

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

Tese de Doutorado

**CORRELAÇÃO ENTRE ESTADO DE DISPERSÃO,
PROPRIEDADES ELETROCINÉTICAS E
FLOTABILIDADE DE HEMATITA**

Autora: Júnia Soares Alexandrino

Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Fevereiro/2013

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

Júnia Soares Alexandrino

Correlação entre estado de dispersão, propriedades eletrocinéticas e flotabilidade de hematita.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais 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
2013

Dedico esta tese à minha mãe e em memória ao meu pai, que com todo carinho e paciência me ensinaram a lutar para chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço a Deus por ter me dado saúde, paz e força em mais uma etapa em minha vida.

Ao orientador e amigo Antônio Eduardo Clark Peres, pela paciência e amizade; por ter me ajudado tanto e me apoiado no meu crescimento profissional e pessoal.

Aos professores da UFOP Carlos Alberto Pereira e Cláudia Guedes pelo incentivo e presença.

Ao professor Afonso Henriques Martins por toda disponibilidade e atenção.

Aos professores, Paulo Brandão, Roberto Gálery, George Valadão e Paulo Viana pela contribuição na minha formação.

Aos membros da banca de qualificação e de defesa de tese pelas sugestões e comentários.

Aos bolsistas de iniciação científica Décio Freitas, Aislan Paiva, Priscila Pagani por todo apoio na parte experimental.

A Gilmar Lopes, por ter sido muito prestativa e por tudo que dividimos nesta fase.

A Otávia, Denilson, Mário Cabello, Aline, Dayane, Marcos e Andréia por me receberem na UFMG com tanto carinho e terem sido pessoas tão especiais que fizeram de tudo um momento que nunca vou esquecer.

A Viviane Gomide e Sabrina Pinheiro pela força e amizade.

A Cida e Nelson pelo carinho e amizade e por sempre estarem dispostos a me ajudar.

A Ilda, Isabel, Alberto e Breno pela disposição e alegria em tudo que precisei.

A Simone que me ajudou a ter segurança e calma pra vencer esta fase.

À CSN e à Vale pelas amostras, à gerência GADMF-Vale por todo apoio, em especial à equipe do CPT.

Aos engenheiros Marcos Vinício Cardoso e Carlos Gonçalves, pelas amostras.

Ao Luciano dos Santos Abade por ter alegrado meus dias e por todo incentivo.

A toda minha família por ter sonhado comigo, entendido minha ausência e comemorado todas as vitórias ao meu lado.

À minha mãe, que é um exemplo de pessoa e com certeza me impulsiona a continuar sempre, agradeço pelas orações e pela paciência.

Aos meus irmãos Leandra e Rômulo pela torcida, por me ouvir e por estarem sempre ao meu lado.

À minha avó por ter me acolhido e cuidado de mim, aos meus tios e primos por acreditarem na minha vitória.

Agradeço a FAPEMIG, CNPQ e CAPES pelo apoio na forma de bolsas de estudo.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	18
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	21
CAPÍTULO 3-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 Gênese do minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero.....	23
3.2 Beneficiamentos do Minério de Ferro.....	24
3.3 Hematita.....	24
3.4 Estado de agregação/dispersão de sólidos.....	26
3.5 Importância da Agregação / Dispersão em diferentes sistemas.....	28
3.6 Trabalhos relevantes sobre agregação/dispersão na literatura brasileira.....	33
3.7 Conhecimentos Fundamentais sobre Agregação/Dispersão.....	38
3.7.1 Interações de van der Waals.....	38
3.7.2 Interações eletrostáticas (Interações entre partículas coloidais).....	38
3.8 Potencial Zeta.....	39
3.8.1 O efeito do potencial zeta no minério de ferro.....	40
3.8.2 Efeito do PH no potencial zeta.....	43
3.8.3 Efeito do potencial zeta no processamento mineral.....	44
3.9 Reagentes de agregação e dispersão.....	46
3.9.1 Tipos de dispersantes.....	46
3.10 Reagentes utilizados na flotação catiônica de minério de ferro.....	51
3.10.1 Depressores.....	51
3.10.2 Coletores.....	51
3.10.3 Aminas.....	51
3.10.4 Mecanismos de atuação das aminas nos processos de flotação.....	53
3.10.5 Flotação de oximinerais com aminas e seus derivados.....	54
3.11 Reagentes inorgânicos.....	56
3.12 Reagentes de dispersão e agregação orgânicos naturais.....	59
3.13 Efeitos dos reagentes de dispersão, agregação e floculação na flotação.....	65
3.13.1 Taninos Vegetais.....	66
3.13.2 Taninos Sintéticos.....	66
3.13.3 Floculantes Ácidos.....	69
CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA.....	72
4.1 Obtenção das amostras de hematita.....	72

4.2 Reagentes utilizados.....	72
4.2.1 Reagentes utilizados no ensaio de dispersão.....	72
4.2.2 Reagentes utilizados nas medidas de potencial zeta.....	72
4.2.3 Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação.....	73
4.2.4 Ajuste de pH.....	74
4.3 Caracterização e preparação da amostra.....	74
4.4 Obtenção da densidade da amostra.....	74
4.5 Determinação da granulometria da hematita.....	74
4.6 Determinação da área superficial específica e porosimetria.....	74
4.7 Caracterização das amostras pelos métodos de difração DRX e FRX.....	75
4.8 Análise Química da amostra.....	75
4.9 Ensaios de dispersão.....	75
4.10 Determinações de potencial zeta (eletroforese).....	77
4.11 Ensaios de microflotação em tubo de Hallimond.....	79
4.12 Ensaios de flotação em bancada.....	81
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
5.1 Caracterização física das amostras.....	83
5.1.1 Distribuição granulométrica da amostra de hematita.....	83
5.2 Área superficial específica e porosidade.....	84
5.3 Análise química global da amostra de hematita.....	84
5.4 Efeito da adição de reagentes de dispersão e agregação na hematita.....	84
5.5 Ensaios de Microflotação.....	107
5.6 Testes de flotação em bancada.....	109
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES.....	111
CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	114
CAPÍTULO 8 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Estrutura da hematita, sistema cristalino hexagonal.....	25
Figura 3.2: Efeito dos valores de pH na dispersão de minerais finos.....	31
Figura 3.3: Grau de dispersão do concentrado de flotação.....	32
Figura 3.4: Tubo de dispersão.....	34
Figura 3.5: Floculação seletiva e a deslamagem.....	40
Figura 3.6: Flotabilidade das amostras de minerais de ferro na ausência de depressor.....	41
Figura 3.7: Curvas de potencial zeta x pH de partículas minerais finas com água deionizada e com sobrenadante de apatita.....	43
Figura 3.8: Potencial zeta da hematita em função do pH. (Tamanho das partículas de hematita $<5\mu\text{m}$), 0,03M NaCl.....	44
Figura 3.9: Comportamento de partículas em um sistema homogêneo.....	45
Figura 3.10: Dispersão da amostra de apatita fina pelo uso dos dispersantes silicato de sódio e fosfato de sódio com água deionizada em valores de pH naturais.....	51
Figura 3.10: Estrutura do triglicérides.....	52
Figura 3.11: Estrutura molecular de uma etermonoamina comercial.....	52
Figura 3.12: Estrutura molecular de um éterdiamina comercial.....	53
Figura 3.13: Faixas de pH onde se concentram os pontos de zero carga (PCZ) dos principais silicatos, óxidos e sais semi-solúveis.....	55
Figura 3.14: Representação esquemática da adsorção de coletores catiônicos (aminas) na dupla camada elétrica até a formação de hemimicelas.....	56
Figura 3.15: Dispersão de uma amostra de apatita fina pelo uso dos dispersantes silicato de sódio e fosfato de sódio com água deionizada em valores de pH natural.....	57
Figura 3.16: Dispersão de uma amostra de hematita fina com os dispersantes silicato de sódio e fosfato de sódio em água destilada e sobrenadante de apatita em valores de pH natural	57
Figura 3.17: Sedimentação de minerais finos em presença de sobrenadante de apatita com adição de silicato de sódio e pirofosfato de sódio. pH natural 9,4-10..	58
Figura 3.18: Estrutura molecular do amido.....	62
Figura 3.19: Estrutura simplificada da carboximetilcelulose de sódio.....	63

Figura 3.20: Rose Tannin.....	56
Figura 3.21: Ácido metagálico.....	67
Figura 3.22: Hidroxilas fenólicas.....	68
Figura 3.23: Tanino naftalenossulfonato.....	68
Figura 3.24: Estrutura química do lematan TCF.....	69
Figura 3.25: Complexo de sal de cromo com uma estrutura polimérica.....	69
Figura 4.1: Tubo de dispersão depois da retirada do material disperso.....	77
Figura 4.2: Aparelho de microeletroforese Zeta-Meter 3,0+.....	78
Figura 4.3: Parte da montagem do Zeta-Meter 3,0+ mostrando o microscópio, célula eletroforética e o feixe de luz projetado.....	79
Figura 4.4: Tubo de Hallimond adaptado com prolongamento de 20cm.....	80
Figura 5.1: Curva granulométrica do passante acumulada x diâmetro de partícula..	83
Figura 5.2: Grau de dispersão de hematita com adição de dextrina.....	86
Figura 5.3: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de dextrina.....	87
Figura 5.4: Grau de dispersão de hematita com adição de amido gelatinizado.....	88
Figura 5.5: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de amido gelatinizado.....	88
Figura 5.6: Grau de dispersão de hematita com adição de fubá gelatinizado.....	89
Figura 5.7: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de fubá gelatinizado.....	89
Figura 5.8: Grau de dispersão de hematita com adição de tanino.....	90
Figura 5.9: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de tanino.....	91
Figura 5.10: Grau de dispersão de hematita com adição de ácido cítrico.....	92
Figura 5.11: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de ácido cítrico.	93
Figura 5.12: Grau de dispersão de hematita com adição de silicato de sódio C112..	92
Figura 5.13: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de silicato de sódio C112.....	93
Figura 5.14: Grau de dispersão de hematita com adição de silicato de sódio R2252.	94
Figura 5.15: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de silicato de sódio R2252.....	95
Figura 5.16: Grau de dispersão de hematita com adição de silicato de sódio R- 3342.....	96

Figura 5.17: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de silicato de sódio R-3342.....	96
Figura 5.18: Grau de dispersão de hematita com adição de Dismulgan V3377.....	97
Figura 5.19: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Dismulgan V3377.....	98
Figura 5.20: Grau de dispersão de hematita com adição de Dispersogen LFS.....	99
Figura 5.21: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Dispersogen LFS.....	99
Figura 5.22: Grau de dispersão de hematita com adição de Polymax T10.....	100
Figura 5.23: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Polymax T10.....	100
Figura 5.24: Grau de dispersão de hematita com adição de Bozefloc AE 738.....	101
Figura 5.25: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Bozefloc AE 738.....	102
Figura 5.26: Grau de dispersão de hematita com adição de Dispersol 589.....	103
Figura 5.27: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Dispersol 589.....	103
Figura 5.28: Grau de dispersão de hematita com adição de Depramin158.....	104
Figura 5.29: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Depramin158.....	104
Figura 5.30: Flotabilidade da hematita com etermonoamina em função do tempo de flotação.....	107
Figura 5.31: Flotabilidade da hematita com eterdiamina em função do tempo de flotação.....	106

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Valores de potencial zeta das amostras de minerais de ferro.....	41
Tabela III.2 - Efeito do potencial zeta na estabilidade de sistemas coloidais.....	45
Tabela III.3 - Principais dispersantes inorgânicos e os mecanismos de atuação.....	48
Tabela III.4 - Principais dispersantes orgânicos e os mecanismos de atuação.....	49
Tabela III.5 - Principais polímeros orgânicos e os mecanismos de atuação.....	50
Tabela III.6: Reagentes inorgânicos e suas principais funções no processamento mineral.....	58
Tabela III.7: Dispersantes inorgânicos usados para controlar a reologia.....	59
Tabela III.8: Características de algumas moléculas de polissacarídeos.....	61
Tabela III.9: Aplicação de alguns polissacarídeos na flotação mineral.....	64
Tabela III.10: Reagentes orgânicos usados para controlar a reologia.....	65
Tabela III.11: Alguns dispersantes poliméricos.....	65
Tabela V.1: Percentagem passante em função do diâmetro das partículas de hematita.....	83
Tabela V.2: Análise química da amostra de hematita.....	84
Tabela V.3: Análise granuloquímica da amostra de minério de ferro.....	108
Tabela V.4: Resultados da flotação do minério de ferro.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

pH	Potencial hidrogeniônico
DLVO	Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek(teoria DLVO)
X-DLVO	Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek (teoria DLVO estendida)
km ²	quilômetro quadrado
USGS	United States Geological Survey
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
SiO ₂	sílica
Al ₂ O ₃	alumina
EUA	Estados Unidos da América
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
Fe ₂ O ₃	hematita
g	grama
cm ³	centímetro cúbico
Na ₂ O	óxido de sódio
t	tempo
H ⁺	cátion hidrogênio
OH ⁻	ânion hidroxila
g	constante gravitacional
CHTAFlop- P40	polímero acrilato de baixo peso molecular
PC	ácido policarboxílico
Na ₂ S. 9H ₂ O-PA	sulfeto de sódio
PA	reagente puro
NaOH	hidróxido de sódio
HCl	ácido clorídrico
mol	unidade de molaridade
L	litro

CMC	Carboximetilcelulose
Na_2SiO_3	silicato de sódio
Na_2CO_3	carbonato de sódio
HMF	hexametafosfato de sódio
IDP	íon determinador de potencial
mV	milivolt
μm	micrometro
mm	milímetro
ASTM	American Society for Testing and Materials
M	molar
PIE	ponto isoeletrico
t	tonelada
MgO	óxido de magnésio
TiO_2	óxido de titânio
EDTA	ácido etileno diamino tetracético
DCE	dupla camada elétrica
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	pirofosfato de sódio
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	tripolifosfato de sódio
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	hexametafosfato de sódio
Na_3PO_4	ortofosfato de sódio
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	bórax ou tetraborato de sódio
NaAlO_2	aluminato de sódio
Na_2CO_3	carbonato de sódio
NaF	fluoreto de sódio
Cu	cobre
Ni	níquel
PZ	potencial zeta
PCZ	ponto de carga zero
N_2	nitrogênio
KCl	cloreto de potássio
R	resistência elétrica
V	potencial

mL

mililitro

nm

nanometro

%

porcentagem

RESUMO

Estudos que visam aperfeiçoar o processo de beneficiamento do minério de ferro são de grande importância. Com o passar do tempo, os minérios a serem explorados estão com teores do mineral de interesse muito baixos. Com a diminuição desses teores, ocorre uma necessidade maior de moer os minérios em granulometrias mais finas, e conseqüentemente as características elétricas superficiais das partículas passam a ter maior relevância para a compreensão do processo de flotação e do grau de dispersão. Os óxidos e hidróxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro, tornam-se eletricamente carregados quando dispersos em meio aquoso. As alterações ocorridas na superfície de óxidos e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas e o meio aquoso são controladas pelo pH e pela força iônica da solução em que estão dispersos. Esses fatores levam à necessidade de se estudar o efeito da dispersão nas etapas de flotação, espessamento e filtração. Este trabalho, em escala de laboratório, visou contribuir para a melhor compreensão da flotação de minérios de ferro, abordando a correlação entre dispersão, potencial zeta e microflotação de hematita. A dispersão das partículas minerais na polpa é de fundamental importância para a seletividade da flotação desses minérios. Inicialmente foram realizados ensaios de dispersão com uma amostra de hematita compacta com teores de Fe, SiO₂, Al₂O₃ e PPC de 69,45%, 0,29%, 0,05% e 0,05%, respectivamente. Foi avaliado quatorze dispersantes orgânicos e inorgânicos nos ensaios de dispersão. O estudo da dispersão da hematita sem adição de reagentes mostrou uma diminuição do grau de dispersão na faixa de pH de 6,5 a 7,5. O ponto isoelétrico foi determinado nessa faixa de pH (pH = 6,8), mostrando uma tendência do mineral à agregação. Nos ensaios de dispersão, variou-se a dosagem de dispersante, sendo então selecionados somente os dispersantes que apresentaram diferenças relevantes no grau de dispersão para serem utilizados nos ensaios de microflotação. Praticamente todos os reagentes testados levaram a valores de potencial zeta mais negativos em relação à hematita sem reagentes. Nos ensaios de microflotação utilizaram-se alguns reagentes, dos quais o amido apresentou menor grau de dispersão na presença do coletor etermonoamina. Os silicatos de sódio aumentaram a flotabilidade da hematita na presença de monoamina, sendo que o silicato de sódio C112, o de menor razão soda/sílica, apresentou maior aumento com os dois coletores testados.

Palavras-chave: minério de ferro, hematita, dispersão, flotação, potencial zeta.

ABSTRACT

Studies aiming to improve the beneficiation of iron ores are highly relevant. The grade of the valuable mineral in the ores being mined is steadily decreasing. The lower grade ores require finer grinding. Iron oxides and hydroxides acquire surface charge when dispersed in aqueous medium. The changes on the surface of oxides and the formation of an electrically interface between the particles and the aqueous medium are controlled by the pH and the ionic strength of the solution. These factors lead to the need of investigating the effect of dispersion on the stages of flotation, thickening, and filtration. This laboratory scale study aimed to contribute to the understanding of iron ores flotation, addressing the correlation among dispersion, zeta potential, and microflotation of hematite. The dispersion of mineral particles in the pulp is a key factor to the flotation selectivity of these ores. Initially dispersion experiments were performed on a compact hematite sample presenting Fe, SiO₂, Al₂O₃, and PPC contents of 69.45%, 0.29%, 0.05%, and 0.05%, respectively. Fourteen organic and inorganic dispersants were evaluated in the dispersion experiments. In the absence of reagents the hematite dispersion degree was very low in the pH range between 6.5 and 7.5. The isoelectric point was determined in this pH range (pH = 6.8), in which a trend to aggregation was observed. In the dispersion experiments the dispersant dosage was varied and those causing relevant changes in the dispersion degree were selected to be used in the microflotation experiments. Most of the reagents rendered the hematite zeta potential less negative than that measured in the absence of reagents. Among the reagents used in microflotation, the lowest dispersion degree was achieved in the presence of the collector ethermonoamine. Sodium silicates increased the hematite floatability in the presence of monoamine. Sodium silicate C112, presenting the lowest Na₂O:SiO₂ ratio, provide the highest increase in hematite floatability in the presence of both collectors used.

Keywords: iron ore, hematite, dispersion, flotation, zeta potential.

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de minérios requer muitas pesquisas sobre o estado de agregação / dispersão das partículas em polpas minerais. Com o passar do tempo, os minérios a serem explorados estão com teores mais baixos se comparados com os anteriormente lavrados. Essa diminuição de teores pode levar à necessidade de uma moagem mais fina, com o objetivo de liberação dos minerais de interesse. Polpas minerais que contenham quantidades significativas de partículas com granulometria mais fina, normalmente, levam a agregação. O controle da agregação / dispersão das partículas em polpas minerais pode ser feito através da adição de reagentes dispersantes, coagulantes e floculantes. Os reagentes dispersantes podem agir também como depressores de minerais de ganga. Os mecanismos de dispersão e agregação estão ligados ao pH do meio. De modo geral, uma polpa dispersa favorece o processo de flotação, excetuando-se a agregação seletiva do mineral recuperado no afundado.

O grau de agregação / dispersão de partículas em meio aquoso é determinado pela interação entre partículas quando ocorre colisão entre as mesmas. Essa interação vai depender da distância entre as partículas. Para distâncias relativamente grandes não ocorre uma interação significativa, enquanto que em distâncias muito curtas ocorre interação satisfatória. A estabilidade de um sistema disperso é obtida com a adição de eletrólitos inorgânicos, chamados dispersantes, sendo que os íons dos dispersantes adsorvem na interface sólido/líquido, alterando a carga elétrica e aumentando a repulsão eletrostática entre partículas das espécies minerais (BRANDÃO, 2009).

A estabilidade de suspensões coloidais pode ser compreendida à luz da teoria DLVO, denominada em referência a Derjaguin - Landau e Verwey - Overbeek, cientistas russos e holandeses, respectivamente, que a desenvolveram de forma independente na década de 40 do século passado. A teoria DLVO clássica considera uma energia de interação que leva a agregação ou dispersão, sendo originada pelo balanço entre forças de van der Waals e aquelas entre as duplas camadas elétricas das partículas. As forças de van der Waals são sempre atrativas para partículas de mesma natureza, já a interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com mesma carga superficial é repulsiva. Possivelmente existem algumas forças adicionais às da teoria DLVO clássica, hidratação (força repulsiva) e hidrofóbica (atrativa), forças essas resultando na X-DLVO. A teoria X-DLVO, conhecida

também como DLVO estendida, teve como momento histórico o fato de um dos formuladores da teoria clássica, o cientista Boris Derjaguin, defender a inclusão das forças estruturais na teoria clássica (LINS & ADAMIAN, 2000).

A dificuldade de medidas experimentais na interface sólido / líquido faz com que o potencial zeta ou potencial eletrocinético seja um fator relevante no processamento mineral. O potencial zeta é uma das poucas grandezas relacionadas a fenômenos de superfície que podem ser diretamente medidas por técnicas experimentais bem estabelecidas. A principal utilidade do conhecimento do potencial zeta e suas relações com propriedades do meio onde se encontram as partículas minerais diz respeito à estabilidade dessas suspensões. Altos valores absolutos do potencial zeta podem ser associados a altos graus de dispersão e valores próximos de zero levam à agregação por coagulação (BRANDÃO, 2009).

O processo de beneficiamento de minérios já foi amplamente estudado, por diversos autores consagrados, principalmente na área de flotação, porém aspectos envolvendo coletores e dispersantes ainda não foram bem explorados. Existe uma grande necessidade de estudos fundamentais abordando dispersão, propriedades superficiais como potencial zeta e ação de coletores de quartzo sobre a hematita. Muitos estudos de reagentes se limitam a pesquisas dos fornecedores. O estudo das propriedades físico-químicas, da caracterização, do controle de qualidade torna-se fundamental para otimização de processos de flotação e descoberta de novos reagentes, para atender a crescente demanda do mercado.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo buscar possíveis correlações entre o estado de dispersão, as propriedades eletrocinéticas e a flotabilidade de hematita. A geração de finos pode prejudicar o processo de concentração, dessa forma, é de grande interesse para a mineração entender o comportamento das partículas minerais frente à adição de reagentes dispersantes. Mesmo no caso da flotação catiônica reversa, em que a hematita deverá permanecer no afundado, é importante verificar o efeito de agentes modificadores do estado de dispersão das partículas na polpa, já que alguns agentes dispersantes poderão contribuir para a depressão da hematita ou eventualmente ativar sua flotação indesejável.

Capítulo 2

Objetivos

2. OBJETIVOS

O objetivo geral da tese foi investigar correlações entre o estado de agregação/dispersão, propriedades eletrocinéticas e flotabilidade de hematita.

Os objetivos específicos foram:

- i. determinar o grau de dispersão da hematita na presença de reagentes orgânicos e inorgânicos;
- ii. determinar o potencial zeta do mineral em função do pH na presença de modificadores do estado de dispersão;
- iii. estudar a flotabilidade dos minerais em tubo de Hallimond modificado, na presença de coletores usados na prática industrial e de agentes modificadores do estado de dispersão;
- iv. estudar a interferência de dispersantes na flotação em bancada de minério de ferro.

Capítulo 3

Revisão bibliográfica

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Gênese do minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero

O Quadrilátero Ferrífero se estende por uma área aproximada de 7.000km², na porção central do Estado de Minas Gerais, e representa uma região geologicamente importante do Pré-Cambriano brasileiro, devido a suas riquezas minerais, principalmente ouro, ferro e manganês (GROSS, 1980).

Desde os estudos pioneiros de Eschwege (1822, 1832, 1833), Gorceix (1881, 1884) e Derby (1881, 1906), o Quadrilátero Ferrífero tem sido alvo de estudos geológicos do mais variado caráter. Na primeira metade do século XX, surgiu uma série de publicações que, entre outras contribuições, terminou por estabelecer uma primeira coluna estratigráfica para a região, sendo que considerável avanço para o conhecimento geológico da região foi atingido durante as atividades do convênio USGS-DNPM, nas décadas de 50 e 60 do século passado.

O trabalho realizado pelo convênio USGS - DNPM permitiu a cartografia da região na escala 1:25. 000 elevou à consolidação de um modelo da evolução geológica, compilado por Dorr (1969), e que serve de ponto de partida para todos os estudos posteriores. Segundo Dorr (1959), o Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais foi assim denominado por Gonzaga de Campos, devido aos vastos depósitos de minério de ferro que ocorrem numa área limitada aproximadamente pelas linhas que ligam Itabira, Rio Piracicaba, Mariana, Congonhas do Campo, Casa Branca e Itaúna. Constituí uma das áreas clássicas da Geologia Pré-Cambriana do mundo.

A geologia do Quadrilátero Ferrífero é bastante complexa. Há no mínimo três séries de rochas sedimentares separadas por discordâncias principais. As rochas da área encontram-se dobradas, falhadas e foram metamorfasadas em graus variáveis (Dorr 1959; Dorr 1969). No Brasil têm-se grandes jazidas em Minas Gerais (Quadrilátero Ferrífero) e Pará (Serra dos Carajás), sendo o país grande produtor mundial.

3.2 Beneficiamento do Minério de Ferro

O processo de beneficiamento de minério de ferro na fração grosseira é simples, constituindo-se basicamente de britagem e classificação para a produção de *sínter feed*, com teores mais baixos de SiO_2 e Al_2O_3 . Os finos provenientes do processo de classificação apresentam teores elevados de sílica, utilizam-se então processos de flotação e/ou concentração magnética.

O processo de flotação reversa teve seu início nos anos 50 do século passado, nos EUA e chegou ao Brasil nos anos 70. O processo consiste na depressão do mineral de ferro através da adição de reagentes depressores da família do amido, seguida da flotação catiônica através da coleta dos minerais silicatados, com carga de superfície negativa, por um reagente catiônico (aminas) em pH básico (SILVA, 1994).

