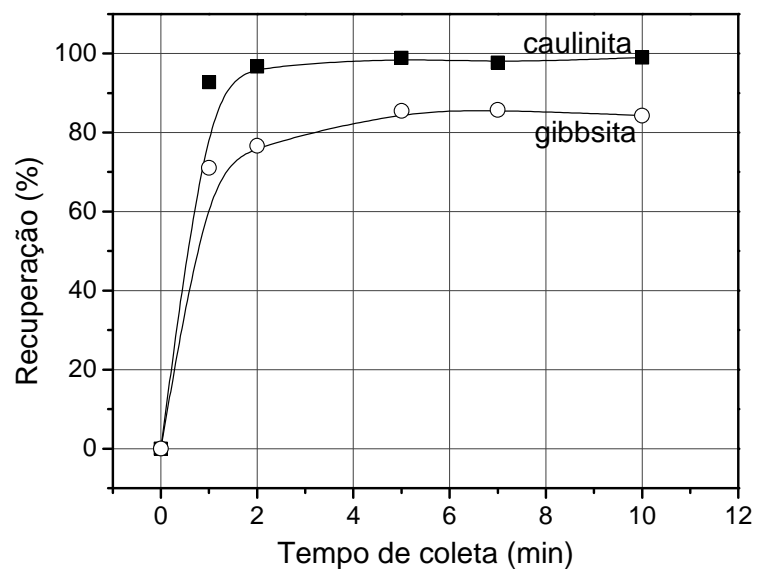


Figura 4.23: Flotabilidade de caulinita e gibbsita com AQ142, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

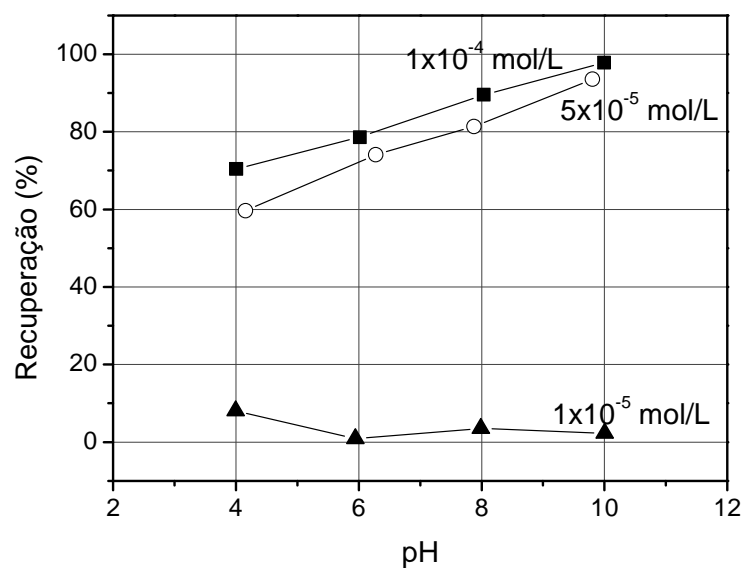


Figura 4.24: Flotabilidade de caulinita, em função do pH e da concentração de AQ142.

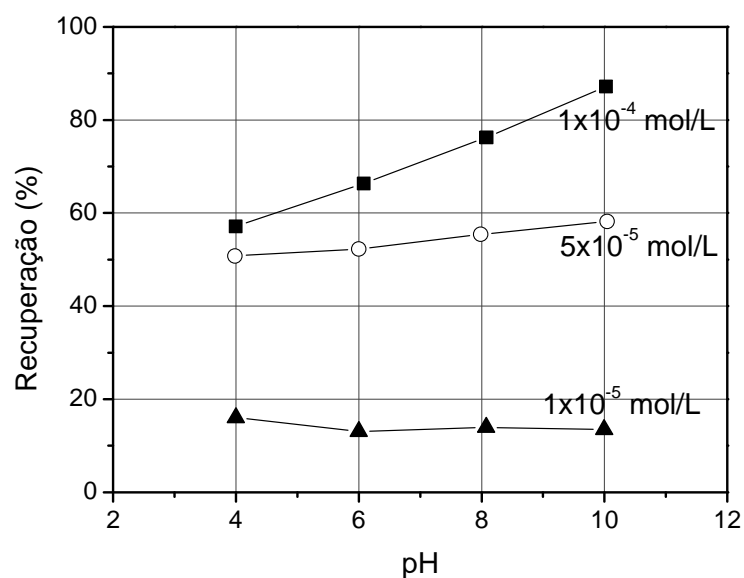


Figura 4.25: Flotabilidade de gibbsita, em função do pH e da concentração de AQ142.

A partir dos resultados pode-se concluir que não há seletividade para a separação dos dois minerais utilizando-se apenas coletor. Realizaram-se testes com amido e hexametáfosfato de sódio (HX), em pH igual a 10, nas seguintes concentrações: 100, 200 e 400 mg/L. A concentração de coletor foi fixada em 1×10^{-4} mol/L. O HX não exerceu ação depressora sobre os minerais. A presença do amido conferiu seletividade à separação, sendo o melhor resultado obtido para a concentração de amido igual a 400 mg/L, uma janela de seletividade de aproximadamente 50% (figura 5.26). Foram realizados testes em escala de bancada utilizando AQ142 como coletor e amido como depressor em pH igual a 10.

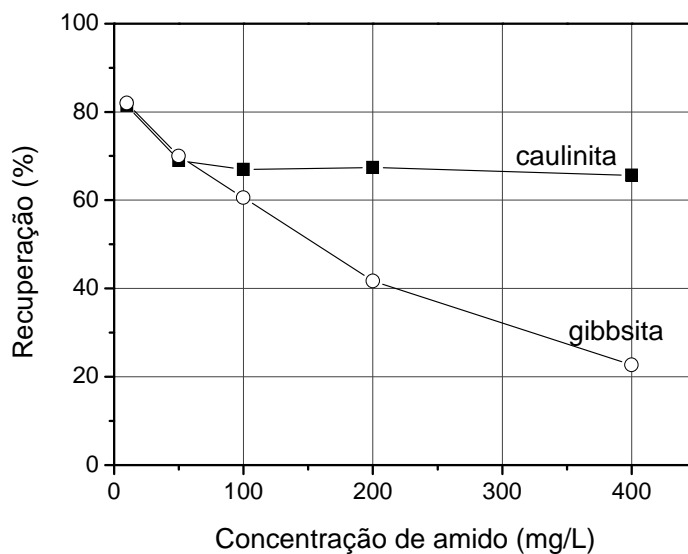


Figura 4.26: Flotabilidade de gibbsita e caulinita, em pH igual a 10, com AQ142 (1×10^{-4} mol/L) em função da concentração de amido.

4.2.2 Sistema caulinita/hematita

Baseando-se nos resultados apresentados nas figuras 5.27 e 5.28, pode-se afirmar que todos os coletores desempenharam bem, em pelo menos uma das três concentrações testadas, a função de coletor de caulinita. Os gráficos de recuperação de caulinita em função da concentração de coletor foram apresentados na seção 5.2.1 (sistema caulinita/gibbsita), desta maneira não serão reapresentados aqui. As figuras 5.27 e 5.28 sumarizam os melhores resultados para cada coletor. Na figura 5.27 estão apresentadas as curvas de recuperação de caulinita utilizando os coletores da família das aminas. Os resultados apresentados na figura 5.28 são referentes ao uso dos sais quaternários como coletores de caulinita.

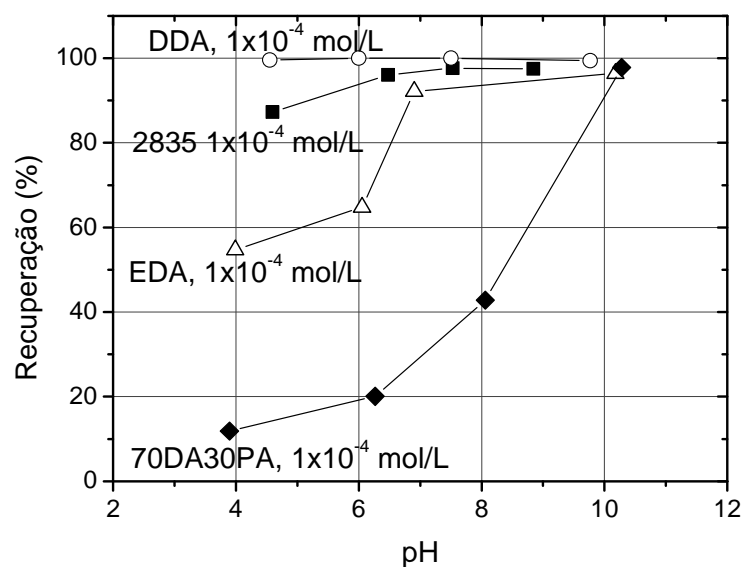


Figura 4.27: Flotabilidade de caulinita com as aminas (DDA, EDA, 2835, 70DA30PA) em função do pH.

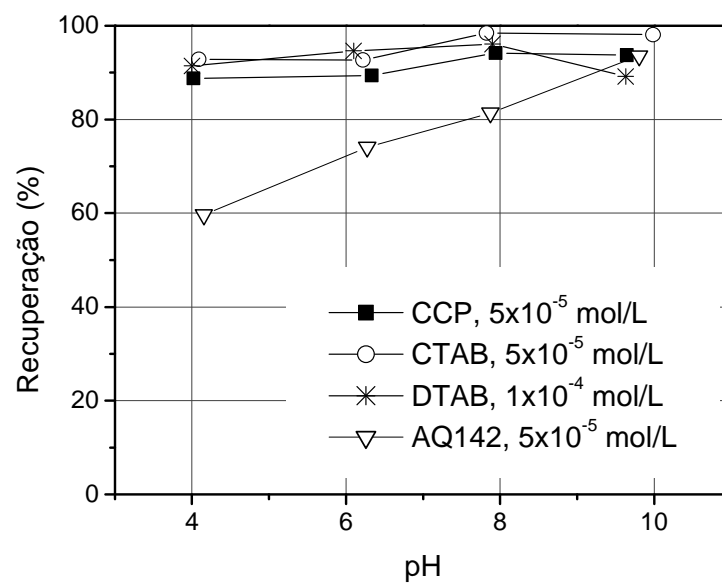


Figura 4.28: Flotabilidade de caulinita com os sais quaternários (CCP, CTAB e DTAB) em função do pH.

4.2.2.1 Cloreto de dodecilamina

A figura 5.29 apresenta o estudo cinético da flotação de caulinita e hematita com cloreto de dodecilamina (DDA). Verifica-se que a cinética de flotação e a eficiência na ação do coletor são muito parecidas para os dois minerais. Definiu-se 2 minutos como o tempo ótimo de coleta para avaliar a flotabilidade dos dois minerais com DDA.

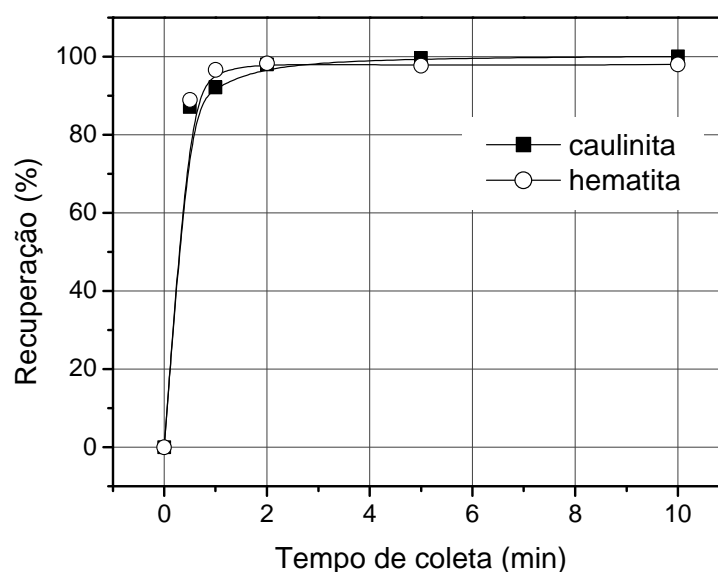


Figura 4.29: Flotabilidade de caulinita e hematita com DDA, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

Considerando a concentração de 5×10^{-5} mol/L, verifica-se, a partir das figuras 5.27 e 5.30, que existe seletividade para a separação, por flotação, de caulinita e hematita em pH igual a 4. Porém a seletividade é tanto menor, quanto maior o pH. Desta maneira não se verifica seletividade para a separação quando o pH é igual a 10. Seria muito oportuno encontrar seletividade neste pH, uma vez que é nesta condição que se realiza a flotação reversa de minério de ferro. Assim é conveniente o uso de depressores de hematita para proporcionar a seletividade da separação em pH igual a 10.

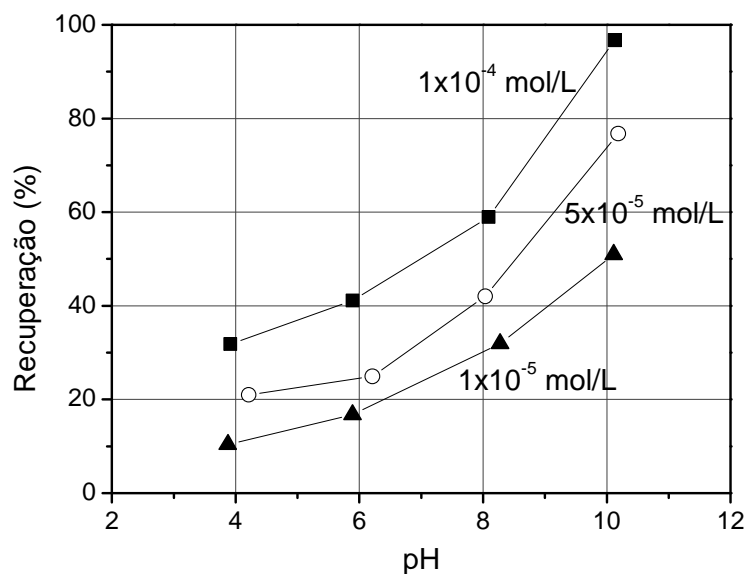


Figura 4.30: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de DDA.

Amido é o depressor de minerais de ferro consagradamente utilizado na flotação reversa de minério de ferro. Avaliou-se sua influência sobre a flotação de caulinita com DDA em pH igual a 10. Apesar da caulinita ser pertencente à família dos silicatos (como o quartzo) o amido exerceu o efeito de depressão sobre ela, assim como sobre a hematita. Avaliou-se também o efeito da inclusão de hexametáfosfato de sódio (HX) no sistema. O que se verificou foi a depressão indistinta dos dois minerais, não havendo assim seletividade para realizar a separação em pH igual a 10.

O foco desta tese é no processo de flotação reversa, dessa maneira, optou-se por não realizar testes de flotação em escala de bancada com o coletor DDA.

4.2.2.2 Flotigam EDA

A figura 5.31 apresenta as curvas de recuperação de caulinita e hematita em função do tempo de coleta utilizando Flotigam EDA (EDA), 1×10^{-4} mol/L, como coletor. Definiu-se 5 minutos como o tempo ótimo de coleta para os dois minerais. Nesta condição avaliou-se a flotabilidade de caulinita e de hematita em função do pH e da concentração de coletor (1×10^{-4} mol/L, 5×10^{-5} mol/L e 1×10^{-5} mol/L). Pode-se observar na figura 5.32 que EDA não desempenhou bem a função de coletor de hematita e que

o aumento do pH favoreceu a recuperação deste mineral. Comparando os resultados de flotabilidade de hematita (figura 5.32) com a curva de recuperação de caulinita com EDA apresentada na figura 5.27, verifica-se que não houve uma condição de seletividade para separação dos dois minerais sem o uso de depressor na faixa de pH estudada.

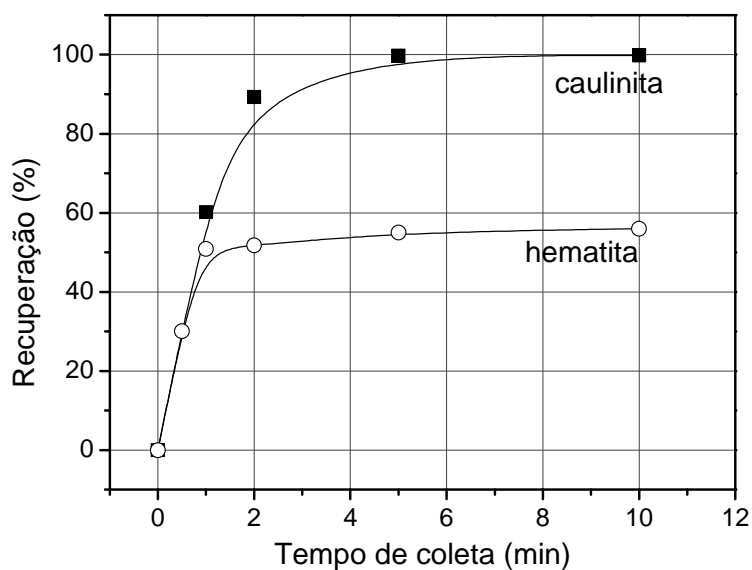


Figura 4.31: Flotabilidade de caulinita e hematita com EDA, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

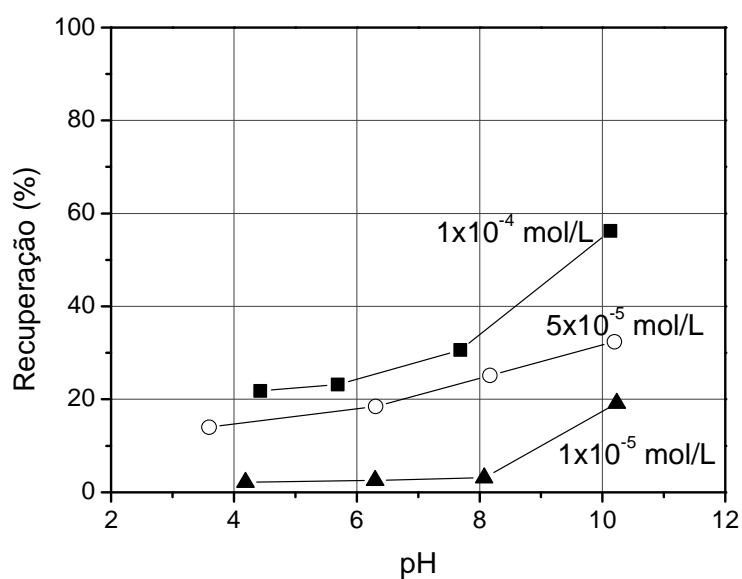


Figura 4.32: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de EDA.

Avaliaram-se o desempenho do amido e do hexametáfosfato de sódio (HX) em pH igual a 10, na faixa de concentração entre 10 e 400 mg/L. O hexametáfosfato de sódio não exerceu ação depressora sobre caulinita e hematita. A presença do amido favoreceu a seletividade no sistema, como mostra a figura 5.33. Por isso selecionou-se, para testes em escala de bancada, a condição de flotação em pH igual a 10 utilizando EDA como coletor e amido como depressor.

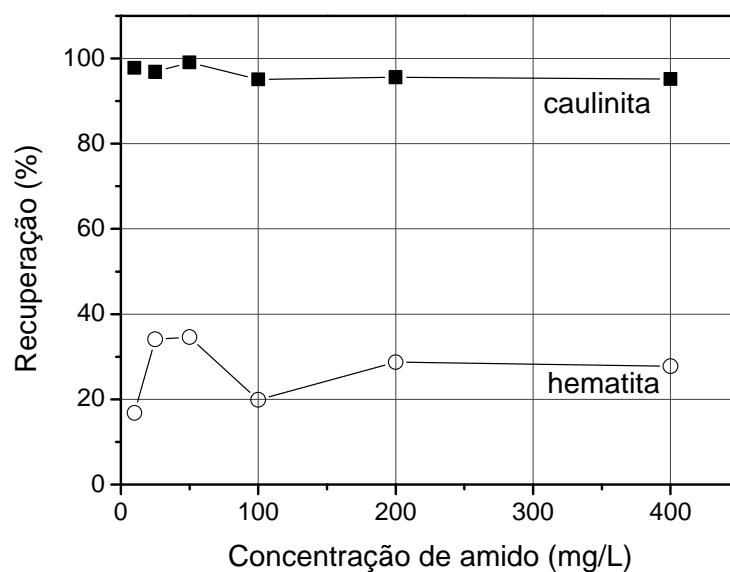


Figura 4.33: Flotabilidade de caulinita e hematita, em função da concentração de amido, com EDA (1×10^{-4} mol/L) em pH igual a 10.

4.2.2.3 Flotigam 2835

Analisando-se os resultados apresentados na figura 5.34 definiu-se dois minutos como o tempo ótimo de coleta para avaliar a flotabilidade de hematita em função da concentração de Flotigam 2835 (2835). Para a caulinita, o tempo de coleta estabelecido foi igual a 5 minutos.

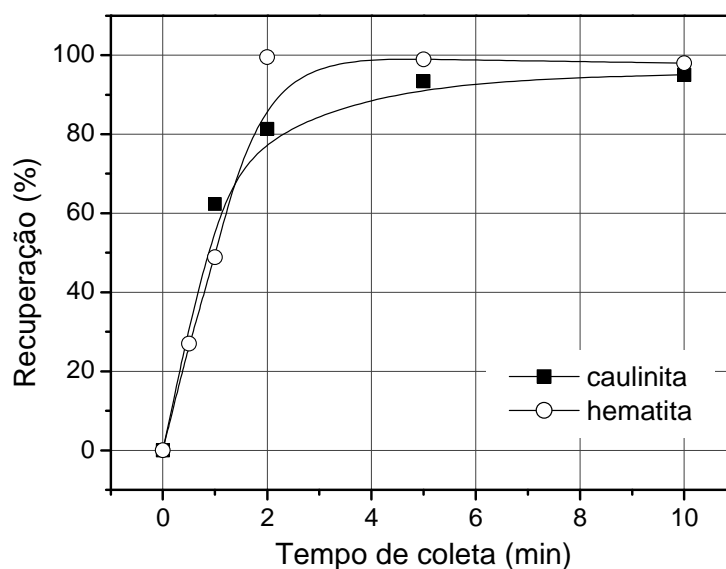


Figura 4.34: Flotabilidade de caulinita e hematita com 2835, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

Os testes com 2835 na concentração de 1×10^{-4} mol/L proporcionaram excelentes valores de recuperação de caulinita, especialmente em pH igual a 10 (figura 5.27). A figura 5.35 apresenta os resultados de recuperação de hematita com 2835 nas três concentrações testadas. Analisando-se as curvas referentes à concentração de 1×10^{-4} mol/L de 2835 verifica-se que há seletividade para a separação de caulinita e hematita em pH igual a 4, no entanto, a seletividade decresce com a elevação do pH. Em pH igual a 10 não é possível realizar a separação sem o uso de depressor. A presença de amido e hexametáfosfato de sódio (HX), na faixa de concentração entre 10 e 400 mg/L, não conferiu seletividade para a separação em pH igual a 10, uma vez que ambos os reagentes exerceram uma ação depressora maior sobre a caulinita do que sobre a hematita. A única condição de seletividade ocorreu em pH igual a 4 sem o uso de depressores, a qual apresentou uma janela de seletividade de aproximadamente 70%. O foco desta tese é no processo de flotação reversa, dessa maneira, optou-se por não realizar testes de flotação em escala de bancada com o coletor 2835.