No Brasil, Vale, Samarco e CSN são as maiores responsáveis pela produção do minério de ferro. Representam 90% dessa produção, juntamente com empresas menores que exportam, juntas, milhões de toneladas ano (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2008).

3.3 Hematita

A hematita, óxido de ferro (Fe_2O_3), é o principal mineral-minério de ferro. O nome decorre do fato de que este mineral é vermelho ocre quando transformado em pó (cor do traço). O nome hematita originou-se do grego: *hemos*= sangue, em referência à cor vermelha do traço do mineral. A hematita pode ocorrer sob diferentes formas: hematita compacta, hematita especular, hematita porosa e ainda martita e hematita granoblástica (KLEIN, 2001; HENRIQUES, 2009).

Propriedades físicas, químicas e cristalográficas:

- sistema cristalino: hexagonal;
- variedade textural: compacta, porosa e especular;
- brilho: metálico
- clivagem: ausente
- a hematita especular pode apresentar uma partição micácea pronunciada
- cor: cinza grafite, vermelho ocre;
- fratura: subconchoidal;
- transparência: opaco;

- dureza (escala de Mohs): 5,5 – 6,5;
- densidade: 5,26g/cm³;
- hábito: maciço, placoide, terroso.

A cela unitária é hexagonal, com parâmetros de rede $a = b = 0,5038\text{nm}$ e de $c = 1,3772\text{nm}$, com seis fórmulas mínimas por cela unitária. O arranjo dos cátions produz pares de octaedros de Fe (O)₆, cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma com um octaedro, em um plano adjacente (figura 3.1) (HENRIQUES, 2009).

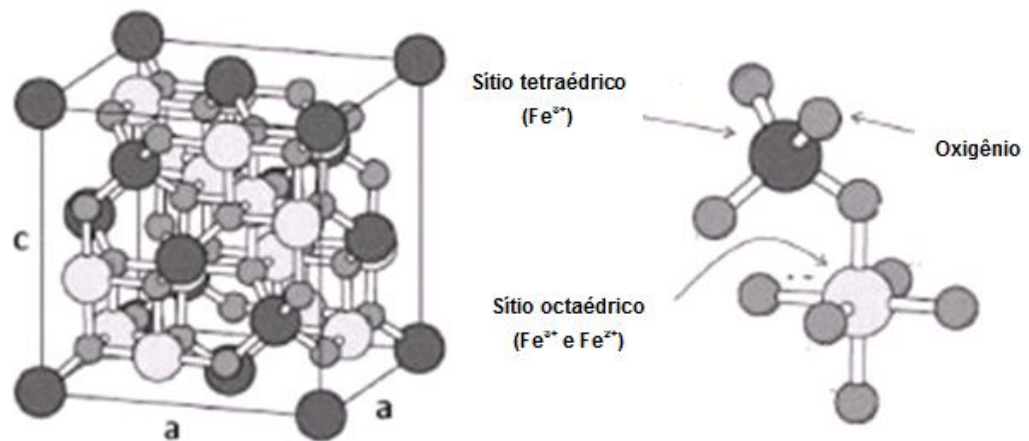


Figura 3.1: Estrutura da hematita, sistema cristalino hexagonal (FRIÀK et al., 2007).

3.4 Estado de agregação/dispersão de sólidos

Segundo Parfitt (1969), o termo dispersão é usado para se definir o processo completo de incorporação de partículas sólidas (finamente divididas) a um meio líquido, de maneira tal que o produto final resulte num estado uniforme de distribuição. Por outro lado, o estado de agregação se refere à estabilidade termodinâmica da dispersão como tal, geralmente em função do tempo. Partículas de dispersões instáveis tendem a se agregar, minimizando sua energia interfacial, e a se segregar do meio, minimizando sua energia potencial (LUZ & ARAUJO, 1988).

O estado de agregação pode ser estimado ou inferido através de propriedades a ele associadas (turbidez da suspensão, velocidade de sedimentação) e quantificado pelo grau de dispersão/agregação, que constitui uma medida relativa. Araujo e Galery (1987) apresentam e discutem diversas técnicas para a determinação do grau de dispersão/agregação de sólidos em suspensão aquosa, como o estudo da velocidade de sedimentação e medição do grau de turbidez em suspensões dispersas.

A estabilidade de um sistema disperso é minimizada através do aumento do grau de agregação entre as partículas. Para, efetivamente, se conseguir tal intento, pode-se fazer uso de reagentes químicos que, em virtude de sua natureza e modo de ação, irão determinar se a agregação ocorrerá por coagulação, floculação, aglomeração ou sinergia, entre quaisquer desses mecanismos (MARTINS *et al.*, 2006).

Fischer (1950), ao discutir o termo dispersão, mostrou que os sólidos dispersos em água podem ter características determinadas pela viscosidade do líquido, pela concentração da suspensão e, certamente, por outros diferentes fatores. Se as partículas permanecem independentes na suspensão, isso as caracteriza como peptizadas (no sentido coloidal), defloculadas ou bem dispersas. Entender o processo de floculação pode levar também a explicações sobre o estado de agregação e dispersão. A floculação consiste na formação de flocos provenientes de partículas, previamente quebradas por determinados mecanismos de forças, ou pela mudança de forças físicas na interface entre o sólido e o meio de suspensão. Segundo o autor, o termo floculação é derivado do latim *floccus*, o que implica em suave, massa de fibras ou partículas. Um agregado é composto por um grupo de partículas, ou melhor, é composto por um grupo de partículas fortemente aderidas, que podem ser

separadas (quebradas), mediante a aplicação de uma força mecânica relativamente forte. Quando as partículas são suspensas em um meio líquido, a característica da dispersão pode ser observada por muitos métodos, como exame visual, aparência microscópica, sedimentação, condutividade elétrica e diversas técnicas micelares. Esses métodos podem ser resumidos como:

- observação visual da floculação: pode ser realizada uma observação visual, colocando-se uma pequena quantidade de material disperso e defloculado em uma placa de vidro e observando-se através do fluxo a formação de uma camada uniforme. A formação de uma estrutura visível pode ser mostrada e explicada de diferentes maneiras;
- equilíbrio de sedimentação: um resultado quantitativo da floculação pode ser obtido pela análise de suspensões de sólidos finos em diferentes líquidos, medidas da taxa de sedimentação e o volume final dos sólidos suspensos. Esse método pode ser usado para diferentes investigações, seus resultados são considerados interessantes em análises de sólidos e líquidos onde é possível examinar a influência de diferentes reagentes em questão. O equilíbrio dos volumes de sedimentação é determinado pelas características do sólido, polaridade do líquido e as substâncias adsorvidas na interface;
- forças entre partículas: quando duas partículas pequenas estão suspensas em um líquido, a atração entre elas pode atribuir-se a várias causas. As naturezas da força atrativa, algumas vezes designada simplesmente como uma força de floculação, e da força repulsiva dependem dos seguintes dados: tamanho da partícula e área superficial dos sólidos, propriedades físicas dos meios de suspensões, presença de gases ou líquido imiscíveis, proximidade das partículas e presença de carga elétrica. Devido à complexidade dessas relações, Fischer (1950) afirmou que é necessária uma explicação mais detalhada sobre a manutenção da suspensão;
- estabilidade de suspensões: no sentido coloidal, uma suspensão é estável quando não é observada uma agregação das partículas dispersas, por um período longo de tempo;

- forças de superfície: a existência de forças atrativas nas superfícies de sólidos pode ser explicada de forma teórica ou experimental. Muitos experimentos mostraram que existem forças relativamente grandes na superfície de sólidos;
- cargas elétricas nas partículas: a carga eletrostática de partículas dispersas é um fator muito importante na estabilidade de suspensões aquosas. Esta carga pode se originar por meio da ionização da superfície ou pela adsorção de íons provenientes da solução. Segundo Fischer (1950), a concepção original foi desenvolvida por Helmholtz, na formação da dupla camada elétrica. A teoria da dupla camada elétrica teve também a contribuição de Gouy e Stern.

O potencial zeta é uma medida da diferença de potencial na dupla camada elétrica. É expresso pela equação 3.1.

$$\xi = \frac{4\pi ed}{D} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde ξ é o potencial no plano de cisalhamento, e é a carga elétrica da dupla camada elétrica, d é espessura e D a constante dielétrica. As partículas tendem a se aderir pelo efeito das forças atrativas de van der Waals. Numa suspensão estável, onde as partículas possuem cargas superficiais iguais, forças de repulsão eletrostática tendem a predominar sobre as de van der Waals. A magnitude dessa repulsão tem uma medida aproximada por meio do potencial zeta. Se o potencial zeta é suficientemente alto, existe uma barreira de carga e o sistema é instável. Se o potencial zeta decresce, as forças de van der Waals tendem a predominar e as partículas se agregam.

3.5 Importância da Agregação / Dispersão em diferentes sistemas

Logo nos primeiros anos da aplicação industrial do processo de flotação, constatou-se, no dia a dia das usinas, que havia uma correlação evidente entre o estado de agregação das partículas na polpa e a recuperação metalúrgica no processo (FITT *et al.*, 1943).

Segundo Luz (2001), o estado de dispersão pode ser entendido como uma gradação da metaestabilidade termodinâmica a que pode se sujeitar um sistema particulado, no sentido de se evitar a segregação de suas fases constituintes, e com tal segregação, minimizar a energia interfacial do sistema.

Em minérios contendo diferentes minerais, a liberação dos mesmos é muito importante para a concentração, seja por processo físico ou físico-químico. Processos minerais, com partículas liberadas e bem dispersas, apresentam em geral bons resultados. A presença de finos nos minérios, cada vez mais pobres, tem aumentado o número de investigações sobre o tema. Há décadas já se estudavam questões relacionadas a *slimes coating*, recobrimento das partículas flotáveis por lama (SUN, 1943; FUERSTENAU, 1980; PARSONAGE *et al.*, 1982). Nessa época foram propostas novas técnicas de separação voltadas para partículas finas, como a coagulação seletiva, a floculação seletiva, e a aglomeração esférica, com o objetivo de aumentar a eficiência em relação aos processos convencionais. É importante salientar que a adição de excesso de dispersantes pode causar efeito contrário, levando à agregação (WANG & HEISKANEN, 1991).

Um dos primeiros estudos sobre o estado de dispersão de suspensões de minério de ferro foi desenvolvido por Silva (1994). Este trabalho representou um marco na flotação de minério de ferro no Brasil. O minério continha hematita e goethita. Silva (1994) investigou a ação de diferentes reagentes. Os reagentes dispersantes inorgânicos usados foram:

- hexametáfosfato de sódio;
- metassilicato de sódio com $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$;
- silicato de sódio C140 com $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2,15$;
- silicato de sódio H300 com $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,25$;
- bórax.

Muitas vezes a deslamagem é necessária, pelo fato dos finos causarem efeitos indesejáveis. No caso de minérios de ferro, a presença de finos pode levar a um impedimento da flotação pelo fenômeno denominado *slimes coating*. Uma tentativa citada de minimizar o problema causado pelos finos é através da elevação do nível de estabilização do sistema, via adição de eletrólitos inorgânicos e /ou polieletrólitos que podem adsorver nos minerais de ganga

seletivamente. Após essa adição eliminam-se os finos que prejudicam a flotação. Já a agregação seletiva é um método utilizado para separar minerais de faixa granulométrica compreendida entre ultrafinos e coloides. A agregação seletiva desenvolve-se por homocoagulação e pela floculação. Na homo coagulação, deseja-se a agregação de uma espécie mineral desejada, por meio do uso de eletrólitos inorgânicos (coagulantes). No método de floculação específica seletiva, são adicionados dispersantes com a finalidade de dispersar pelo menos uma espécie mineral. Adiciona-se o floculante seletivo capaz de adsorver em determinado mineral. Em sequência, faz-se a separação dos minerais.

As concentrações desses reagentes foram 0, 100, 300, 450, 600g/t em faixa de pH de 4 a 11. Os resultados obtidos sem a adição de reagentes indicaram que em níveis de pH mais baixos obteve-se uma maior estabilidade no sistema. Os resultados de grau de dispersão para os dispersantes inorgânicos mostraram que o hexametáfosfato de sódio foi o mais eficiente no aumento da estabilidade termodinâmica do sistema, ou seja, promoveu maior dispersão das partículas em suspensão, principalmente em faixas de pH mais alcalinas. A melhor concentração foi de 300g/t. O autor testou também um grupo de reagentes orgânicos, sendo o ácido cítrico o mais eficiente para aumentar o nível de estabilidade das suspensões, principalmente em faixas de pH superiores a 7. A faixa de concentração desse reagente nas suspensões foi de 300 a 450g/t. Os floculantes sintéticos utilizados foram: Nalco 8872, Nalco 8876, Sedipur AL430 Cydrill e Superfloc 573C. O floculante que mais se destacou para desestabilizar o sistema foi o Nalco 8872. O amido, floculante orgânico natural, apresentou excelentes resultados na desestabilização do sistema, principalmente em faixas de pH alcalinas.

A figura 3.2 apresenta o efeito da variação do pH na dispersão de diferentes tamanhos de partículas finas de apatita, hematita e flogopita. A dispersão da polpa da amostra de apatita permaneceu praticamente inalterada, em uma ampla faixa de pH, passando da faixa ácida para uma fortemente alcalina. Com o aumento da acidez, observa-se uma diminuição no tamanho das partículas de apatita. Esse aparente decaimento de tamanho foi considerado mais como uma dissolução do que uma dispersão. A amostra de hematita apresentou uma melhor dispersão em meio alcalino, mas também foi observada uma coagulação da hematita em faixa altamente alcalina. Uma forte coagulação foi observada em meio neutro. Na presença de sobrenadante de apatita, a hematita coagulou em uma grande faixa de pH (WANG & HEISKANEN, 1991).

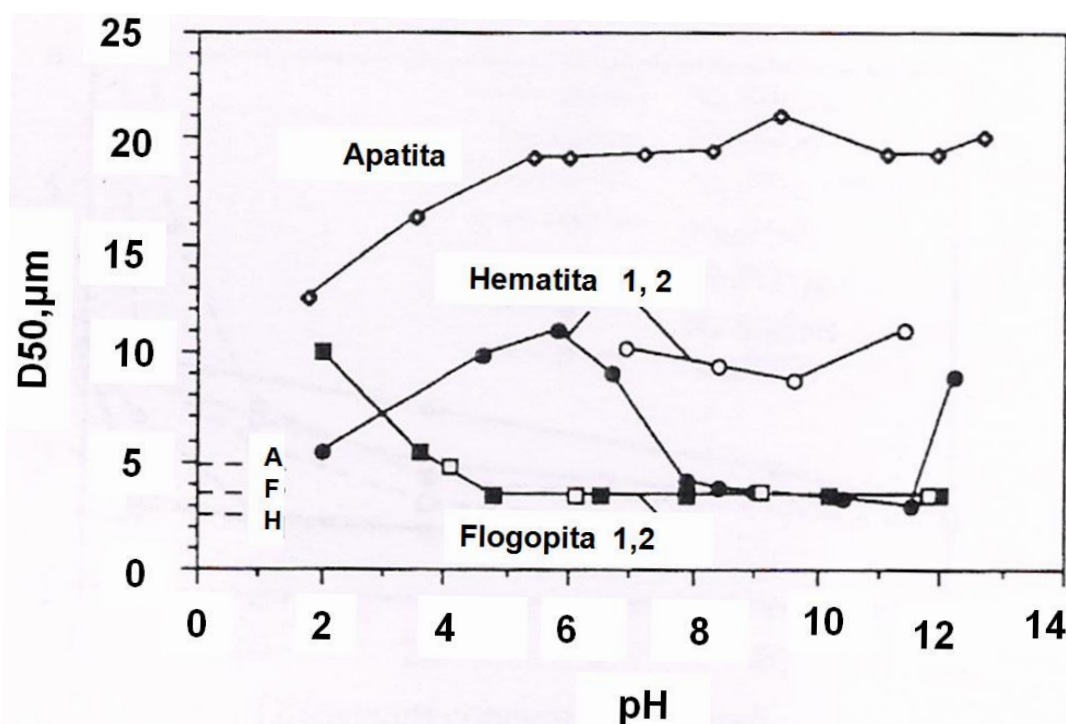


Figura 3.2: Efeito dos valores de pH na dispersão de minerais finos.

(1) com água deionizada; (2) com sobrenadante de apatita. As linhas curtas, no canto esquerdo, indicam o tamanho médio das partículas mais dispersas. A= 5 µm, F= 3,6µm e H= 2,5 µm. (A: apatita, H: hematita, F: flogopita) (WANG & HEISKANEN, 1991).

Richardson (1986) discorreu sobre três diferentes etapas de formação de uma dispersão: a quebra de partículas para gerar partículas menores, o molhamento do sólido seco e a prevenção da coagulação das partículas individuais.

Vieira (2011) discutiu a interferência da adição de eletrólitos no circuito de remoagem da Samarco, onde é significativo o estado de dispersão das partículas. Foram realizados ensaios de dispersão do concentrado de flotação da Samarco, provenientes do produto da flotação mecânica, em pH 10, pH esse utilizado na remoagem do concentrado. Devido à presença de íons H^+ e OH^- , íons determinadores de potencial para oxi-minerais, a carga de superfície das partículas se modifica alterando a estabilidade termodinâmica da polpa. A adição de um reagente que tenha capacidade de promover maior dispersão e redução da viscosidade da polpa em pH alcalino pode ser considerado um provável aditivo da remoagem no concentrado da Samarco. A figura 3.3 apresenta a curva de dispersão desse concentrado.

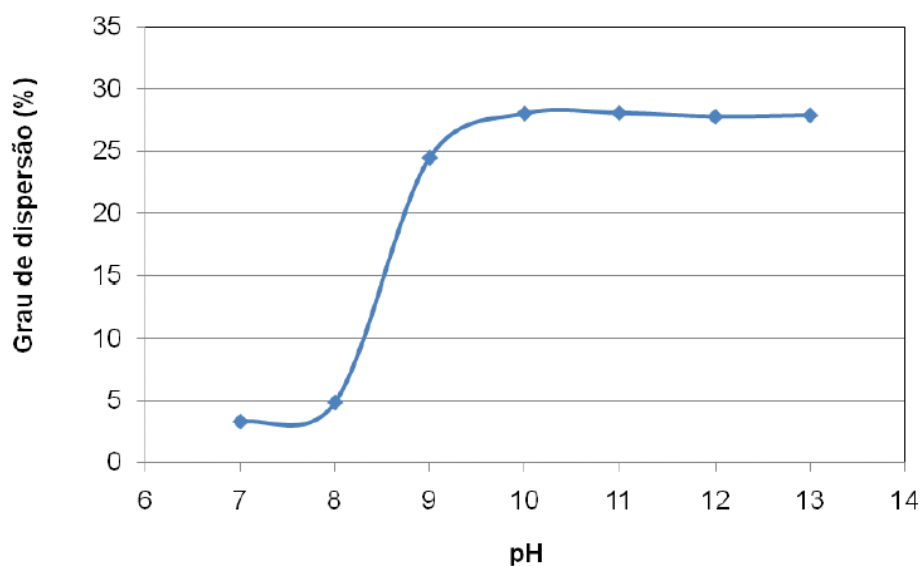


Figura 3.3: Grau de dispersão do concentrado de flotação (VIEIRA, 2011).

A curva obtida foi semelhante a outras obtidas na Samarco, para determinação do pH ótimo de dispersão da etapa da deslamagem. Aumentando o pH de 7 para 9 obteve-se um aumento significativo do grau de dispersão até o limite do pH 10. O comportamento pode ser explicado pela adsorção da hidroxila na superfície negativa do quartzo e da hematita, aumentando a carga elétrica negativa promovendo uma maior dispersão do sistema. O aumento da concentração de hidroxila esgota os sítios reativos a espécies indiferentes, o que provocará uma compactação da camada difusa, com consequente diminuição do grau de dispersão (VIEIRA, 2011).

Na prática industrial o controle da dispersão é um fator muito usado. Por exemplo, na indústria de caulim, a estabilidade da dispersão é crítica e evitar a coagulação das partículas se mostra importante. A partir do momento em que ocorre a dispersão, devido ao movimento browniano das partículas, irão ocorrer colisões entre as mesmas, sendo que algumas agregam, ou seja, ocorre a coagulação. Mesmo agregados de apenas algumas partículas podem alterar o estado de dispersão, pois, de acordo com a lei de Stokes (equação 3.2) a taxa de sedimentação depende do quadrado do raio da partícula. Assim, prevenindo-se a agregação, irá ocorrer uma dispersão mais estável.

$$V = \frac{2gr^2(d_1 - d_2)}{9\eta} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde, V é a velocidade de sedimentação das partículas, g é a constante de gravidade, r é o raio da partícula, d_1 é a densidade da partícula e d_2 a densidade do fluido e η é o coeficiente de viscosidade.

Healy (1978) afirmou que, embora possa parecer trivial, é importante reconhecer que os sistemas que envolvem partículas finas e ultrafinas de minerais podem exibir dispersão ou agregação. Portanto, não ficam caracterizadas forças de atração entre as partículas para promover a agregação e forças de repulsão entre as partículas para promover a dispersão. Nesse artigo foram discutidas as forças de repulsão e atração entre as partículas finas e a água. A forma menos sutil de interação repulsiva que pode ser imaginada é de origem eletrocinética. Por exemplo, duas partículas com mesmo sinal de carga, tendem a se repelir, e a repulsão levará a dispersão se a energia cinética da colisão entre as partículas for menor do que a energia de repulsão entre elas. A agregação resulta de forças atrativas, mais comumente as de London - van der Waals.

3.6 Trabalhos relevantes sobre agregação/dispersão na literatura brasileira

De acordo com Galéry (1985), a dispersão é o processo de incorporação de partículas sólidas finamente subdivididas em meio líquido, de maneira tal que se tenha como produto final uma distribuição uniforme de partículas sólidas no líquido. A estabilidade ou grau de dispersão é a resistência à agregação e à sedimentação de partículas, que compõem uma dispersão, com o tempo.

O trabalho desenvolvido por Galery (1985) foi de grande importância no tratamento de minérios no Brasil, uma vez que introduziu o procedimento experimental designado como teste de dispersão. A influência do estado de dispersão na flotabilidade do sistema willemita/dolomita foi investigada através do uso de diferentes reagentes. Os reagentes empregados nos testes de dispersão foram sulfeto de sódio, hidróxido de sódio, silicato de sódio e hexametáfosfato de sódio e CATAFLOT-P40 (polímero acrilato de baixo peso

molecular). As melhores condições foram obtidas através de uma combinação entre sulfeto de sódio com hexametáfosfato de sódio e também na combinação com o polímero acrilato. O equipamento usado nesse trabalho está ilustrado na figura 3.4. Consiste de um tubo de sedimentação de acrílico, sobre um agitador, com volume de 200mL. O tubo possui um orifício para descarga da fase dispersa. O pH é controlado por meio de um eletrodo na parte superior do tubo. O procedimento consistia em condicionamento na presença dos reagentes dispersantes por 5 minutos, seguido de mais 5 minutos de sedimentação e posterior coleta do material flutuado e afundado. A percentagem dispersa era calculada pela equação 3.3:

$$\%D = (M5) / (M0) \times 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

sendo M5 material em dispersão após 5min de sedimentação e M0 material em dispersão no tempo zero.

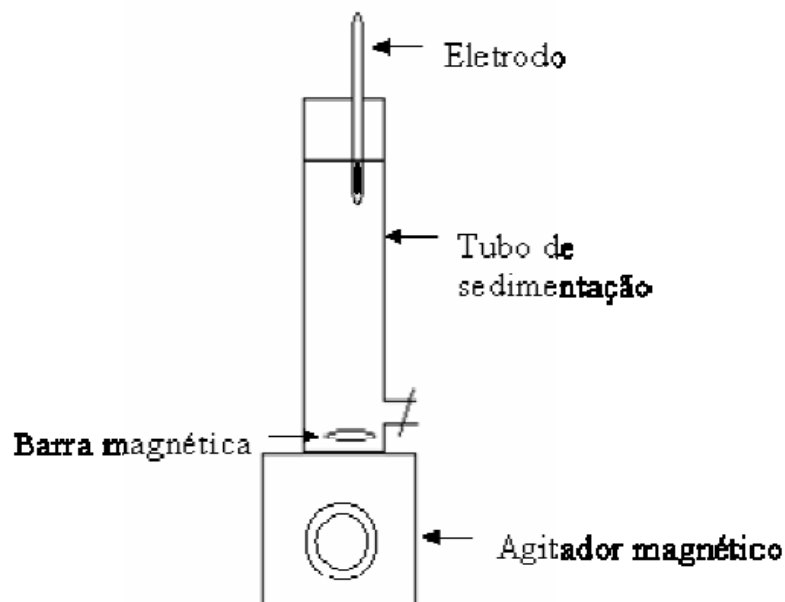


Figura 3.4: Tubo de dispersão (GALÉRY, 1985).

O tubo de dispersão foi usado também por Borges (1993) no estudo da influência da dispersão na flotabilidade de minério oxidado de zinco. O trabalho teve como objetivo estabelecer correlações entre a deslamagem, a flotabilidade e o grau de dispersão das partículas (BORGES, 1993). Dez reagentes dispersantes foram usados nos testes:

- Poliacrilato SPA15, de peso molecular 1200 (derivado do ácido acrílico);
- poliacrilato SPA20 de peso molecular 2500(idem);
- fluide x, da família das dextrinas, amido de cadeia curta;
- turpinal SL, ácido 1- hidroxietano 1.1 – difosfônico;
- suspendol PC, ácido policarboxílico;
- hexametáfosfato de sódio, $\text{Na}_6\text{O}_6\text{P}_{18}$;
- sulfeto de sódio, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -PA;
- CMC-D61, carboximetilcelulose;
- tripolifosfato de sódio;
- Cataflot-P40, polímero acrilato de baixo peso molecular.

A dispersão adequada da polpa não foi suficiente para levar a um bom desempenho da flotação, sendo necessária a combinação entre deslamagem e dispersão. A percentagem de sólidos na polpa afetou de forma significativa o grau de dispersão. É importante salientar que o sulfeto de sódio apresentou efeito de baixo a médio nas amostras estudadas.

Ferreira (2002) desenvolveu um trabalho baseado na agregação/dispersão de lamelas de minério de ferro com ênfase em fenômenos interfaciais, na presença e na ausência dos reagentes químicos: cátions metálicos, floculantes (catiônico e neutro) e dispersantes. O comportamento reológico dessas lamelas foi correlacionado com o grau de agregação e dispersão e a medida de carga superficial permitiu uma correlação entre os dados. Os reagentes usados foram:

- coagulante: nitrato de alumínio e cloreto de cálcio, PA;
- dispersante: hexametáfosfato de sódio, PA;
- floculante: Cytec N100 (neutro) e Cytec496C (catiônico), todos com grau de pureza comercial;
- reguladores de pH: NaOH e HCl, PA.

Foram realizadas medidas de potencial zeta com o objetivo de verificar o comportamento eletrocinético dos diversos tipos de lamas em função do pH e para diferentes concentrações dos reagentes. As lamas de minérios de ferro utilizadas mostraram um comportamento reológico diferenciado para diversas condições de agregação e dispersão, isso devido à presença de vários solutos. O pH da suspensão afetou drasticamente o estado de agregação/dispersão e, em consequência, o comportamento reológico de cada lama. Na faixa de pH alcalina, as lamas dispersaram-se e suas curvas de fluxos se tornaram newtonianas (a viscosidade do fluido newtoniano é constante, a uma dada temperatura). Os efeitos dos cátions alumínio e cálcio, em pH 7, foram distintos para cada amostra estudada, com uma boa correlação com as medidas de potencial zeta. Segundo Ferreira (2002), esse comportamento ocorreu, provavelmente, pela adsorção específica de espécies de hidroxicomplexos desses cátions na superfície mineral em pH 7.

Os ensaios de reologia mostraram-se adequados à caracterização da agregação/dispersão das amostras de lamas e foram susceptíveis a presença de espécies químicas, como cátions metálicos, floculantes e dispersantes. O dispersante hexametáfosfato de sódio, numa concentração de $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L e pH 7,0, foi efetivo na dispersão das amostras de lamas. O comportamento reológico, em presença de dispersante, se mostrou em perfeito acordo com as medidas de potencial zeta que se tornou mais negativo à medida que a concentração de hexametáfosfato aumentou.

Pereira (2004) discorreu sobre a correlação entre o estado de dispersão e a flotação de minério calamínico. Os ensaios de dispersão foram realizados no tubo de dispersão desenvolvido por Galéry (1985). Na investigação de reagentes dispersantes empregou-se um planejamento fatorial, sendo selecionadas as variáveis sulfeto de sódio, pH, diferentes dispersantes e a ordem de adição de sulfeto de sódio e dispersante. Os dispersantes testados foram:

- hexametáfosfato de sódio;
- poliacrilato de sódio (dispersol 589);
- carboximetilcelulose (CMC);
- calgon.

A ordem de adição variava entre sulfeto de sódio + dispersante ou dispersante + sulfeto de sódio. Os dispersantes testados se mostraram efetivos na dispersão do minério estudado, sendo que o hexametáfosfato levou ao maior grau de dispersão. A adição de sulfeto de sódio mostrou-se relevante para dispersão e flotação do minério calamínico, enquanto a ordem de adição mostrou-se significativa no caso do poliacrilato e da CMC, a adição de sulfeto antes do dispersante levando a melhores resultados.

Silvestre (2007) investigou a correlação entre dispersão e flotação de minério portador de sulfetos de chumbo e de zinco. Nos ensaios de dispersão, realizados segundo a metodologia proposta por Galéry (1985) foram usados minerais puros (galena, esfalerita, pirita e dolomita) e minério coletado na alimentação do concentrador de Morro Agudo. Os ensaios de flotação foram realizados em laboratório em condições sugeridas pelos ensaios de dispersão. Os dispersantes usados foram:

- dispersante 3223;
- dispersol;
- Na_2SiO_3 ;
- Na_2CO_3 ;
- NaOH;
- hexametáfosfato de sódio (HMF sódio);
- metassilicato de sódio (sódio meta);
- dispersante 7220;
- Na_2SiO_3 - PA;
- 50% Na_2SiO_3 - PA + 50% dispersol;
- 50% dispersol + 50% 3223;
- 50% dispersol + 50% HMF Sódio;
- 50% dispersol + 50 % sódio meta;
- 50% silicato + 50% HMF sódio;
- 50% silicato + 50 % sódio meta.

Obs: Os dispersantes foram usados em concentrações de 4mg/L, 14mg/L e 28mg/L.

Os reagentes dispersantes usados na flotação de galena não contribuíram para melhorar a eficiência do processo. Apesar de aumentarem a recuperação metalúrgica de chumbo, elevaram significativamente as perdas de zinco no concentrado de chumbo, não sendo recomendada pelo autor a utilização dos mesmos. O dispersante 3223 melhorou significativamente a seletividade na flotação de zinco. A mistura dos reagentes silicato e sódio meta; Na_2SiO_3 – PA e dispersol; dispersol e 3223; dispersol e HMF sódio; dispersol, sódio meta, silicato e HMF sódio melhorou o grau de dispersam-na flotação da esfalerita.

3.7 Conhecimentos Fundamentais sobre Agregação/Dispersão

3.7.1 Interações de van der Waals

As forças de van der Waals são forças de atração entre átomos e moléculas. Essas forças também operam entre materiais macroscópicos, como bolhas e partículas. A interação entre corpos macroscópicos surge de forma espontânea da polarização, dando origem a um campo eletromagnético flutuante no meio (MIETTINEN *et al.*, 2010).

As forças atrativas de van der Waals podem ser classificadas em três tipos de interações intermoleculares: dipolo permanente e dipolo induzido, dipolo permanente e dipolo permanente, dipolo induzido e dipolo induzido. Essas interações foram descritas por Debye, Mesmo e London, respectivamente (HIEMENZ & RAJAGOPALAN, 1997).

Shaw (1975) discutiu essas interações, mostrando que no primeiro tipo de interação as moléculas com dipolo permanente se orientam mutuamente, resultando em uma atração entre si. No segundo tipo, as moléculas dipolares provocam a formação de dipolos em outras moléculas, levando a uma atração entre elas. Já o terceiro tipo é devido a forças atrativas entre moléculas apolares, conhecidas como forças de London. Estas forças são devidas à polarização das moléculas pelas flutuações da distribuição de cargas entre as nuvens eletrônicas das moléculas.

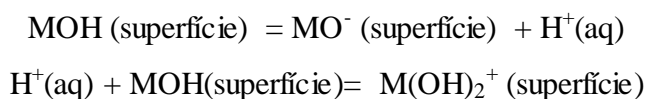
3.7.2 Interações eletrostáticas (Interações entre partículas coloidais)

As interações eletrostáticas ocorrem devido a cargas elétricas das superfícies sólidas, podendo ser atrativas ou repulsivas. Essas interações são chamadas coulombianas da dupla

camada e têm origem nas interações elétricas das partículas carregadas. A carga elétrica, assim como a massa, é uma qualidade intrínseca da matéria e apresenta a particularidade de existir em duas variedades, convencionalmente denominadas positiva e negativa. Duas cargas elétricas de mesmo sinal se repelem, e quando de sinais contrários se atraem.

Partículas sólidas presentes em suspensões aquosas, independentemente da granulometria, possuem carga elétrica de superfície. Esta carga elétrica influi no comportamento de suspensões de diversas formas, como o grau de dispersão, capacidade de troca de íons, reologia etc. A existência de carga elétrica nas superfícies das partículas é a causa essencial da formação de dupla camada elétrica, uma das causas é a adsorção de IDP's de 1ª ordem, H^+ e OH^- que varia com o pH(SILVA, 1994).

Tomando-se oxi-mineral como quartzo e hematita, a superfície desses minerais ao entrar em contato com a água sofre reações de hidrólise superficial. Os grupos MOH assim formados funcionam como ácidos de Brönsted Lowry, e a carga pode se desenvolver por dissociação anfotérica ou hidrólise.



O sentido dessas reações depende da concentração de íons H^+ e OH^- , que são IDP (íons determinadores de potencial) para óxidos e silicatos. Este mecanismo explica o aparecimento de carga elétrica na superfície de minerais oxidados insolúveis como a hematita e o quartzo (ARAUJO *et al.*, 1990).

3.8 Potencial zeta

A determinação do potencial zeta é uma das maneiras de se caracterizar a dupla camada elétrica na interface sólido líquido. No entanto, o potencial medido não se refere à superfície e sim ao plano de cisalhamento. O conhecimento do potencial zeta contribui significativamente para explicar os estados de dispersão ou agregação de partículas minerais em polpas (BRANDÃO, 2009).

3.8.1 O efeito do potencial zeta no minério de ferro

A alteração do potencial zeta pode afetar significativamente os resultados do beneficiamento de minério de ferro entre outros. Em etapas como filtragem, espessamento (sedimentação), a floculação das partículas é benéfica. As partículas tendem a se aglomerar, deixando espaço entre as mesmas, o que facilita a passagem da água, enquanto partículas mais dispersas tendem a deslizar entre si prejudicando a filtragem. Já a dispersão desenvolve um papel importante na separação magnética, processo em que as partículas devem estar bastante dispersas, pois se partículas não magnéticas como a sílica se aglomerarem podem empobrecer o concentrado (CARLSON, 2010). Algumas etapas requerem tanto a dispersão quanto a floculação, um exemplo é o processo de deslamagem no concentrador de Tilden. Nesse processo é importante a floculação seletiva da hematita e a dispersão da sílica. Esse processo híbrido depende da dispersão de partículas finas, da sílica e de outros contaminantes, os quais serão removidos com o fluxo ascendente da água, enquanto a hematita permanece seletivamente floculada para garantir o afundamento durante o fluxo ascendente da água. O processo é ilustrado na figura 3.5.

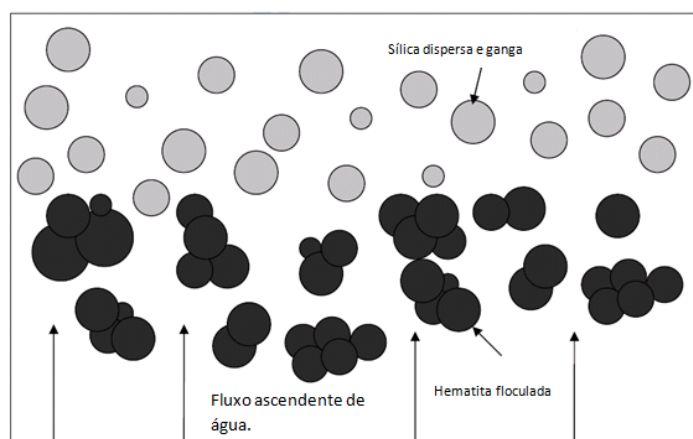


Figura 3.5: Floculação seletiva e a deslamagem (CARLSON, 2010).

Zhang *et al.* (1999) investigaram a estabilização e desestabilização de suspensões de hematita. O estudo foi fundamentado na agregação de partículas coloidais de hematita, por meio da adição de polieletrólitos de cargas opostas. Através de medidas de potencial zeta foi concluído que a floculação não ocorre, necessariamente, no ponto de carga zero.

Martins *et al.* (2012) realizaram um estudo com nove amostras de diferentes minerais de ferro. O estudo foi baseado na flotabilidade das amostras de acordo com mineralogia e com o potencial zeta das mesmas.

A figura 3.6 apresenta os resultados de flotabilidade das amostras de minério de ferro na ausência de depressor.

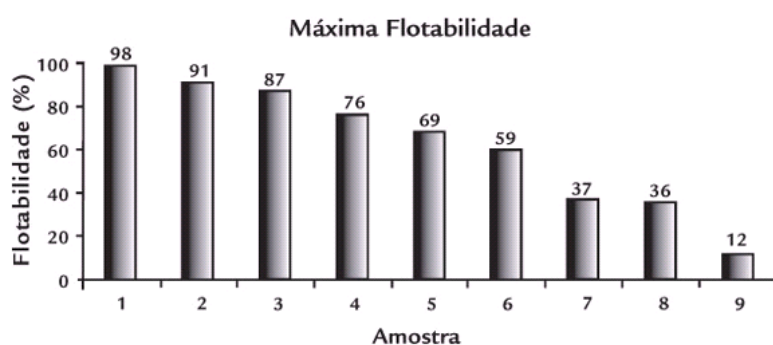


Figura 3.6: Flotabilidade das amostras de minerais de ferro na ausência de depressor (Martins *et al.*, 2012).

A tabela III. 1 mostra os resultados de medidas de potencial zeta das partículas das nove amostras, imersas em meio aquoso (pH=10,5).

Tabela III.1: Valores de potencial zeta das amostras de minerais de ferro (Martins *et al.*, 2012).

	Amostras								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Potencial Zeta (mV)	-20,20	-21,70	-14,90	-23,10	-14,70	-24,50	-12,10	-8,60	-11,00

Foi observado que as amostras 7, 8 e 9 são aquelas que apresentam partículas com valor menos negativo de potencial zeta. Além disso, elas são mais pobres em hematita compacta e exibem cristais mais bem desenvolvidos. Embora as amostras 3 e 5 apresentem partículas com potencial zeta (da ordem de -15mV) e tamanho de cristal (30-36 μ m) muito semelhante, elas apresentam teor de hematita compacta muito diferente: 60% para a amostra 5 e 98% para 3. Partículas das amostras 1, 2, 4 e 6 foram aquelas que apresentaram potencial zeta mais negativo (de -20mV a -25mV). Para esse grupo em particular, observou-se potencial

zeta mais negativo quanto maior o diâmetro dos cristais e menor o teor de hematita compacta.

Lima (1999) e Lima & Quirino (2003) estudaram o efeito da eteramina sobre o potencial zeta dos minerais hematita e quartzo. As amostras utilizadas possuíam alto grau de pureza, com granulometria na faixa de 53 a 44 μ m. Como coletor utilizaram o acetato de eteramina a 50% de grau de neutralização. Mediram o ponto isoelétrico zeta dos minerais pelo método proposto por Mular & Roberts (1966), que se baseia na diferença do pH com a alteração da força iônica da fase aquosa da polpa, e determinaram o potencial zeta com auxílio do aparelho Zeta Potential – Model 1202, Micromeritics. O PIE da hematita ocorreu em valores de pH entre 6 e 8. Os valores de potencial zeta do quartzo foram negativos para todos os valores de pH (6 a 12). Nos ensaios utilizando soluções de amina, observou-se que o potencial zeta dos dois minerais tornou-se menos negativo em relação aos ensaios na ausência desse reagente e que essa diminuição, no caso do quartzo, foi bem mais acentuada que a ocorrida na hematita. Observou-se a mudança de sinal de negativo para positivo do potencial zeta do quartzo entre o pH 9 e 10 para a dosagem de amina a $3,54 \times 10^{-4}$ M.

A figura 3.7 mostra os resultados de estudos eletrocinéticos realizados por Wang & Heiskanen (1991). Os pesquisadores mediram o potencial zeta de amostras de apatita, flogopita e hematita. A amostra de apatita apresentou valores positivos, mas bem próximos de 0 até aproximadamente pH 4,5; a partir desse pH obtiveram-se valores mais negativos de potencial em toda a faixa. A hematita apresentou potenciais moderadamente negativos em faixa alcalina.

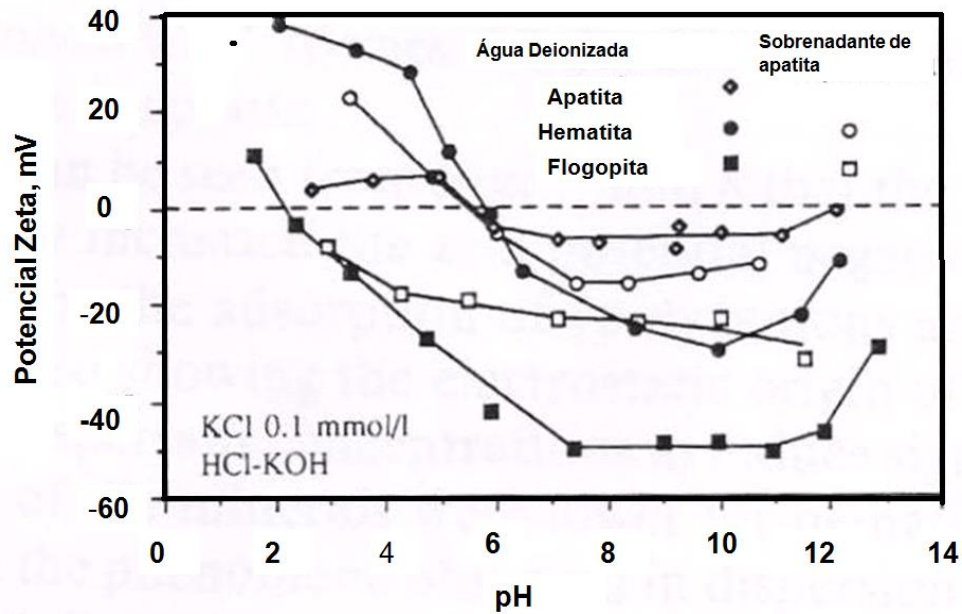


Figura 3.7: Curvas de potencial zeta x pH de partículas minerais finas com água deionizada e com sobrenadante de apatita (WANG & HEISKANEN,1991).

3.8.2 Efeito do pH no potencial zeta

Sendo H^+ e OH^- os íons determinadores de potencial de oxi - minerais, o pH é a principal variável afetando o potencial zeta. Pan *et al.* (2004) apresentaram uma curva de potencial zeta da hematita pura (Fe_2O_3), medido na presença de eletrólito inerte, em função do pH, ilustrado na figura 3.8.

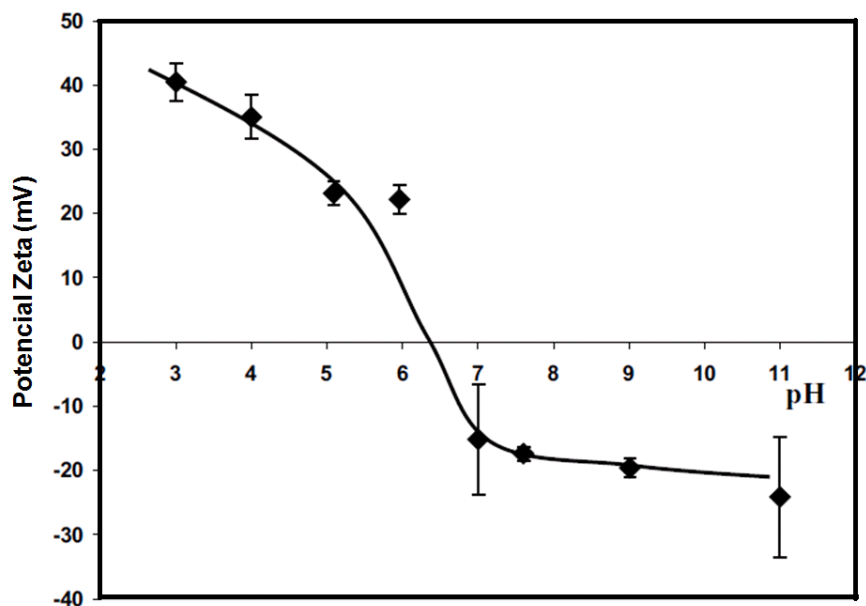


Figura 3.8: Potencial zeta da hematita em função do pH. (Tamanho das partículas de hematita $<5\mu\text{m}$), 0,03M NaCl (PAN *et.al.*, 2004).

Por exemplo, se uma planta hipotética fizesse o processamento da hematita em pH 11, seu potencial zeta seria por volta de -25 mV. O controle do potencial zeta é possível mediante o controle do pH. Na faixa de pH entre 7 e 11 a hematita apresenta valores negativos de potencial zeta.

3.8.3 Efeito do potencial zeta no processamento mineral

O potencial zeta fornece informações importantes para a compreensão dos processos de dispersão e agregação, uma vez que afeta a interação das partículas entre si. Potenciais zeta muito baixos indicam a predominância de forças de van der Waals e uma tendência à formação de coágulos. A teoria DLVO combina a repulsão eletrostática (potencial zeta), com a curva de atração por forças de van der Waals. Para um dado sistema homogêneo, partículas com valores de potencial zeta mais altos tenderão à dispersão (estável), enquanto que partículas com menores valores de potencial zeta tenderão a formar flocos (instável). Dependendo da etapa de processamento, a dispersão, agregação, ou combinação dos dois processos podem ocorrer (CARLSON, 2010). A figura 3.9 ilustra essa afirmação.

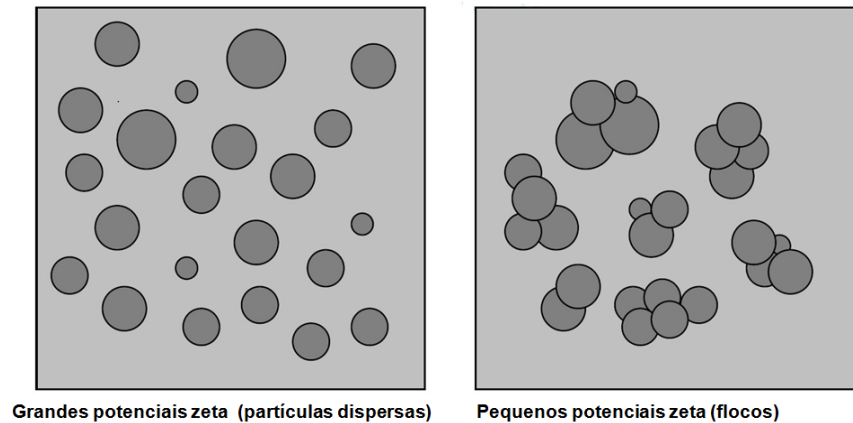


Figura 3.9: Comportamento de partículas em um sistema homogêneo (CARLSON, 2010)

A tabela III.2 apresenta o efeito do potencial zeta na estabilidade de sistemas coloidais (ASTM, 1985; CARLSON, 2010).

Tabela III.2 - Efeito do potencial zeta na estabilidade de sistemas coloidais (ASTM, 1985; CARLSON, 2010)

Potencial Zeta [mV]	Estabilidade Coloidal
0 to ± 5 mV	Rápida coagulação e floculação
10 to ± 30 mV	Baixa estabilidade
30 to ± 40 mV	Moderada estabilidade
40 to ± 60 mV	Boa estabilidade
Acima de ± 61 mV	Excelente estabilidade

Floculação
 ↓
 Dispersão

O ponto isoelétrico pode sofrer diversas variações, dependendo da oxidação, ou das diferentes características dos minerais. Parks (1965) mostrou que o PIE (ponto isoelétrico) da hematita natural pode variar de pH 4,5 até 6,9. Isso leva a crer que o potencial zeta é uma boa ferramenta para explicar mudanças de cargas superficiais.

3.9 Reagentes de agregação e dispersão

O termo reagente é definido como um agente que produz reações químicas, ou uma substância que atua sobre outra em uma reação química. A palavra reagente foi incorporada no idioma inglês por volta de 1800 (RABELO,1994).

Os processamentos minerais e hidrometalúrgicos nas indústrias utilizam um grande número de reagentes que vão desde inorgânicos a polímeros sintéticos e os extratantes. A grande maioria dos reagentes nessas indústrias são polímeros floculantes e coagulantes, espumantes na flotação e coletores na flotação de minerais sulfetados. Cada vez mais aumenta-se o consumo desses reagentes (PEARSE, 2005).

Em determinadas aplicações da tecnologia mineral, é extremamente importante uma dispersão significativa de suspensões. Um exemplo é a etapa de flotação, onde partículas dispersas vão otimizar o contato sólido-gás ocasionando uma maior seletividade.

Com o objetivo de se obter uma suspensão entre as partículas, utilizam-se reagentes químicos, nomeados como dispersantes, capazes de manter a estabilidade da suspensão, evitando assim a agregação das partículas. Esta estabilidade pode ser obtida através dos seguintes mecanismos: o aumento da carga da dupla camada elétrica, estabilização estérica e solvatação.

3.9.1 Tipos de dispersantes

Dispersantes inorgânicos

Os dispersantes inorgânicos e alguns orgânicos iônicos funcionam por adsorção específica, ou seja, são íons determinadores de potencial de segunda ordem. Desta forma mesmo sendo altamente aniônicos, os mesmos adsorvem em substratos carregados negativamente e, portanto, aumentam muito mais esta carga. Desta maneira, uma barreira energética elevada se estabelece mantendo a dispersão pela teoria DLVO (BRANDÃO, 2009).

Dispersantes orgânicos

Os dispersantes orgânicos são classificados como monoméricos oligoméricos ou poliméricos. Esses reagentes não costumam fazer parte da indústria mineral, mas costumam ser muito empregados na indústria de tintas e de pigmentos. Essencialmente o mecanismo de dispersão é a solvatação, onde a presença de grupos polares no adsorvato pode formar ligações de van der Waals e de hidrogênio com o solvente. Dentro dessa classe o único que tem alguma citação de uso é o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) que, no entanto, possui um preço elevado para usos na indústria mineral. O EDTA adsorve na superfície via complexo de coordenação (quelato) e deixa os grupos polares e/ou iônicos voltados para a solução aquosa.

Os mecanismos de dispersão seriam carga elétrica interfacial média a alta, somada ao mecanismo de solvatação. Diversos compostos têm potenciais como dispersantes, no entanto o único usado é o ácido cítrico. Este ácido apresenta a estrutura química ideal para um dispersante em meio aquoso: por ionização, uma ou mais carboxilas adsorvem na partícula, criando carga elétrica interfacial média a alta e ainda orientado uma ou mais hidroxilas para a solução, portanto, com a participação também da solvatação (BRANDÃO, 2009).

A tabela III.3 apresenta os principais dispersantes inorgânicos e os respectivos mecanismos de atuação.