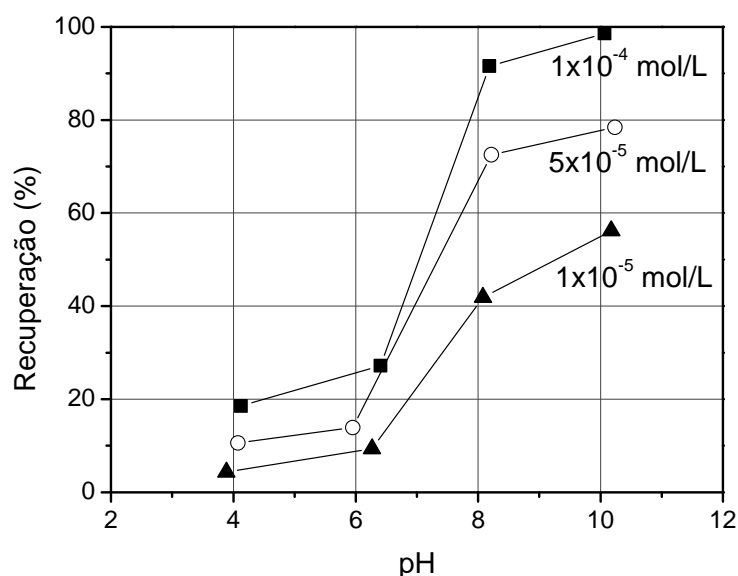


Figura 4.35: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de 2835.

4.2.2.4 Mistura de aminas (70% de eterdiamina e 30% de etermonoamina)

A figura 5.36 apresenta as curvas de recuperação de caulinita e hematita em função do tempo de coleta utilizando-se uma mistura de eterdiamina e etermonoamina (70DA30PA). Definiu-se 5 minutos como o tempo ótimo de coleta para a caulinita e 2 minutos como o tempo ótimo de coleta para a hematita.

Considerando a curva de recuperação de caulinita apresentada na figura 5.27 e as curvas apresentadas na figura 5.37 verifica-se que para a faixa de pH estudada não é possível separar hematita de caulinita sem o uso de depressores. Avaliaram-se os desempenhos de amido e hexametáfosfato de sódio (HX) na faixa de concentração de 100 a 400 mg/L em pH igual a 10. O amido deprimiu a caulinita e a hematita. O HX não exerceu ação depressora sobre os dois minerais. Deste modo, não foram realizados ensaios em escala de bancada com a mistura 70DA30PA.

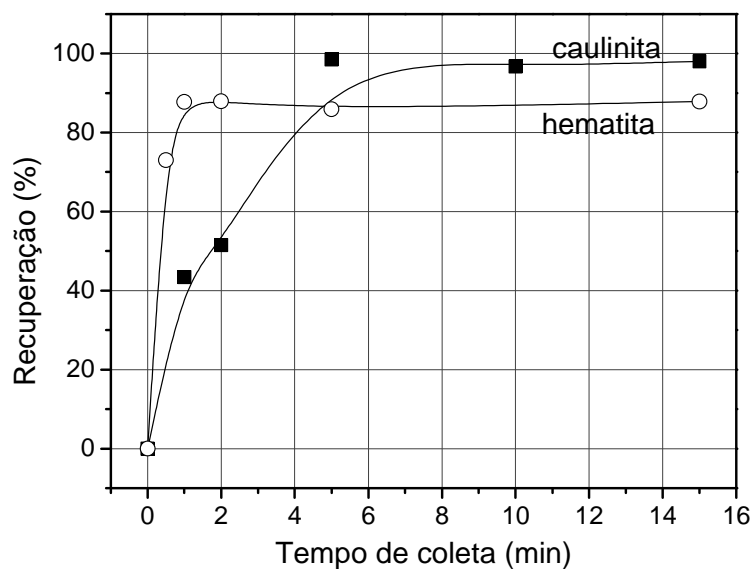


Figura 4.36: Flotabilidade de caulinita e hematita com 70DA30PA, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

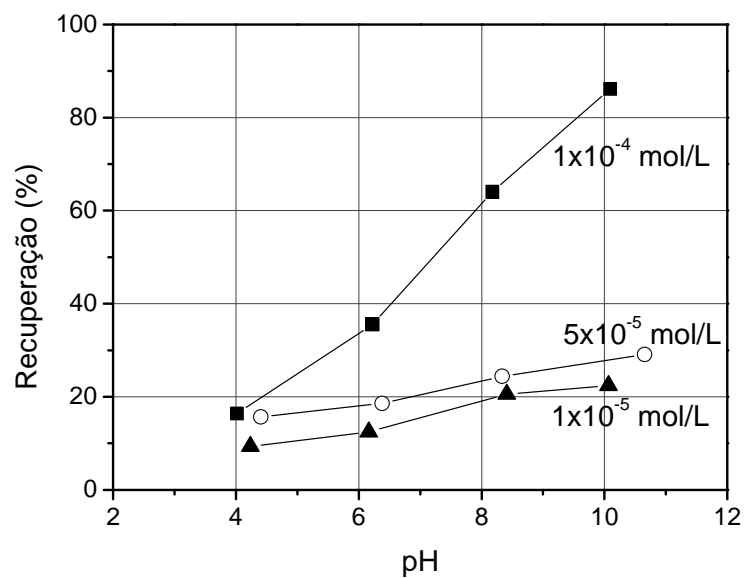


Figura 4.37: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de 70DA30PA.

4.2.2.5 Brometo de cetil trimetilamônio

A figura 5.38 apresenta as curvas geradas a partir do estudo cinético da flotação de caulinita e hematita com brometo de cetil trimetilamônio (CTAB). Foram definidos 5 minutos e 2 minutos como ideais para avaliar as recuperações de caulinita e hematita, respectivamente, em função da concentração de CTAB.

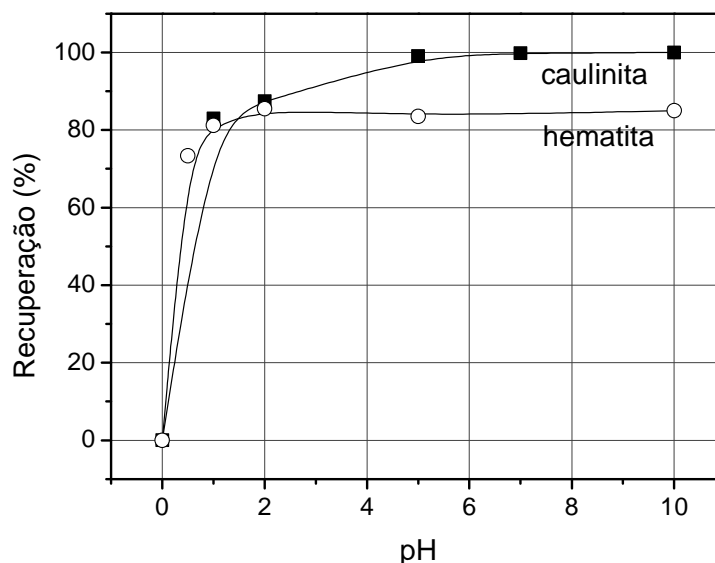


Figura 4.38: Flotabilidade de caulinita e hematita com CTAB, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

A figura 5.39 apresenta a recuperação de hematita em função do pH e da concentração de coletor. Verifica-se que a flotabilidade cresce a medida que se eleva o pH, alcançando seu valor máximo (aproximadamente 80%) em pH igual a 10. Verifica-se também que a recuperação não é influenciada pela concentração do coletor. Na concentração de 5×10^{-5} mol/L a recuperação de caulinita com CTAB alcança valores superiores a 90% para toda a faixa de pH analisada (figura 5.28). Analisando-se conjuntamente os resultados apresentados nas figuras 5.39 e 5.28 verifica-se uma janela de seletividade em pH igual a 4. Esta janela diminui com a elevação do pH. A separação de caulinita e hematita, por flotação, em pH 10 só é possível com o uso de depressores. No entanto, os depressores testados, amido e hexametáfosfato de sódio (50 mg/L a 400 mg/L), não conferiram seletividade para a

separação. Desta maneira não realizaram-se testes de separação em escala de bancada utilizando-se o CTAB como coletor

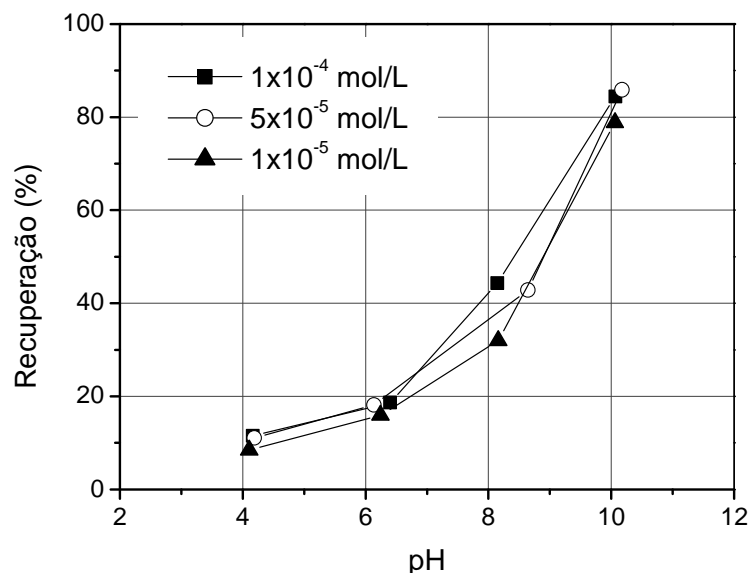


Figura 4.39: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de CTAB.

4.2.2.6 Brometo de dodecil trimetilamônio

A figura 5.40 apresenta as curvas das cinéticas de flotação de caulinita e hematita com brometo de dodecil trimetilamônio (DTAB). O tempo escolhido para avaliar a flotabilidade dos dois minerais em função da concentração de DTAB foi de 5 minutos. A figura 5.28 apresenta a curva de recuperação de caulinita com DTAB, na concentração de 5×10^{-5} mol/L, em função do pH. A figura 5.41 apresenta as curvas de recuperação de hematita em função do pH para as três concentrações de DTAB avaliadas, 1×10^{-4} mol/L, 5×10^{-5} mol/L e 1×10^{-5} mol/L. Considerando-se as curvas relativas à concentração de 5×10^{-5} mol/L, os resultados indicam que é possível realizar a separação dos dois minerais na faixa de pH analisada, especialmente nos valores mais baixos de pH. O intervalo entre a flotabilidade dos minerais em pH igual 4 é aproximadamente 80% e em pH igual a 10 este intervalo é de 60%. Optou-se por avaliar o desempenho da separação, em escala de bancada, em valores de pH igual a 7 (natural) e igual a 10, no qual se realiza a flotação reversa de minério de ferro.

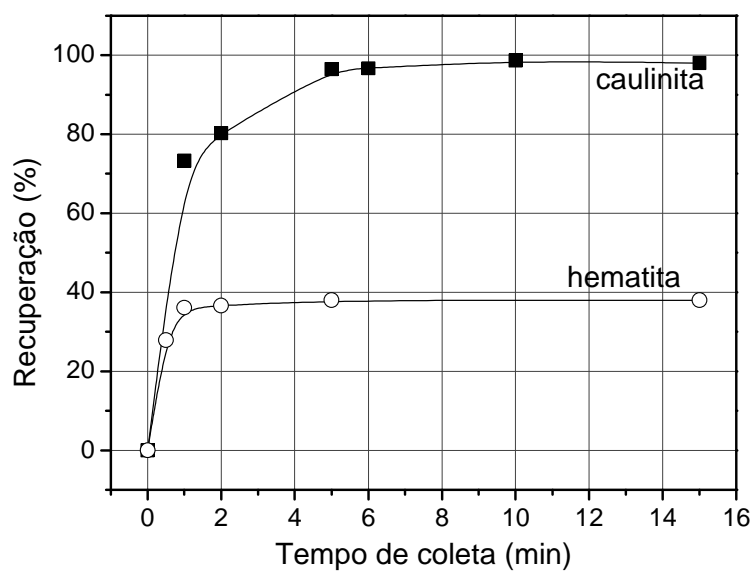


Figura 4.40: Flotabilidade de caulinita e hematita com DTAB, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

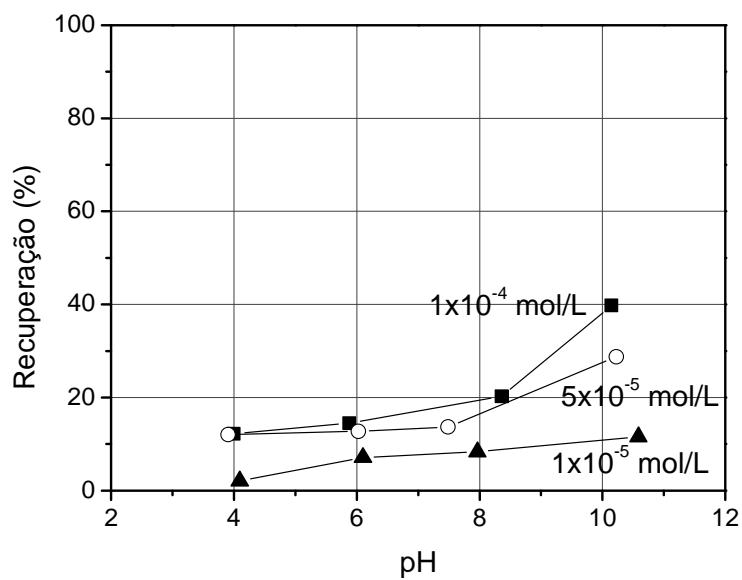


Figura 4.41: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de DTAB.

4.2.2.7 Cloreto de cetil piridina

A figura 5.42 apresenta as curvas de recuperação de caulinita e hematita em função do tempo de coleta. Definiu-se 2 minutos como o tempo ótimo de coleta para os dois minerais.

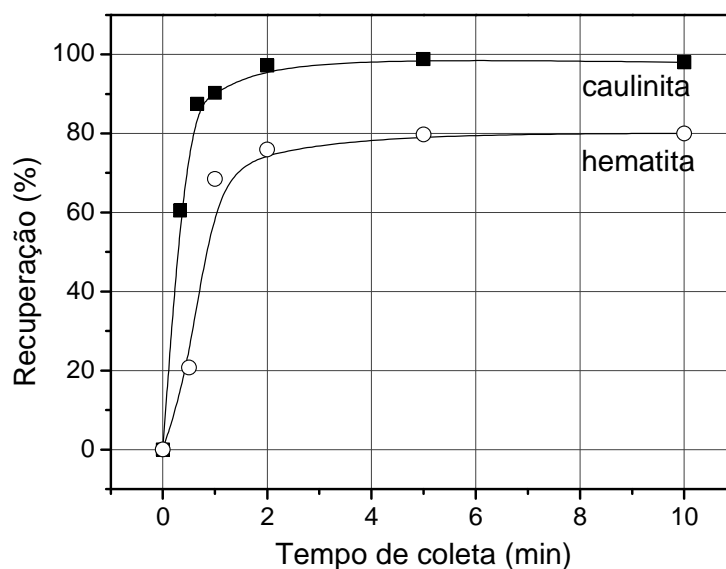


Figura 4.42: Flotabilidade de caulinita e hematita com CCP, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

Avaliando-se os resultados apresentados na figura 5.43 observa-se que a flotabilidade de hematita com CCP é fortemente influenciada pelo pH. A figura 5.28 mostrou que CCP desempenha muito bem a função de coletor de caulinita na faixa de pH entre 4 e 10, a recuperação do mineral sendo de aproximadamente 90%. As informações fornecidas nas figuras 5.43 e 5.28 indicam que é possível realizar a separação de caulinita e hematita em pH igual a 4 sem o uso de depressores.

Em pH igual a 10 não há seletividade para a separação sem o uso de depressores. Verificou-se que as flotabilidades de caulinita e de hematita seguem a mesma tendência na presença de amido e de hexametáfosfato de sódio (HX), ou seja, a presença dos depressores avaliados não confere seletividade ao sistema. O HX deprime, em cerca de 30%, os dois minerais e o amido deprime, a caulinita e a hematita, em aproximadamente 60%.

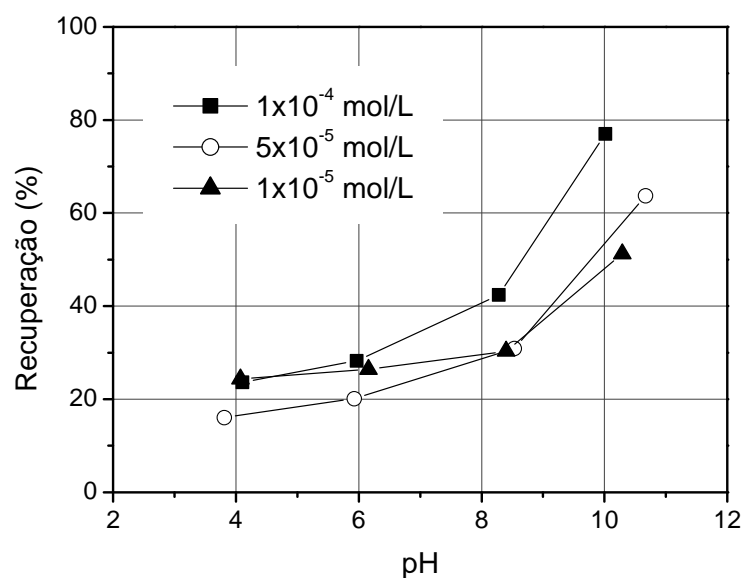


Figura 4.43: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de CCP.

4.2.2.8 Tomamine Q-14-2 PG

As curvas de recuperação de caulinita e de hematita em função do tempo estão apresentadas na figura 5.44. A partir delas definiu-se 2 minutos como o tempo ótimo para avaliar a flotabilidade dos dois minerais com Tomamine Q-14-2-PG (AQ142).

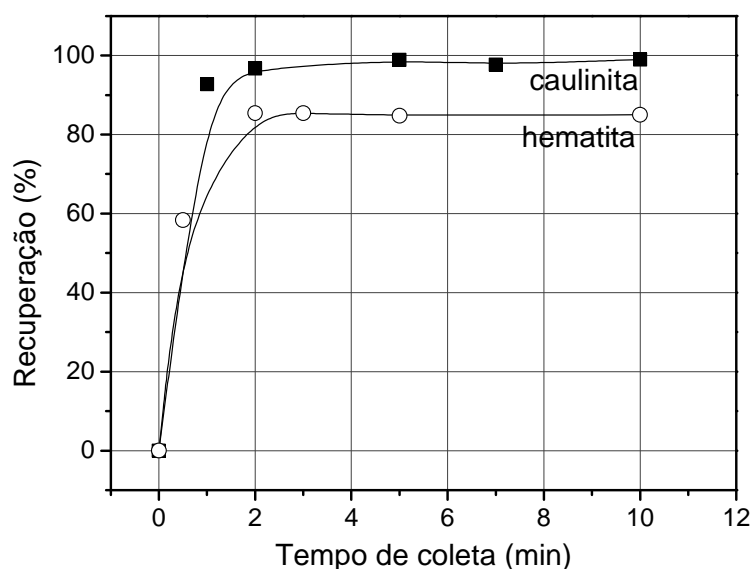


Figura 4.44: Flotabilidade de caulinita e hematita com AQ142, 1×10^{-4} mol/L, em função do tempo de coleta.

A figura 5.45 mostra a flotabilidade de hematita em função da concentração de coletor e do pH. A flotabilidade de hematita aumenta a medida que se eleva a concentração de AQ142. Pode-se observar também que, para as duas maiores concentrações, a recuperação é dependente do pH. A melhor condição para flotar a hematita ocorre em pH igual a 10 com AQ142 na concentração de 1×10^{-4} mol/L. Comparando a curva de recuperação de caulinita com AQ142 apresentada na figura 5.28 com a curva de recuperação de hematita com AQ142, 1×10^{-4} mol/L (figura 5.45), verifica-se que não há seletividade para a separação ao longo da faixa de pH analisada.

Realizaram-se testes com amido e hexametáfosfato de sódio (HX), na faixa de concentração de 10 mg/L a 400 mg/L, em pH igual a 10. A figura 5.46 apresenta os resultados dos testes utilizando-se amido como depressor. Observa-se uma janela de seletividade em toda a faixa de concentração analisada, sendo que a seletividade mostra-se ligeiramente maior para as concentrações acima de 100 mg/L. Deste modo optou-se por realizar testes de flotação em escala de bancada, em pH igual a 10, utilizando AQ142 como coletor e amido como depressor. O HX começou a exercer uma pequena ação depressora sobre a hematita na concentração de 400 mg/L. Considerando-se que concentrações de depressor acima de 400 mg/L são

demasiadamente elevadas optou-se por não investigar se a seletividade continua a aumentar com o aumento da concentração de HX.

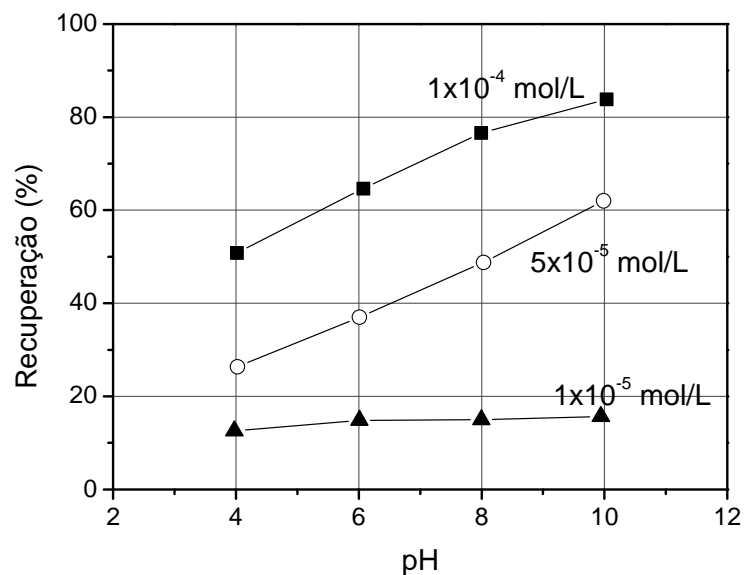


Figura 4.45: Flotabilidade de hematita, em função do pH e da concentração de AQ142.

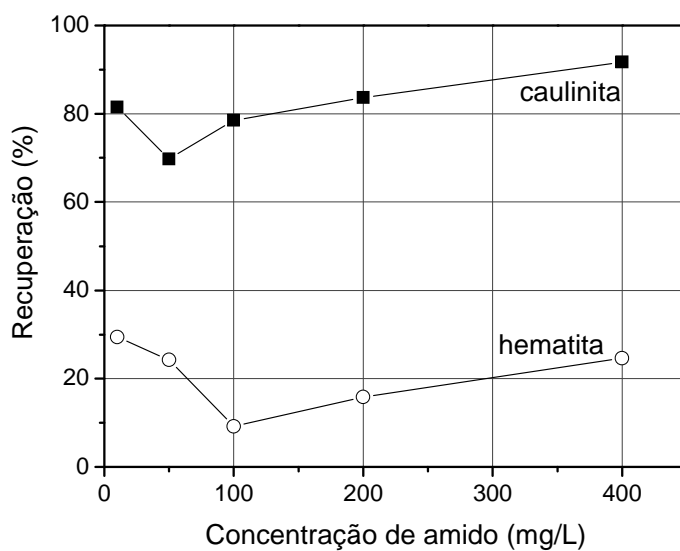


Figura 4.46: Flotabilidade de hematita e caulinita com AQ142, 1×10^{-4} mol/L, em função da concentração de amido em pH próximo a 10.