Tabela III.3 - Principais dispersantes inorgânicos e os mecanismos de atuação (BRANDÃO, 2009)

Classes	Tipos	Mecanismos de atuação	Exemplos
Inorgânicos	Fosfatos de sódio	Aumento e manutenção de uma alta carga da DCE, de sinal negativo. Adsorvem nas partículas por ligações de hidrogênio, van der Waals ou mesmo quimissorção.	Pirofosfato de sódio- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
			Tripolifosfato de sódio- $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
			Hexametafosfato de sódio- $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$
			Ortofosfato de sódio- Na_3PO_4
	Silicato de sódio (metassilicato de sódio)	Aumento e manutenção da carga da DCE através da ligação de hidrogênio e quimissorção.	Relação ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) Variação: 1,8 a 3,3
	Compostos simples	Aumento da carga da DCE através da ligação de hidrogênio e quimissorção.	Bórax ou tetraborato de sódio $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
			Aluminato de sódio- NaAlO_2
			Carbonato de sódio- Na_2CO_3
			Fluoreto de sódio- NaF
			Hidróxido de sódio- NaOH

A tabela III.4 apresenta os principais dispersantes orgânicos e os respectivos mecanismos de atuação.

Tabela III.4 - Principais dispersantes orgânicos e os mecanismos de atuação (BRANDÃO, 2009)

Classes	Tipos	Mecanismos de atuação	Exemplos
Orgânicos	Diaminas	Solvatação	$H_2N - (CH_2)_n - NH_2$ $n = 3 \text{ a } 6$
	Amino-álcoois	Solvatação	$H_2N-(CH_2)_n-OH$ $n=3-6$
	Fenóis	Solvatação	Pirogalol
			Catecol
	Ácidos policarboxílicos	Solvatação e aumento da carga da DCE	Ácido oxálico
			Ácido hemimelítico
			Ácido piromelítico
	Ácido aminocarboxílico	Solvatação e aumento da carga da DCE	EDTA
	Ácido aminocarboxílico	Solvatação e aumento da carga da DCE	Ácido cítrico
			Ácido tartárico
Ácido gálico			

A tabela III.5 apresenta os principais polímeros orgânicos e os respectivos mecanismos de atuação.

Tabela III.5 - Principais polímeros orgânicos e os mecanismos de atuação (BRANDÃO, 2009)

Classes	Tipos	Mecanismos de atuação	Exemplos
Orgânicos poliméricos	Poliacrilato de sódio	Aumento e manutenção da carga na DCE	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CooNa})_n$
	Lignossulfonatos e Taninos	Solvatação e estabilização estérica	Existem derivados de Mg, Ca e amônio
	Polissacarídeos	Solvatação e estabilização estérica	Dextrina
			Carboximetilcelulose
	Surfatantes etoxilados e propoxilados	Solvatação e estabilização estérica	Poliglicol
			Estabilização estérica
	Outros polímeros	Estabilização estérica	Goma Arábica
			Caseína
Gelatinas			

3.10 Reagentes utilizados na flotação catiônica de minério de ferro

3.10.1 Depressores

No meio onde ocorre a adsorção de amina estão presentes tanto o quartzo quanto os óxidos de ferro, ambos com superfícies eletricamente negativas. O pH otimizado para a flotação do quartzo é 10,5; mesmo assim pode ocorrer a flotação indesejada dos minerais de ferro, o que justifica a necessidade da adição do depressor. O mais comumente utilizado é o amido e seus derivados. A adição do mesmo leva à seletividade da flotação catiônica de quartzo (RABELO, 1994).

O amido se adsorve nos minerais de ferro através de ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio nas moléculas de amido e os átomos de oxigênio na superfície dos minerais e através de interações eletrostáticas entre a superfície do mineral e as moléculas de amido (BALAJEE & IWASAKI, 1969).

3.10.2 Coletores

São reagentes utilizados para adsorver, pela cadeia hidrocarbônica de forma seletiva na superfície de partículas específicas, formando uma camada hidrofóbica composta por hidrocarbonetos não polares. Na flotação de minérios de ferro os coletores mais empregados são o éter monoamina e éterdiamina, que atuam como coletores catiônicos.

3.10.3 Aminas

As aminas graxas são bases orgânicas obtidas a partir de ácidos graxos. São compostas por uma série de aminas alifáticas de cadeias lineares ou ramificadas, podendo ter cadeias longas e curtas variando de 8 a 22 átomos de carbono.

Dentre os diversos produtos químicos que são utilizados no processo de flotação, as aminas e seus derivados são particularmente relevantes porque são responsáveis pela concentração de importantes minérios brasileiros. Estima-se que aproximadamente 5.500 toneladas de derivados de aminas foram utilizadas anualmente no Brasil, em 2005, em processos de

concentração de hematita, willemita, calamina, piro cloro, calcita, magnesita, silvita e alguns tipos de apatita (NEDER & LEAL FILHO, 2006).

Para a produção de aminas graxas são necessários compostos precursores, que são ácidos graxos (produção de aminas primárias) e álcoois graxos (produção de éter aminas). Os ácidos e álcoois graxos, por sua vez, são produzidos a partir de triglicérides (óleos e gorduras) que possuem a função éster, conforme pode ser observado na Figura 3.10, onde R é o nome genérico dado a qualquer grupo de hidrocarbonetos saturado ou insaturado e as aspas são utilizadas para designar diferentes grupos alquil.

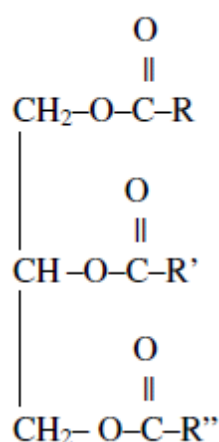


Figura 3.10: Estrutura do triglicérides.

As figuras 3.11 e 3.12 representam a estrutura molecular de uma etermonoamina comercial e de uma eterdiamina comercial. Como pode ser observado, suas estruturas variam pela posição dos átomos.

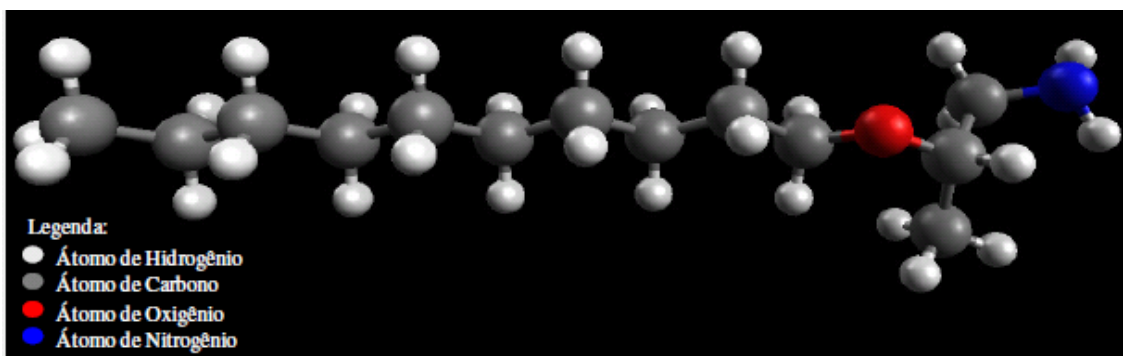


Figura 3.11: Estrutura molecular de uma etermonoamina comercial.

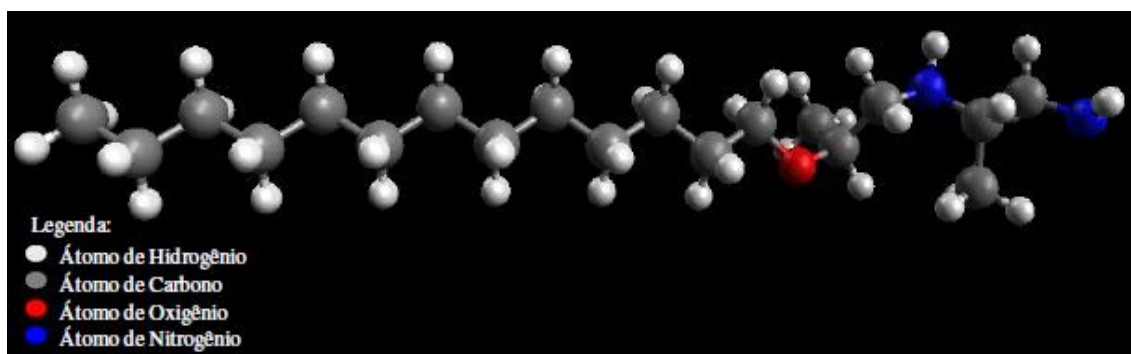


Figura 3.12: Estrutura molecular de uma eterdiamina comercial.

3.10.4 Mecanismos de atuação das aminas nos processos de flotação

Os minerais, com algumas exceções, são facilmente molháveis pela água, sendo, portanto, hidrofílicos por natureza. Dentre aqueles naturalmente hidrofóbicos estão talco, grafita, carvão, pirofilita, enxofre, molibdenita, dentre outros. Os óxidos e silicatos requerem coletores que sejam ionicamente fortes e que tenham grandes grupos hidrofóbicos. Esses dois requisitos são atingidos quando se usa um tipo de coletor que tenha em sua estrutura uma cadeia carbônica proporcionalmente mais longa que a do grupo iônico e que deve se ionizar com facilidade. Os derivados de aminas graxas preenchem esses requisitos e por isso seu uso é então difundido em processos de flotação de óxidos, silicatos e outros minerais hidrofílicos (NEDER & LEAL FILHO, 2006).

A natureza do adsorvente, ou seja, o tipo de mineral que será o adsorva-o para as aminas determinará o mecanismo pelo qual essas espécies químicas irão se adsorver na interface mineral/solução:

- i. quando os minerais forem da família dos óxidos, silicatos (oximinerais) e sais semi-solúveis as propriedades elétricas interfaciais, como o potencial zeta (PZ), dos minerais governam o processo de adsorção;
- ii. quando os minerais pertencem à família dos sais solúveis, a capacidade dos derivados de aminas de formar pontes de hidrogênio com sítios da interface controla o mecanismo de adsorção.

3.10.5 Flotação de oximinerais com aminas e seus derivados

Somasundaran & Ramachandran (1998) forneceram evidências de que as aminas e seus derivados adsorvem na interface mineral/solução através de dois mecanismos:

- i. atração eletrostática entre a superfície negativa do mineral e o grupo funcional positivo. Dessa forma, as moléculas deverão atuar como contra-íons na interface. Para que seja possível um arranjo molecular bidimensional compacto, é necessário que existam aminas na sua forma neutra, que estarão se posicionando entre as espécies carregadas formando um arranjo tipo “sanduíche”;
- ii. interações intermoleculares laterais entre as cadeias hidrocarbônicas e que são governadas por forças de van der Waals. Tais interações visam compactar ainda mais e imobilizar o filme hidrofóbico que será formado na interface da partícula do mineral com a fase aquosa.

As aminas e seus derivados adsorvem não especificamente nas superfícies sendo que o mecanismo de adsorção é governado basicamente pela atração eletrostática entre a superfície do mineral e a carga positiva do grupo funcional (NEDER & LEAL FILHO, 2006).

Para que ocorra a adsorção das aminas por atração eletrostática é necessário que o pH da suspensão seja maior que o pH onde o potencial zeta é zero ($>PZC$). Neder & Leal Filho (2006) apresentaram o PCZ da hematita como variando de 4,8 - 6,7.

Leal Filho (1999) sumariou os valores do PCZ em faixas de variação para grupos de minerais como silicatos, óxidos e sais semi – solúveis, com algumas poucas exceções como o quartzo. O resultado pode ser visto na figura 3.13.

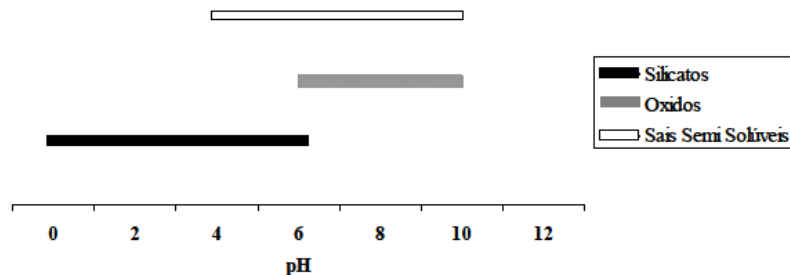


Figura 3.13: Faixas de pH onde se concentram os pontos de zero carga (PCZ) dos principais silicatos, óxidos e sais semi-solúveis (LEAL FILHO, 1999).

Alguns fatores muito importantes estão associados ao tipo de adsorção que a amina realiza sobre os oximinerais, cujas explicações são apresentadas a seguir por Laskowski (1993):

a – a adsorção é do tipo eletrostática e ocorre individualmente através de íons amina ($R-NH_3^+$);

b – com o aumento da concentração do coletor, inicia-se a formação de hemimicelas ou íons associados na interface mineral/solução. Neste caso ocorrem interações entre as cadeias hidrocarbônicas dos coletores por forças laterais de van der Waals. Tais hemimicelas podem ser entendidas como cátions polivalentes podendo estar combinados com moléculas de aminas livres, isto é, neutras ($R-NH_2$). Estas associações moleculares na interface mineral/solução teriam sua parte polar voltada para o mineral e sua parte apolar direcionada para o interior da solução. O início da formação de hemimicelas coincide com o aumento na flotabilidade dos oximinerais;

c – com o aumento de concentração do coletor catiônico e das frações não iônicas, a camada de moléculas adsorvidas se torna cada vez maior e mais compacta até a formação de um filme verticalmente orientado e densamente empacotado;

d – em concentrações ainda maiores ou iguais à CMC (concentração micelar crítica) do coletor, ocorreria à adsorção de uma segunda camada, cujas moléculas apresentariam orientação reversa. Devido a esse fenômeno, ocorre a queda da flotabilidade do mineral.

A figura 3.14 representa esquematicamente a adsorção de coletores catiônicos (aminas) na dupla camada elétrica até a formação de hemimicelas.

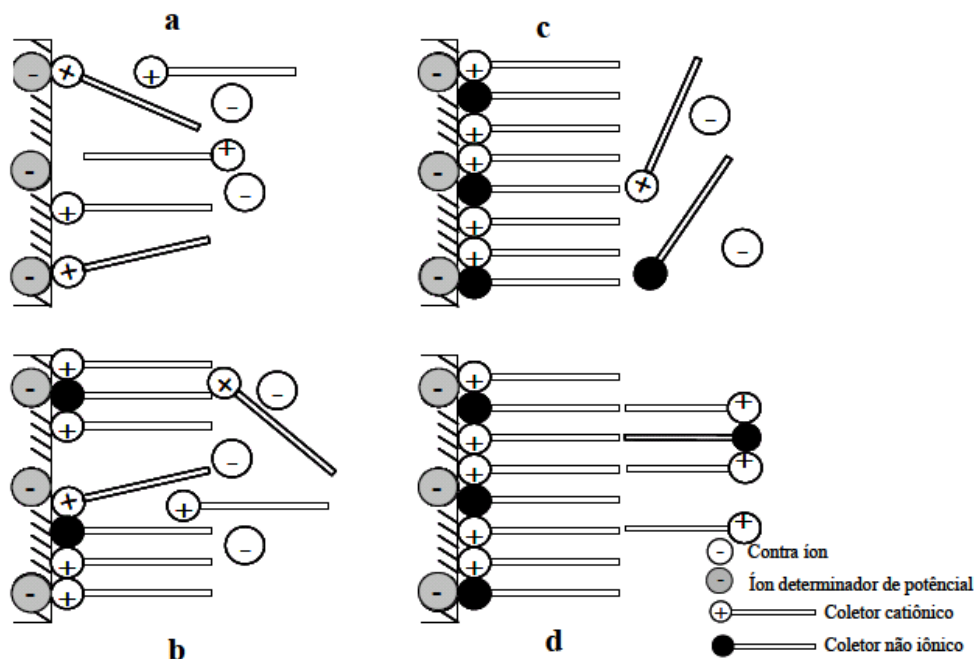


Figura 3.14: Representação esquemática da adsorção de coletores catiônicos (aminas) na dupla camada elétrica até a formação de hemimicelas (LASKOWSKI, 1993).

3.11 Reagentes inorgânicos

Existem diferenças entre a necessidade do uso de dispersantes em vários sistemas minerais. A figura 3.15 e 3.16 apresentam os resultados de dispersão da apatita e da hematita, de acordo com a adição de dispersantes.

A figura 3.17 mostra os resultados dos testes de sedimentação de sobrenadante de apatita fornecendo uma melhor comparação. Uma grande diferença de sedimentação ocorreu entre apatita e flogopita sem o uso de dispersantes. Uma significativa diferença entre apatita e hematita pode ser obtida quando uma quantidade adequada de dispersante é adicionada. Como pode ser visto na figura 3.12, uma elevada taxa de sedimentação pode ser obtida. Para hematita e apatita, o silicato de sódio apresentou ação dispersante mais efetiva que pirofosfato de sódio. Em outros sistemas o silicato de sódio é mais eficiente que o pirofosfato.

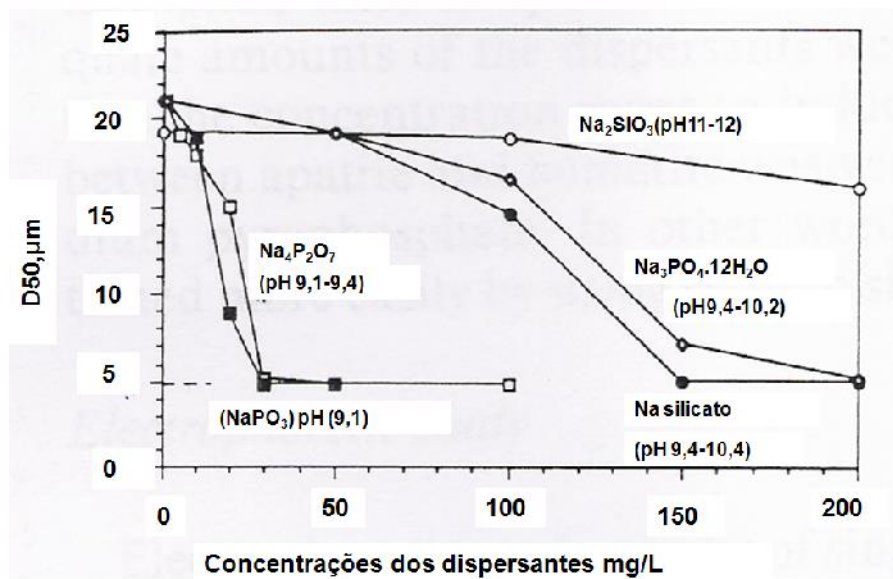


Figura 3.15: Dispersão da amostra de apatita fina pelo uso dos dispersantes silicato de sódio e fosfato de sódio com água deionizada em valores de pH naturais (WANG & HEISKANEN,1991).

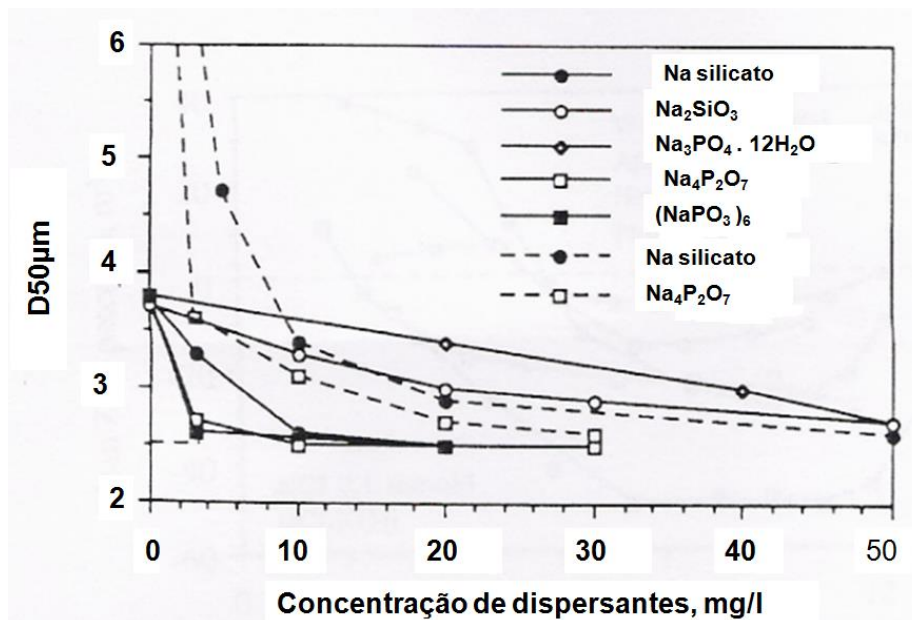


Figura 3.16: Dispersão de uma amostra de hematita fina com os dispersantes silicato de sódio e fosfato de sódio em água destilada e sobrenadante de apatita em valores de pH natural (WANG & HEISKANEN,1991).

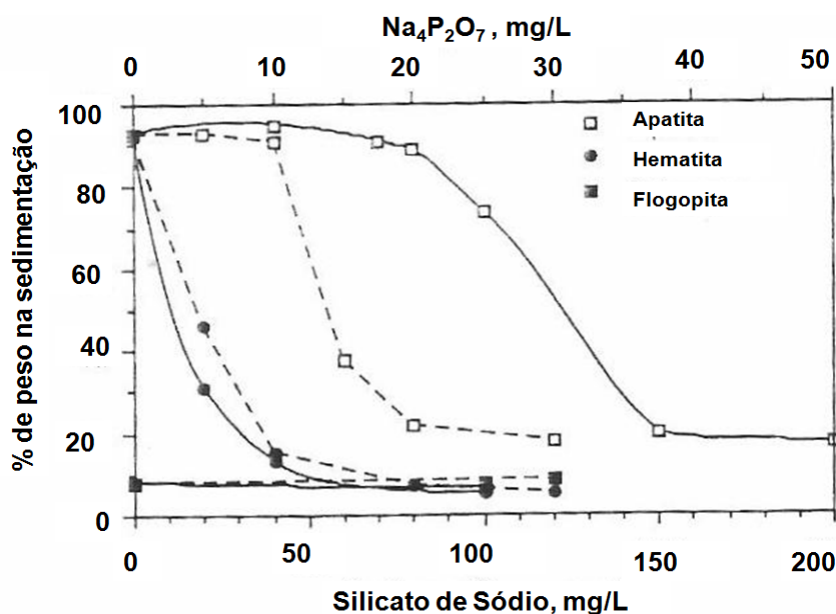


Figura 3.17: Sedimentação de minerais finos em presença de sobrenadante de apatita com adição de silicato de sódio e pirofosfato de sódio. pH natural 9,4-10,0 (WANG & HEISKANEN,1991).

A tabela III.6 apresenta alguns reagentes inorgânicos e suas principais funções no processamento mineral.

Tabela III.6: Reagentes inorgânicos e suas principais funções no processamento mineral (PEARSE, 2005)

Reagentes	Funções
Cianeto de sódio	Depressor de pirita e esfalerita
Silicato de sódio	Depressor de finos
Fluorsilicato de sódio	Depressor de fluorita e de silicatos
Sulfato de zinco	Desativador de esfalerita
Sulfato de cobre	Ativador de esfalerita
Sulfito de sódio	Depressor de pirita, esfalerita e de galena oxidada
Dicromato de potássio	Depressor da galena
Permanganato de potássio	Depressor de arsenopirita e pirrotita
Hidrosulfeto de sódio	Sufetização de óxidos
Soda	Ajuste de pH e possui uso na flotação de chumbo
Ácido sulfúrico	Destrução de cianeto
Amônia	Lixiviação de níquel
Peróxido de hidrogênio	Oxidante na cianetação de ouro
Nitrato de chumbo	Aditivo em cianetação de ouro

Alúmen	Clarificação
Cloreto de polialumínio	Clarificação
Cloreto férrico	Clarificação
Ditionito de zinco	Agente clareador
Hipoclorito de sódio	Destruição de cianeto
Ferrocianeto de sódio	Agente antiaglomerante

Richardson (1986) apresentou uma lista de sais inorgânicos usados para controlar a dispersão e a viscosidade. Esses reagentes podem ser vistos na tabela III.7.

Tabela III.7: Dispersantes inorgânicos usados para controlar a reologia (RICHARDSON, 1986).

Dispersantes	Referências
Hidróxido de sódio	Conley, 1974; Somasundaran, 1980
Silicato de sódio	Conley, 1974; Villar e Dawe, 1975; Somasundaran, 1980
Silicato de alumínio	Fuerstenau, 1983
Tripolifosfato de sódio	Conley, 1974; Villar e Dawe, 1975; VonFehyold, 1971
Hexametáfosfato de sódio	Conley, 1974; Villar e Dawe, 1975; Barbucci, et al, 1984
Fluoreto de sódio	Conley, 1974; Villar e Dawe, 1975
Carbonato de sódio	Conley, 1974; Villar e Dawe, 1975
Borato de sódio	Conley, 1974
Aluminato de sódio	Conley, 1974
Pirofosfato de tetrasódio	Malletand Craig, 1977

3.12 Reagentes de dispersão e agregação orgânicos naturais

Os polissacarídeos representam um dos grandes grupos de reagentes orgânicos usados como depressores em processos de flotação. São polímeros de condensação de alto peso molecular, baseados em unidades simples de monossacarídeo (açúcar). Existem muitos tipos de polissacarídeos na natureza, mas apenas um pequeno número deles tem sido utilizado pela indústria mineral, especialmente na flotação. Estes incluem amido, dextrina, goma arábica e carboximetilcelulose (LIU *et al.*, 2000).

Pearse (2005) apresentou uma classificação simples de reagentes orgânicos, como pode ser visto a seguir.

Polissacarídeos:

- goma arábica
- amido, dextrina
- CMC (carboximetilcelulose de sódio, composto derivado da celulose)

Polifenóis (taninos)

- quebracho
- mimosa (extrato da casca de acácia)
- lignina (lignossulfonato de sódio)

Praticamente todos esses depressores são baseados na presença do grupo OH (hidroxila ou fenólico) na molécula ou íon, ou de grupos carboxila, em menor extensão. Seus mecanismos de ação incluem a blindagem da superfície de partículas de ganga impedindo a adsorção do coletor e tornando hidrofílicos os minerais naturalmente hidrofóbicos, por exemplo, CMC em talco.

A tabela III.8 resume as características de alguns polissacarídeos.

Tabela III.8: Características de algumas moléculas de polissacarídeos (PEARSE, 2005).

Molécula	Massa molecular (Da)	Ligações glicosídicas	Posição da OH	Cadeia estrutural	Ligação de H
Goma de Guar	250.000	β	Cis	Nanose linear, com ramificação de glicosídeos	Grupos OH na posição Cis, reforçam a ligação de H
Amilase	40.000-65.000	α	Trans.	Flexível	Grupos OH na posição Trans., enfraquecem a ligação de H.
Amil pectina	10.000-100.000	α	Trans.	Muito ramificada	A estrutura ramificada impede o alinhamento
Celulose	250.000-1.000.000	β	Trans.	Linear rígida	Ligação de H fraca, devido à posição trans. do grupo OH.

A goma de Guar. é derivada de um vegetal cultivado no Paquistão. A massa molecular é definida pela intensidade de moagem. É um polímero não iônico de massa molecular, em Da, da ordem de 250.000, com cerca de 450 cadeias de unidades repetidas (PEARSE, 2005).

O amido consiste de dois componentes, sendo a amilase linear e a amilopectina ramificada, como pode ser visto na figura 3.18. A amilose é uma cadeia linear de moléculas de glicose, ligadas por α 1-4, onde a cadeia linear possui seis unidades de glicose. A amilopectina não tem estrutura definida, mas sabe-se que é altamente ramificada. A razão amilose/amilopectina depende da fonte do amido e determina suas propriedades. O amido é insolúvel em água fria, devido a ligações de hidrogênio lineares modificadas por grupos carboxila e amina, respectivamente. O aquecimento leva a quebra dessas ligações e torna o amido solúvel. Os amidos solúveis em água fria com certeza foram cozidos, gelatinizados ou oxidados e, em seguida, precipitados. O amido é um composto não iônico, com leve caráter aniônico. Existem derivados aniônicos e catiônicos, modificados por adição de

grupos carboxila e grupos amina. Existe a suposição de que traços de fosfato em fécula de batata são responsáveis pela afinidade do amido com a hematita. Dextrina é um produto de tratamento ácido e térmico do amido. O amido é decomposto e novamente polimerizado gerando um produto solúvel em água fria (PEARSE, 2005).

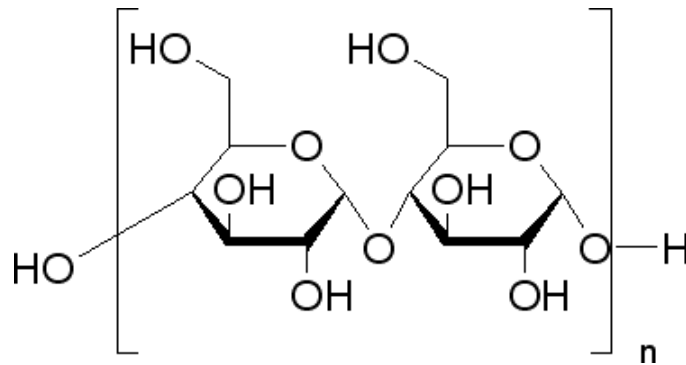


Figura 3.18: Estrutura molecular do dímero do amido.

A carboximetilcelulose (CMC), normalmente apresentada na forma sódica (sal de sódio), como carboximetilcelulose de sódio, é um polímero aniônico derivado da celulose, muito solúvel em água, tanto a frio quanto a quente, a qual forma tanto soluções propriamente ditas quanto géis (FUJIMOTO, 2002).

Pearse (2005) apresentou as características da carboximetilcelulose de sódio, um produto preparado pela ação de hidróxido de sódio e ácido mono - cloro acético na celulose. Alguns grupos OH da celulose são substituídos por $\text{OCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ na sexta posição da fórmula de glicose (PEARSE, 2005). A fórmula estrutural da CMC de sódio pode ser vista na figura 3.19. Existem três parâmetros que determinam o desempenho da CMC:

- pureza: alguns produtos contêm cloreto de sódio residual da reação;
- massa molecular: citados em termos de 1% ou 2% da viscosidade de solução;
- o número médio de grupos éter (carboximetil) substituído em uma unidade de glicose. Isto é conhecido como o grau de substituição e varia geralmente entre 0,65 a 1,00. A celulose possui três grupos OH por unidade anidroglicose. Se uma destas é reagida em seguida, o grau de substituição é de 1,0.

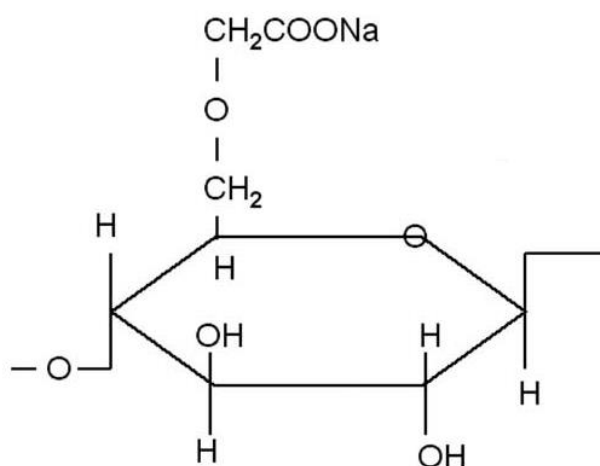


Figura 3.19: Estrutura simplificada da carboximetilcelulose de sódio (PEARSE, 2005).

Diversos pesquisadores julgaram importante o uso de polissacarídeos na flotação de diferentes minerais. A tabela III.9 mostra a aplicação de polissacarídeos em diversos sistemas minerais (LIU *et al.*, 2000).

Tabela III.9: Aplicação de alguns polissacarídeos na flotação mineral (LIU *et al.*, 2000)

Mineral deprimido	Mineral flotado	Descrição	Referências
Hematita	Quartzo	O amido deprimiu a hematita no pH neutro, enquanto o quartzo foi flotado na presença de coletores catiônicos e aniônicos.	Cokke <i>et al.</i> (1952); Chang <i>et al.</i> (1953); Iwasaki e Lai (1965) ; Iwasaki <i>et al.</i> (1969); Balajee e Iwasaki (1969a,b); Patridge e Smith(1971); Lin e Burdick (1988); Pinto <i>et al.</i> (1992); Uwadiale e Nwoke(1995)
Fosfato	Quartzo	O amido deprimiu o fosfato e o quartzo flotou em presença de coletores catiônicos e aniônicos.	Lange (1931); Lin e Burdick (1988)
Apatita, calcita	Quartzo	O amido deprimiu a apatita e adsorveu fortemente na calcita deprimindo esses minerais na presença de oleato.	Araujo (1988); Pinto <i>et al.</i> (1992); Somasundaran (1969)
Calcita, barita Fluorita		O amido deprimiu a calcita e a barita com seletividade, enquanto a fluorita era flotada.	Hanna (1973); Wu e Gong (1989), Liu <i>et al.</i> (1993)
Calcopirita, esfalerita	Galena	O amido deprimiu a calcopirita e a esfalerita enquanto a galena foi flotada.	Dolivo-Dobrovosky e Rogachevskaja (1957)
Pentlandita	Calcocita	Dextrina foi usada na separação Cu-Niem <i>Kotalathi Minena</i> Finlândia	Laskowski e Nyamekye (1994)

As tabelas III.10 e III.11 mostram alguns dispersantes orgânicos e poliméricos usados por diferentes pesquisadores, sendo que alguns desses reagentes foram usados para controlar o pH.

Tabela III.10: Reagentes orgânicos usados para controlar a reologia (RICHARDSON,1986)

Dispersante	Referências
Citrato de sódio	Conley, 1974
Gluconato de sódio	Conley, 1974
Oxalato de sódio	Conley, 1974
Tartarato de sódio	Conley, 1974
Ácido ascórbico	Conley, 1974
Poliaminas	Conley, 1974, Malden, 1978, Barbucci <i>et al.</i> 1984
Amino álcoois	Conley, 1974; Robinson and Sweeney, 1983; Hall e Looby, 1972.
Fosfonatos	Conley, 1974; Von Feyhold, 1971
Sulfonatos	Conley, 1974; Teat, 1967

Tabela III.11: Alguns dispersantes poliméricos (RICHARDSON, 1986)

Produtos naturais	Referências
Ácido glucurônico	Conley, 1974
Ácido algínico	Conley, 1974; Camero e Wylic, 1971
Caseína	Conley, 1974
Lecitina	Conley, 1974
Lignossulfonatos	Conley, 1974
Polissacarídeos degradados	Cameron and Wylic, 1971

3.13 Efeito dos reagentes de dispersão, agregação e floculação na flotação

Rinelli e Marabini (1980) investigaram a possibilidade do uso de taninos como dispersantes em sistemas de flotação envolvendo os minerais esfalerita, smithsonita e hematita e os

minerais de ganga quartzo e calcita, e o efeito desses dispersantes na flotação. Os pesquisadores chamam atenção para o fato de tanto taninos vegetais quanto sintéticos não possuem uma composição química definida. Esses compostos são formados pela mistura de constituintes de diferentes estruturas e diferentes pesos moleculares.

3.13.1 Taninos Vegetais

Pertencem a um vasto grupo de compostos orgânicos solúveis em água obtidos da extração de galhos, folhas de árvores, frutas, arbustos. Todos esses taninos são formados da associação de compostos polifenólicos e açúcares. Podem ser divididos em dois grupos: taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis possuem um polí-carboidrato, normalmente D-glicose. Os grupos hidroxilas dos carboidratos encontram-se parcial ou totalmente esterificados com grupos fenólicos. Estes taninos são hidrolisados por bases ou ácidos fracos produzindo carboidrato e ácidos fenólicos. Já os taninos condensados são polímeros compostos de unidades de flavonoides formada por ligações de carbono as quais não são rompidas por hidrólise.

3.13.2 Taninos Sintéticos

Podem substituir os taninos vegetais, sendo constituídos da mistura de produtos da condensação de aldeídos com ligações de compostos das classes: fenóis sulfonados, ácidos naftalênicos sulfônicos, etc. Esses compostos podem ser provenientes também da mistura de taninos naturais e sintéticos. A seguir são apresentadas fórmulas e algumas características dos taninos.

- **RoseTannin**

É conhecido também como tanino chinês. É um extrato de folhas de uma planta com o nome de “*semialata Rhus*”. Na hidrólise fornece dez moléculas de ácido gálico para cada molécula de glicose. Sua fórmula é ilustrada na figura 3.20.

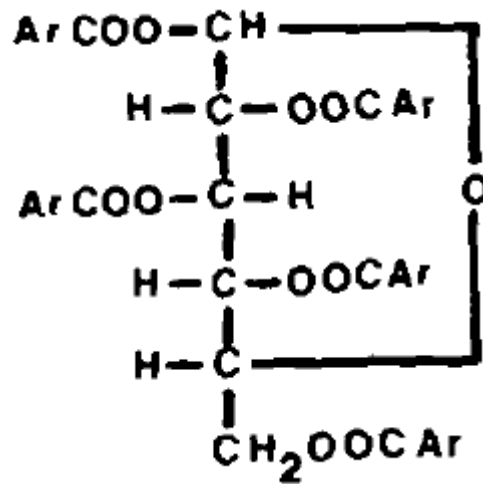


Figura 3.20: Rose Tannin.

O “Ar” da fórmula estrutural acima indica um resíduo de ácido metagálico, cuja fórmula é apresentada na figura 3.21.

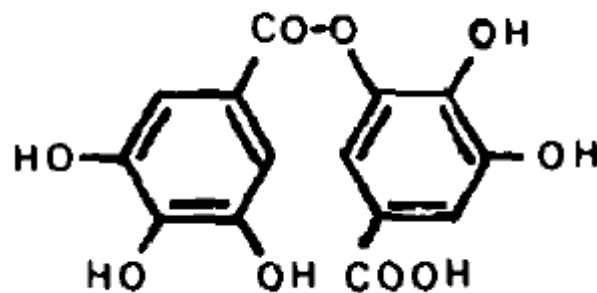


Figura 3.21:Ácido metagálico.

A hidrólise deste ácido produz duas moléculas de ácido gálico, cujas hidroxílicas fenólicas são os principais grupos ativos.

- **Limitam TCF**

É um tanino sintético proveniente de taninos fenólicos. A fórmula fundamental é mostrada na figura 3.22.

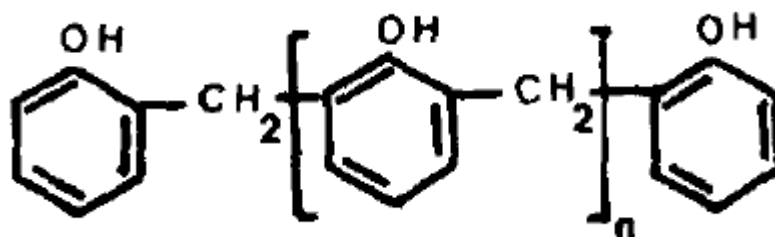


Figura 3.22: Hidroxilas fenólicas.

O grupo ativo são hidroxilas fenólicas que se ligam a três anéis aromáticos.

- **Ortan SN**

É um tipo de tanino naftalenossulfonato, cuja fórmula estrutural é ilustrada na figura 3.23.

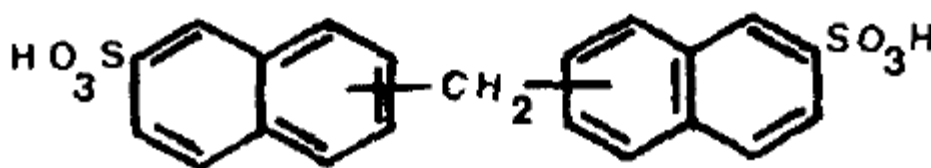


Figura 3.23: Tanino naftalenossulfonato.

Neste caso o grupo ativo é o $-SO_3H$.

- **Syntalene WTN**

É um produto da bi condensação de fenol formaldeído com formaldeído de parametacresol-uréia. A estrutura, ilustrada na figura 3.24, é uma combinação básica dos componentes de *rematam TCF* e outros componentes considerados.

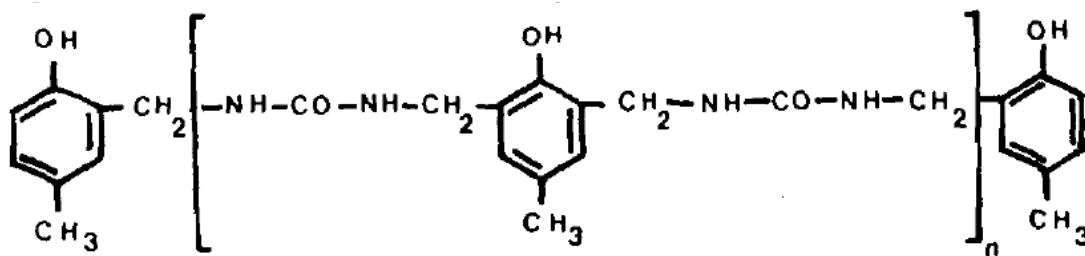


Figura 3.24: Estrutura química do rematam TCF.

- Decolem FT

Este é composto por um complexo de sal de cromo com uma estrutura polimérica, cuja unidade básica é apresentada na figura 3.25.

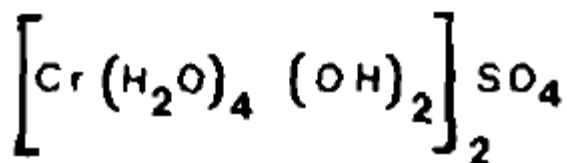


Figura 3.25: Complexo de sal de cromo com uma estrutura polimérica.

As hidroxilas são os grupos ativos.

- Rematam SQU

Esta é uma associação de taninos sintéticos de naftalenos sulfonato e uma base de tanino vegetal. Os principais grupos ativos são $-\text{SO}_3\text{H}$ e $-\text{OH}$.

3.13.3 Floculantes Ácidos

Canet *al.*(2004) investigaram a eficiência de três ácidos poli acrílicos utilizados como floculante, com pesos moleculares diferentes, em amostras de alumina coloidal. Nesse estudo foram usadas quatro soluções, uma solução com cada floculante e uma com uma

mistura dos flocculantes de maior e menor peso molecular de forma a resultar em uma mistura de peso molecular médio igual ao do flocculante não usado na mesma. Os flocculantes com maior peso molecular formam flocos pelo mecanismo de formação de pontes entre as partículas e, em consequência, geram flocos maiores e menos resistentes. Já flocculantes de menor peso molecular formam flocos por neutralização das cargas superficiais das partículas, formando flocos mais compactos e mais resistentes.

Atualmente o gás carbônico também está sendo utilizado no beneficiamento de minério de ferro, com o objetivo de diminuir a dispersão e facilitar o processo de coagulação para melhorar o processo de filtração, fato que salienta a importância de se estudar a dispersão de minérios. O trabalho de Haselhuhn et al., 2012 correlacionou a razão do aumento da taxa de filtração com a diminuição da carga superficial das partículas de ferro. Os testes foram realizados em laboratório, mas são necessários mais testes para a consolidação dessa correlação. Suspensões de hematita (lamas) foram preparadas a partir do concentrado de minério de ferro, pH inicial ajustado para 11 e após adição de CO₂ para valores de pH de 6,5 a 11,0.

A maioria dos pesquisadores usa a hematita natural em seus experimentos. O uso da hematita natural torna possível aplicar os resultados obtidos à prática de flotação, mas envolve a possibilidade de obtenção de resultados discrepantes, devido à presença de impurezas ou o modo de preparação. A presença de impurezas na hematita, como quartzo, silicatos e apatita, pode diminuir o PCZ, e melhorar a flotação dependendo das propriedades de superfície e principalmente do PCZ. É possível correlacionar o grau de dispersão com o potencial zeta e a flotabilidade da hematita.

Capítulo 4

Metodologia

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os experimentos realizados para atender o objetivo da pesquisa, mostrando a correlação entre os resultados de dispersão, microflotação e potencial zeta de mineral puro hematita. Após esses experimentos foram realizados testes de flotação em bancada com os reagentes que apresentaram melhores resultados nos ensaios de dispersão.

4.1 Obtenção das amostras de hematita

Para a execução dos ensaios de dispersão, potencial zeta e microflotação utilizou-se amostra de hematita pura (compacta). A hematita pura é procedente da CSN, Mina de Casa de Pedra, em Congonhas – MG. Nos ensaios de flotação em bancada utilizou-se o minério procedente da Mina de Cauê, Vale, em Itabira, proveniente da alimentação da flotação, antes da adição de reagentes. Para determinação da distribuição granulométrica da hematita em estudo, realizou-se análise granulométrica em peneiras da série Tyler complementada com a análise em granulômetro a laser Cilas 1064 Sympatec. A granulometria da hematita para os ensaios de dispersão foi $< 37\mu\text{m}$, para os ensaios de potencial zeta partículas $< 10\mu\text{m}$ e microflotação com tamanho das partículas na faixa de $-105 + 44\mu\text{m}$. A análise granulométrica da amostra de minério também foi realizada com peneiras na série Taylor, complementada em granulômetro a laser Cilas 1180 L.

4.2 Reagentes utilizados

4.2.1 Reagentes utilizados nos ensaios de dispersão e potencial zeta

- Dextrina(Cargil®)
- Amido (Maizena®)
- Fubá (Anchieta®)
- Tanino (Unitan®)
- Ácido Cítrico: (Cargil®)
- Silicato de sódio R2252 com $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2,15$ a $2,40$: (Diaton®)
- Silicato de sódio R- 3342 com $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 3,30$ a $3,45$: (Diaton®)

- Silicato de sódio C112 com $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 1,98$ a $2,00$: (Diaton®)
- Dismulgan V3377: (Akzo Nobel®)
- Dispersogen LFS: (Akzo Nobel®)
- Polymax T10: (Huntsman®)
- Bozefloc AE 738: (Clariant®)
- Dispersol 589: (Clariant®)
- Depramin 158: (Akzo Nobel®)

4.2.2 Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação

- Etermonoamina(Clariant®)
- Eterdiamina(Clariant®)
- Amido (Maizena®)
- Silicato de sódio R2252 com $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 2,15$ a $2,40$: (Diaton®)
- Silicato de sódio R- 3342 com $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 3,30$ a $3,45$: (Diaton®)
- Silicato de sódio C112 com $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 1,98$ a $2,00$: (Diaton®)
- Dispersol 589: (Clariant®)
- Depramin 158: (Akzo Nobel®) – CM.

4.2.3 Ajuste de pH

- HCl (Merck®);
- NaOH (Merck®).

4.3 Preparação e caracterização das amostras

A amostra do mineral puro (hematita compacta) foi submetida a britagem primária em britador de mandíbulas, a britagem secundária em um britador de rolos e em seguida foi cominuída em moinho de panela, até ser atingida a granulometria desejada. A amostra do minério foi homogeneizada, quarteada e separada em alíquotas de 1200g. Foram retiradas alíquotas para determinação de densidade e análise granuloquímica.

4.4 Densidade da amostra

A densidade foi determinada por picnometria de gás hélio em um picnômetro STEREOCYCNOMETER, modelo SPY-3.

4.5 Distribuição granulométrica da hematita

Para determinação da distribuição granulométrica da hematita em estudo, realizou-se análise granulométrica em peneiras da série Tyler complementada com a análise em granulômetro a laser Cilas 1064 Sympatec. Para essas análises, as séries de peneiras(mesh Tyler) utilizadas foram:8# (2,4mm), 10# (2,0mm), 20# (841,0 μ m), 30# (595,0 μ m),40# (400,0 μ m), 50# (297,0 μ m), 65# (210,0 μ m), 100# (160,0 μ m), 150# (105,0 μ m), 200# (74,0 μ m), 270# (53,0 μ m), 325# (44,0 μ m), 400# (37,0 μ m).

4.6 Determinação da área superficial específica e porosimetria

A área superficial e a porosidade foram determinadas pelo método BET a partir de medidas de adsorção gasosa. Isotermas de adsorção foram obtidas utilizando o analisador de área superficial de adsorção e distribuição de tamanhos de poros através de adsorção-condensação de gás N₂ marca QUANTACHROME modelo AUTOSORB 1C. As amostras foram colocadas em células e submetidas previamente a degaseificação, posteriormente pesadas e então levadas ao equipamento para a obtenção da área superficial, isotermas de adsorção e dessorção.

4.7 Caracterização das amostras pelos métodos de difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-x (FRX)

As amostras foram submetidas a análises sem quantitativas por difratometria de raios X (DRX), realizadas em um difratômetro Philips-PANalytical modelo EMPYREAN, utilizando radiação CuK e monocromador. O método de análise se baseou 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 Release 2010 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2011.

Foram realizadas análises semiquantitativas por fluorescência de raios X nas amostras, as quais orientaram a determinação dos elementos a serem analisados por via úmida. Foi usado espectrômetro Philips - Panalytical PW 2400, com tubo de anodo de ródio.

4.8 Análise Química da amostra

A análise química da hematita foi realizada por via úmida, com a finalidade de se verificar o grau de pureza da mesma.

4.9 Ensaios de dispersão

Os ensaios de dispersão foram realizados no tubo de dispersão ilustrado na figura 4.1, de acordo com os passos abaixo:

- i. adição de 5 g do mineral puro ($<37\mu\text{m}$) no tubo de dispersão;
- ii. adição de 13,5mL de água no pH desejado, ajustando o pH com soluções de NaOH ou HCL;
- iii. adição do reagente (de dispersão ou agregação) na concentração de 0,5% na dosagem pretendida;
- iv. ligação do agitador;
- v. condicionamento por 3 minutos;
- vi. após 3 minutos de condicionamento completava-se com água no pH ajustado até 200mL, lembrando de calibrar o pH na faixa desejada;
- vii. condicionamento por mais 3 minutos;
- viii. desligava-se o agitador, com sedimentação por 3 minutos e recolhia-se separadamente a fração dispersa e a afundada;
- ix. as frações eram secadas na estufa e pesadas(4 horas depois de tirar da estufa);
- x. anotavam-se os pesos na planilha;
- xi. calculava-se o grau de dispersão.

Os ensaios foram realizados em duplicata com objetivo de atestar a representatividade dos resultados de acordo com a fórmula abaixo:

$$\text{GD\%} := (m_{\text{over}} / m_{\text{over}} + m_{\text{under}}) \times 100$$

Equação 4.1

Onde,

m_{over} é a massa dispersa

m_{under} é a massa afundada

Para validar os ensaios foi utilizada a seguinte expressão:

$$x\% = (\text{valor maior} - \text{valor menor}) / (\text{valor maior}) \times 100 \quad \text{Equação 4.2}$$

Resultado da equação: se $x < 10\%$, retirava-se a média dos dois números e considera-se este como o valor do teste. Se $x > 10\%$ repetia-se o teste em duplicata.

Foram realizados também ensaios sem adição de reagentes dispersantes ou agregantes, representando os ensaios em branco.

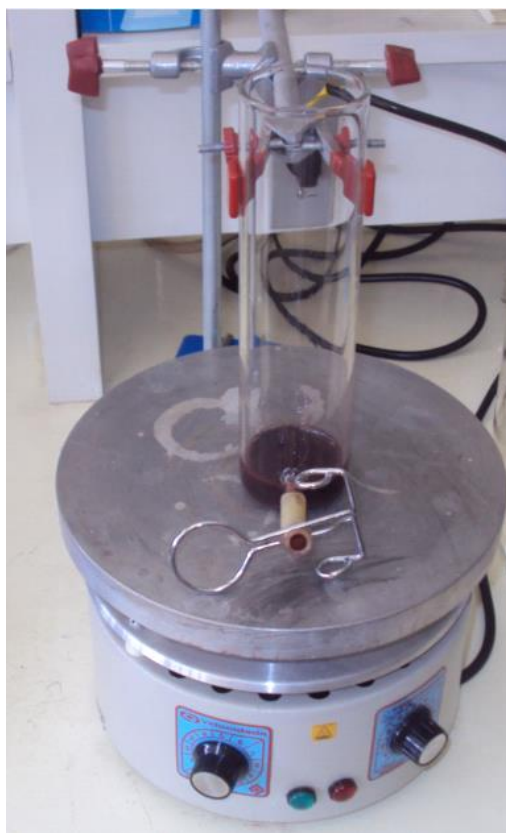


Figura 4.1: Tubo de dispersão depois da retirada do material disperso.