4.3 Modelamento cinético

O modelamento da cinética de flotação foi realizado através do ajuste das curvas de recuperação em função do tempo (geradas na etapa de microflotação) à equação de primeira ordem (equação 5.1) proposta por Morris (1951 *apud* Ek,1991).

$$R = R^{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (5.1)$$

Onde:

k = constante cinética

R = recuperação acumulada

R^{∞} = recuperação máxima

A constante de velocidade foi encontrada através da equivalência entre a equação de Morris linearizada (equação 5.2 ou 5.3) e a equação gerada pela regressão linear da curva de recuperação também linearizada. A validade do modelo para cada sistema foi avaliada pelo coeficiente de linearização (R^2) que foi obtido a partir da regressão linear.

$$\ln[(R^{\infty} - R) / R^{\infty}] = -kt \quad (5.2)$$

$$\ln[(R - R^{\infty}) / R^{\infty}] = kt \quad (5.3)$$

A figura 5.47 apresenta a linearização da curva de recuperação de caulinita em função do tempo de coleta utilizando-se cloreto de cetilpiridina (CCP) como coletor. A figura 5.47 também apresenta a regressão linear da curva. A partir da equação gerada pela regressão e da equação de Morris verifica-se que o valor da constante de velocidade (k) é igual a $2,237 \text{ s}^{-1}$. O valor obtido para o coeficiente de linearização (R^2) foi igual a 0,993 o que indica que a curva da cinética de flotação de caulinita com CCP se ajusta ao modelo de primeira ordem proposto por Morris.

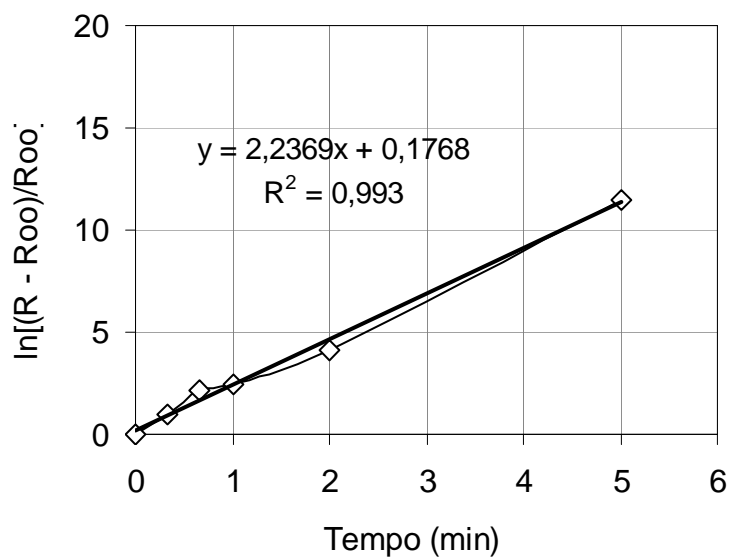


Figura 4.47: Regressão linear da curva de recuperação de caulinita com CCP (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo linearizada.

A tabela V.4 sumaria os valores dos coeficientes de linearização (R^2), constante cinética e tempo ótimo de coleta para cada sistema (mineral/coletor). De modo geral, o que se observou é que os valores das constantes cinéticas são muito baixos e próximos (pertencem à mesma ordem de grandeza) evidenciando que, em todos os casos, a velocidade da reação ou taxa de flotação é lenta. Além disso, os valores dos coeficientes de correlação indicaram que os sistemas (mineral-coletor) podem ser ajustados ao modelo de primeira ordem proposto por Morris.

O anexo 9.3 apresenta as linearizações das curvas de recuperação de caulinita, gibbsita e hematita com todos os coletores avaliados em função do tempo de coleta, bem como a equação gerada pela regressão linear de cada curva linearizada.

Tabela V.4: Valores dos coeficientes de linearização (R^2), constante cinética (K) e tempo ótimo de coleta para cada sistema (mineral/coletor)

| Sistema | Mineral | Coletor | K (s^{-1}) | R^2 | Tempo ótimo de coleta (min) |
|---------|-----------|----------|----------------|-------|-----------------------------|
| 1 | caulinita | 70DA30PA | 0,655 | 0,936 | 5 |
| 2 | | 2835 | 0,423 | 0,997 | 5 |
| 3 | | AQ142 | 0,793 | 0,887 | 2 |
| 4 | | CCP | 2,237 | 0,993 | 2 |
| 5 | | CTAB | 0,894 | 0,938 | 5 |
| 6 | | DDA | 0,996 | 0,938 | 2 |
| 7 | | DTAB | 1,110 | 0,964 | 5 |
| 8 | | EDA | 1,213 | 0,954 | 5 |
| 9 | gibbsita | 70DA30PA | 0,625 | 0,878 | 7 |
| 10 | | 2835 | 0,815 | 0,946 | 7 |
| 11 | | AQ142 | 1,038 | 0,992 | 5 |
| 12 | | CCP | 0,939 | 0,985 | 4 |
| 13 | | CTAB | 0,371 | 0,924 | 7 |
| 14 | | DDA | 0,378 | 0,851 | 2 |
| 15 | | DTAB | 0,623 | 0,969 | 7 |
| 16 | | EDA | 0,685 | 0,967 | 7 |
| 17 | hematita | 70DA30PA | 3,512 | 0,870 | 2 |
| 18 | | 2835 | 1,434 | 0,991 | 2 |
| 19 | | AQ142 | 2,501 | 0,908 | 2 |
| 20 | | CCP | 1,344 | 0,981 | 2 |
| 21 | | CTAB | 1,137 | 0,869 | 2 |
| 22 | | DDA | 3,373 | 0,986 | 2 |
| 23 | | DTAB | 1,654 | 0,938 | 5 |
| 24 | | EDA | 1,199 | 0,953 | 5 |

4.4 Testes de flotação em escala de bancada

Os balanços de massas dos testes de flotação realizados em escala de bancada encontram-se no anexo 9.4.

4.4.1 Minério bauxítico

A figura 5.48 apresenta os resultados dos testes de flotação realizados em escala de bancada utilizando-se dodecilamina (DDA) como coletor. Os valores da relação mássica alumina/sílica (Al/Si) ficaram, aproximadamente, entre 10 e 12, demonstrando que não houve seletividade na operação, uma vez que a Al/Si na alimentação era de 11,06. Wang et al. (2004) também não conseguiram resultados satisfatórios para concentração de bauxito utilizando DDA. Eles realizaram testes de flotação em escala de bancada com uma amostra de bauxito diaspórico utilizando DDA (100 g/t a 250 g/t) como coletor em pH próximo a 7. A recuperação metalúrgica ficou em torno de 80%, porém Al/Si ficou sempre abaixo de 9, sendo que o valor inicial era de 5,67.

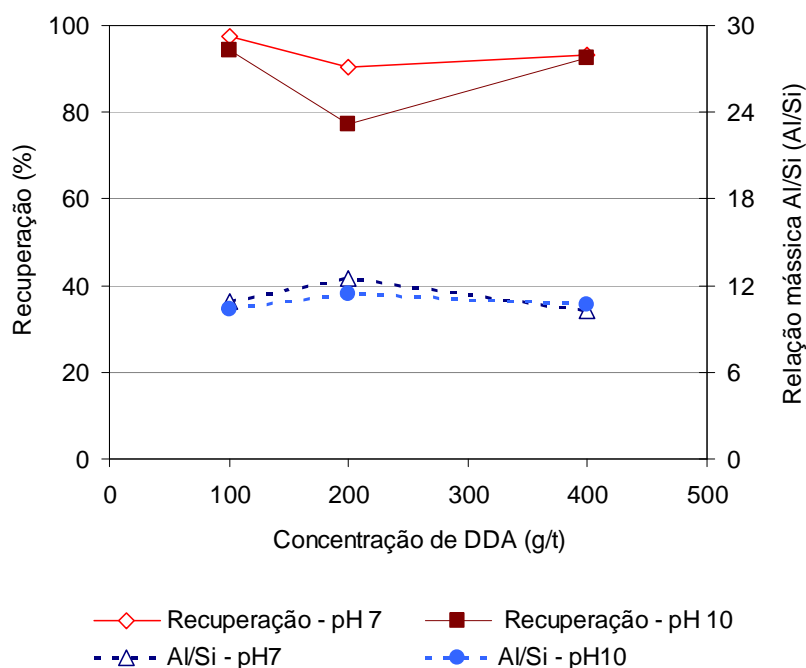


Figura 4.48: Recuperação metalúrgica de alumina aproveitável e relação mássica alumina/sílica (Al/Si) do concentrado de testes de flotação reversa em bancada em função do pH e da concentração de coletor (DDA).

A utilização do coletor brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) proporcionou melhores resultados do que os obtidos com o uso de DDA. Os resultados dos testes com CTAB (figura 5.49) indicaram valores de Al/Si nos concentrados superiores a 14, sendo que o maior valor, igual a 26,56, foi atingido para a concentração de CTAB de 400 g/t e pH próximo a 7. A recuperação metalúrgica decresceu com o aumento na concentração de coletor, chegando a 78% na condição de pH próximo a 7 e concentração de CTAB igual a 400 g/t. A recuperação mássica foi de 72,09%. Os testes realizados por Wang et al. (2004) com CTAB proporcionaram recuperação mássica igual a 77%, no entanto a relação Al/Si obtida, 9,6, foi muito inferior à alcançada nesta tese. Wang et al. (2004) realizaram os testes de flotação em bancada com bauxito diaspórico em pH próximo a 7 utilizando CTAB (400 a 500 g/t) como coletor e um reagente inorgânico, SFL (360 g/t), como depressor.

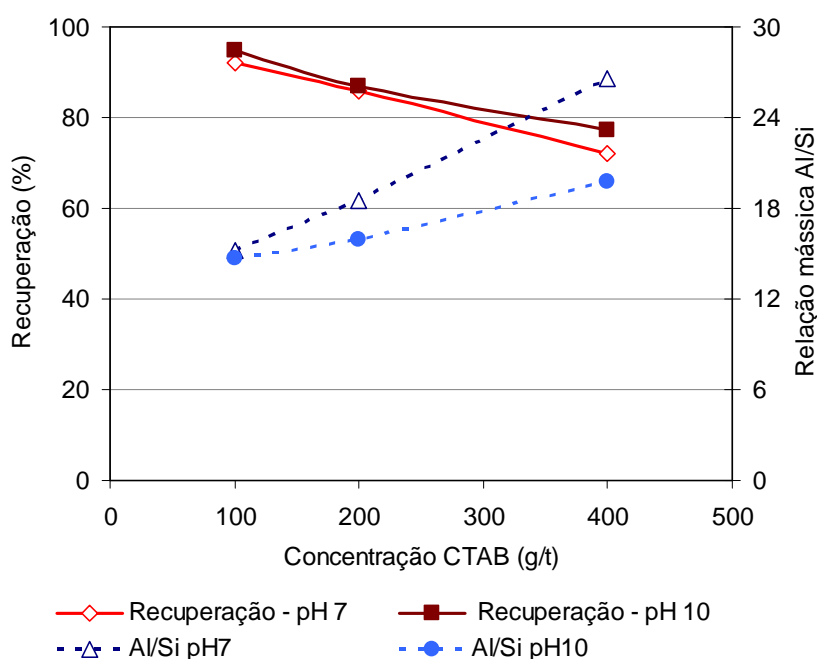


Figura 4.49: Recuperação metalúrgica de alumina aproveitável e relação mássica alumina/sílica (Al/Si) do concentrado de testes de flotação reversa em bancada em função do pH e da concentração de coletor (CTAB).

Entre os testes de flotação que foram realizados em escala de bancada os que utilizaram o coletor Tomamine Q-14-2 PG (AQ142) apresentaram os menores valores de recuperação e, como nos testes com CTAB, a recuperação foi inversamente proporcional à concentração do coletor (figura 5.50). A presença do depressor trouxe

seletividade ao sistema, porém o aumento na sua concentração não resultou em progresso da seletividade. Os valores de Al/Si ficaram entre 24 e 26.

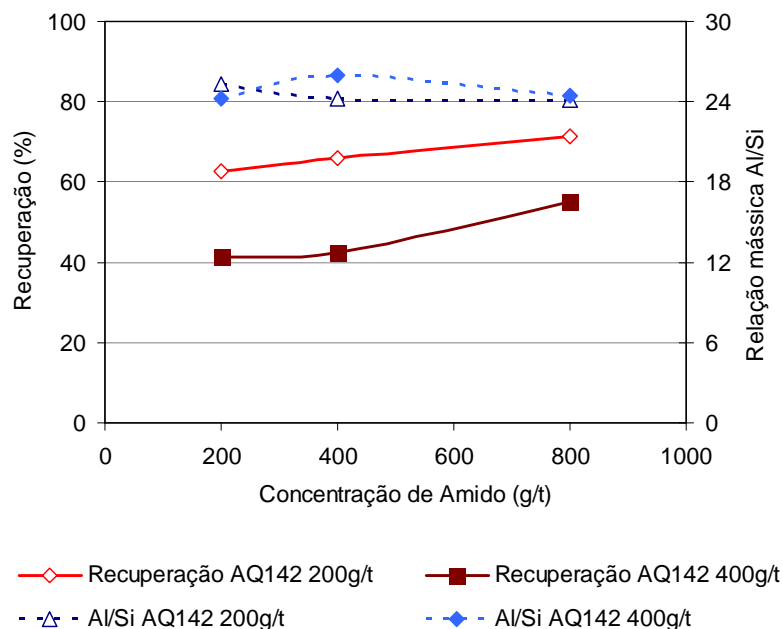


Figura 4.50: Recuperação metalúrgica de alumina aproveitável e relação mássica alumina/sílica (Al/Si) do concentrado de testes de flotação reversa em bancada em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (AQ142).

4.4.2 Minério de ferro

O teor de Al_2O_3 no minério de ferro, antes de misturá-lo ao caulim, era de 0,34%, desta maneira optou-se por avaliar a separação da caulinita por esse parâmetro. O teor de Al_2O_3 no minério que alimentou os testes de flotação (após mistura entre minério de ferro e caulim) elevou-se para 3,78%.

Os testes de flotação em bancada foram realizados em duas etapas que se diferenciaram pela granulometria de alimentação: etapa 1 (granulometria inferior a $150\mu m$) e etapa 2 (granulometria inferior a $45\mu m$).

A figura 5.51 apresenta os resultados dos testes de flotação, pertencentes à etapa 1 ($-150\mu m$, $+10\mu m$), utilizando o coletor brometo de dodecil trimetilamônio (DTAB) em pH próximo a 7 e em pH próximo a 10. À medida que se elevou a concentração de DTAB observou-se um decréscimo na recuperação de hematita e caulinita (evidenciado

pelos decréscimos nas recuperações de Fe e Al_2O_3 , respectivamente). Entre os testes realizados na primeira etapa com o coletor DTAB, o teste de número 3 (realizado em pH 7 com granulometria mais grosseira e dosagem de DTAB igual a 400 g/t) foi o que apresentou menores teores dos contaminantes (SiO_2 e Al_2O_3) no produto. Nesse teste os teores de SiO_2 e Al_2O_3 chegaram a 1,20 e 0,74.

A figura 5.52 mostra os resultados dos testes de flotação de minério de ferro em escala de bancada utilizando DTAB sendo a granulometria de alimentação menor que 45 μm (etapa 2). A diminuição da granulometria desfavoreceu a recuperação de Fe e, principalmente, Al_2O_3 em pH próximo a 7. Em relação aos teores dos contaminantes nos afundados (concentrados) os valores mais baixos foram obtidos para a dosagem de coletor igual a 400g/t (testes 24 e 27). Fato este que consolida uma tendência já apresentada na etapa 1 que indicou o decréscimo nos teores de sílica e alumina a medida que se elevou a concentração de DTAB.

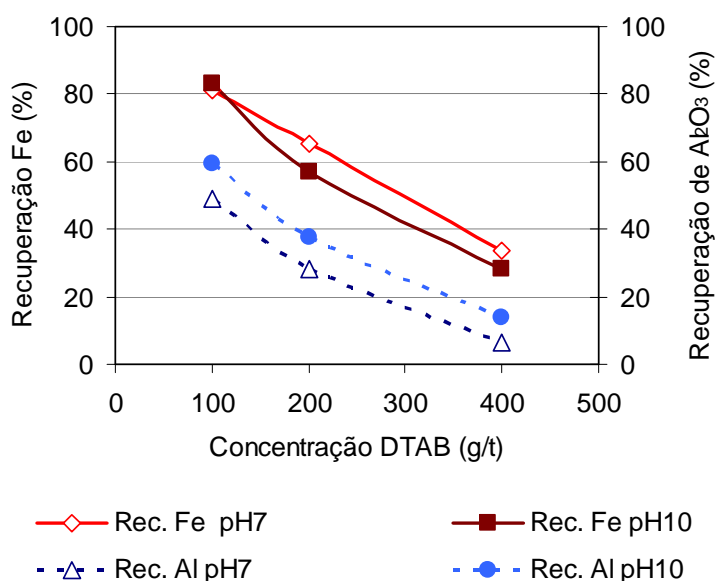


Figura 4.51: Recuperação metalúrgica de Fe e Al_2O_3 do concentrado de testes de flotação reversa em bancada com minério de ferro (-150 μm) em função do pH e da concentração de coletor (DTAB).

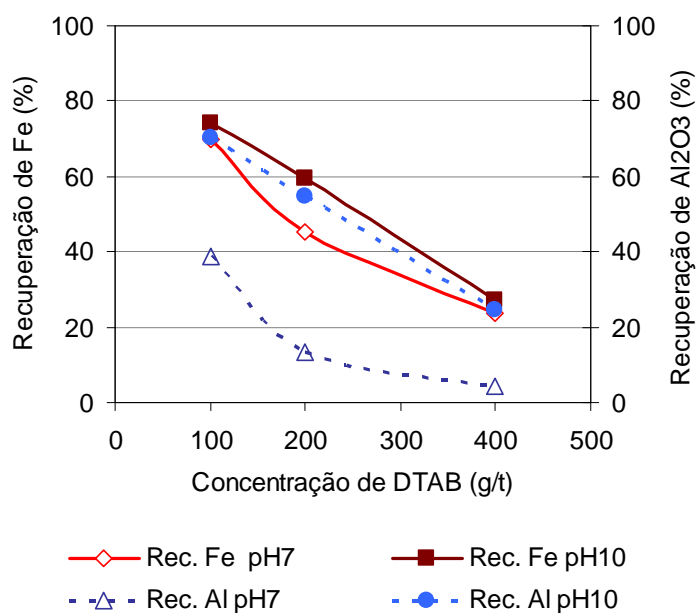


Figura 4.52: Recuperação metalúrgica de Fe e Al_2O_3 do concentrado de testes de flotação reversa em bancada com minério de ferro ($-45\ \mu\text{m}$) em função do pH e da concentração de coletor (DTAB).

As figuras 5.53 a 5.56 mostram os resultados de testes de flotação em escala de bancada que utilizaram depressor para favorecer a seletividade da separação. Os dados apresentados na figura 5.53 são referentes aos testes que utilizaram o coletor Flotigam EDA (EDA). Os dados apresentados na figura 5.54 são referente aos testes que utilizaram o coletor Tomamine Q-14-2 PG (AQ142). Nos dois casos, quando se compara aos resultados apresentados na figura 5.51, observa-se semelhante diferença entre as recuperações de Fe e Al_2O_3 . No entanto, tal diferença (aproximadamente 35% a 40%) não é suficiente para dizer que, considerando-se apenas uma etapa (*rougher*), houve uma eficiente concentração, uma vez que o rejeito apresenta alto teor de ferro (aproximadamente 50%), bastante superior ao aceitável em escala industrial. Há que se ressaltar que, como o teor de ferro na alimentação é bastante alto (61%), é coerente o elevado teor de ferro no rejeito. Esse fato sugere que devem-se realizar outros testes que configurem etapas *scavenger* e *cleaner* num estudo mais profundo em escala de bancada e, posteriormente, piloto para verificar se, e em que extensão, a perda de ferro no rejeito pode ser minimizada. Em relação ao teor de sílica no concentrado, obtiveram-se valores entre 1 e 1,5 (o teor de sílica na alimentação era de 5,50). Diferentemente do teor de ferro no rejeito, como discutido

acima, os valores de sílica no concentrado estão mais próximos ao aceitável industrialmente.

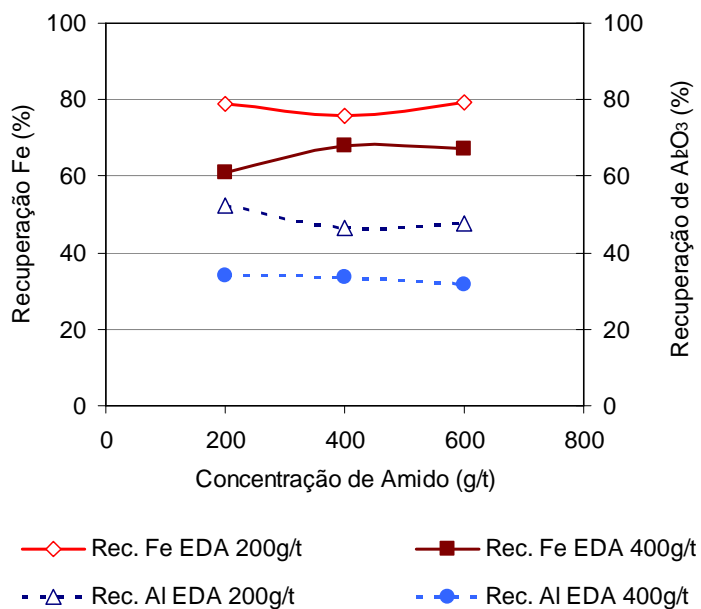


Figura 4.53: Recuperação metalúrgica de Fe e Al₂O₃ no concentrado de testes de flotação reversa em bancada de minério de ferro (-150 μm) em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (EDA).

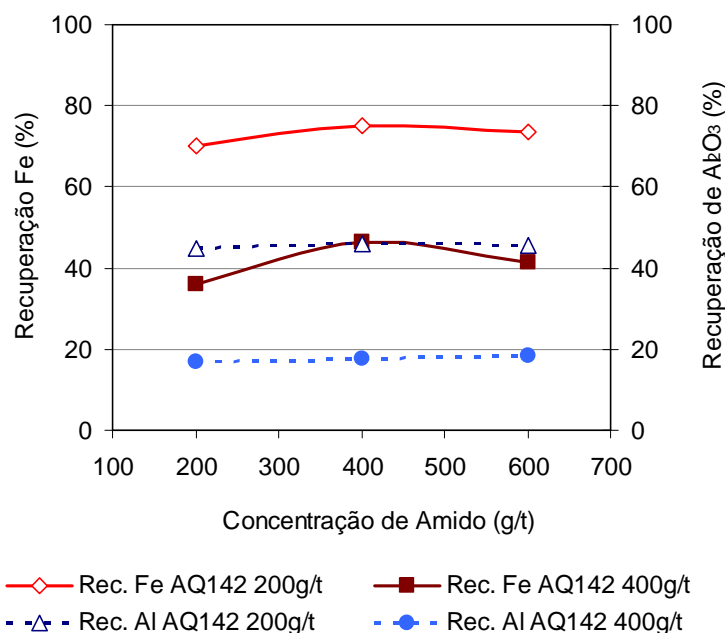


Figura 4.54: Recuperação metalúrgica de Fe e Al_2O_3 no concentrado de testes de flotação reversa em bancada de minério de ferro ($-150\ \mu\text{m}$) em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (AQ142).

Os resultados apresentados nas figuras 5.55 e 5.56 são decorrentes das mesmas condições utilizadas para gerar as figuras 5.53 e 5.54, porém a granulometria da alimentação é menor que $45\ \mu\text{m}$ (etapa 2). Dois pontos devem ser ressaltados. Primeiro, a diminuição da granulometria causou um decréscimo na recuperação mássica de todos os testes, conseqüentemente decresceram as recuperações de Fe e Al_2O_3 . Segundo, utilizando-se o sal quaternário AQ142 (400 g/t) observou-se que elevação na concentração de amido desfavorece a recuperação de alumina e favorece, ligeiramente, a recuperação de hematita no concentrado o que é benéfico ao processo.

De um modo geral, os resultados dos testes de flotação em escala de bancada com minério de ferro mostraram baixos valores de recuperação mássica e metalúrgica. Considerando que o minério sintético foi composto por 10% de caulim, o que configuram uma situação extrema, os baixos valores de recuperação alcançados estão dentro do esperado.

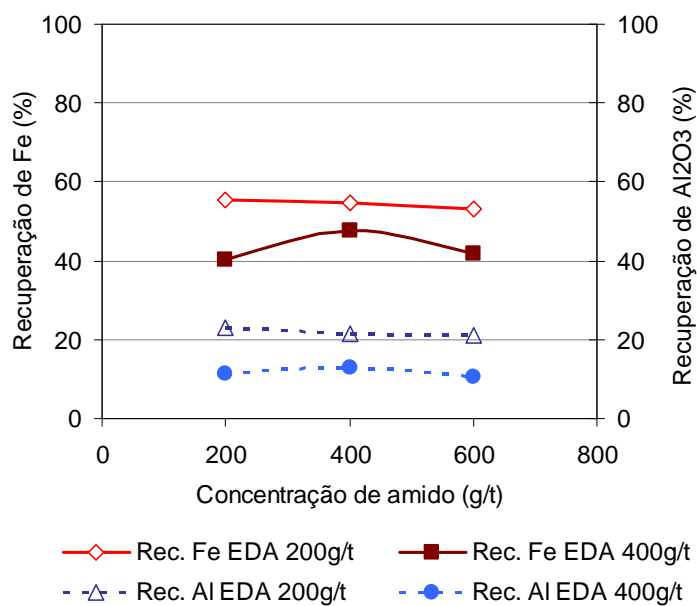


Figura 4.55: Recuperação metalúrgica de Fe e Al₂O₃ no concentrado de testes de flotação reversa em bancada de minério de ferro (-45 μm) em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (EDA).

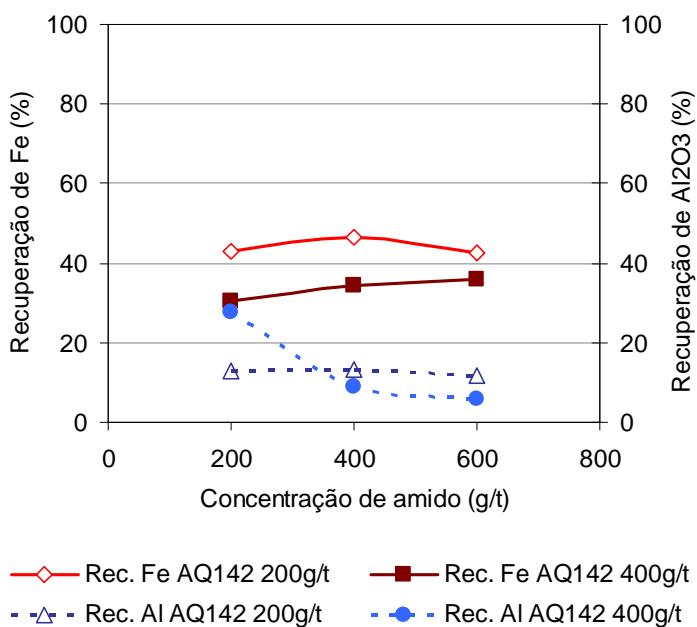


Figura 4.56: Recuperação metalúrgica de Fe e Al₂O₃ no concentrado de testes de flotação reversa em bancada de minério de ferro (-45 μm) em função da concentração de depressor (amido) e da concentração de coletor (AQ142).

5 CONCLUSÕES

5.1 Preparação das amostras

A preparação da amostra de bauxito resultou em elevação da relação mássica alumina sílica (de 7,3 para 11,05). Entre os minerais que compõem o bauxito, a caulinita é o mais friável, assim, os estágios de cominuição e deslamagem, realizados na etapa de preparação da amostra, possibilitaram uma maior separação deste mineral em relação aos outros o que resultou em uma elevação da relação Al/Si.

5.2 Testes de microflotação: sistema caulinita - gibbsita

O uso do coletor dodecilamina (DDA), na concentração de 1×10^{-4} mol/L, indicou que há seletividade para separação entre caulinita e gibbsita em valores de pH entre 4 e 10. A utilização de DDA em concentração igual a 5×10^{-5} mol/L indicou que há seletividade para separação entre caulinita e gibbsita, especialmente para os valores de pH maiores que 7. O aumento na concentração de DDA resultou em diminuição na recuperação de caulinita em pH igual a 10, o que pode ser uma consequência da formação de micela a partir da hemimicela.

Utilizando-se o coletor Flotigam 2835 (2835) obteve-se seletividade para separação entre caulinita e gibbsita, sem o uso de depressor, apenas em pH igual a 4. A inserção de depressor não resultou em seletividade para a separação de caulinita e gibbsita com 2835 em valores de pH maiores que 4.

Houve seletividade na separação entre caulinita e gibbsita utilizando-se, como coletor, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) nas concentrações de 1×10^{-4} mol/L e 5×10^{-5} mol/L nos valores de pH entre 4 e 10.

Não é possível realizar a separação entre caulinita e gibbsita com o coletor Tomamine-Q-14-2 PG (AQ142) sem uso de depressor. O uso de amido, 400 mg/L, possibilitou a separação em pH igual a 10.

Não se obteve seletividade, mesmo com uso de depressores (amido e HX), para a separação entre caulinita e gibbsita utilizando-se os seguintes coletores: mistura de

aminas (70DA30PA), cloreto de cetilpiridina (CCP), brometo de dodecil trimetilamônio (DTAB) e Flotigam EDA (EDA).

5.3 Testes de microflotação: sistema caulinita – hematita

Os resultados indicaram que não é possível realizar a separação entre caulinita e hematita, mesmo com a inserção de depressor no sistema, utilizando os seguintes coletores: DDA, 70DA30PA, CTAB.

Obteve-se seletividade para a separação entre caulinita e hematita utilizando o coletor EDA na presença do depressor amido em valor de pH igual a 10.

Utilizando-se o coletor Flotigam 2835 é possível realizar a flotação seletiva de caulinita na faixa ácida de pH.

É possível realizar a separação entre caulinita e hematita com DTAB, sem o uso de depressor, em valores de pH entre 4 e 10.

Utilizando-se o coletor CCP obteve-se seletividade para separação entre caulinita e hematita, sem o uso de depressor, apenas em pH igual a 4. A inserção de depressor (amido, HX) não resultou em seletividade para a separação em valores de pH maiores que 4.

Utilizando-se o coletor AQ142 obteve-se seletividade para separação entre caulinita e hematita, em pH igual a 10, na presença de depressor (amido).

5.4 Estudo cinético

Os valores obtidos para as constantes cinéticas são baixos e próximos entre si (pertencem à mesma ordem de grandeza) evidenciando que, em todos os casos, a velocidade da reação é lenta.

5.5 Testes de flotação em escala de bancada

Os resultados obtidos a partir dos testes de flotação em escala de bancada com bauxito, utilizando-se o coletor AQ142, na presença de amido, e o coletor CTAB, se mostraram bastante seletivos alcançando valores de relação mássica alumina/sílica (Al/Si) próximos a 25. Os maiores valores de recuperação, entre 70% e 90%, foram obtidos quando utilizou-se o coletor CTAB.

Os resultados dos testes de flotação em escala de bancada com minério de ferro não proporcionaram elevados valores de recuperação, entretanto, utilizando-se o coletor DTAB obtiveram-se concentrados com baixos teores de sílica e alumina, em torno de 1%.

5.6 Conclusão final

Os resultados obtidos na etapa de microflotação indicaram várias condições de seletividade para os dois sistemas avaliados. Em relação ao sistema caulinita/gibbsita os resultados fornecidos pelos testes de flotação em escala de bancada foram bastante promissores, tanto em termos de seletividade quanto em termos de recuperação, especialmente porque o método proposto nesta tese é indicado para tratar materiais que são rejeitos ou não são considerados minérios, ou seja, materiais que não oferecem resposta satisfatória quando submetidos aos métodos de concentração convencionalmente utilizados na concentração de bauxito.

Apesar de obterem-se concentrados com baixos valores de contaminantes, os testes de flotação em escala de bancada com minério de ferro não proporcionaram elevados valores de recuperação e mostraram uma elevada perda de ferro no rejeito. Novos testes, configurando etapas *cleaner* e *scavenger* devem ser realizados para verificar se, e em que extensão, pode-se minimizar a perda de ferro no rejeito e favorecer a recuperação.

Outra vertente deste trabalho foi avaliar a cinética de flotação de caulinita, gibbsita e hematita. A cinética de flotação dos minerais foi modelada a partir da equação de primeira ordem. Obtiveram-se valores razoáveis para o coeficiente de linearização, o que sugere que as curvas de recuperação em função do tempo podem ser comparadas a uma reação química de primeira ordem. Os valores obtidos para as

constantes cinéticas foram baixos e próximos entre si evidenciando que, em todos os casos, a velocidade da reação é lenta.

6 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Frente aos novos desafios que são postos ao tratamento de minérios, como aumento da complexidade dos minérios, eleva-se a importância de trabalhos acadêmicos bem fundamentados que investiguem problemas atuais e problemas emergentes a médio e longo prazo. Diante do crescente aumento na concentração de caulinita em minérios de ferro e, principalmente, em minérios bauxíticos, justificou-se a execução deste trabalho com foco em minérios brasileiros e na avaliação de diversos tipos de coletor, alguns já apresentados na literatura e outros sugeridos nesta tese.

No cenário atual a presença de caulinita nos bauxitos é um problema mais crítico do que nos minérios de ferro. Em relação à separação de caulinita em minérios bauxíticos, esta tese é uma importante contribuição para a literatura. Apesar de encontrarmos muitos trabalhos referentes à dessilicação de bauxitos, esse é o primeiro trabalho realizado com bauxito brasileiro cuja ganga é essencialmente caulinita. A grande maioria dos resultados obtidos nesta tese concorda com a literatura, sendo que houve uma discrepância em relação ao desempenho da dodecilamina como coletor, como discutido na seção 5.2.1.1, fato esse que foi discutido no XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa.

A grande relevância deste trabalho, em relação à separação de caulinita em minérios de ferro, é consequência das operações em que a etapa de deslamagem não é suficiente para retirar adequadamente a caulinita presente no minério, o que tem como resultado um aumento no teor de alumina e sílica no concentrado. Além disso, esta tese traz mais uma contribuição para a literatura, uma vez que é o primeiro trabalho brasileiro de cunho mais acadêmico e detalhado que avaliou, mais profundamente, a separação entre caulinita e hematita com uma diversa gama de coletores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO. Alumínio ameaçado: Expansão da produção esbarra no custom da energia, ampliando o *déficit* de oferta de produtos. *Metalurgia e Materiais*, volume 66, p.272-273, 2010.

ABDEL-KHALEK, N. A.; YASSIN, K. E. ; SELIM, K. A. Effect of starch type on selectivity of cationic flotation of iron ore. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING SYMPOSIUM, n. 12, 2010. Cappadocia, Turquia, Proceedings..., p. 457 – 464.

ARAUJO, A. C.; AMARANTE, S. C.; SOUZA, C. C.; SILVA, R. R. R. Ore mineralogy and its relevance for iron ores methods in processing of Brazilian iron ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C)*, volume 112, p. C54-C64, 2003.

BITTENCOURT, L. R. M.; LIN C. L.; MILLER J. D. The flotation recovery of high-purity gibbsite concentrates from Brazilian bauxite ore. In: LAKSHMANAN, VI. Advanced materials applications of mineral and metallurgical processing principles. Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration INC. Chapter 9, p. 77 – 85, 1990.

BUCKENHAM, H. M.; ROGERS, J. Transactions Institute of Mining and Metallurgy. 64, parte 1:11, 1954-1955.

CAO, X.; HU, Y.; XU, J. Synthesis of γ -alkoxy-propylamines and their collecting properties on aluminosilicate minerals. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 11, número 3, pg. 280-285, 2004.

CAO, X.; LIU, C. HU, Y. Flotation of kaolinite with dodecyl tertiary amines. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 16, p. 749-752, 2009.

CAO, X.; ZHANG, L.; HU, Y.; LIU, C.; OUYANG, K. Synthesis of N, N-diethyl dodecyl amine and its flotation properties on bauxite. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 15, p. 188-192, 2008a.

CAO, X. F.; LIU, C. M.; HU, Y. H. Research on the relationship of three amine collector's structure and their flotation performances on three aluminosilicate. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, n. 24, 2008b. Beijing, China, Proceedings..., p. 1513-1517.

CHEN, X.; HU, Y.; WANG, Y.; XIONG, D. Effects of sodium hexametaphosphate on flotation separation of diaspore and kaolinite. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 12, nº 4, p. 420-424, Agosto, 2005.

CHEN, X. Q.; MA J. W.; CHEN, X. H.; CHEN, Z. Y.; CHEN Z. H. Study of middle-low grade bauxite desilication by bi-flotation technology. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, nº 24, 2008, Beijing, China. Proceedings..., p. 1447-1454

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxito: Considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. *Química Nova*, volume 25, fascículo 3, p. 490-498, 2002.

DARDENE, M. A.; SCHOBENHAUS, C. *Metalogênese do Brasil*. 1 ed. Brasília: Editora Universidade de Brasília, 2001. 392p.

DERJAGUIN, B. V.; DUKHIN, S. S. Kinetic theory of the flotation of fine particles. In: International Mineral Processing Congress, n. 13, 1979, Warsaw. Proceedings... p. 21-62.

EK, C. Flotation kinetics. In: MAVROS, P.; MATIS, K. A. *Innovation in flotation technology*. Londres: Kluwer Academic Publishers, 1991. capítulo 2.1, p. 183-210.

FERREIRA, V. M.; DONDA, J. D.; PERES, A. E. C. Avaliação a produção de um super concentrado de minério de ferro. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, volume 56, fascículo 3, p. 191-194, 2003.

FUERSTENAU, M. C.; HAN, K. N. Activators. In: SOMASUNDARAN, P., MOUDGIL, B. M. *Reagents in mineral technology*. 1 ed. Nova York: Markel Dekker Inc., 1987. Volume 27, capítulo 13, p. 411-428.

FUERSTENAU, M. C.; PALMER, B. R. Anionic flotation of oxides and silicates. In: A. M. GAUDIN MEMORIAL FLOTATION SYMPOSIUM, 1976. Anais Flotation A. M. Gaudin memorial volume. Nova York: AIME, 1976, p. 148-196.

GARCIA-ZUNIGA, H. *The efficiency obtained by flotation is an exponential function of time*. Boletim Mineiro de la Sociedad National de Minero, 47, Santiago, p. 83-86, 1935.

GUO, J. A novel depressor useful for flotation separation of diasporite and kaolinite. *Mining Science and Technology*, volume 20, p. 292-295, 2010.

HAYNMAN, V. J. Fundamental model of flotation kinetics. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, n. 11, 1975, Cagliari, Itália, Proceedings..., p. 537-559.

HUANG, C.; ZHANG, L.; WANG, Y.; LAN, Y. Separation of aluminosilicates and diasporite from diasporic-bauxite by selective flocculation. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 15, p. 520-525, 2008.

HUBER-PANU, H.; ENE-DANALACHE, E.; COJOCARIU, D. G. *Matematical models of batch and continuous flotation*. Flotation, AIME, New York, p.675-724, 1976.

HU, Y., JIANG, H., WANG, D. Electrokinetic behavior and flotation of kaolinite in CTAB solution. *Minerals Engineering*, volume 16, p. 1221-1223, 2003.

HU, Y.; OUYANG, K.; CAO, X.; ZHANG, L. Flotation of kaolinite and diasporite with hexadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 15, p. 378-381, 2008.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. *Manual of Mineralogy*. 20 ed. John Wiley and Sons Inc., 1985. p. 531-583.

KLIMPEL, R. R. Selection of chemical reagents for flotation. In: Mular, A. L. e Bhappu, R. B. *Mineral processing plant design*. 2ª edição. Nova York: AIME, 1982. volume 1, capítulo 45, p. 9077-934.

KÖSTER, R.; SCHRECK, B.; RYBINSKII, V.; DOBIAS, B. New reagent systems for the flotation of kaolinite. *Minerals Engineering*, v.5, n.3-5, p.445-456, 1992.

KURUSU, R. S.; CHAVES, A. P.; ANDRADE, C. F.; ABREU, C.A.V. Concentration of bauxite fines via froth flotation. *Revista da Escola de Minas*, v. 66, fascículo 3, p.271-276, 2009.

LEJA, J.; RAO S. R. *Surface chemistry of froth flotation*. 2 edição. Nova York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. 743 p.

LI, Z.; GALLUS L. Adsorption of dodecyl trimethylammonium and hexadecyl trimethylammonium onto kaolinite – Competitive adsorption and chain length effect. *Applied Clay Science*, n.35, p. 250-257, 2007.

LI, H.; HU, Y.; WANG, D. Effect of hydroxamic acid polymers on reverse flotation of bauxite. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 11, nº 3, p. 291-294, 2004.

LIU, C.; HU, Y.; CAO, X. Substituent effects in kaolinite flotation using dodecyl tertiary amines. *Minerals Engineering*, volume 22, p. 849-852, 2009.

LIUYIN, X.; HONG, Z.; GUANGYI, L.; SHUAI, W. Utilization of soluble starch as a depressant for the reverse flotation of diasporite from kaolinite. *Minerals Engineering*, volume 22, p. 560-565, 2009.

LU, Y.; ZHANG, G.; FENG, Q.; OU, L. A novel collector RL for flotation of bauxite. *Journal of Central University Technology*, Changsha, China, v. 9, n.1, p. 21-24, 2002.

LYNCH, A. J.; JOHNSON N. W.; MANALAPIG, E. V.; THORE, C. G. Mathematical models of flotation. In: Lynch, A. J.; Johnson N. W.; Manalapig, E. V.; Thore, C. G.

Mineral and coal flotation circuits; Their simulation and control. 1ª edição. Nova York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981. volume 3, capítulo 3, p. 57-96.

MA, X.; BRUCKARD, W. J.; HOLMES, R. Effect of collector, pH and ionic strength on the cationic flotation of kaolinite. *International Journal of Mineral Processing*, volume 93, p. 54-58, 2009.

MA, X.; BRUCKARD, W. J.; MCCALLUM, D. Adsorption of starch on kaolinite surface. IN: XXV INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 2010, Brisbane, Austrália. Proceedings...p. 2147-2151.

MAGRIOTIS, Z. M.; LEAL, P. V. B. ; SALES, P. F.; PAPINI, R. M. ; VIANA, P. R. M. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. *Journal of Hazardous Materials*, volume 184, p. 465-471, 2010.

MARABINI, A. M.; CIRIACHI, M.; PLESCIA, P. ; BARBARO, M. Chelating reagents for flotation. *Minerals Engineering*, volume 20, p. 1014-1025, 2007.

MÁRTIRES, R. A. C. Sumário Mineral: Alumínio. Departamento Nacional de Produção Mineral, Pará. 2008 a.

MÁRTIRES, R. A. C. Sumario Mineral: Ferro. Departamento Nacional de Produção Mineral, Pará. 2008 b.

MASSOLA, C. P.; CHAVES, A. P.; LIMA, J. R. B.; ANDRADE, C. F. Separation of silica from bauxite via froth flotation. *Minerals Engineering*, volume 22, p. 315-318, 2009.

MASSOLA, C. P.; CHAVES, A. P.; ANDRADE, C. F.; ABREU, C. A. V. Reverse Froth Flotation of Bauxites from the Zona da Mata área. In: XXII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, v.1, 2007, Ouro Preto, Brasil. Anais..., p. 431-437.

MEYER, F. M. Availability of Bauxite Reserves. *Natural Resources Research*. Volume 13, fascículo 3, p.161-172, 2004.

MONTENEGRO, L. C. M. Efeito das condições operacionais sobre a relação teor recuperação na flotação de minérios de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2001, 125 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

MORRIS, T. M. Discussão (ARBITER, N. *Flotation rates and flotation efficiency*, Min. Eng., 3, p. 791-796, 1951). Ibid, 3, p. 991-992, 1951.

NAGARAJ, D. R. The chemistry and application of chelating or complexing agents in minerals separations. In: SOMASUNDARAN, P., MOUDGIL, B. M. *Reagents in mineral technology*. 1 ed. Nova York: Markel Dekker Inc., 1987. Volume 27, capítulo 9, p. 257-334.

ONODA, G. V.; FUERSTENAU, D. W. In: International Mineral Processing Congress, n. 7, 1964, New York. Proceedings... 301p.

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.

PAVLOVIC, S.; BRANDÃO, P. R. G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. *Minerals Engineering*, volume 16, p. 1117-1122, 2003.

PERES, A. E. C.; ARAUJO, A. C. Tópicos Avançados de Flotação para Minérios de Ferro. In: Curso interno – Vale. 132 p. 2008.

PERES, A. E. C.; CORREA, M. I. Depression of iron oxides with corn starches. *Minerals Engineering*, volume 9, nº 12, p. 1227-1234, 1996.

QUEIROZ, L. A. Caracterização de minérios da mina de Brucutu, VALE, focada na previsibilidade das operações de concentração mineral. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009, 355 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

RAO, K. H.; SU, F.; FORSSBERG, K. S. E. Flotation kinetics of apatite from magnetite. In: Zhang, P.; El-Shall, H.; Wiegel, R. *Beneficiation of phosphates; Advances in research and practice*. SME, 1999. capítulo 10, p. 103-125.