4.10 Determinações de potencial zeta (eletroforese)

As determinações de potencial zeta foram efetuadas no zetâmetro modelo ZM3-D-G, Zeta Meter systems 3.0+, com imagem direta por vídeo, da Zeta Meter, Inc. EUA, por técnica de eletroforese. Foram preparadas suspensões do mineral em solução eletrolítica de KCl. As amostras foram cominuídas em gral de porcelana ($< 10\mu\text{m}$). As medidas foram feitas de acordo com os seguintes passos:

- i. preparavam-se 2L de solução $2 \times 10^{-3}\text{M}$ de KCl com água destilada;
- ii. pesavam-se 0,04g do mineral em questão;
- iii. as suspensões foram preparadas com a adição da massa pesada do mineral em uma proveta de 250mL e adicionava-se a solução de KCl até a marca de 200mL;
- iv. ajustava-se o pH com soluções de HCl ou NaOH;
- v. deixava-se a solução em repouso por 24 horas para que partículas grossas decantassem;
- vi. retirava-se uma alíquota da suspensão e realizavam-se as medidas no zetâmetro;

A célula do aparelho foi limpa com água destilada e papel delicado, antes de cada teste. A operação do zetâmetro é simples. O operador escolhe a distância que deve ser percorrida e aciona a medida. O próprio equipamento faz todas as medidas e cálculos e fornece o valor médio do potencial zeta. Foram realizadas no mínimo 10 medidas, buscando um menor desvio e real representação do potencial zeta da amostra.

O aparelho Zeta-Meter 3.0+ é mostrado na figura 4.2. Este equipamento realiza medidas diretas de potencial zeta de suspensões (aquosas ou orgânicas) através da técnica de eletroforese de partículas.

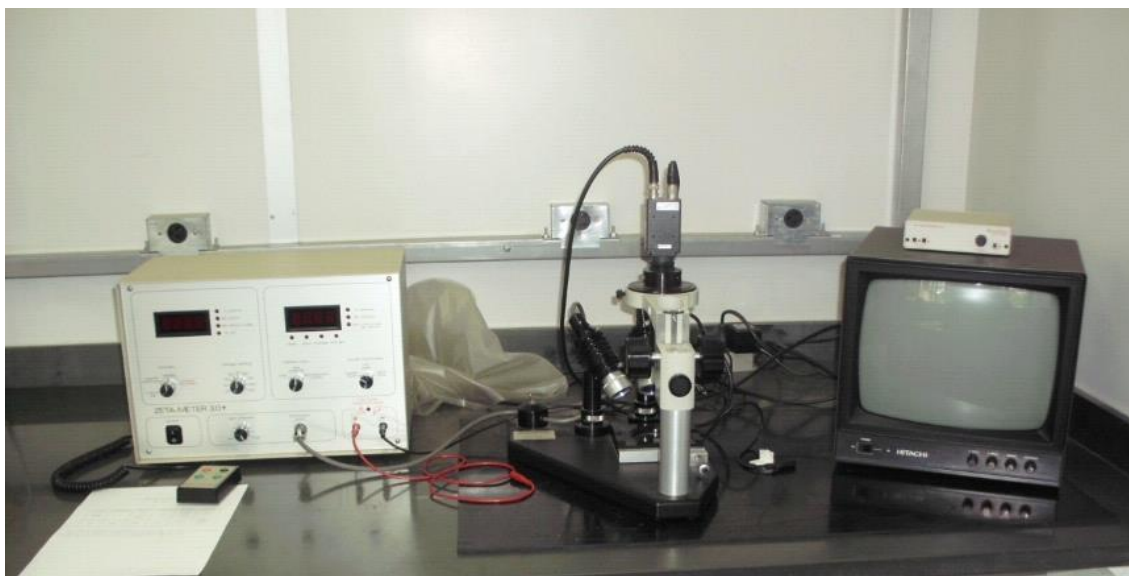


Figura 4.2: Aparelho de microeletroforese Zeta-Meter 3,0+.

O monitoramento de uma única partícula leva alguns segundos e a realização de uma medida completa dura poucos minutos. O movimento das partículas é observado através da imagem fornecida pelo microscópio que se encontra posicionado acima da célula. A alta qualidade do microscópio estereoscópico (modelo Unitron FSB – 4X) é usada para observar confortavelmente partículas coloidais no interior de uma câmara chamada de célula eletroforética. Um feixe de luz centralizado é fortemente refletido pelo plano espelhado da célula através do tubo cilíndrico da mesma (figura 4.3). Cada partícula cria uma imagem em um fundo escuro; é esta a imagem captada pelo microscópio.

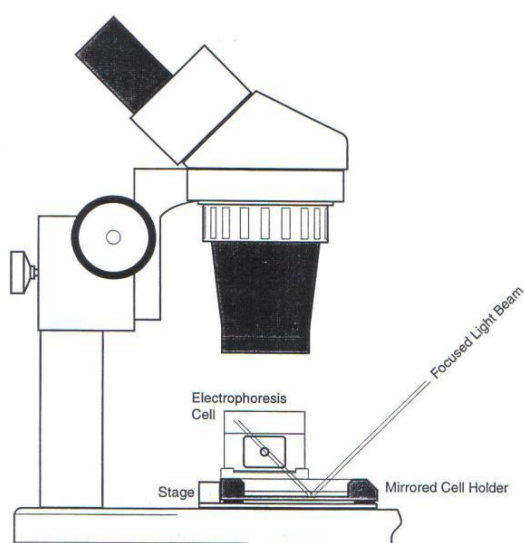


Figura 4.3: Parte da montagem do Zeta-Meter 3,0+ mostrando o microscópio, célula eletroforética e o feixe de luz projetado (Manual Zeta Meter).

Os eletrodos padrão são: anodo de molibdênio e catodo de platina. Cada eletrodo é montado sobre uma rolha de teflon e pode ser fornecido separadamente.

4.11 Ensaios de microflotação em tubo de Hallimond

A microflotação em tubo de Hallimond é uma técnica bastante utilizada como critério de flotabilidade. Essa técnica foi empregada neste trabalho com o objetivo de determinar a flotabilidade da hematita.

Foi utilizado 1g do mineral em questão, o gás de flotação foi o nitrogênio e as concentrações de coletores e modificadores foram definidas após ensaios preliminares. Todos os ensaios foram feitos em duplicata. Os experimentos foram executados, na aparelhagem ilustrada na figura 4.4, de acordo com os seguintes passos:

- i. pesava - se 1g do mineral puro, com tamanho de $-105 + 44\mu\text{m}$ pesava-se o papel de filtro anotava-se o peso, lembrando-se de identificar a referência do teste;
- ii. preparava-se a solução dos reagentes coletores e dispersantes;
- iii. ajustava-se o pH da solução, com NaOH ou HCL;
- iv. colocava-se o mineral e a barra magnética na parte inferior do tubo;
- v. colocava-se a parte superior do tubo e adicionavam-se 180 mL da solução;
- vi. condicionava-se a suspensão sob agitação constante por 1 minuto;
- vii. iniciava-se a flotação coma introdução do gás nitrogênio por 1min;
- viii. coletava-se o material flotado na parte superior do tubo e procedia-se sua filtração;
- ix. coletava-se o material afundado e procedia-se sua filtração;
- x. colocavam - se as frações na estufa para secagem e procedia-se a pesagem (4 horas depois de tirar da estufa);
- xi. calculava-se a percentagem de material flotado, considerando-se a massa total obtida da soma dos dois produtos, flotado e afundado.



Figura 4.4: Tubo de Hallimond adaptado com prolongamento de 20cm.

4.12 Ensaios de flotação em bancada

Os testes de flotação em bancada foram realizados com a amostra de minério de ferro, proveniente da Mina de Cauê (Vale) em Itabira. A amostra é referente à alimentação do circuito de flotação, antes da adição de reagentes. Os ensaios foram realizados no Centro de Pesquisas Tecnológicas (CPT). O objetivo foi verificar o efeito da adição de dispersantes no processo de flotação de minério de ferro. Os ensaios foram realizados em célula mecânica Denver com cuba de 1400mL, e rotor com rotação de 1.100RPM, sendo o percentual de sólidos da polpa ajustado para 50% e o pH de trabalho em 10,5. Foram utilizados reagentes de dispersão e agregação como amido, silicatos e CMC (28mg/L). A soda foi utilizada como modulador de pH. Como coletor foram utilizados etermonoamina e eterdiamina, na dosagem de 150g/t.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização física das amostras

5.1.1 Distribuição granulométrica da amostra de hematita

A amostra de hematita compacta pura foi cominuída em moinho de panela, até todo o material atingir tamanho das partículas abaixo de $106\mu\text{m}$. Os resultados da análise granulométrica são ilustrados na tabela V.1 e na figura V.2. Nota-se uma distribuição homogênea de tamanhos de partícula.

Tabela V.1: Percentagem passante em função do diâmetro das partículas de hematita

% Passante	Diâmetro (μm)
10	0,38
50	4,8
90	30,89
Diâmetro Médio (μm)	12,02

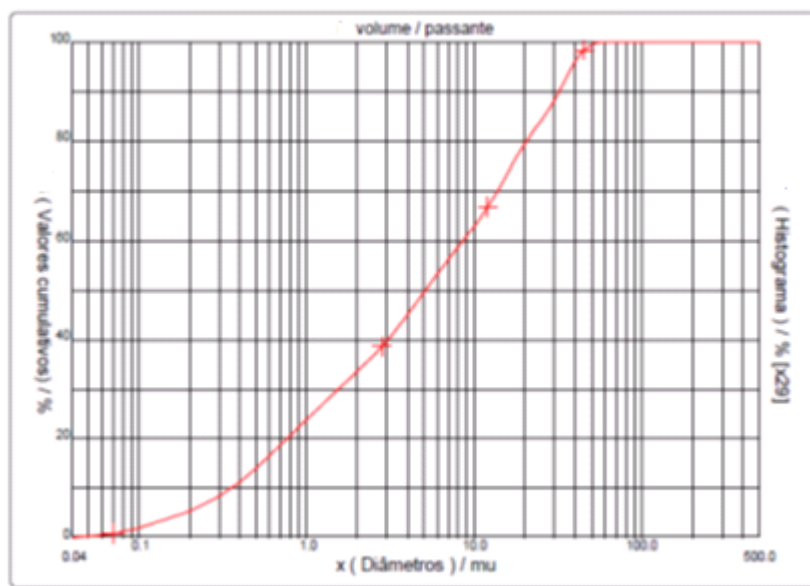


Figura 5.1: Curva granulométrica do passante acumulada x diâmetro de partícula.

5.2 Área superficial específica e porosidade

A área superficial específica foi determinada pelo método de multipontos na faixa entre 0,05 e 0,35 de P/P_0 . A amostra estudada apresentou uma área superficial medida de $1,061\text{m}^2/\text{g}$. A massa específica foi determinada com o uso de picnômetro de hélio e apresentou o valor médio de $4,94\text{g}/\text{cm}^3$.

A amostra apresentou um diâmetro médio dos poros de $11,24\text{nm}$, com volume total de $4,52 \times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{g}$ e volumes de microporos de $4,1 \times 10^{-4}\text{cm}^3/\text{g}$.

5.3 Análise química global da amostra de hematita

A amostra de hematita apresentou um alto grau de pureza, como pode ser observado na tabela V.2. O principal constituinte deletério é a sílica, apresentando baixo teor (0,29 %). Esse resultado indica que a amostra é adequada para ser utilizada nos ensaios de potencial zeta e microflotação.

Tabela V.2: Análise química da amostra de hematita

Teor (%)								
Fe	SiO ₂	P	Al ₂ O ₃	Mn	TiO ₂	CaO	MgO	PPC
69,45	0,29	0,009	0,05	0,012	0,005	0,020	0,010	0.05

5.4 Efeito da adição de reagentes de dispersão e agregação na hematita

Foram testados quatorze dispersantes com o objetivo de correlacionar a ação dos mesmos com os resultados de flotação e de medidas de potencial zeta. A partir dos resultados de dispersão foram escolhidos os melhores dispersantes para ensaios de flotação. Fischer (1950), ao discutir o termo de dispersão, mostrou que os sólidos dispersos em água podem ter características determinadas pela viscosidade do líquido, pela concentração da suspensão e, certamente, por outros diferentes fatores hidrodinâmicos.

Nos estudos de Martins *et al.* (2012), a amostra com maior conteúdo de hematita compacta apresentou melhor flotabilidade na ausência de reagente dispersante, mas o tamanho dos cristais e a presença de outros tipos de hematita na amostra podem interferir nos resultados.

As figuras a seguir apresentam os resultados de dispersão e potencial zeta obtidos com a variação de dosagens dos reagentes. Os dispersantes que apresentaram maior influência foram utilizados nos ensaios de microflotação e de flotação em bancada, sendo esses: Dispersol 589, Depramin 158, silicato de sódio C112, silicato de sódio R3342, silicato de sódio R2252 e amido. Mesmo se tratando da flotação reversa de minério de ferro é importante uma boa dispersão da polpa. Conforme esperado, a dextrina, modificação de baixo peso molecular da estrutura do amido, levou ao aumento do grau de dispersão, enquanto o fubá e o amido levaram a agregação. Como discutido por Pearse (2005), o amido e a dextrina possuem em sua estrutura a presença de hidroxila ou grupos fenólicos em menor extensão. Isso pode levar a maior agregação do mineral de ferro, no caso de cadeias longas, e alteração do ponto isoelétrico. No caso da dextrina, a modificação da sua estrutura, com quebra de cadeia, resultando em redução do grau de polimerização, faz com que o reagente tenha poder dispersante. O amido foi selecionado para os ensaios de microflotação por ser tradicionalmente usado na prática industrial.

Pearse (2005) mostrou que adição de dispersantes pode aperfeiçoar os resultados, sendo adicionados até mesmo nas etapas de moagem. A adição desses auxiliares de moagem visa reduzir a viscosidade das suspensões em moinhos, levando a uma cominuição eficiente de polpa com maior teor de sólidos do que o normal, causando economia no processo.

Na ausência de reagentes a hematita apresentou valores de potencial zeta positivos até a faixa de pH de 6,5 a 7,5, valores esses próximos à faixa de pH onde a hematita apresentou uma diminuição do grau de dispersão. Na faixa de pH alcalina, esses valores apresentaram-se mais negativos, resultando em aumento do grau de dispersão. O PIE da hematita (pH = 6,8) correspondeu ao pH onde a hematita apresentou agregação. No estudo realizado por Heiskanen (1991), observou-se o ponto isoelétrico da hematita em

pH 5,8, valor em que ocorreu uma forte coagulação. O autor indicou que a adição de dispersantes levou a valores de potenciais negativos, indicando uma adsorção específica de ânions.

As figuras 5.2 e 5.3 apresentam os resultados de dispersão e potencial zeta frente à adição de dextrina. Como pode ser observado a dextrina levou a uma elevação significativa do grau de dispersão em pH acima de 7,0, em todas as dosagens. Nesta faixa de pH o potencial zeta atingiu valores mais negativos, não apresentando PIE em nenhuma das dosagens estudadas. Valores de pH mais próximos da condição de agregação da hematita (pH = 6,0 a 7,0) levaram a potenciais zeta menos negativos. Nota-se uma correlação entre o potencial zeta e a dispersão, uma vez que em condições mais dispersas o potencial zeta apresenta valores mais negativos.

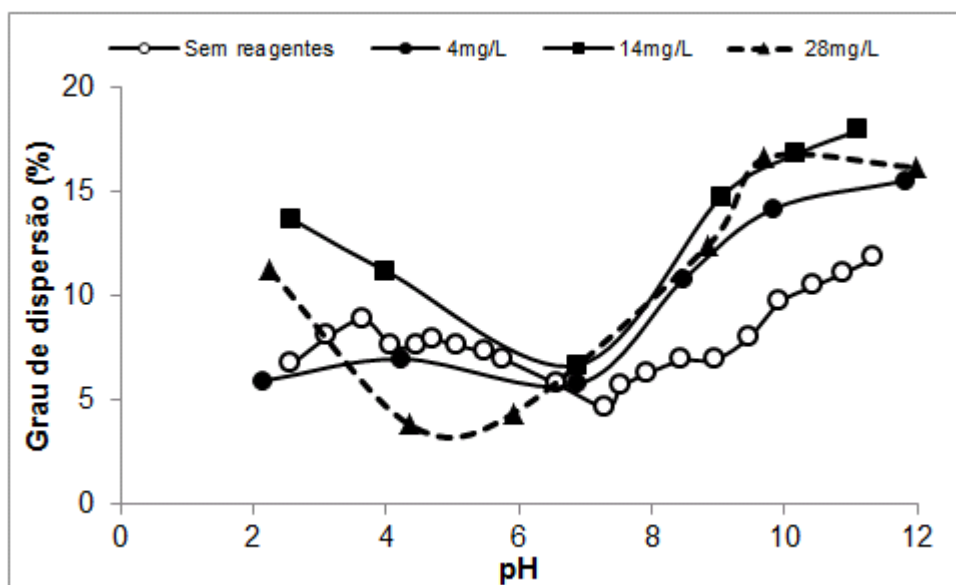


Figura 5.2: Grau de dispersão de hematita com adição de dextrina.

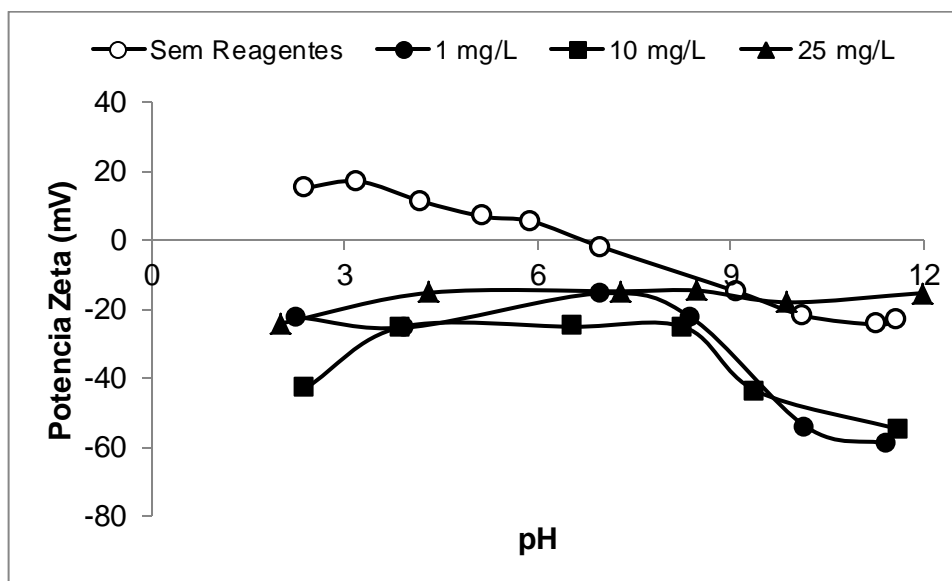


Figura 5.3: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de dextrina.

Observam-se nas figuras 5.4e 5.5 os resultados da adição de amido gelatinizado (0,2g de soda para 1g de amido), um dos reagentes mais utilizados na depressão do mineral de ferro na flotação reversa. O amido levou a uma agregação da hematita próximo à faixa de pH de 6,0 a 8,0, com elevação da dispersão em valores de pH mais alcalinos. Um dos primeiros estudos, no Brasil, sobre o estado de dispersão, desenvolvido por Silva (1994), mostrou que o amido apresentou a maior capacidade de agregação do minério de ferro, sendo esse o reagente que levou à desestabilização mais acentuada do sistema, principalmente em faixa alcalina de pH, faixa essa em que o mineral puro apresentou valores de potencial zeta mais negativos. Neste trabalho o amido levou a valores de potencial zeta mais negativos em valores de pH mais alcalinos, mas se comparados aos outros reagentes estudados diminuiu os valores de potencial zeta de forma mais discreta.

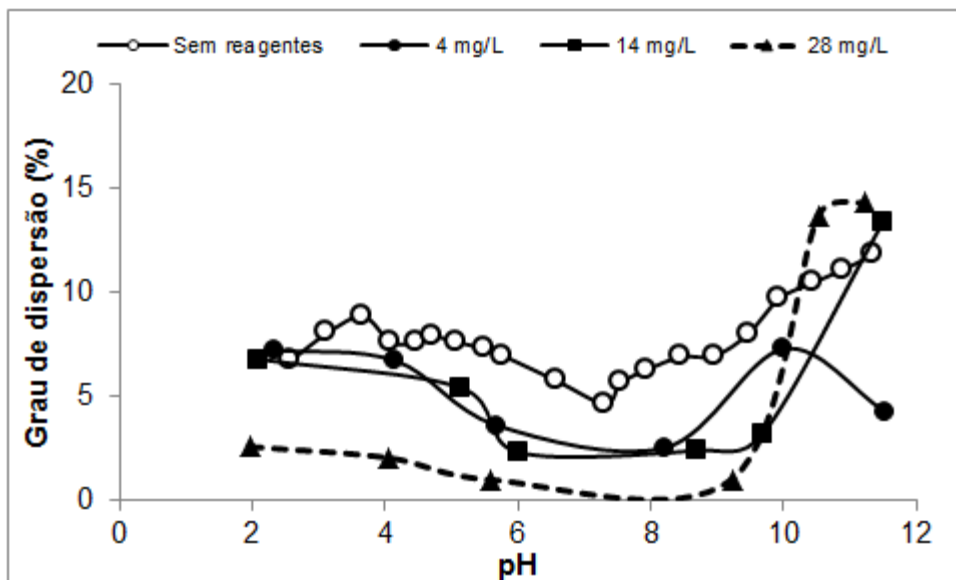


Figura 5.4: Grau de dispersão de hematita com adição de amido gelatinizado.

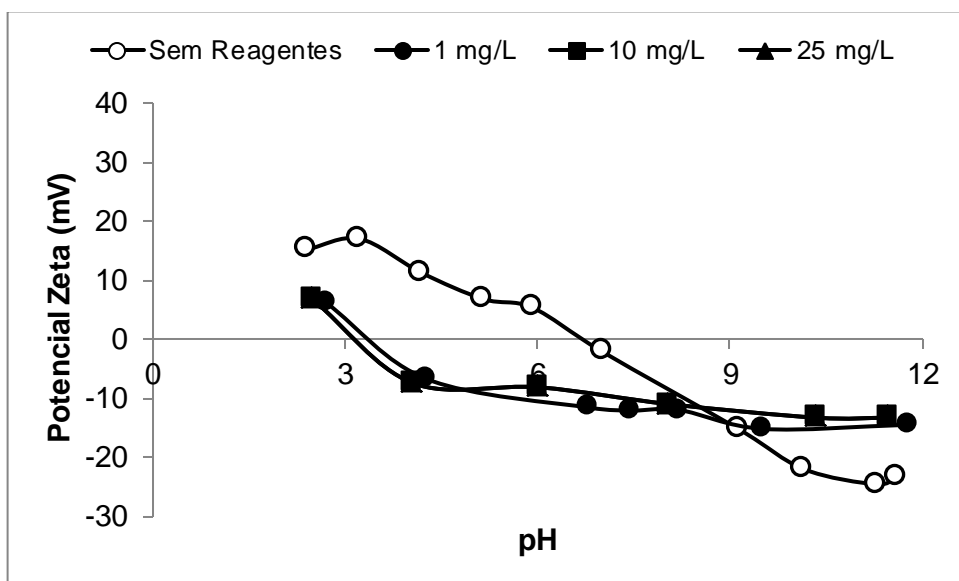


Figura 5.5: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de amido gelatinizado.

As figuras 5.6 e 5.7 mostram os resultados da adição de fubá na dispersão e potencial zeta da hematita. O fubá de milho gelatinizado (0,2g de soda para 1g de amido) levou a agregação do mineral em praticamente toda a faixa de pH se comparada à hematita sem adição do mesmo. Em todas as dosagens a adição de fubá levou à obtenção de ponto

isoeletrico em valores mais baixos do que os obtidos para a hematita sem adiçao do fuba. Acima do PIE obtiveram-se valores negativos de potencial zeta.

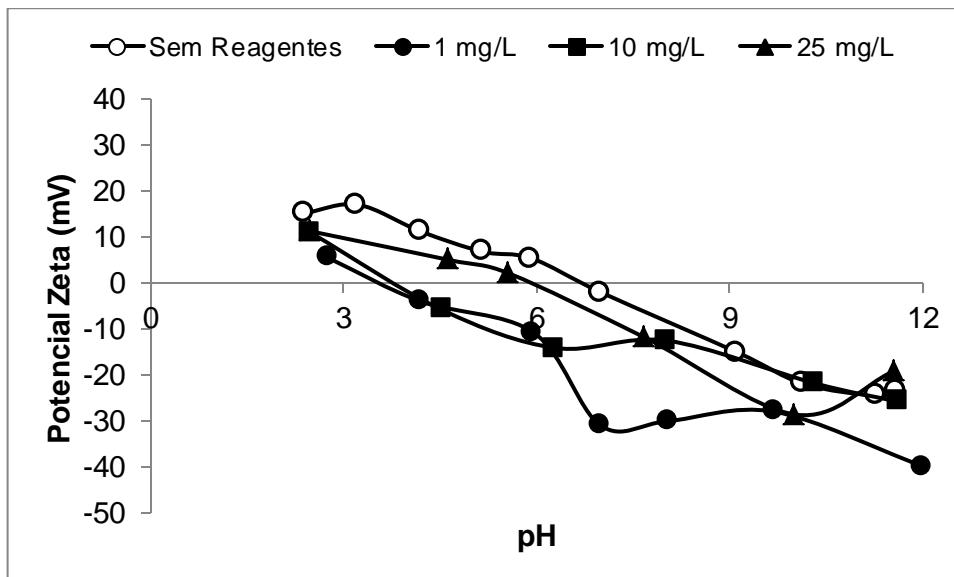


Figura 5.6: Grau de dispersão de hematita com adiçao de fuba gelatinizado.

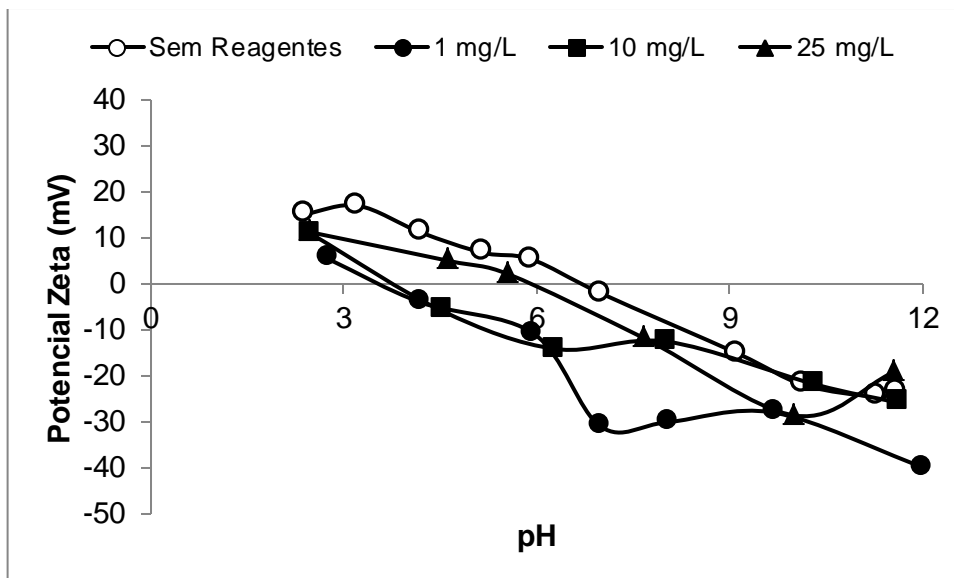


Figura 5.7: Resultados de potencial zeta da hematita com adiçao de fuba gelatinizado.

O tanino, um reagente orgânico natural, levou a um aumento no grau de dispersão da hematita mesmo na concentração mais baixa utilizada (4mg/L). A presença de grupos fenólicos pode ser responsável por esse comportamento. A figura 5.8 mostra os

resultados do grau de dispersão frente à adição de tanino. O reagente mostrou a possibilidade de ser utilizado como agente dispersante de hematita, embora tenha sido observado que a adição do mesmo tenha levado a uma dificuldade de filtragem. A figura 5.9 apresenta os resultados de potencial zeta frente à adição de tanino. Só foi observado PIE na dosagem de 1mg/L. Na faixa alcalina foram obtidos valores de potencial zeta mais negativos. Na concentração de 25mg/L notam-se valores de potencial menos negativos em pH's próximos ao PIE da hematita sem adição de reagente.

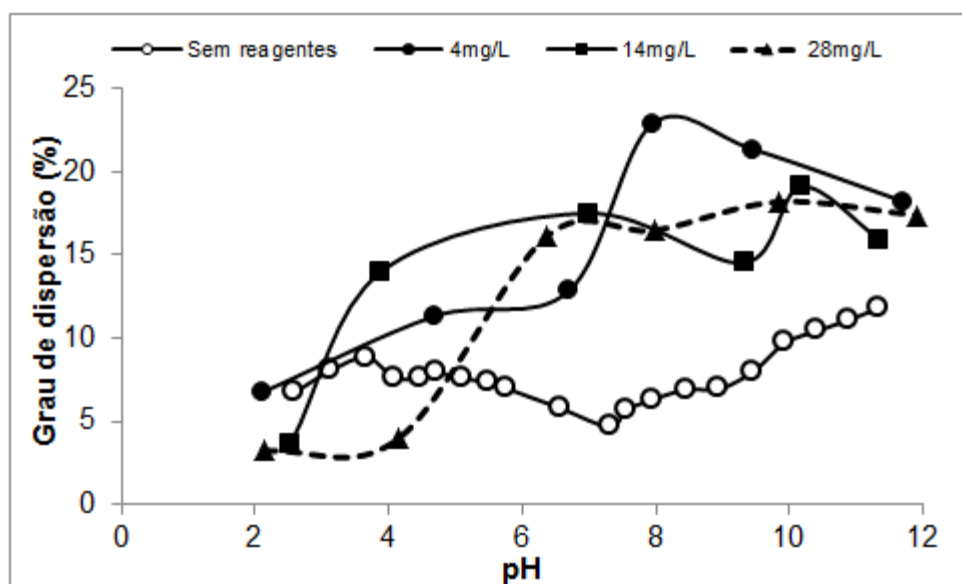


Figura 5.8: Grau de dispersão de hematita com adição de tanino.

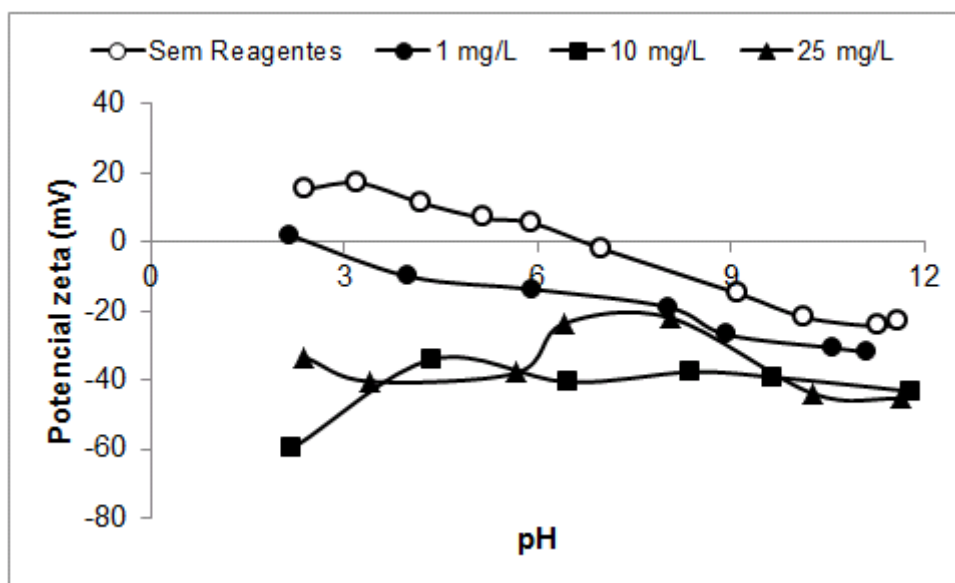


Figura 5.9: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de tanino.

O ácido cítrico, como pode ser observado na figura 5.10, aumentou o grau de dispersão na faixa ácida de pH com decréscimo em valores de pH's mais alcalinos. Na dosagem de 14mg/L a curva apresentou uma forma de "M" com um decaimento próximo a pH 7, já em outras dosagens esse pH foi o de maior grau de dispersão. Apenas na dosagem de 1mg/L a hematita apresentou ponto isoelétrico, próximo a pH 2. Em todas as dosagens de ácido cítrico, a hematita apresentou valores de potencial zeta entre -10mV e -30mV em toda faixa de pH (figura 5.11). O ácido cítrico é considerado um dos reagentes orgânicos mais eficazes para aumentar a estabilidade em sistema de suspensões, principalmente na faixa de pH mais alcalina. Como foi visto nos ensaios de dispersão, em todas as dosagens estudadas o grau de dispersão aumentou, principalmente na faixa alcalina de pH, mostrando boa correlação com os resultados das medidas de potencial zeta.

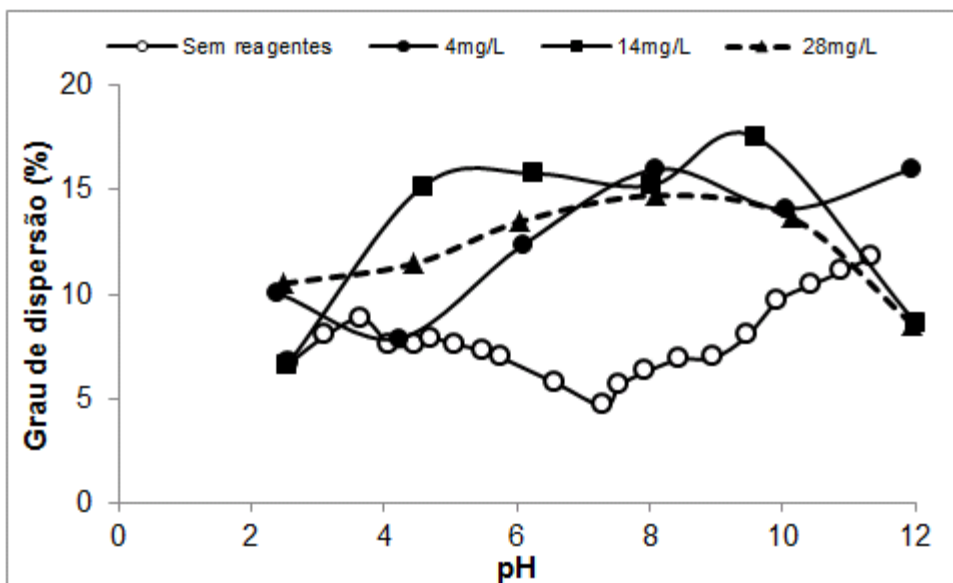


Figura 5.10: Grau de dispersão de hematita com adição de ácido cítrico.

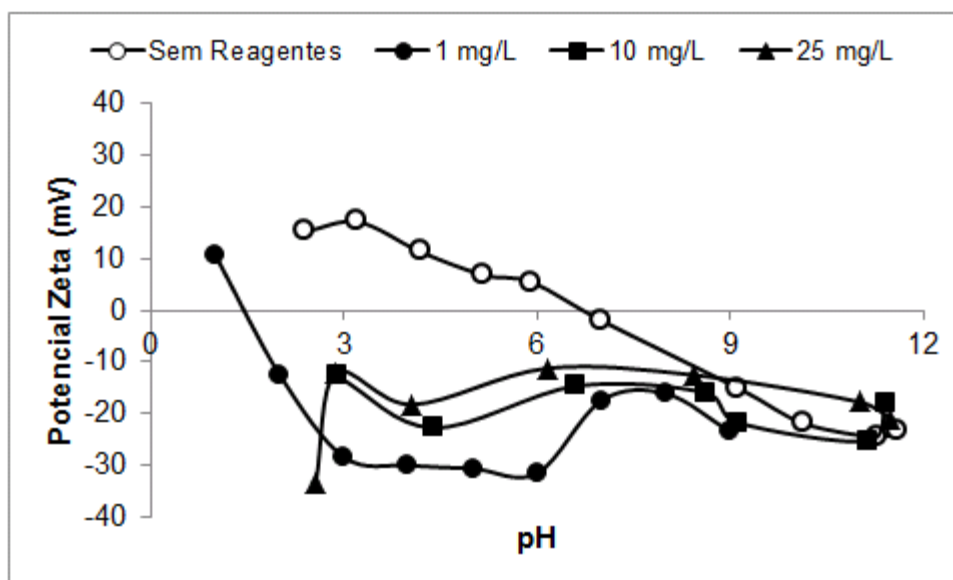


Figura 5.11: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de ácido cítrico.

As figuras de 5.12 a 5.17 apresentam os resultados do grau de dispersão e medidas de potencial zeta da hematita frente à adição de silicatos de sódio de diferentes módulos. O silicato de sódio - C112 com razão de $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 1,98$ a 2,00 não alterou o grau de dispersão significativamente, se comparado a outros reagentes estudados. Apenas na dosagem mais alta, de 28mg/L, obteve-se um grau de dispersão acima de 10% (figura 5.12). Os resultados de potencial zeta mostram que somente a 1mg/L obteve-se PIE, em

pH 4. Foi observada uma boa correlação entre o potencial zeta e a dispersão, o silicato em questão não alterou de forma significativa o potencial zeta, assim como a dispersão. Uma mudança discreta do grau de dispersão, levou a uma discreta alteração do potencial zeta (figura 5.13).

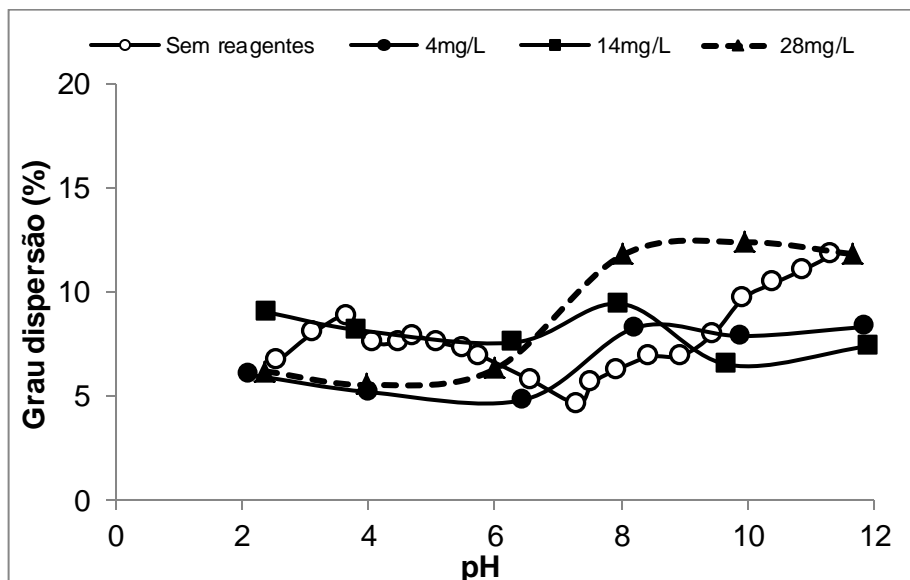


Figura 5.12: Grau de dispersão de hematita com adição de silicato de sódio C112.

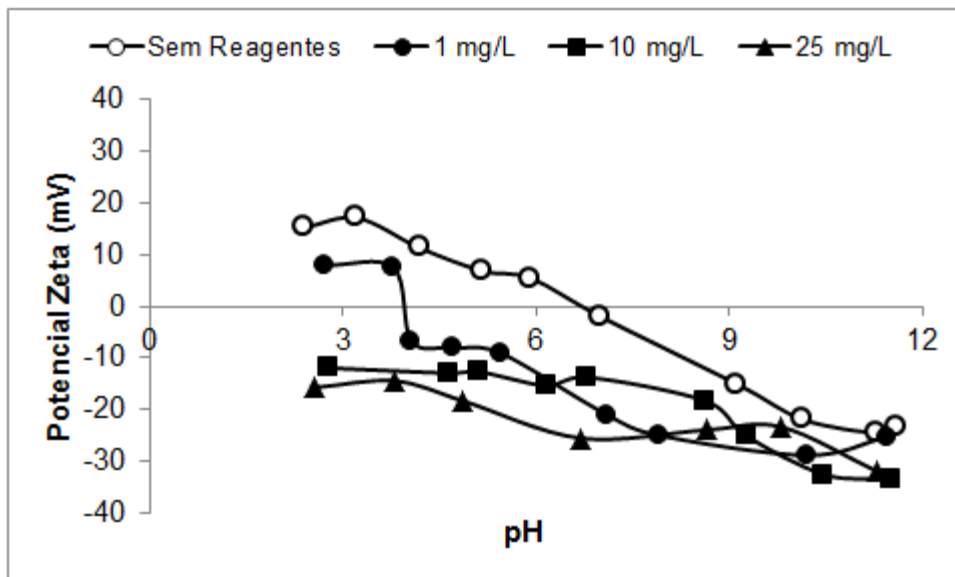


Figura 5.13: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de silicato de sódio C112

O silicato de sódio R-2252, com $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,15$ a $2,40$, apresentou um maior grau de dispersão, atingindo 20%, em $\text{pH} = 8,5$, para a dosagem mais alta (28mg/L). Na dosagem de 4mg/L ocorreu uma tendência de comportamento semelhante ao da hematita na ausência de reagentes, com grau de dispersão entre 5% e 10%. Já com a dosagem de 14mg/L nota-se um significativo aumento do grau de dispersão em faixas alcalinas (figura 5.14). Analisando-se os resultados de potencial zeta, pode ser observado que em nenhuma das dosagens foi encontrado PIE. Nota-se uma boa correlação entre o potencial zeta e a dispersão, na dosagem de 28mg/L a hematita obteve o maior grau de dispersão, nessa faixa de pH o potencial zeta se mostrou mais negativos. Em pH 6 onde a hematita se mostrou mais agregada em todas as dosagens, o potencial zeta se mostrou mais negativos (figura 5.15).

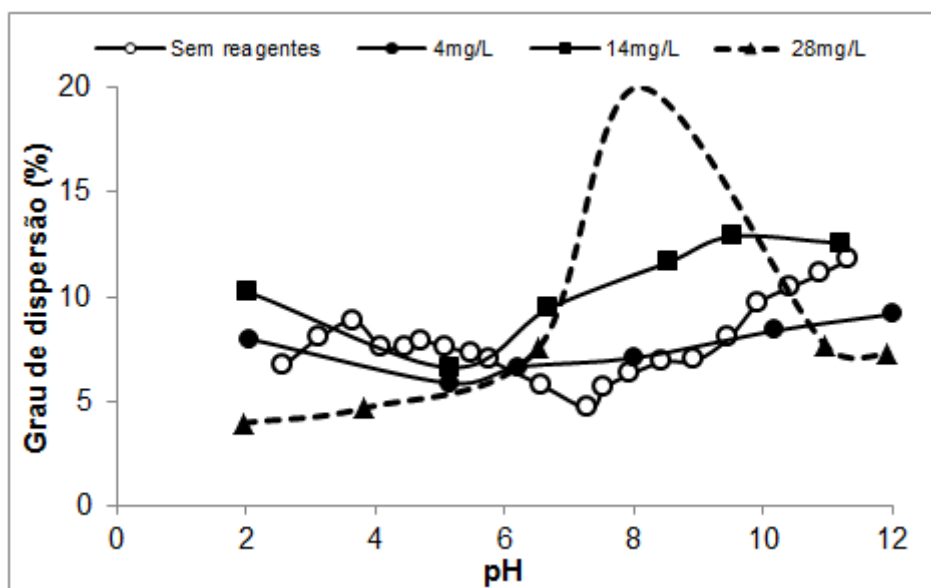


Figura 5.14: Grau de dispersão de hematita com adição de silicato de sódio R2252.

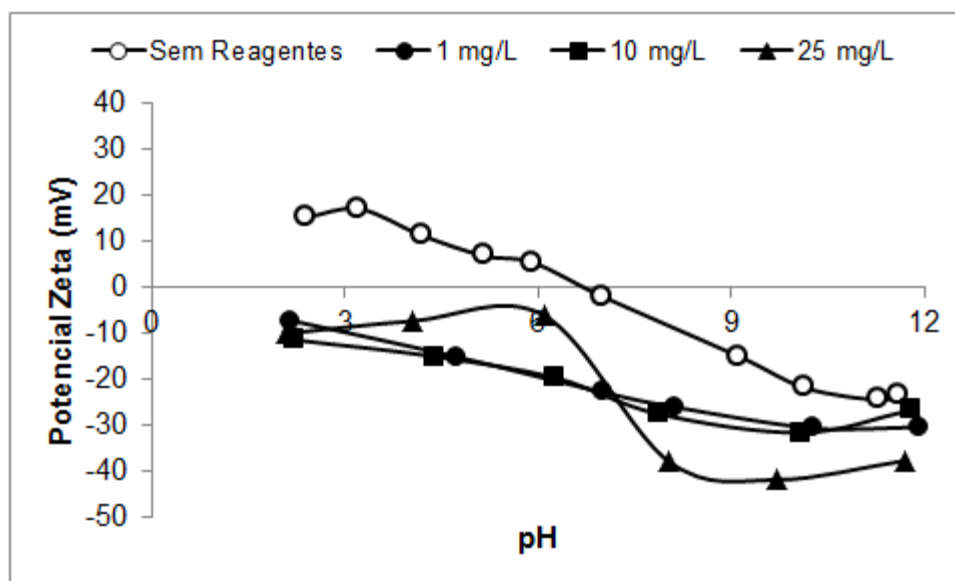


Figura 5.15: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de silicato de sódio R2252.

O silicato de sódio R- 3342, com $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,30$ a $3,45$, levou a maior grau de dispersão com a dosagem de 14mg/L em praticamente toda faixa de pH, mostrando um decaimento próximo a pH 7. Este foi o silicato de sódio de maior módulo estudado, nota-se um maior aumento do grau de dispersão da hematita se comparados aos obtidos com outros silicatos de sódio (figura 5.16). Os resultados de medidas de potencial zeta levaram a valores mais negativos em todas as dosagens estudadas, exceto na dosagem de 100g/t (figura 5.17). De maneira geral os silicatos de sódio foram considerados bons dispersantes da hematita, contrariando Wang e Heiskanen (1991) que realizaram uma investigação semelhante com o metassilicato de sódio, onde o mesmo não foi considerado um bom dispersante de hematita, uma vez que não aumentou o grau de dispersão.

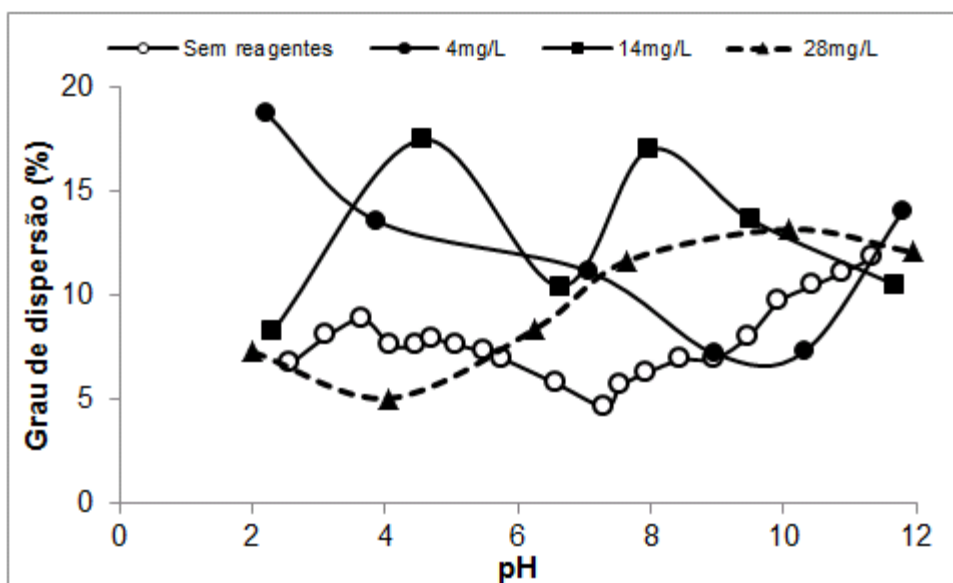


Figura 5.16: Grau de dispersão de hematita com adição de silicato de sódio R- 3342.

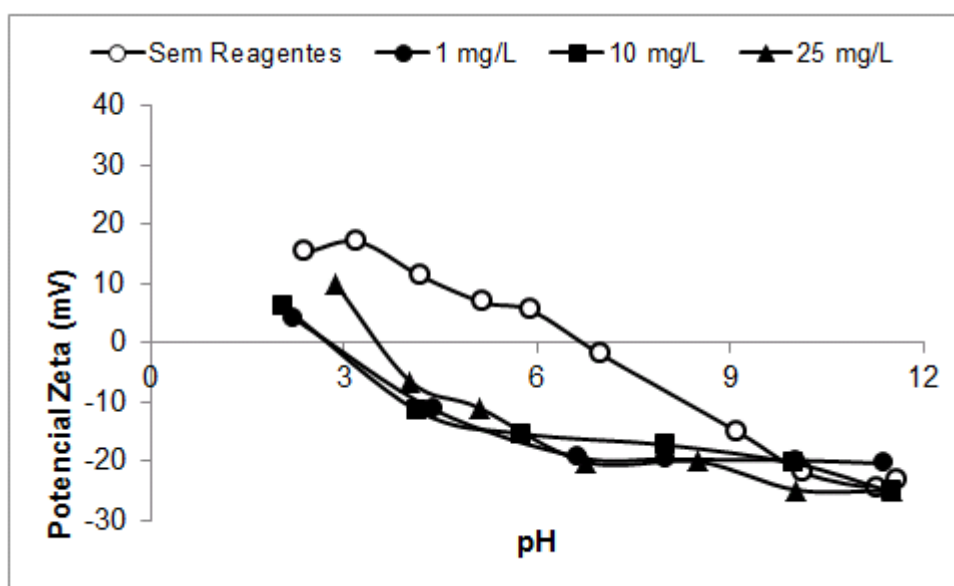


Figura 5.17: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de silicato de sódio R-3342.

As figuras 5.18 e 5.19 apresentam os resultados do grau de dispersão e potencial zeta obtidos com Dismulgan V3377. O reagente não alterou de forma significativa o grau de dispersão da hematita, mostrando uma tendência semelhante ao comportamento do mineral sem adição de reagentes. Não foram observadas correlações satisfatórias entre os resultados de dispersão e os de potencial zeta. O reagente é um produto poli

condensado catiônico e a adsorção ocorrem pelo mecanismo de solvatação. Em química se entende por solvatação o fenômeno que ocorre quando um composto iônico ou polar se dissolve em uma substância polar, sem formar uma nova substância. As moléculas do soluto são rodeadas pelo solvente. A solvatação acontece tanto em soluções iônicas quanto moleculares. Foi obtido PIE apenas na dosagem de 1mg/L. Nas dosagens de 1mg/L e 28mg/L, o reagente levou a valores positivos de potencial zeta em praticamente toda faixa de pH, levando a potencias mais negativos somente em pH's acima de 9,0.