RODRIGUES, O. M. S. Estudos de flotação de caulinita. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009, 96 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

RODRIGUES, O. M. S.; MARTINS, L. V. F.; VIANA, P. R. M.; ARAUJO, A. C. Investigação da Cinética de Flotação de caulinita e do Quartzo e sua Implicação na Flotação Reversa de Minérios de Ferro. In: 64º Congresso da ABM, 2009, Belo Horizonte, Brasil. Anais.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C; DUTRA, A. J. B. BAUXITO. In: *Minerais e Rochas Industriais*. CETEM, 293p., 2005.

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

SCHUHMANN, R. Methods for steady state study of flotation problems. *Journal of Physical Chemistry*, nº46, p. 891-910, 1942.

SILVA, P. R. R.; ANDRADE, L. R. M.; ARAÚJO, F. S. D.; LEITE, J. Y. P. Flotabilidade do caulim utilizando como coletor catiônico Duomeen T. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, v.1, 2006, Natal, RN, Brasil.

SMITH, R. W. Cationic and amphoteric collectors. In: SOMASUNDARAN, P., MOUDGIL, B. M. *Reagents in mineral technology*. 1 ed. Nova York: Markel Dekker Inc., 1987. Volume 27, capítulo 8, p. 219-355.

SMITH, R. W. Activation of beryl and feldspars by fluorides in cationic collectors systems. *AIME Transactions*, número 232, p. 160-168, Junho, 1965.

SMITH, R. W.; SMOLIK, T. J. Infrared and X-ray diffraction study of the activation of beryl and feldspars by fluorides in cationic collector systems. *AIME Transactions*, nº 232, p. 196-204, setembro, 1965.

SUN, W.; LIU, W.; HU, Y. FTIR analysis of adsorption of poly diallyl-dimethyl-ammonium chloride on kaolinite. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 15, p. 373-377, 2008.

TOMLINSON, H. S.; FLEMING, M. G. Flotation rate studies, Mineral Processing. In: International Mineral Processing Congress, n. 6, 1965, Cannes. Proceedings... p. 563-579.

TURRER, H. D. G. Utilização de poliacrilamidas de alto peso molecular na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2004, 79 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

TURRER, H. D. G. Polímeros depressores na flotação de minério de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2007, 207 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

WANG, Y.; HU, Y.; LIU, X. Flotation de-silicating from diasporic-bauxite with cetyl trimethylammonium bromide. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 10, nº 4, p. 324-328, 2003.

WANG, Y.; HU Y.; HE, P.; GU, G. Reverse flotation for removal of silicates from diasporic-bauxite. *Minerals Engineering*, v. 17, p. 63-68, 2004.

WARREN, L. J.; KITCHENER, J. A. *Transactions Institute of Mining and Metallurgy*. v. 81, p. C137, 1972.

WEI, T. L.; SMITH, R. W. *Reagents in mineral industry*. Institute of Mining and Metallurgy, 1984, p. 41.

XIA, L.; ZHONG, H.; LIU, G.; LI, X. Electron bandstructure of kaolinite and its mechanism of flotation using dodecylamine as collector. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 16, p. 73-79, 2009a.

XIA, L.; ZHONG, H.; LIU, G.; HUANG, Z.; CHANG, Q. Flotation separation of the aluminosilicates from diasporite by a Gemini cationic collector. *International Journal of Mineral Processing*, volume 92, p. 74-83, 2009b.

XU, Z.; PLITT, V.; LIU, Q. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores – A Chinese experience. *Minerals Engineering*, v. 17, p. 1007-1015, 2004.

YU, X.; ZHONG, H.; LIU, G. Reverse flotation of diasporite from aluminosilicates by a new cationic organosilicon quaternary ammonium collector. *Minerals and Metallurgical Processing*, volume 27, p. 173-178, 2010.

YUEHUA, H.; WEI, S.; HAO, J.; MILLER, J. D.; FA, K. The anomalous behavior of kaolinite flotation with dodecyl amine collector as explained from crystal structure considerations. *International Journal of Mineral Processing*, n° 76, p.163-172, 2005.

YUEHUA, H.; WEI, S.; HAIPU, L.; XU, Z. Role of macromolecules in kaolinite flotation. *Minerals Engineering*, n° 17, p. 1017-1022, 2004.

ZHAO, S. M.; WANG, D. Z.; HU, Y. H.; LIU, B. D.; XU, J. The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. *Minerals Engineering*, n.16, p. 1391-1395, setembro, 2003a.

ZHAO, S. M.; WANG, Y. H.; BAO, S. X.; XU, J. Flotation of aluminosilicates using N-(2-aminoethyl)-1-naphthaleneacetamide. *Minerals Engineering*, volume 16, pg. 1031-1033, 2003b.

ZHAO S.; ZHONG, H.; LIU, G. Effect of quaternary ammonium salts on flotation behavior of aluminosilicate minerals. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, n° 4, p. 500-503, 2007.

ZHANG, X.; HU, Y.; LIU, R. Hydrophobic aggregation of ultrafine kaolinite. *Journal of Central South University Technology*, Changsha, China, volume 15, pg. 368-372, 2008a.

ZHANG, L. M.; HU, Y. H. ; CAO, X. F ; OUYANG, K. Study on mechanism of N,N-alkyl dodecylamine in flotation of kaolinite and diaspore. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, n. 24, 2008b, Beijing, China, Proceedings..., p. 1580-1586.

ZHANG, L. X.; CHEN, X. Q.; LIU, X. Review of flotation desilication on diasporic bauxite. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, n. 24, 2008c, Beijing, China, Proceedings..., p. 1485-1490.

ZHANG, Y. H.; WEI, D. Z.; ZENG, K. W.; REN, A. J.; ZHENG, G. B.; LIU, S. H.; CHEN, D. Z.; Application and development of depressant BK501 in the desilication from bauxite by reverse flotation. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, n. 24, 2008d, Beijing, China, Anais..., p. 1563-1567.

ZHONG, H.; LIU, G.; XIA, L.; YIPING, L.; HU, Y.; ZHAO, S.; YU, X. Flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite using three cationic collectors. *Minerals Engineering*, nº 21, p. 1055-1061, 2008.

8 ANEXOS

8.1 Difratogramas de raios-X

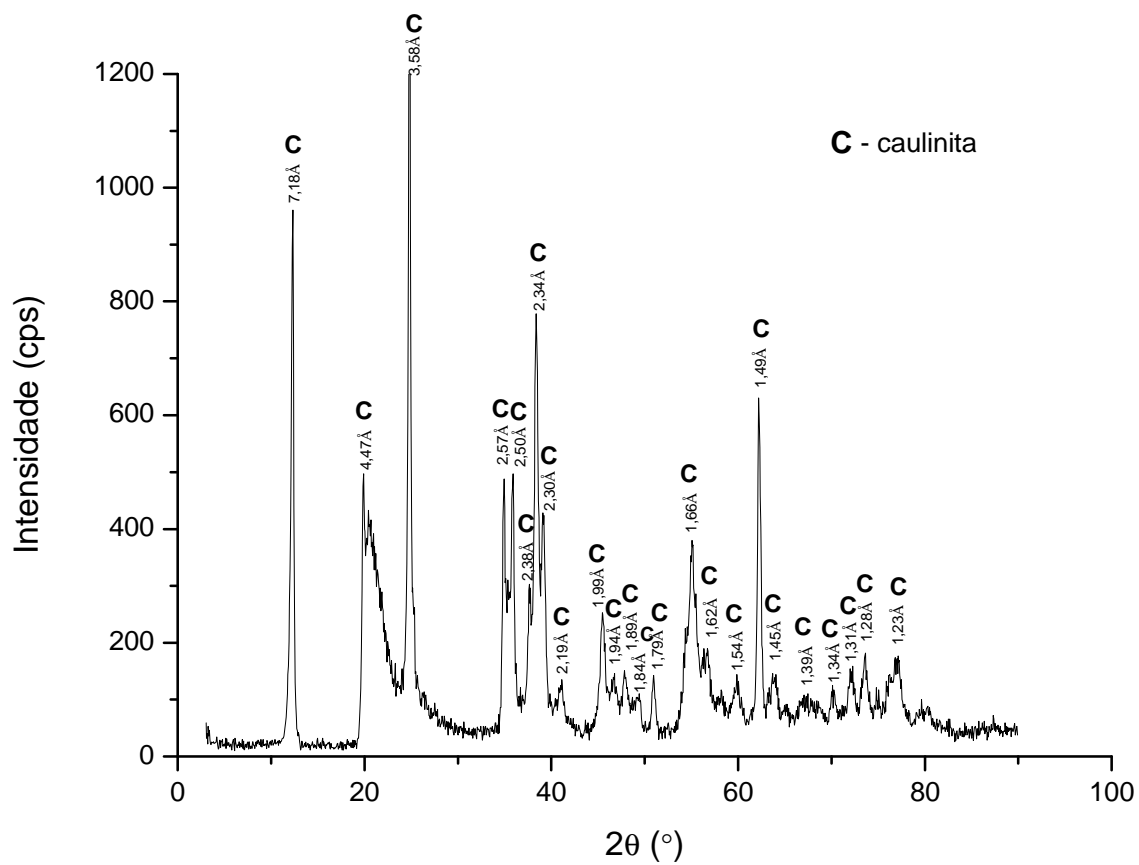


Figura 8.1: Difratograma da amostra de caulinita.

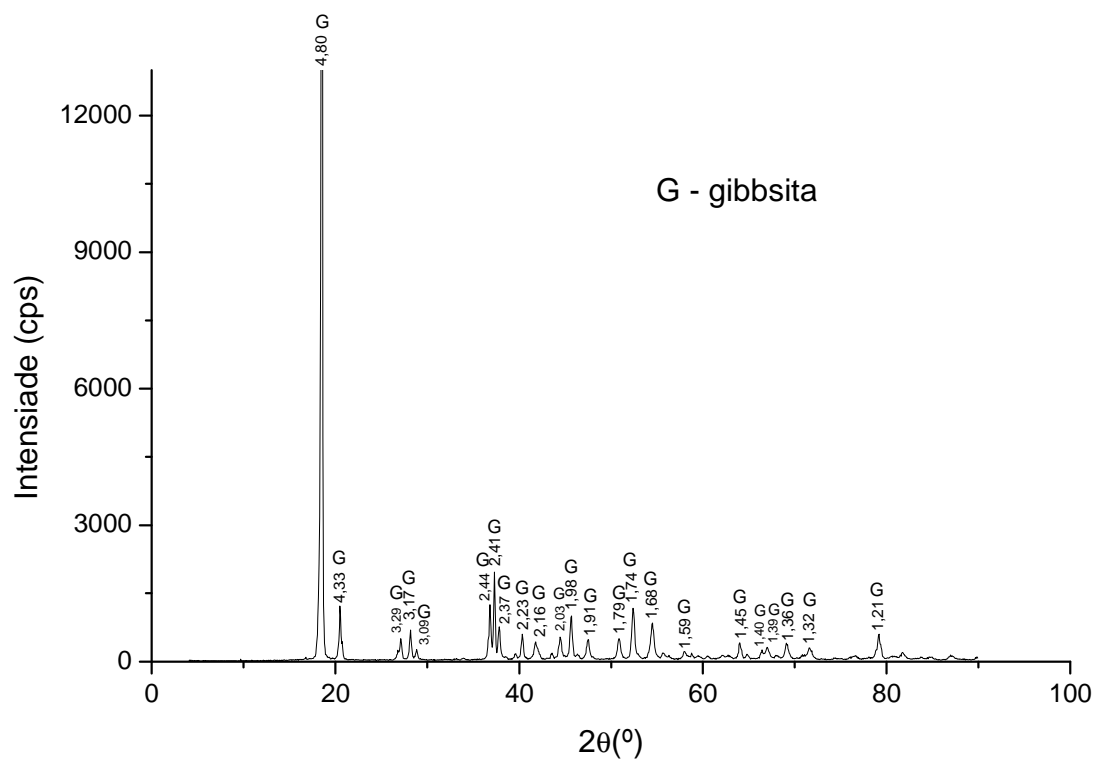


Figura 8.2: Difratoograma da amostra de gibbsita.

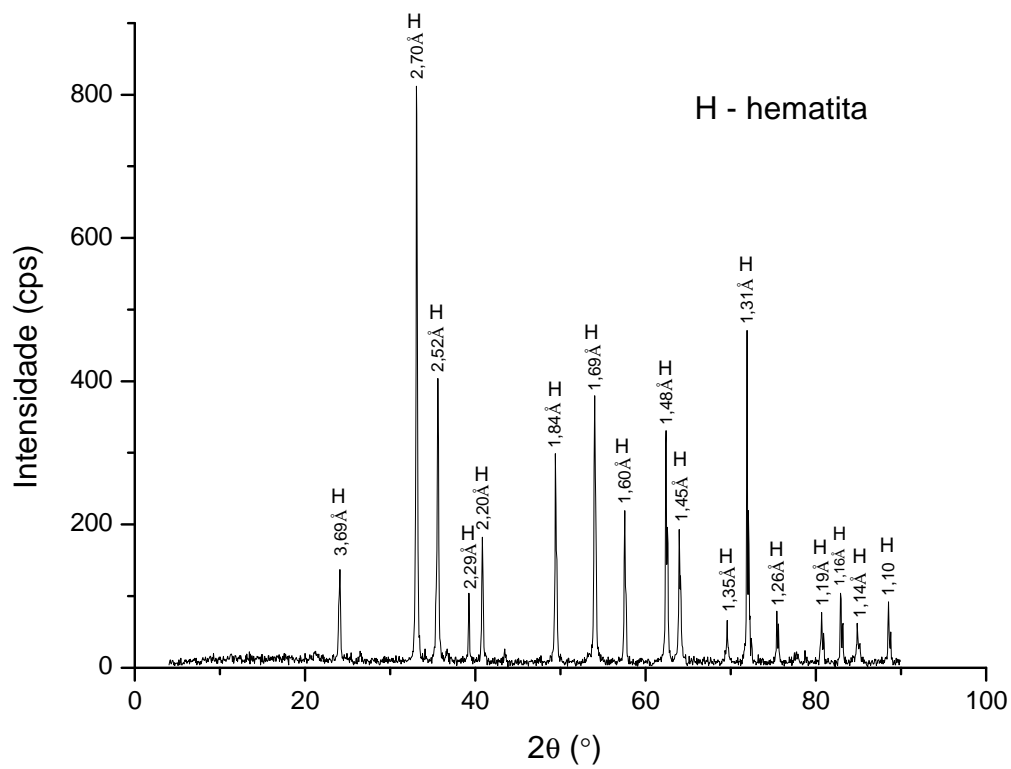


Figura 8.3: Difratoograma da amostra de hematita.

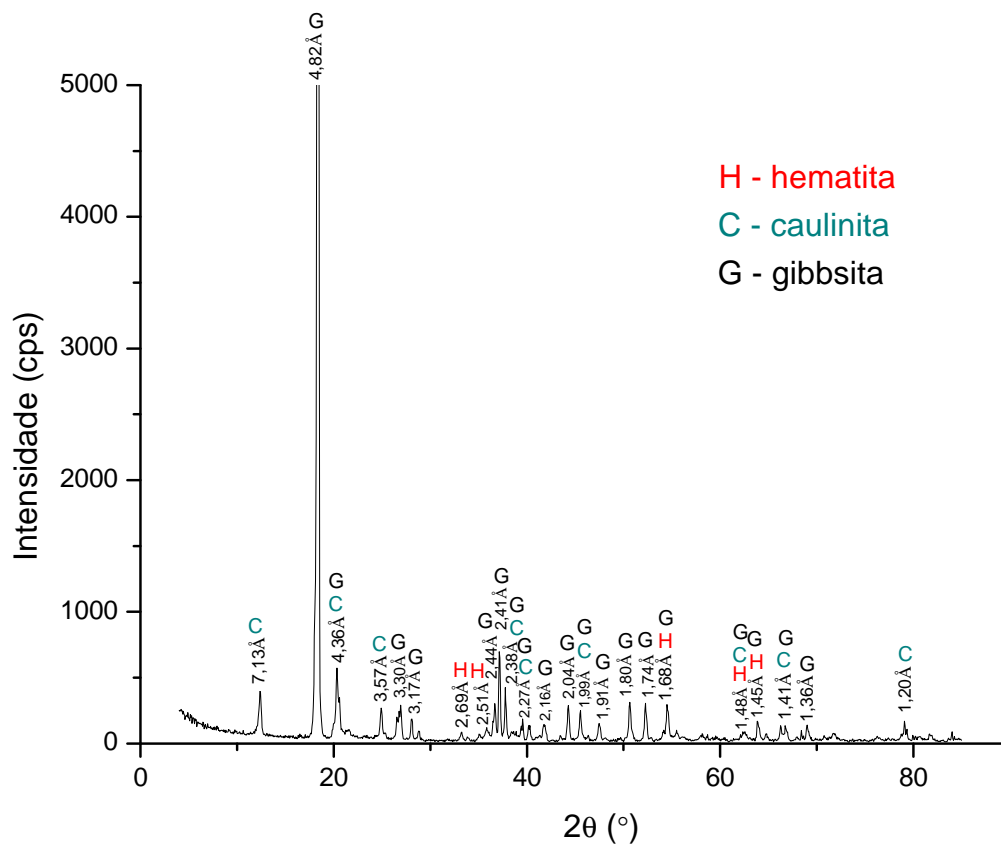


Figura 8.4: Difratoograma da amostra de bauxito.

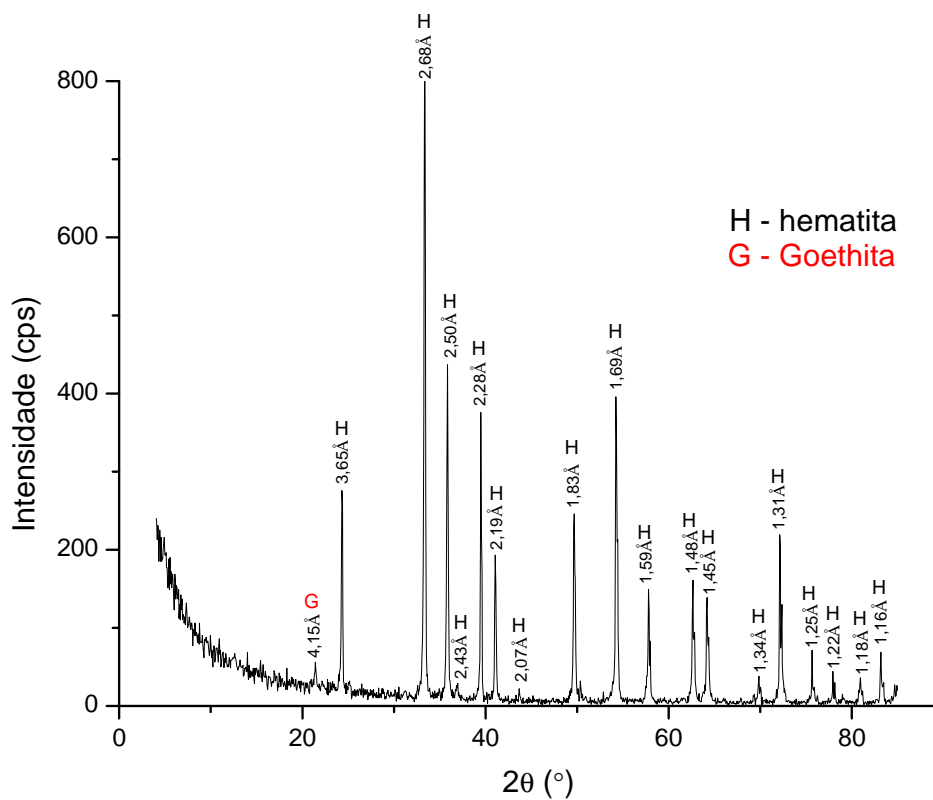


Figura 8.5: Difratoograma da amostra de minério de ferro.

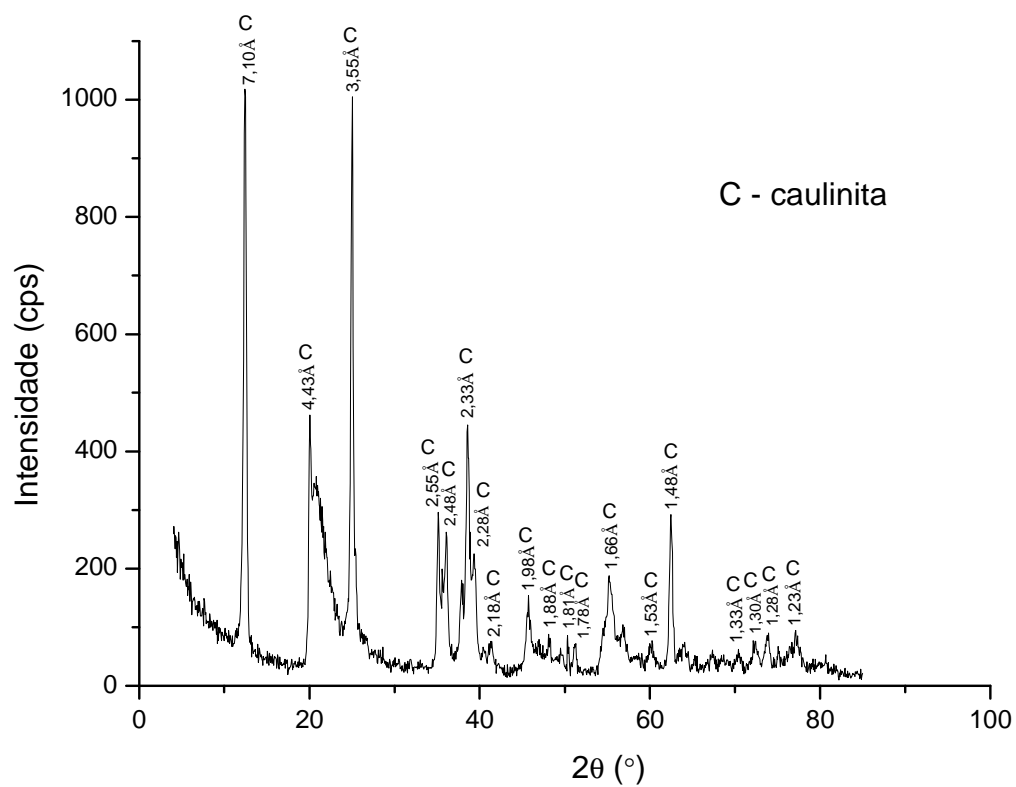


Figura 8.6: Difratoograma da amostra de caulim.

8.2 Espectros de fluorescência de raios-X

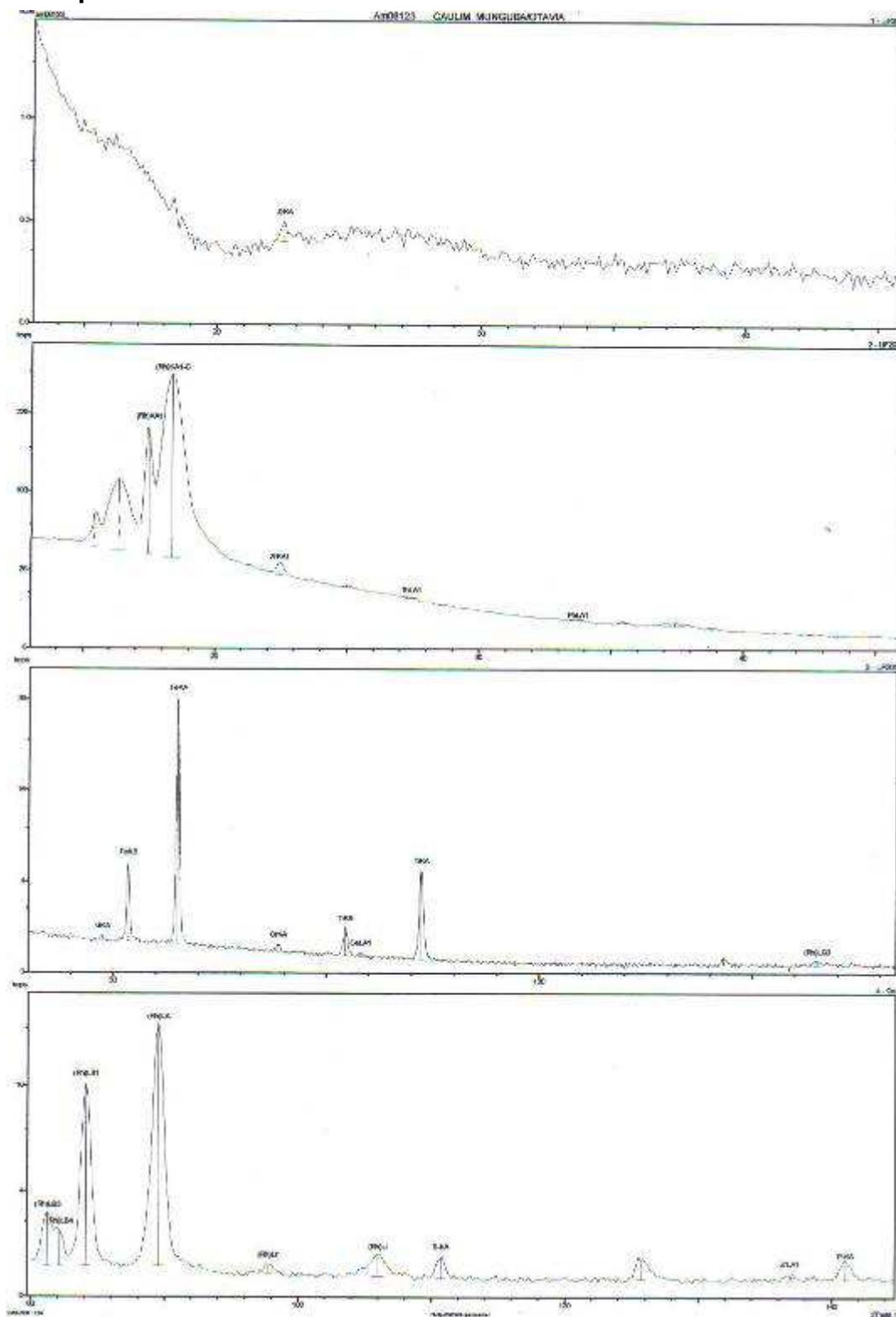


Figura 8.7: Espectro de Fluorescência de raios-X de caulinita.

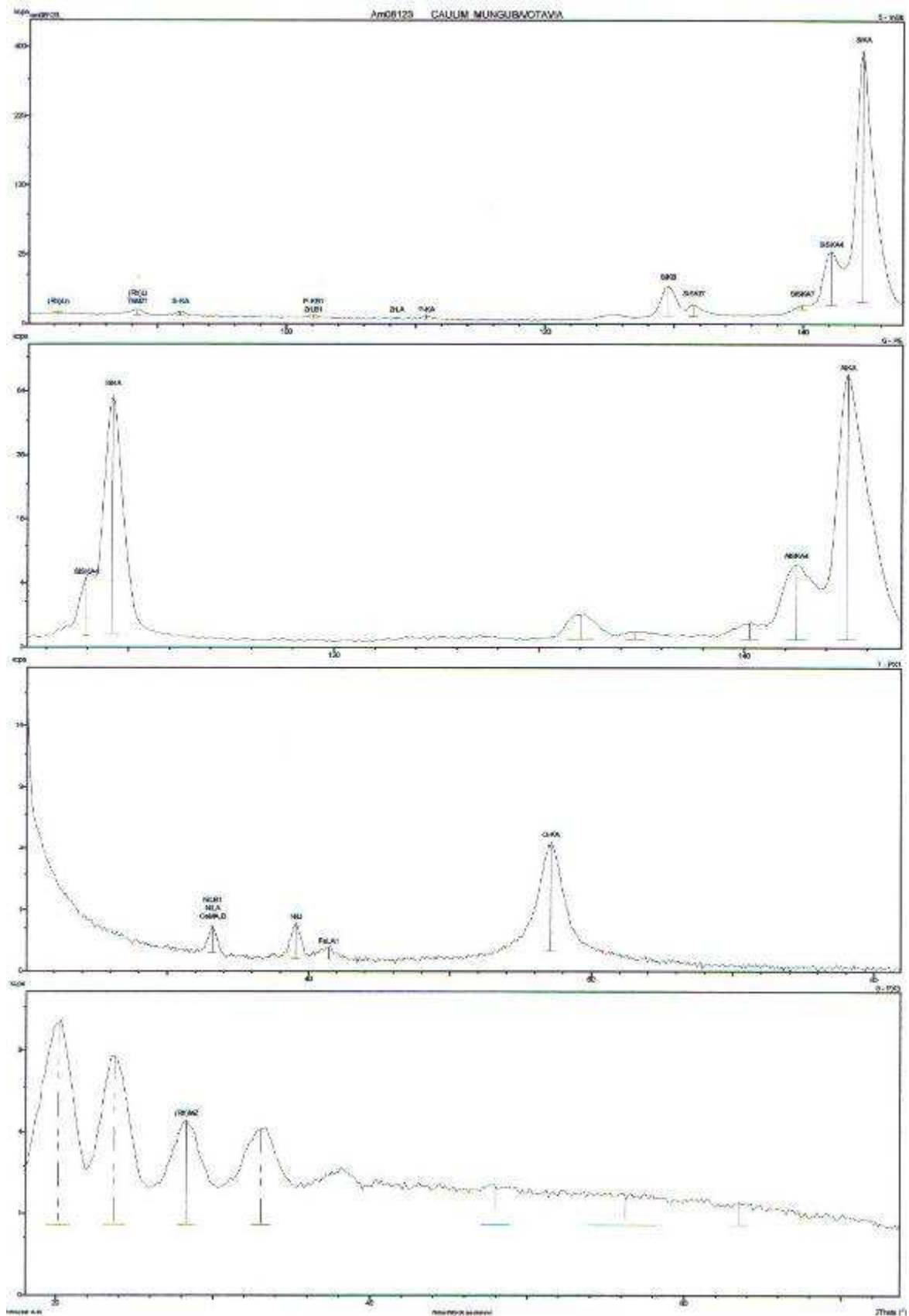


Figura 8.8: Espectro de Fluorescência de raios-X de caulinita.

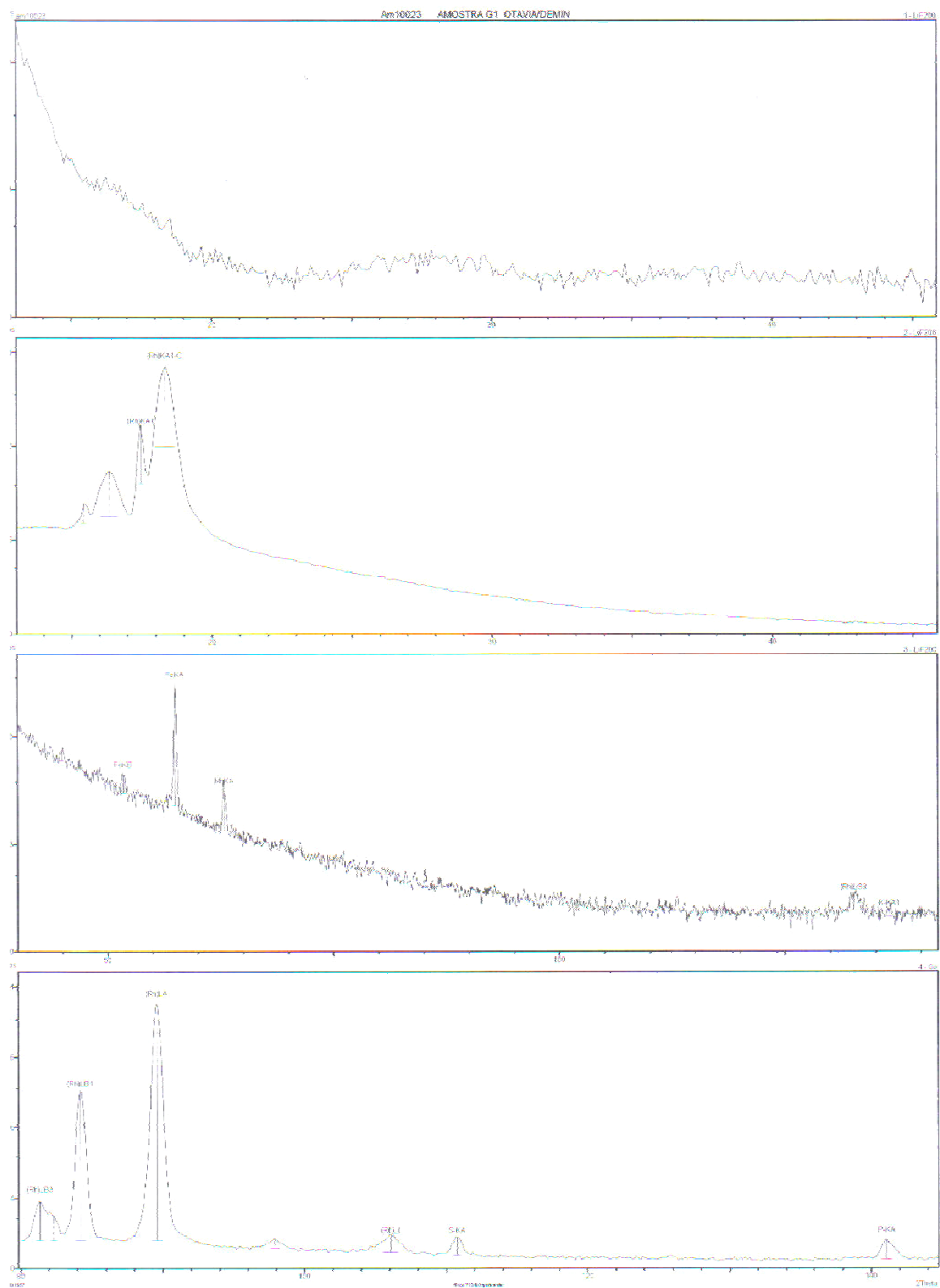


Figura 8.9: Espectro de Fluorescência de raios-X de gibbsita.

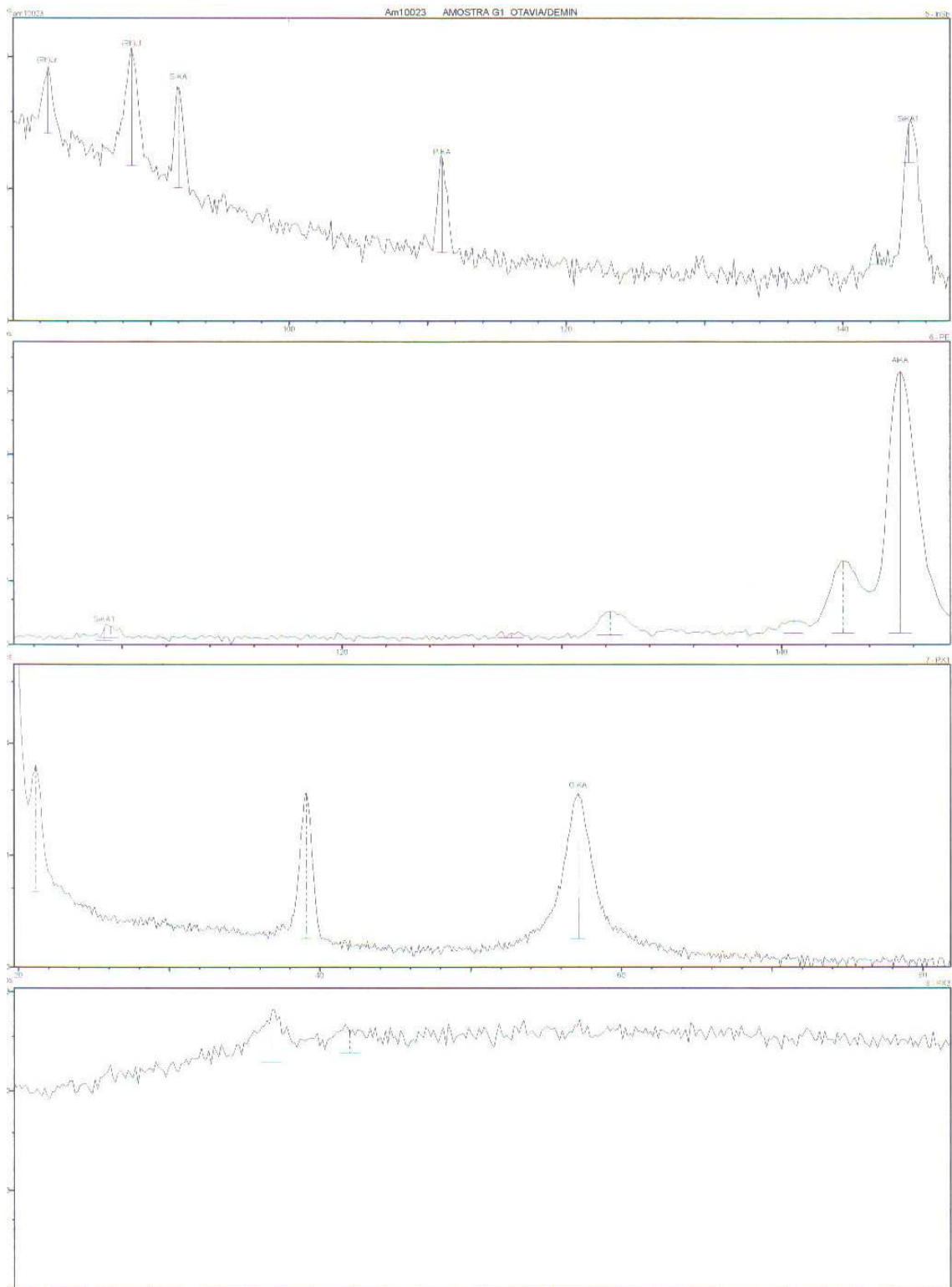


Figura 8.10: Espectro de Fluorescência de raios-X de gibbsita.

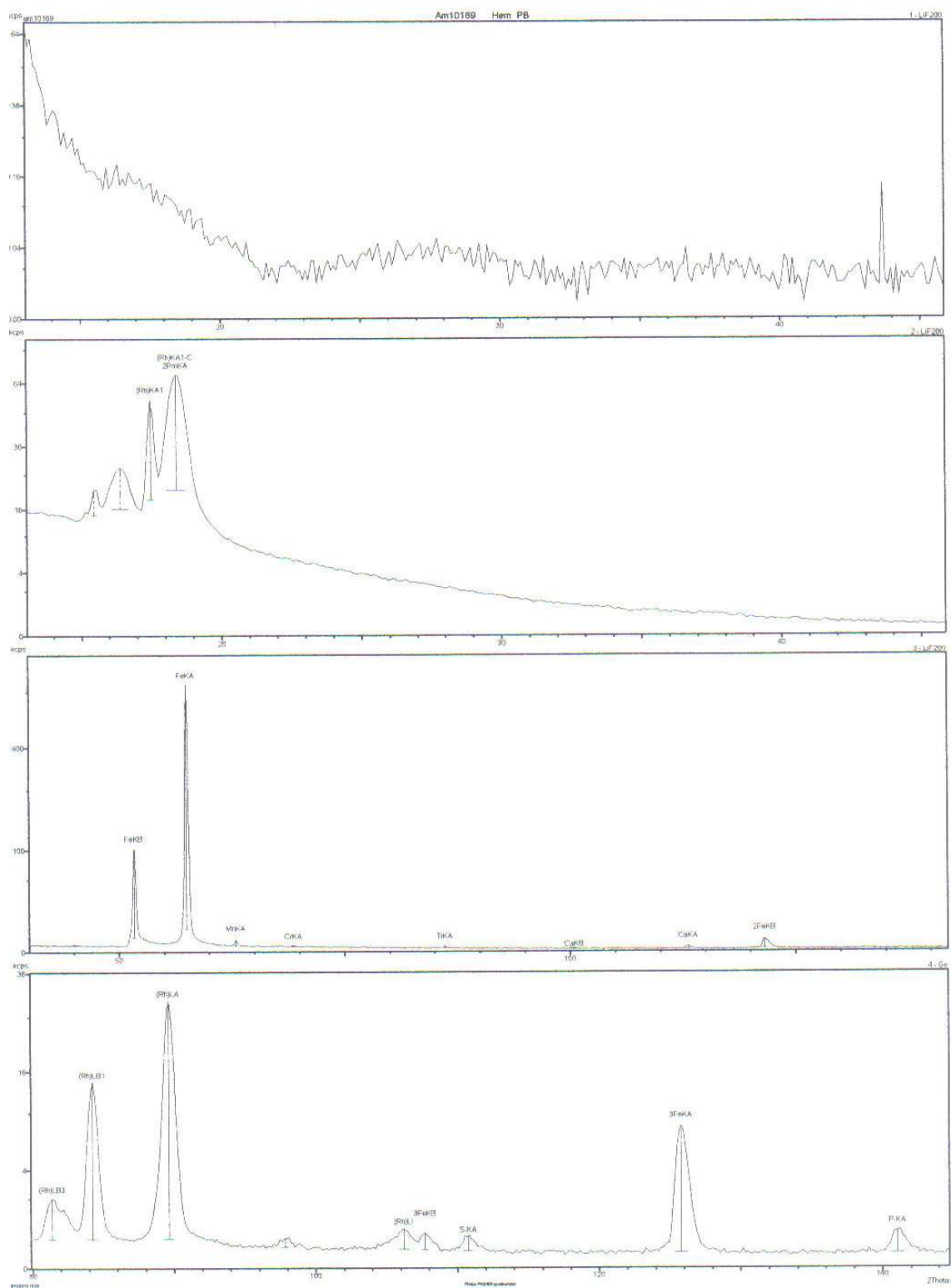


Figura 8.11: Espectro de Fluorescência de raios-X de hematita.

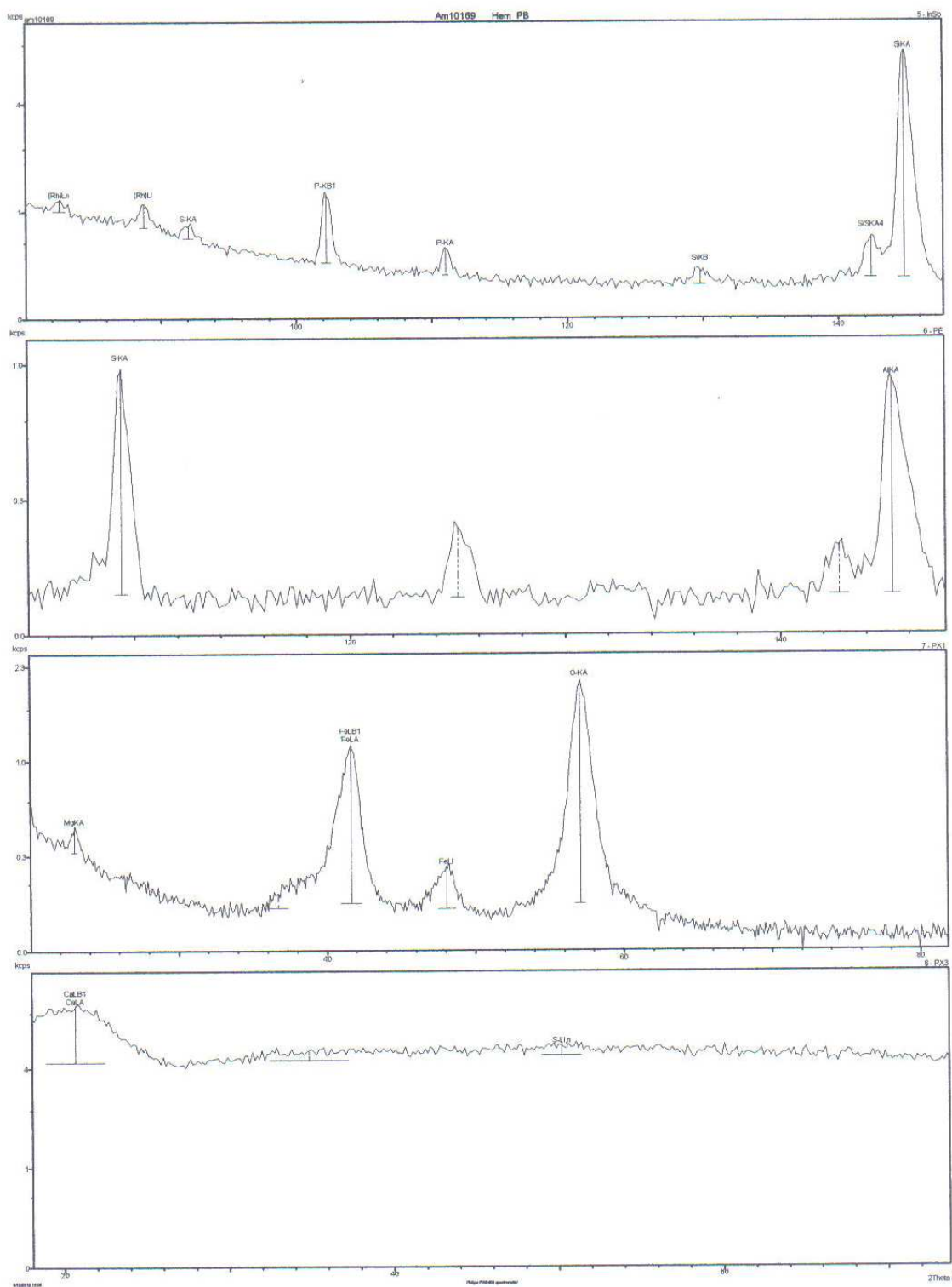


Figura 8.12: Espectro de Fluorescência de raios-X de hematita.

8.3 Estudo cinético

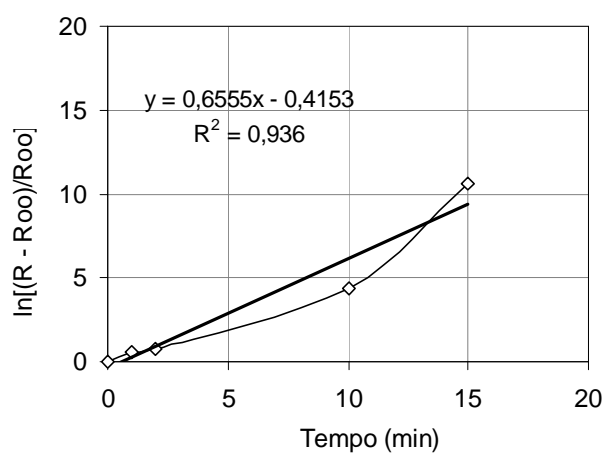


Figura 8.13: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com 70DA30PA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

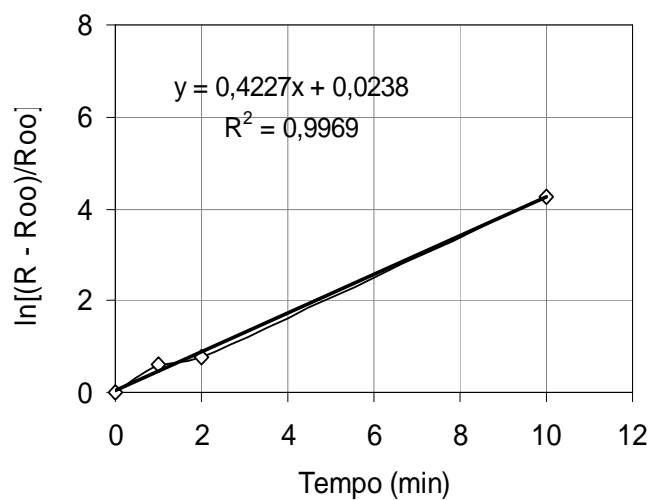


Figura 8.14: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com 2835 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

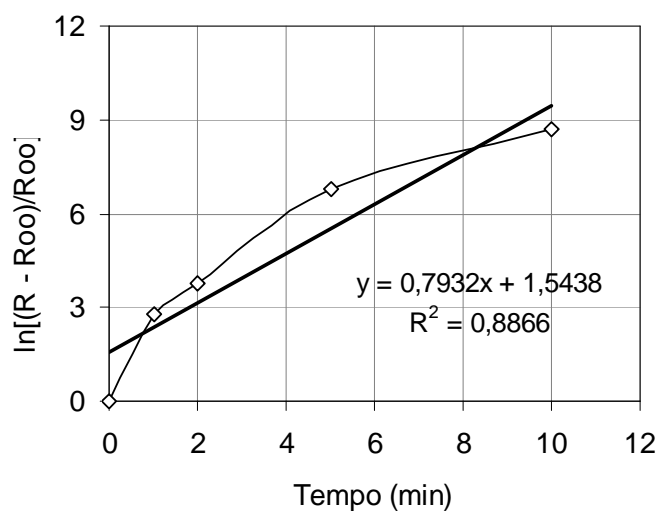


Figura 8.15: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com AQ142 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

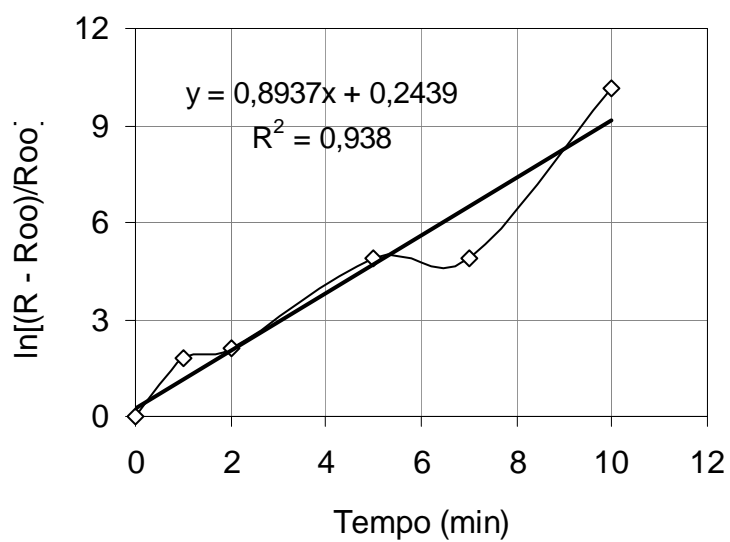


Figura 8.16: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com CTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

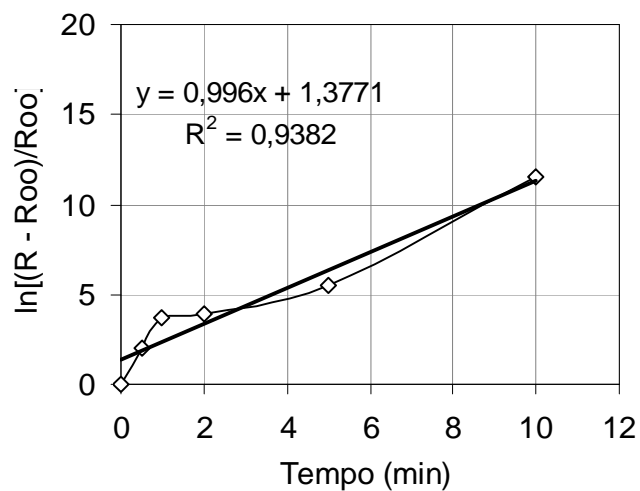


Figura 8.17: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com DDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

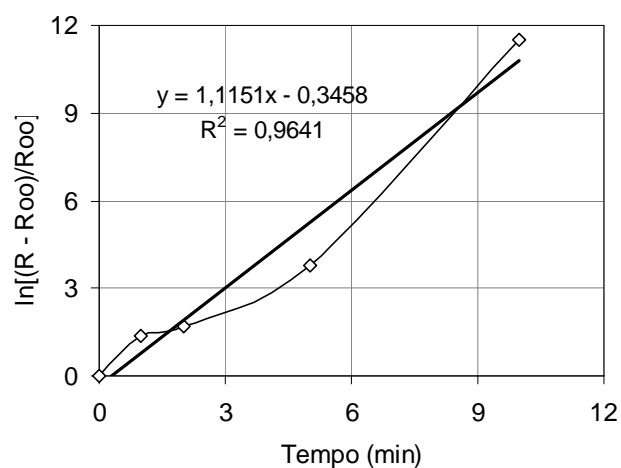


Figura 8.18: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com DTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

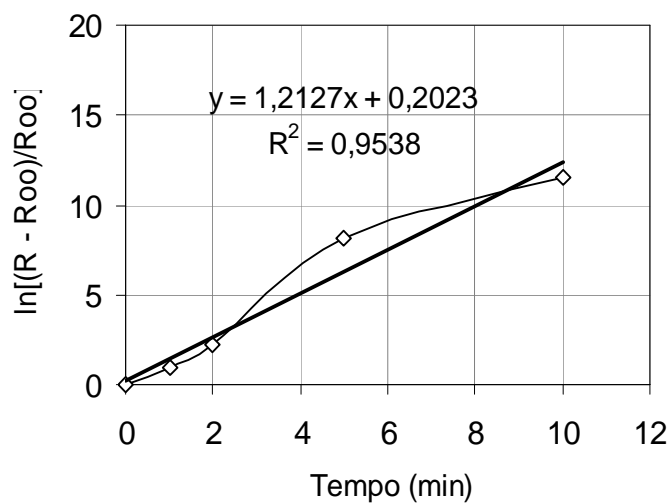


Figura 8.19: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de caulinita com EDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

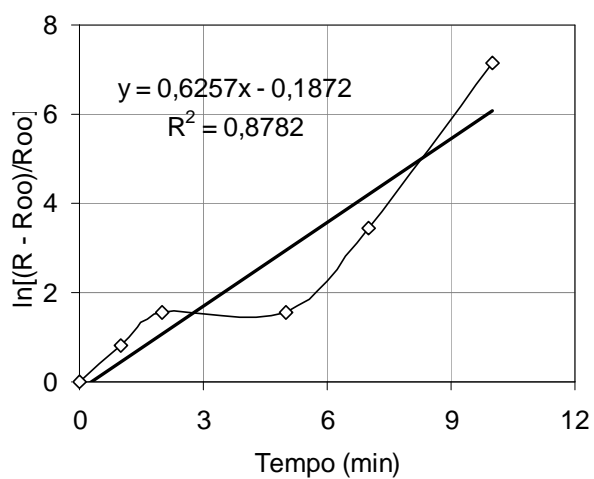


Figura 8.20: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com 70DA30PA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

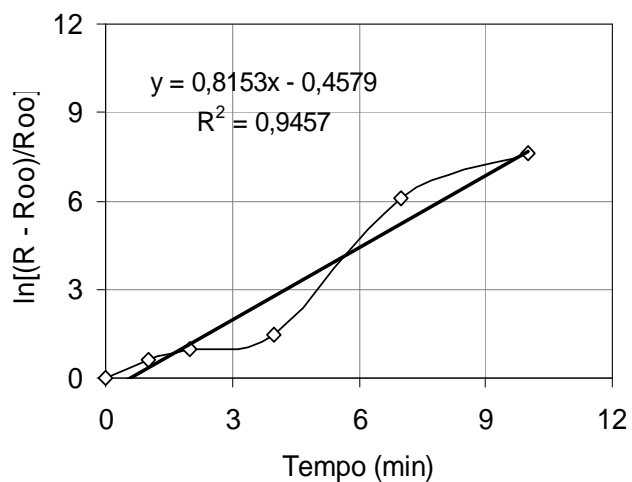


Figura 8.21: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com 2835 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

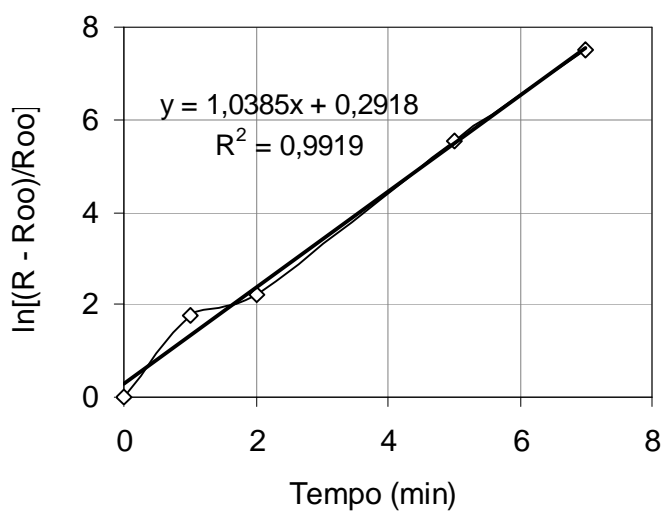


Figura 8.22: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com AQ142 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

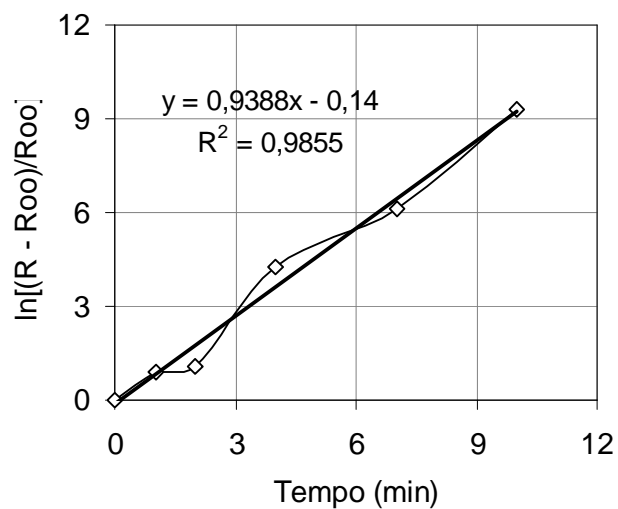


Figura 8.23: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com CCP (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

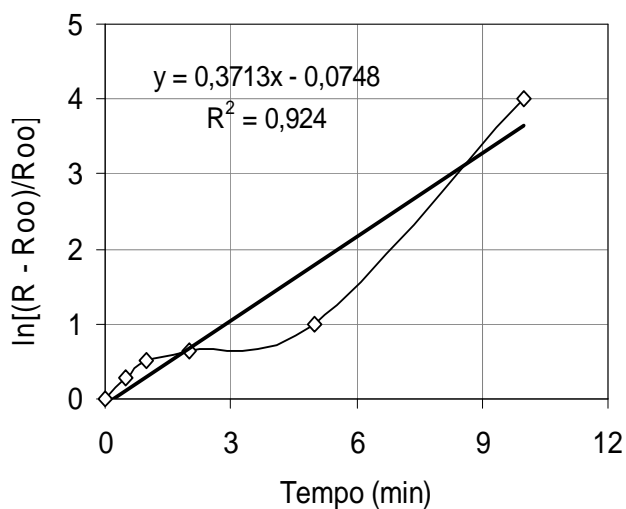


Figura 8.24: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com CTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

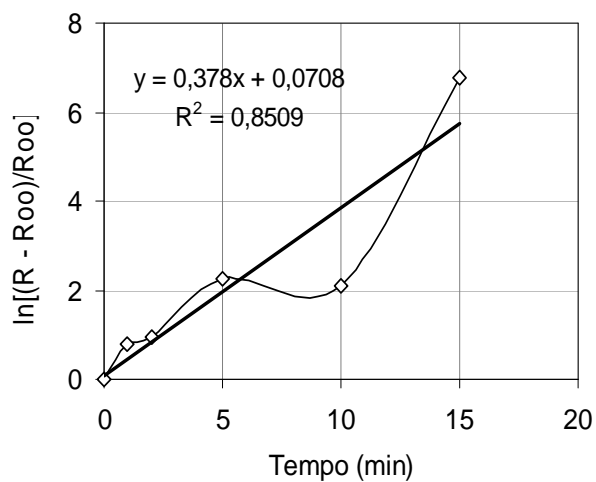


Figura 8.25: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com DDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

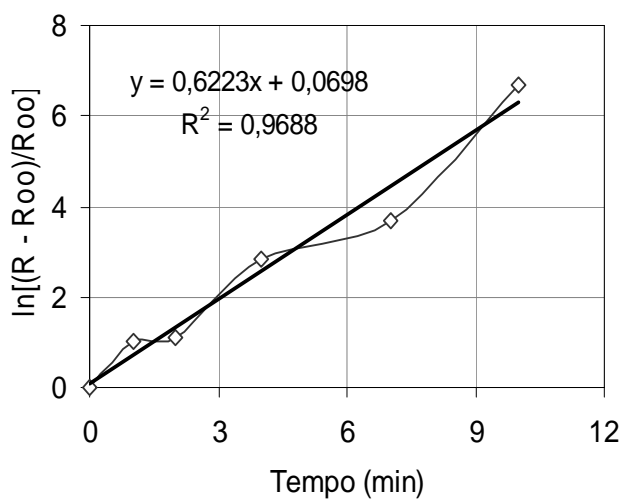


Figura 8.26: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com DTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

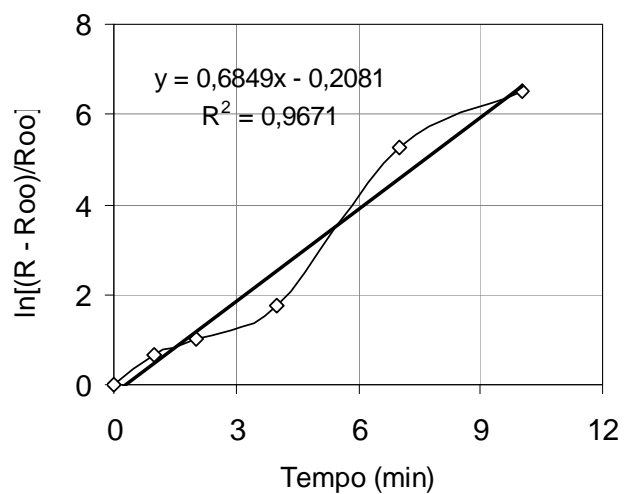


Figura 8.27: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de gibbsita com EDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

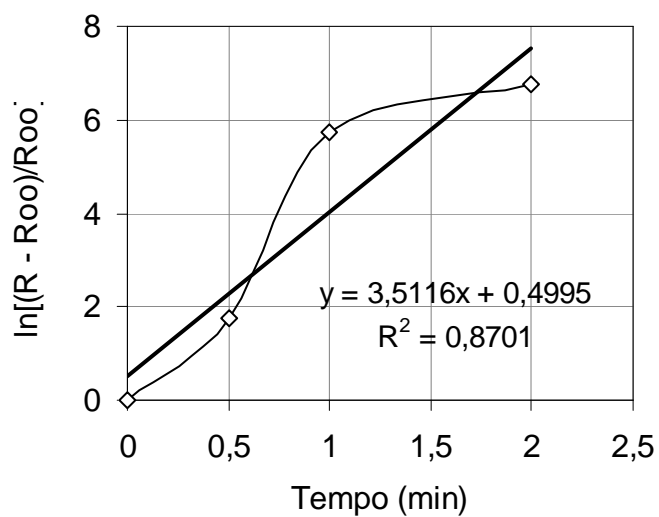


Figura 8.28: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com 70DA30PA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

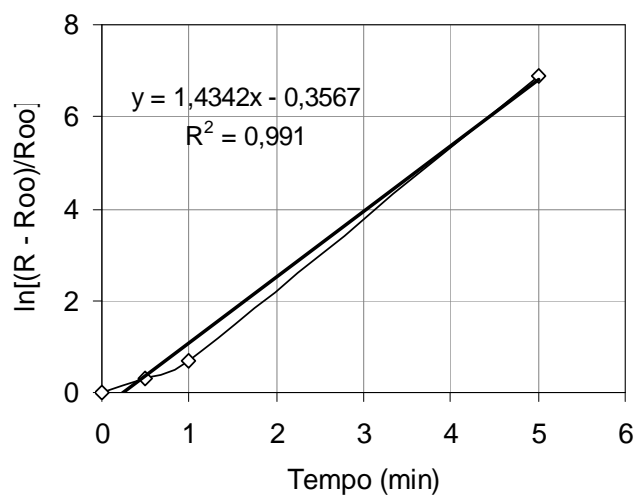


Figura 8.29: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com 2835 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

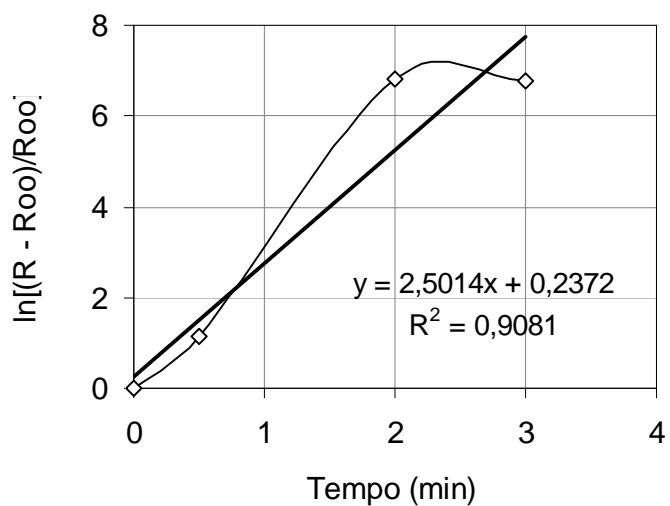


Figura 8.30: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com AQ142 (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

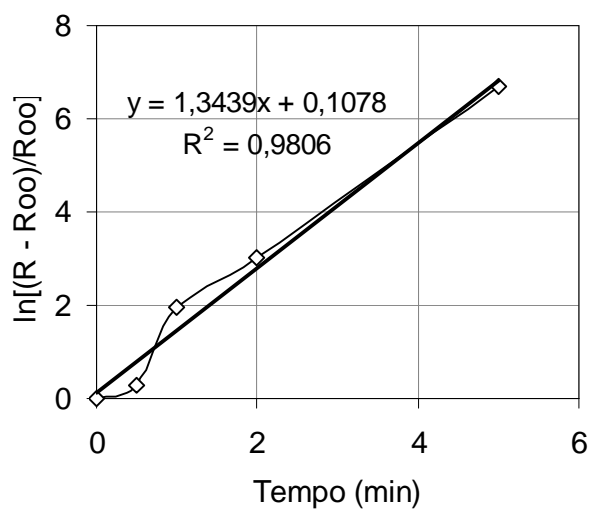


Figura 8.31: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com CCP (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

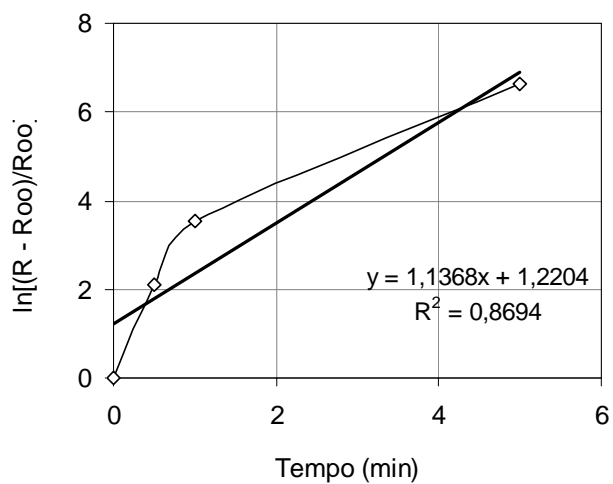


Figura 8.32: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com CTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

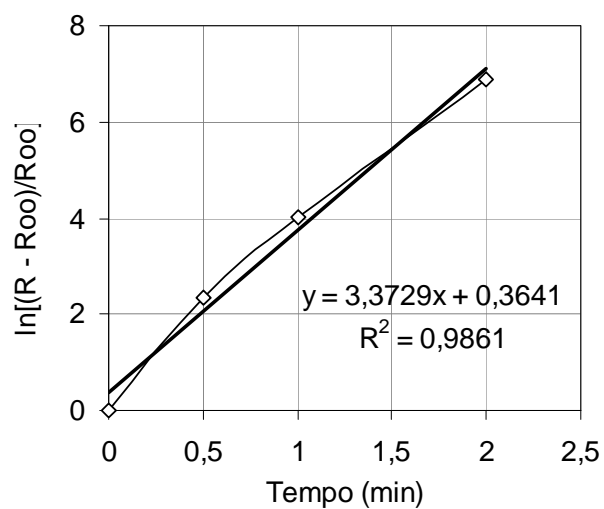


Figura 8.33: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com DDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

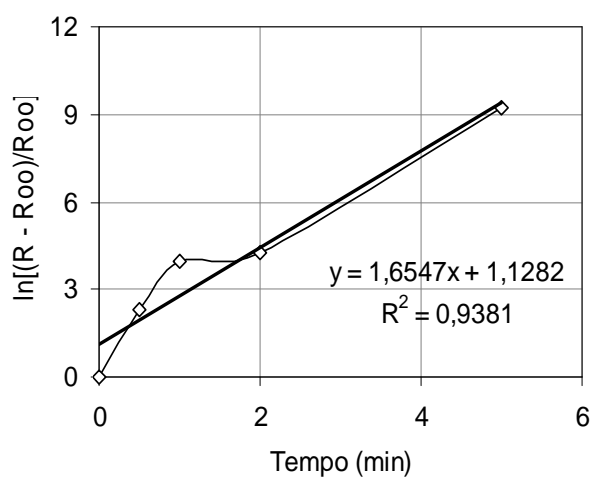


Figura 8.34: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com DTAB (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

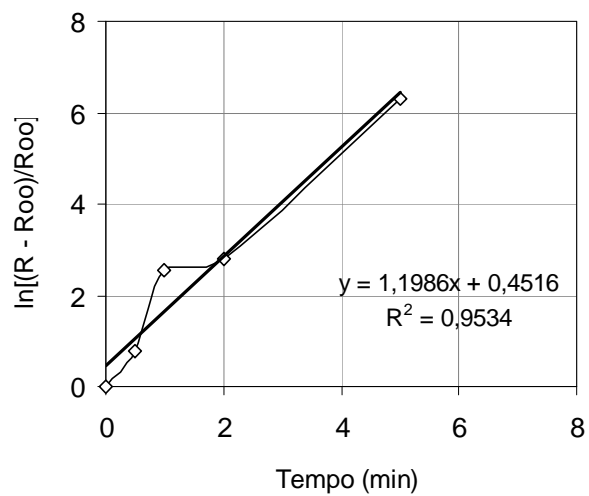


Figura 8.35: Linearização e regressão linear da curva de recuperação de hematita com EDA (1×10^{-4} mol/L) em função do tempo.

8.4 Tabelas de balanços de massas

Tabela IX.1: Balanço de massas dos testes de flotação em escala de bancada com o minério bauxítico

| Teste | Produto | Massa | Al ₂ O ₃ ap. | SiO ₂ re. | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Al/Si conc. | Rec. Met. | Rec. Mas |
|-------|------------------|--------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------|-----------|----------|
| 1 | rejeito (flot) | 7,70 | 30,93 | 19,25 | 51,09 | 4,54 | 12,56 | 97,68 | 96,06 |
| | concent. (afund) | 187,50 | 53,50 | 4,26 | amostra insuficiente | | | | |
| | alim. rec. | 195,20 | 52,61 | 4,85 | | | | | |
| 2 | rejeito (flot) | 37,03 | 45,47 | 9,08 | 53,25 | 2,85 | 14,90 | 90,43 | 88,63 |
| | concent. (afund) | 288,73 | 55,13 | 3,70 | 59,17 | 1,32 | | | |
| | alim. rec. | 325,76 | 54,03 | 4,31 | 58,50 | 1,49 | | | |
| 3 | rejeito (flot) | 21,60 | 33,37 | 16,49 | 51,03 | 4,21 | 14,58 | 93,15 | 89,10 |
| | concent. (afund) | 176,60 | 55,54 | 3,81 | 58,70 | 1,31 | | | |
| | alim. rec. | 198,20 | 53,12 | 5,19 | 57,86 | 1,63 | | | |
| 4 | rejeito (flot) | 13,30 | 45,94 | 8,68 | 53,04 | 2,89 | 10,98 | 94,48 | 93,64 |
| | concent. (afund) | 195,80 | 53,36 | 4,86 | 58,43 | 1,56 | | | |
| | alim. rec. | 209,10 | 52,89 | 5,10 | 58,09 | 1,64 | | | |
| 5 | rejeito (flot) | 52,10 | 46,76 | 8,06 | 55,56 | 2,58 | 15,83 | 77,37 | 74,26 |
| | concent. (afund) | 150,30 | 55,42 | 3,50 | 58,87 | 1,24 | | | |
| | alim. rec. | 202,40 | 53,19 | 4,67 | 58,02 | 1,58 | | | |
| 6 | rejeito (flot) | 20,00 | 40,01 | 13,37 | 52,18 | 3,47 | 13,59 | 92,37 | 89,95 |
| | concent. (afund) | 179,10 | 54,10 | 3,98 | 58,97 | 1,42 | | | |
| | alim. rec. | 199,10 | 52,68 | 4,92 | 58,29 | 1,63 | | | |
| 7 | rejeito (flot) | 15,60 | 29,32 | 18,21 | 50,61 | 4,67 | 15,17 | 95,66 | 92,16 |
| | concent. (afund) | 183,50 | 54,91 | 3,62 | 58,63 | 1,32 | | | |
| | alim. rec. | 199,10 | 52,90 | 4,76 | 58,00 | 1,58 | | | |
| 8 | rejeito (flot) | 29,50 | 34,75 | 16,28 | 50,23 | 4,21 | 18,48 | 90,70 | 85,86 |
| | concent. (afund) | 179,20 | 55,80 | 3,02 | 60,36 | 1,33 | | | |
| | alim. rec. | 208,70 | 52,82 | 4,89 | 58,93 | 1,74 | | | |
| 9 | rejeito (flot) | 55,10 | 42,05 | 11,77 | 52,84 | 3,09 | 26,59 | 77,99 | 72,09 |
| | concent. (afund) | 142,30 | 57,71 | 2,17 | 60,54 | 0,91 | | | |
| | alim. rec. | 197,40 | 53,34 | 4,85 | 58,39 | 1,52 | | | |
| 10 | rejeito (flot) | 10,20 | 30,31 | 18,89 | 50,11 | 4,76 | 14,70 | 97,10 | 94,92 |
| | concent. (afund) | 190,59 | 54,39 | 3,70 | 58,44 | 1,44 | | | |
| | alim. rec. | 200,79 | 53,17 | 4,47 | 58,02 | 1,61 | | | |
| 11 | rejeito (flot) | 26,30 | 32,77 | 13,86 | 51,35 | 4,17 | 15,94 | 92,02 | 87,04 |
| | concent. (afund) | 176,70 | 56,28 | 3,53 | 59,61 | 1,22 | | | |
| | alim. rec. | 203,00 | 53,23 | 4,87 | 58,54 | 1,60 | | | |
| 12 | rejeito (flot) | 45,70 | 38,96 | 11,09 | 52,47 | 3,39 | 19,78 | 83,39 | 77,38 |
| | concent. (afund) | 156,30 | 57,17 | 2,89 | 61,01 | 1,20 | | | |
| | alim. rec. | 202,00 | 53,05 | 4,75 | 59,08 | 1,70 | | | |
| 13 | rejeito (flot) | 86,67 | 45,64 | 7,23 | 54,21 | 2,61 | 25,38 | 62,66 | 56,75 |
| | concent. (afund) | 113,70 | 58,38 | 2,30 | 60,85 | 0,95 | | | |
| | alim. rec. | 200,37 | 52,87 | 4,43 | 57,98 | 1,67 | | | |
| 14 | rejeito (flot) | 81,91 | 44,10 | 8,3 | 53,70 | 2,65 | 24,22 | 65,94 | 59,39 |
| | concent. (afund) | 119,80 | 58,38 | 2,41 | 61,72 | 1,09 | | | |
| | alim. rec. | 201,71 | 52,58 | 4,80 | 58,46 | 1,72 | | | |
| 15 | rejeito (flot) | 71,90 | 42,39 | 9,74 | 53,74 | 2,86 | 24,16 | 71,27 | 64,09 |
| | concent. (afund) | 128,30 | 58,94 | 2,44 | 61,37 | 0,97 | | | |
| | alim. rec. | 200,20 | 53,00 | 5,06 | 58,63 | 1,65 | | | |
| 16 | rejeito (flot) | 125,80 | 50,31 | 7,01 | 55,94 | 1,98 | 24,29 | 41,27 | 37,65 |
| | concent. (afund) | 75,96 | 58,54 | 2,41 | 61,05 | 0,94 | | | |
| | alim. rec. | 201,76 | 53,41 | 5,28 | 57,86 | 1,59 | | | |
| 17 | rejeito (flot) | 125,28 | 49,51 | 5,63 | 55,04 | 2,06 | 25,94 | 42,34 | 38,07 |
| | concent. (afund) | 77,00 | 59,15 | 2,28 | 62,20 | 1,09 | | | |
| | alim. rec. | 202,28 | 53,18 | 4,35 | 57,77 | 1,69 | | | |
| 18 | rejeito (flot) | 103,43 | 46,32 | 7,03 | 54,10 | 2,31 | 24,47 | 54,98 | 48,75 |
| | concent. (afund) | 98,39 | 59,47 | 2,43 | 61,95 | 1,07 | | | |
| | alim. rec. | 201,82 | 52,73 | 4,79 | 57,93 | 1,71 | | | |
| 19 | rejeito (flot) | 25,98 | 35,43 | 11,81 | 51,42 | 3,29 | 6,49 | 90,21 | 86,91 |
| | concent. (afund) | 172,50 | 49,16 | 7,57 | 55,31 | 1,44 | | | |
| | alim. rec. | 198,48 | 47,36 | 8,12 | 54,80 | 1,68 | | | |
| 20 | rejeito (flot) | 26,70 | 28,78 | 18,60 | 49,68 | 3,62 | 9,45 | 91,92 | 86,57 |
| | concent. (afund) | 172,17 | 50,76 | 5,37 | 58,02 | 1,27 | | | |
| | alim. rec. | 198,87 | 47,81 | 7,15 | 56,90 | 1,59 | | | |

Tabela IX.2: Balanço de massas dos testes de flotação em escala de bancada com o minério de ferro (granulometria de alimentação menor que 150 µm)

| Teste | Produto | Massa | % Fe | % SiO ₂ | % Al ₂ O ₃ | Rec Fe | Rec SiO ₂ | Rec Al ₂ O ₃ | Rec mas |
|-------|-----------------|--------|-------|--------------------|----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|---------|
| 1 | Flotado (rej) | 66,60 | 52,06 | 11,14 | 8,63 | 81,07 | 52,24 | 48,77 | 77,54 |
| | Afundado (conc) | 229,90 | 64,58 | 3,53 | 2,38 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 296,50 | 61,77 | 5,24 | 3,78 | | | | |
| 2 | Flotado (rej) | 115,12 | 55,23 | 9,21 | 6,88 | 65,49 | 30,33 | 28,10 | 61,41 |
| | Afundado (conc) | 183,20 | 65,85 | 2,52 | 1,69 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,32 | 61,75 | 5,10 | 3,69 | | | | |
| 3 | Flotado (rej) | 206,50 | 59,95 | 6,25 | 4,60 | 33,59 | 7,87 | 6,51 | 30,80 |
| | Afundado (conc) | 91,90 | 68,13 | 1,20 | 0,72 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,40 | 62,47 | 4,69 | 3,41 | | | | |
| 4 | Flotado (rej) | 58,30 | 53,72 | 10,15 | 7,84 | 82,98 | 61,98 | 59,64 | 80,53 |
| | Afundado (conc) | 241,20 | 63,31 | 4,00 | 2,80 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 299,50 | 61,44 | 5,20 | 3,78 | | | | |
| 5 | Flotado (rej) | 137,55 | 58,68 | 7,40 | 5,32 | 57,06 | 36,93 | 37,57 | 54,90 |
| | Afundado (conc) | 167,42 | 64,06 | 3,56 | 2,63 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 304,97 | 61,63 | 5,29 | 3,84 | | | | |
| 6 | Flotado (rej) | 218,80 | 60,09 | 6,21 | 4,53 | 28,22 | 12,85 | 13,99 | 26,72 |
| | Afundado (conc) | 79,80 | 64,77 | 2,51 | 2,02 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,60 | 61,34 | 5,22 | 3,86 | | | | |
| 7 | Flotado (rej) | 69,04 | 54,18 | 9,87 | 7,40 | 78,74 | 54,13 | 52,49 | 75,94 |
| | Afundado (conc) | 217,95 | 63,56 | 3,69 | 2,59 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 286,99 | 61,30 | 5,18 | 3,75 | | | | |
| 8 | Flotado (rej) | 82,13 | 53,68 | 10,22 | 7,86 | 75,80 | 48,88 | 46,44 | 72,54 |
| | Afundado (conc) | 216,94 | 63,65 | 3,70 | 2,58 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 299,07 | 60,91 | 5,49 | 4,03 | | | | |
| 9 | Flotado (rej) | 73,07 | 52,04 | 11,52 | 8,50 | 79,16 | 48,42 | 47,51 | 75,55 |
| | Afundado (conc) | 225,74 | 63,97 | 3,50 | 2,49 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,81 | 61,05 | 5,46 | 3,96 | | | | |
| 10 | Flotado (rej) | 124,35 | 57,16 | 8,58 | 6,28 | 61,09 | 34,62 | 33,99 | 58,22 |
| | Afundado (conc) | 173,30 | 64,39 | 3,26 | 2,32 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 297,65 | 61,37 | 5,48 | 3,97 | | | | |
| 11 | Flotado (rej) | 107,45 | 55,04 | 9,59 | 7,07 | 67,90 | 36,58 | 33,72 | 64,15 |
| | Afundado (conc) | 192,31 | 65,05 | 3,09 | 2,01 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 299,76 | 61,46 | 5,42 | 3,82 | | | | |
| 12 | Flotado (rej) | 108,50 | 54,94 | 9,58 | 7,26 | 67,37 | 34,56 | 31,79 | 63,56 |
| | Afundado (conc) | 189,26 | 65,02 | 2,90 | 1,94 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 297,76 | 61,35 | 5,33 | 3,88 | | | | |
| 13 | Flotado (rej) | 67,20 | 55,13 | 9,80 | 7,12 | 80,33 | 54,99 | 54,54 | 77,79 |
| | Afundado (conc) | 235,30 | 64,31 | 3,42 | 2,44 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 302,50 | 62,27 | 4,84 | 3,48 | | | | |
| 14 | Flotado (rej) | 186,00 | 58,46 | 7,40 | 5,40 | 40,88 | 16,42 | 13,84 | 37,92 |
| | Afundado (conc) | 113,61 | 66,17 | 2,38 | 1,42 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 299,61 | 61,38 | 5,50 | 3,89 | | | | |
| 15 | Flotado (rej) | 132,22 | 46,15 | 15,49 | 1,42 | 62,61 | 31,41 | 77,42 | 56,24 |
| | Afundado (conc) | 169,90 | 60,14 | 5,52 | 3,79 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 302,12 | 54,02 | 9,88 | 2,75 | | | | |
| 16 | Flotado (rej) | 96,30 | 56,60 | 8,94 | 6,81 | 70,29 | 46,68 | 44,92 | 67,78 |
| | Afundado (conc) | 202,60 | 63,65 | 3,72 | 2,64 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,90 | 61,38 | 5,40 | 3,98 | | | | |
| 17 | Flotado (rej) | 82,00 | 54,49 | 10,08 | 7,93 | 74,94 | 48,27 | 46,07 | 71,88 |
| | Afundado (conc) | 209,60 | 63,75 | 3,68 | 2,65 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 291,60 | 61,15 | 5,48 | 4,13 | | | | |
| 18 | Flotado (rej) | 88,50 | 55,23 | 9,20 | 7,10 | 73,49 | 48,38 | 45,67 | 70,31 |
| | Afundado (conc) | 209,60 | 64,63 | 3,64 | 2,52 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,10 | 61,84 | 5,29 | 3,88 | | | | |
| 19 | Flotado (rej) | 198,30 | 59,40 | 6,99 | 4,98 | 36,04 | 13,66 | 14,69 | 33,66 |
| | Afundado (conc) | 100,60 | 65,98 | 2,18 | 1,69 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,90 | 61,61 | 5,37 | 3,87 | | | | |
| 20 | Flotado (rej) | 169,40 | 58,47 | 7,54 | 5,40 | 46,36 | 16,32 | 17,79 | 42,98 |
| | Afundado (conc) | 127,70 | 67,03 | 1,95 | 1,55 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 297,10 | 62,15 | 5,14 | 3,75 | | | | |
| 21 | Flotado (rej) | 181,90 | 58,77 | 7,40 | 5,23 | 41,53 | 16,78 | 18,26 | 38,84 |
| | Afundado (conc) | 115,50 | 65,73 | 2,35 | 1,84 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 297,40 | 61,47 | 5,44 | 3,91 | | | | |

Tabela IX.3: Balanço de massas dos testes de flotação em escala de bancada com o minério de ferro (granulometria de alimentação menor que 45 µm)

| Teste | Produto | Massa (g) | % Fe | % SiO ₂ | % Al ₂ O ₃ | Rec Fe | Dist SiO ₂ | Dist Al ₂ O ₃ | Rec mas |
|-------|-------------------|-----------|-------|--------------------|----------------------------------|--------|-----------------------|-------------------------------------|---------|
| 22 | Flotado (rej.) | 99,51 | 54,62 | 9,61 | 7,33 | 69,79 | 38,16 | 38,63 | 66,26 |
| | Afundado (conc.) | 195,41 | 64,25 | 3,02 | 2,35 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 294,92 | 61,00 | 5,24 | 4,03 | | | | |
| 23 | Flotado (rej.) | 174,38 | 57,50 | 8,07 | 6,00 | 45,26 | 13,67 | 13,42 | 41,51 |
| | Afundado (conc.) | 123,75 | 66,99 | 1,80 | 1,31 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,13 | 61,44 | 5,47 | 4,05 | | | | |
| 24 | Flotado (rej.) | 233,55 | 59,22 | 6,96 | 5,04 | 23,83 | 3,85 | 4,21 | 21,47 |
| | Afundado (conc.) | 63,85 | 67,76 | 1,02 | 0,81 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 297,40 | 61,05 | 5,68 | 4,13 | | | | |
| 25 | Flotado (rej.) | 88,63 | 54,00 | 10,21 | 7,94 | 74,03 | 42,26 | 41,96 | 70,34 |
| | Afundado (conc.) | 210,23 | 64,90 | 3,15 | 2,42 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,86 | 61,67 | 5,24 | 4,06 | | | | |
| 26 | Flotado (rej.) | 128,60 | 54,92 | 9,48 | 7,16 | 59,48 | 18,92 | 17,73 | 54,86 |
| | Afundado (conc.) | 156,26 | 66,36 | 1,82 | 1,27 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 284,86 | 61,20 | 5,28 | 3,93 | | | | |
| 27 | Flotado (rej.) | 225,56 | 59,00 | 7,17 | 5,16 | 27,11 | 4,53 | 4,84 | 24,48 |
| | Afundado (conc.) | 73,13 | 67,68 | 1,05 | 0,81 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,69 | 61,13 | 5,67 | 4,09 | | | | |
| 28 | Flotado (rej.) | 143,37 | 57,58 | 8,10 | 5,99 | 55,40 | 24,02 | 22,91 | 52,04 |
| | Afundado (conc.) | 155,59 | 65,91 | 2,36 | 1,64 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,96 | 61,92 | 5,11 | 3,73 | | | | |
| 29 | Flotado (rej.) | 145,58 | 56,78 | 8,28 | 6,19 | 54,79 | 23,03 | 21,58 | 51,10 |
| | Afundado (conc.) | 152,14 | 65,84 | 2,37 | 1,63 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 297,72 | 61,41 | 5,26 | 3,86 | | | | |
| 30 | Flotado (rej.) | 150,07 | 58,06 | 7,62 | 5,57 | 53,05 | 21,80 | 21,13 | 49,70 |
| | Afundado (conc.) | 148,29 | 66,40 | 2,15 | 1,51 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,36 | 62,21 | 4,90 | 3,55 | | | | |
| 31 | Flotado (rej.) | 189,02 | 56,98 | 8,50 | 6,25 | 40,38 | 11,71 | 11,39 | 36,63 |
| | Afundado (conc.) | 109,26 | 66,76 | 1,95 | 1,39 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,28 | 60,56 | 6,10 | 4,47 | | | | |
| 32 | Flotado (rej.) | 168,34 | 56,99 | 8,37 | 6,27 | 47,62 | 13,39 | 13,01 | 43,66 |
| | Afundado (conc.) | 130,47 | 66,86 | 1,67 | 1,21 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,81 | 61,30 | 5,44 | 4,06 | | | | |
| 33 | Flotado (rej.) | 185,01 | 57,55 | 8,06 | 5,92 | 41,72 | 10,58 | 10,53 | 37,94 |
| | Afundado (conc.) | 113,09 | 67,40 | 1,56 | 1,14 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,10 | 61,29 | 5,59 | 4,11 | | | | |
| 34 | Flotado (rej.) | 181,29 | 56,86 | 8,31 | 6,02 | 42,97 | 13,10 | 12,98 | 39,24 |
| | Afundado (conc.) | 117,07 | 66,34 | 1,94 | 1,39 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,36 | 60,58 | 5,81 | 4,20 | | | | |
| 35 | Flotado (rej.) | 172,09 | 56,61 | 8,49 | 6,38 | 46,48 | 16,94 | 13,40 | 42,42 |
| | Afundado (conc.) | 126,77 | 66,74 | 2,35 | 1,34 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,86 | 60,91 | 5,89 | 4,24 | | | | |
| 36 | Flotado (rej.) | 182,46 | 56,89 | 8,10 | 6,10 | 42,66 | 12,10 | 11,71 | 38,92 |
| | Afundado (conc.) | 116,27 | 66,43 | 1,75 | 1,27 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,73 | 60,60 | 5,63 | 4,22 | | | | |
| 37 | Flotado (rej.) | 214,32 | 58,84 | 6,97 | 1,04 | 30,45 | 8,13 | 27,82 | 27,82 |
| | Afundado (conc.) | 82,61 | 66,82 | 1,60 | 1,04 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 296,93 | 61,06 | 5,48 | 1,04 | | | | |
| 38 | Flotado (rej.) | 205,35 | 58,58 | 7,37 | 5,32 | 34,34 | 9,60 | 8,83 | 31,52 |
| | Afundado (conc.) | 94,50 | 66,58 | 1,70 | 1,12 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 299,85 | 61,10 | 5,58 | 4,00 | | | | |
| 39 | Flotado (rej.) | 201,89 | 57,19 | 8,04 | 5,94 | 36,12 | 6,44 | 5,76 | 32,31 |
| | Afundado (conc.) | 96,37 | 67,74 | 1,16 | 0,76 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,26 | 60,60 | 5,82 | 4,27 | | | | |
| 40 | Flotado A (rej.) | 26,82 | 55,54 | 9,55 | 7,26 | 78,38 | 49,04 | 49,09 | 75,23 |
| | Flotado B (rej.) | 20,38 | 54,44 | 9,97 | 7,58 | | | | |
| | Flotado CD (rej.) | 26,74 | 51,99 | 11,36 | 8,89 | | | | |
| | Afundado (conc.) | 224,56 | 64,39 | 3,27 | 2,52 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 298,50 | 61,80 | 5,02 | 3,86 | | | | |
| 41 | Flotado A (rej.) | 54,71 | 55,50 | 8,82 | 6,74 | 42,80 | 13,61 | 13,27 | 38,95 |
| | Flotado B (rej.) | 53,51 | 56,96 | 7,85 | 5,89 | | | | |
| | Flotado C (rej.) | 47,72 | 59,01 | 7,33 | 5,46 | | | | |
| | Flotado D (rej.) | 25,75 | 57,22 | 7,96 | 5,97 | | | | |
| | Afundado (conc.) | 115,91 | 66,97 | 1,98 | 1,45 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 297,60 | 60,94 | 5,67 | 4,25 | | | | |
| 42 | Flotado A (rej.) | 113,36 | 58,46 | 7,43 | 5,54 | 37,13 | 10,74 | 10,23 | 34,24 |
| | Flotado B (rej.) | 55,19 | 59,32 | 6,72 | 5,03 | | | | |
| | Flotado CD (rej.) | 27,11 | 57,23 | 8,33 | 6,15 | | | | |
| | Afundado (conc.) | 101,88 | 66,39 | 1,70 | 1,20 | | | | |
| | Alim. Recalc. | 297,54 | 61,22 | 5,42 | 4,01 | | | | |