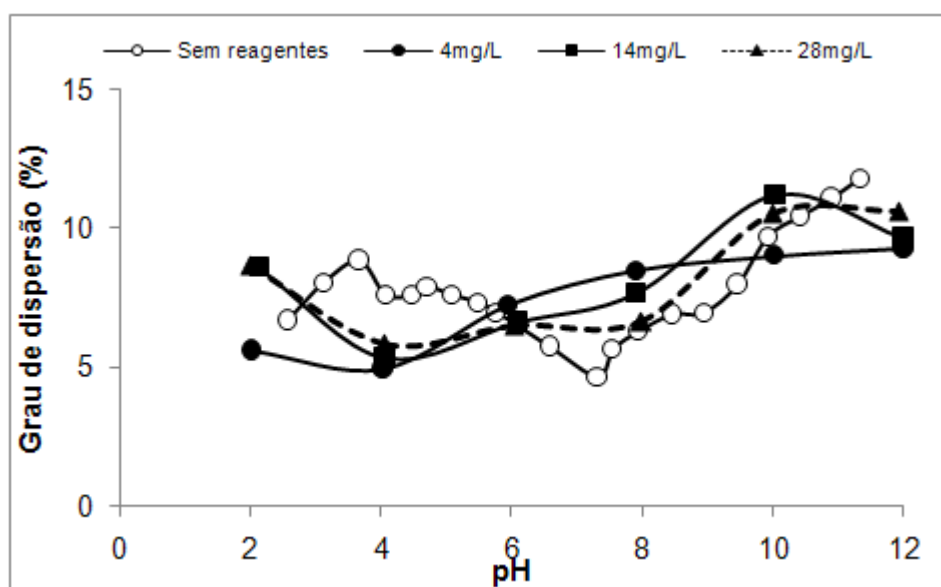


Figura 5.18: Grau de dispersão de hematita com adição de Dismulgan V3377.

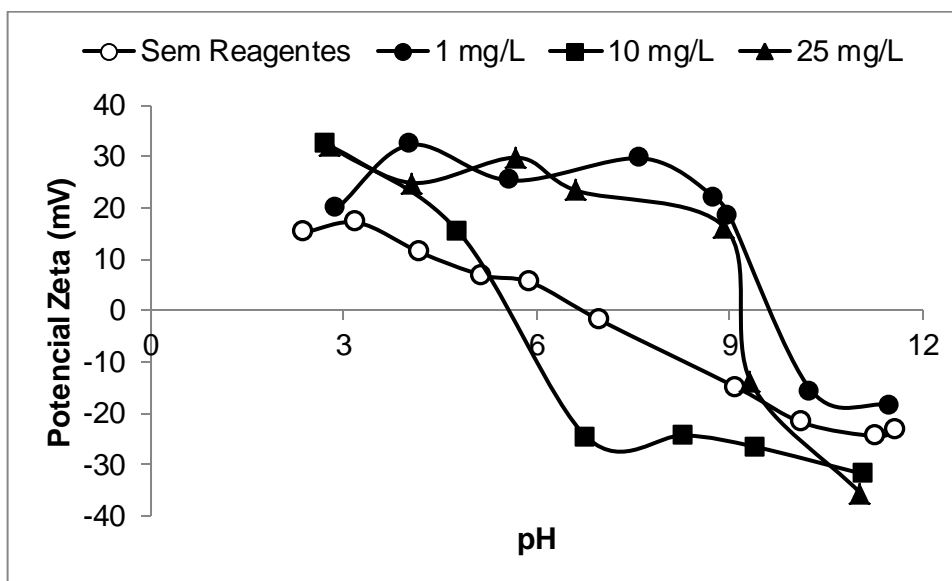


Figura 5.19: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Dismulgan V3377.

O Dispersogen LFS apresentou um aumento no grau de dispersão na faixa alcalina de pH, conforme pode ser observado na figura 5.20. Esse efeito foi notado principalmente nas dosagens de 14mg/L e 28mg/L. A adição de Dispersogen LFS levou a PIE nas três dosagens em pH 7, pH próximo do PIE da hematita sem adição de reagentes. Pode ser observado que em faixas alcalinas, onde o mineral estava mais disperso, o potencial zeta apresentou valores mais negativos.

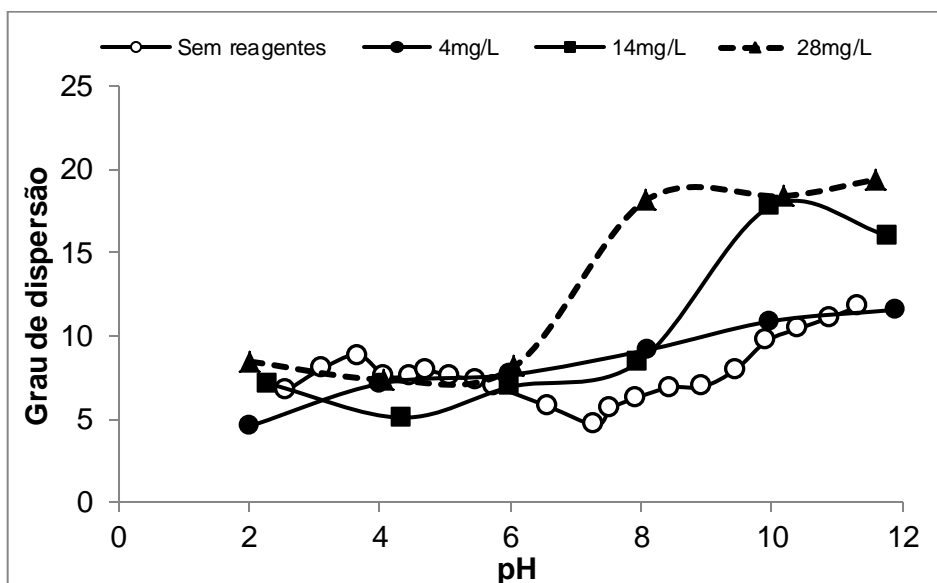


Figura 5.20: Grau de dispersão de hematita com adição de Dispersogen LFS.

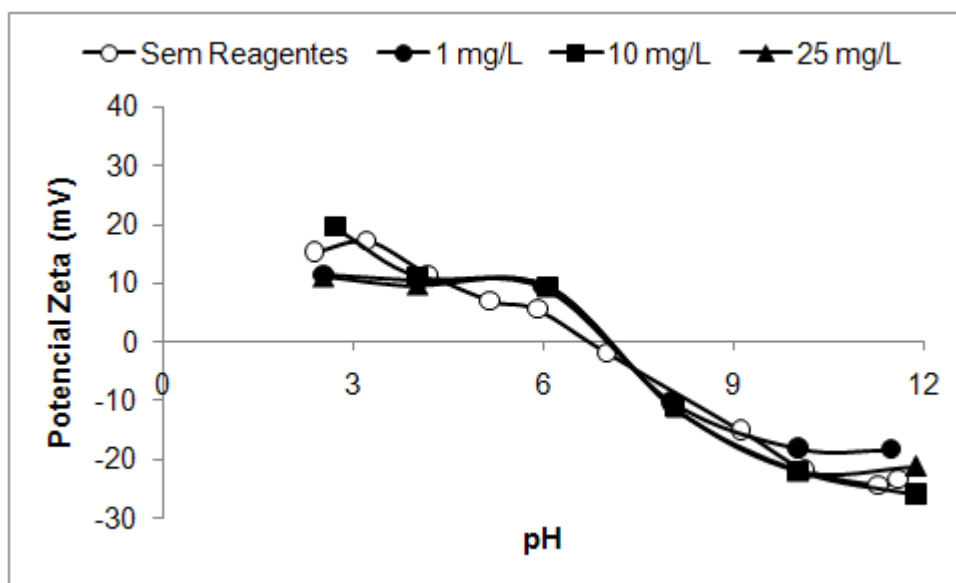


Figura 5.21: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Dispersogen LFS.

O Polymax T10 teve um comportamento semelhante ao Dispersogen LFS na faixa alcalina de pH. Entretanto esses dispersantes mostraram uma tendência em diminuir o grau de dispersão próximo ao pH de agregação natural da amostra de hematita. Os resultados são ilustrados na figura 5.22. O Polymax T10 apresentou resultados de potencial zeta com PIE em praticamente todas as dosagens testadas, como pode ser visto

na figura 5.23. O dispersante levou a valores mais negativos de potencial zeta na faixa alcalina de pH, exceto na maior dosagem (100mg/L) testada. Comparando-se com os resultados de dispersão, nota-se que nessa faixa a hematita apresentou uma maior dispersão.

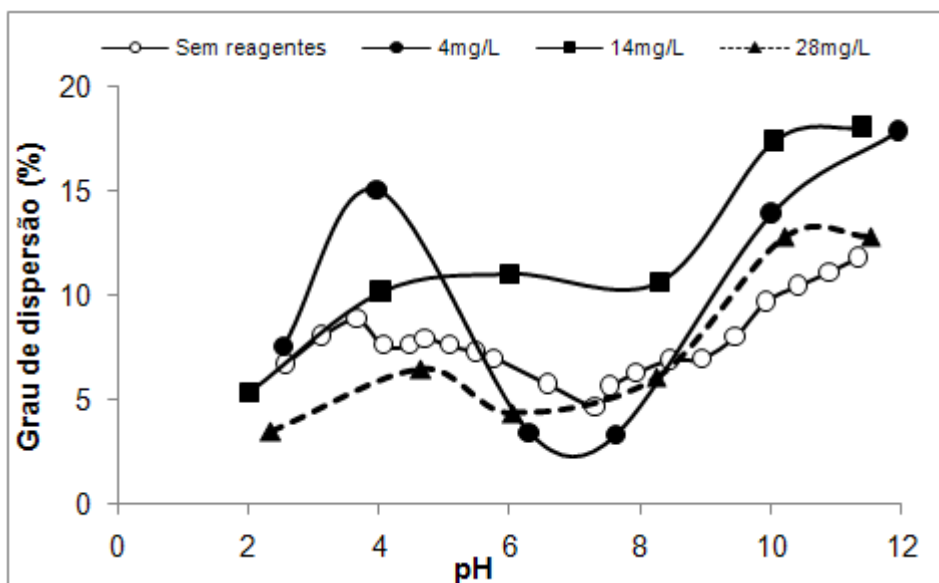


Figura 5.22: Grau de dispersão de hematita com adição de Polymax T10.

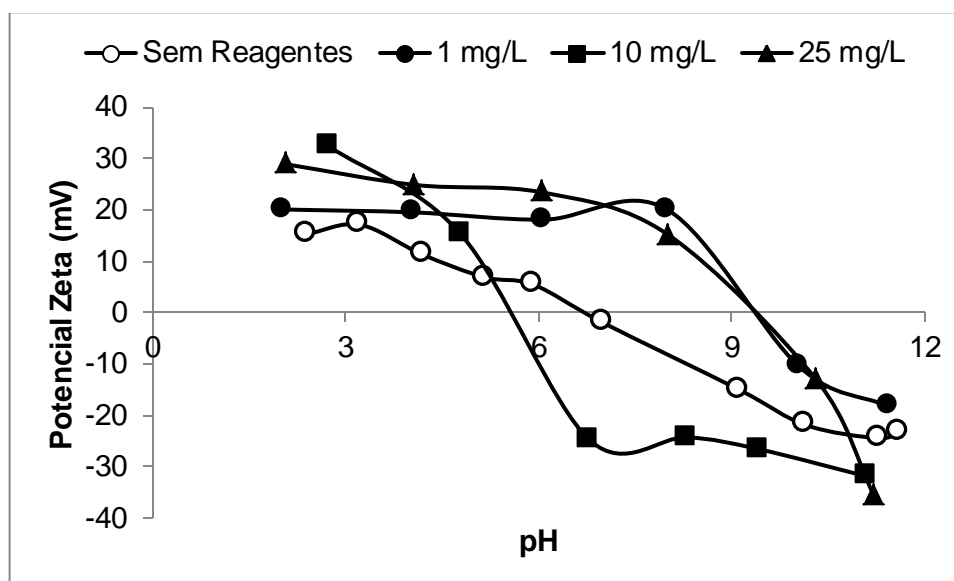


Figura 5.23: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Polymax T10.

O Bozefloc AE 738 apresentou maior tendência de agregação na dosagem de 28 mg/L. Esse reagente pode ser sugerido como um bom floculante. Em pH 10,5, o mesmo levou a agregação nas dosagens de 14mg/L e 28mg/L. A figura 5.24 mostra esses resultados. O reagente não apresentou PIE em nenhuma dosagem, mantendo um comportamento semelhante em todas as dosagens. A figura 5.25 evidencia esse fato.

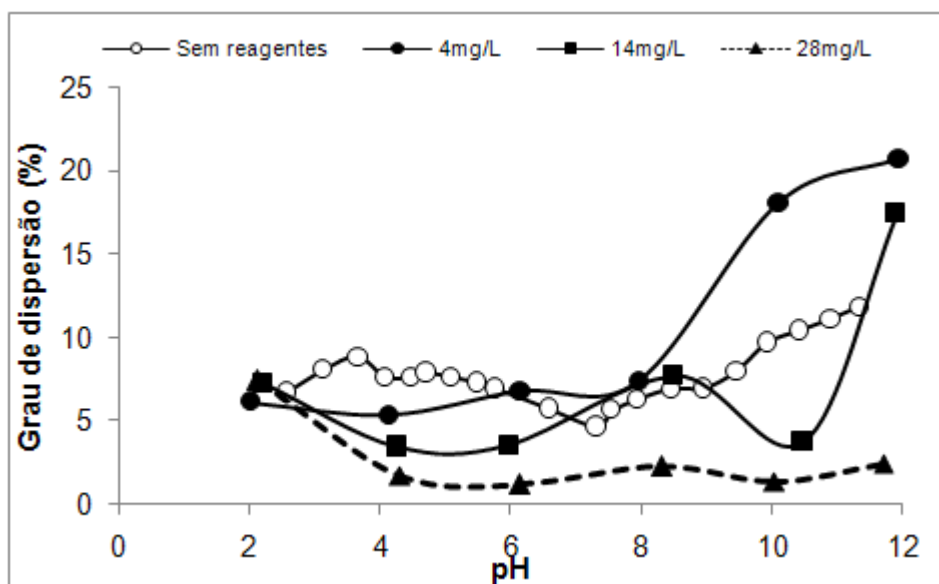


Figura 5.24: Grau de dispersão de hematita com adição de Bozefloc AE 738.

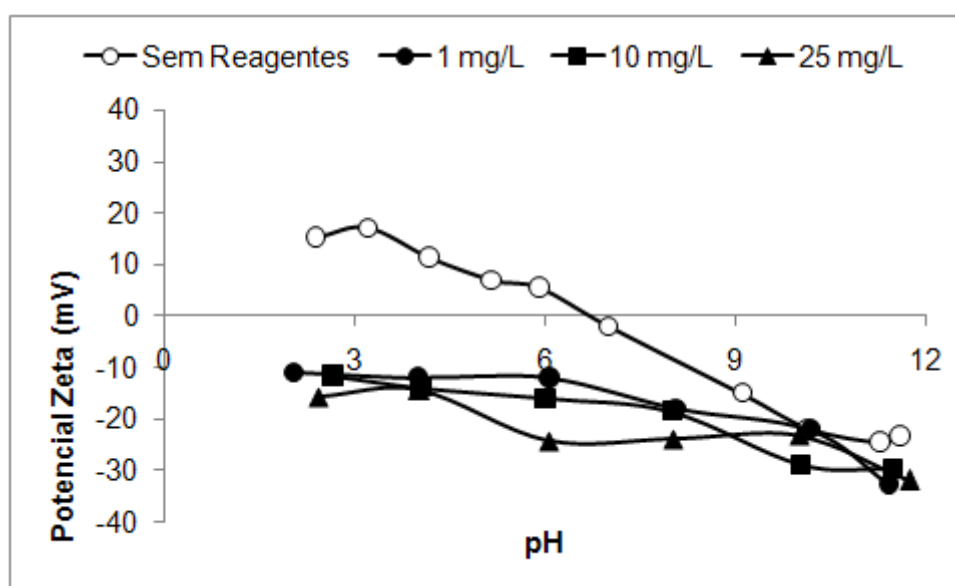


Figura 5.25: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Bozefloc AE 738.

A figura 5.26 apresenta os resultados de grau de dispersão da hematita com adição de Dispersol 589. Nota-se em todas as dosagens aumento do grau de dispersão em toda a faixa de pH, exceto na dosagem de 4mg/L, onde ocorreu uma diminuição em pH 4,5. Pereira (2004) investigou a ação do Dispersol 589 sobre minério de zinco calamínico. Esse dispersante mostrou-se efetivo para o minério em questão, levando ao aumento do grau de dispersão. Nota - se que o Dispersol 589 levou ao aumento em até 20% do grau de dispersão da hematita se comparado àquele sem adição de reagente. Correlacionando com os resultados de potencial zeta, em todas as dosagens estudadas o reagente levou a valores mais negativos, mostrando que potenciais mais negativos levam a uma maior dispersão. O Dispersol 589 não apresentou PIE na faixa de pH estudada. Pode-se observar uma tendência a obtenção de PIE em valores de pH abaixo de 3. A dosagem de 100mg/L levou a valores de pH positivos. Em pH= 10,5 o valor de potencial zeta obtido foi de +10mV (figura 5.27).

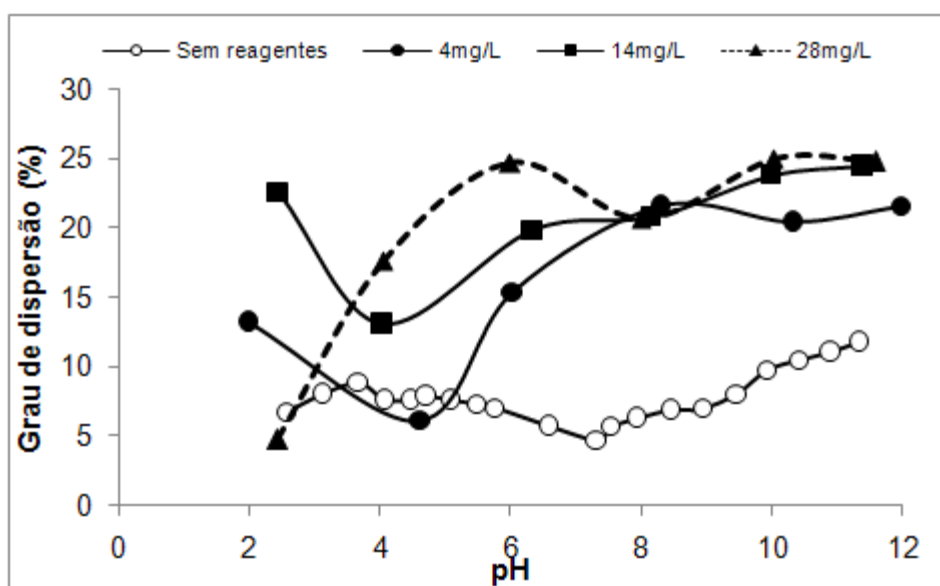


Figura 5.26: Grau de dispersão de hematita com adição de Dispersol 589.

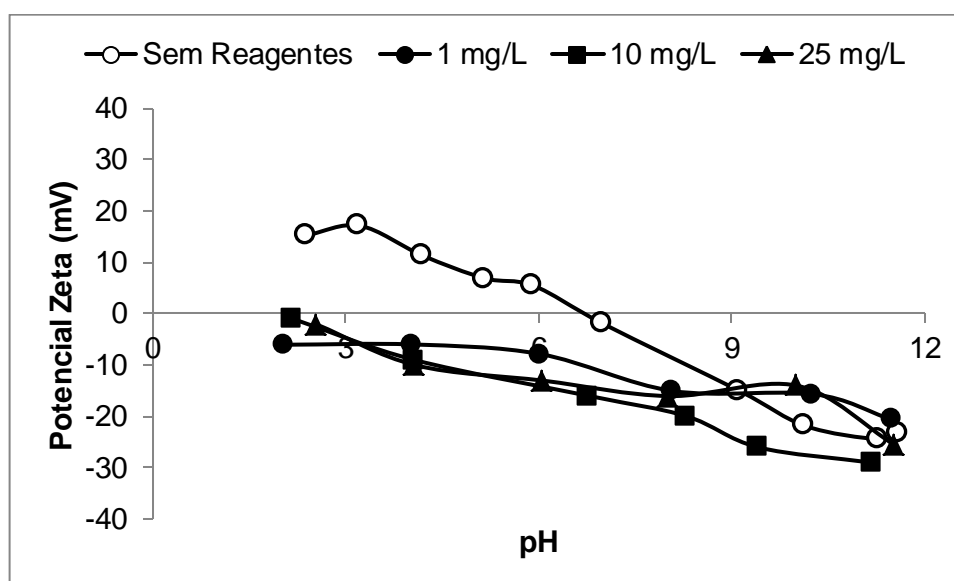


Figura 5.27: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Dispersol 589.

Depramin 158, um reagente sintético, apresentou aumento significativo do grau de dispersão. Na faixa ácida de pH, verificou-se um grau de dispersão de aproximadamente 50%, mas mesmo na faixa alcalina, onde normalmente ocorre a flotação da hematita (pH=10,5), observou-se um grau de dispersão satisfatório. Esse comportamento foi notado para praticamente todos os reagentes sintéticos. A figura 5.28 apresenta os resultados obtidos com Depramin 158. O reagente gerou todas as curvas com valores de potencial zeta mais negativos do que aquelas para a hematita sem reagentes. Comparando-se com os ensaios de dispersão em todas as dosagens testadas, o grau de dispersão foi aumentado. O Depramin 158 apresentou o PIE em pH 3, a partir desse pH levou a valores de potencial zeta mais negativos, até valores próximos aos que a hematita apresenta sem adição de reagentes (figura 5.29).

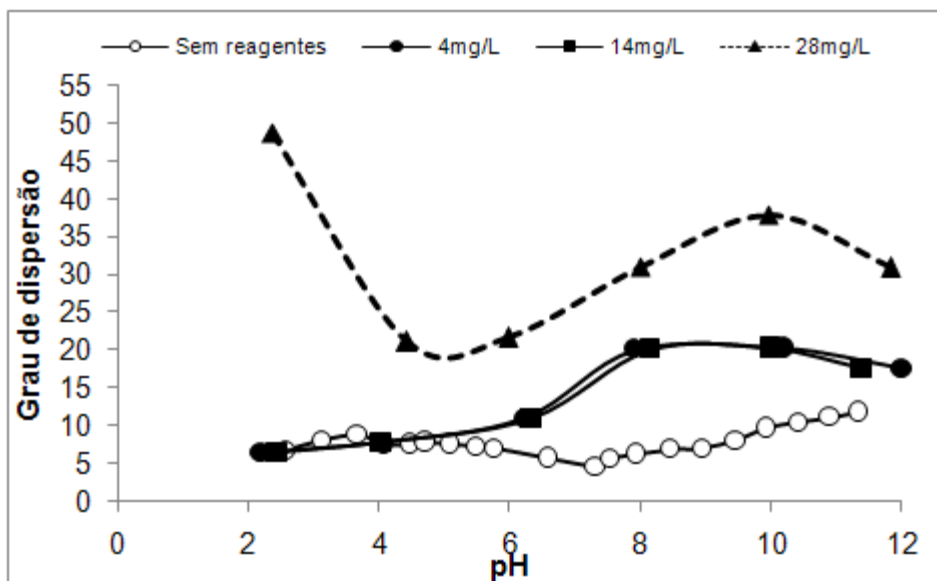


Figura 5.28: Grau de dispersão de hematita com adição de Depramin158.

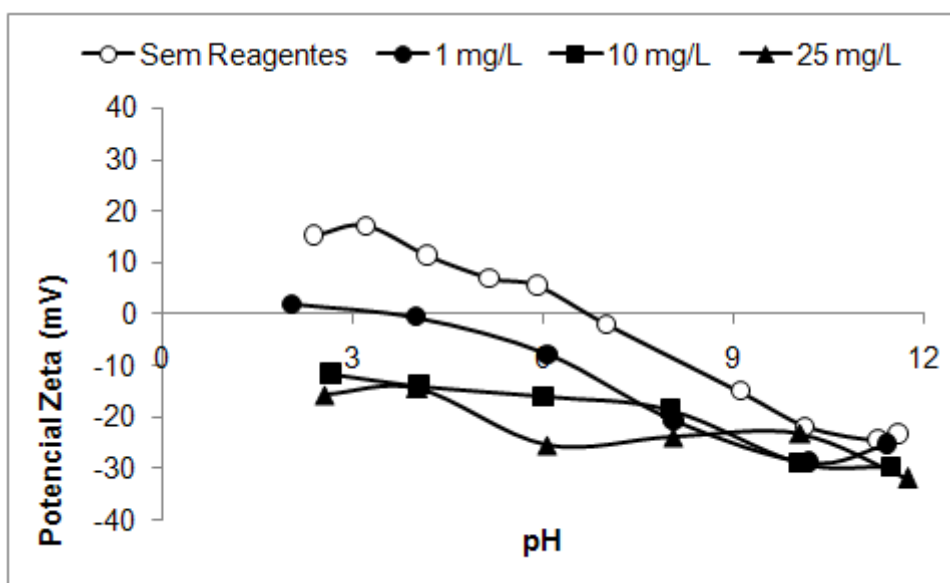


Figura 5.29: Resultados de potencial zeta da hematita com adição de Depramin158.

5.5 Ensaios de Microflotação

A etapa de flotação é uma das áreas de aplicações tecnológicas onde é de extrema importância uma dispersão significativa das partículas do minério na polpa. Nessa etapa as partículas dispersas podem melhorar o contato sólido – gás aumentando a seletividade do processo (PEARSE, 2005).

Shibata e Fuerstenau (2003) discorreram sobre a flotabilidade da hematita, mostrando em seus trabalhos que a presença de impurezas no mineral, como quartzo, silicatos e apatita podem diminuir o ponto de carga zero, sendo que a melhor flotabilidade depende das propriedades de superfície e principalmente do ponto de carga zero.

Foi observado um arraste de 1,37%. Esse valor foi considerado em todos os testes de microflotação. Os gráficos apresentados nas figuras 5.30 e 5.31 mostram os resultados de microflotação realizados com a hematita tendo como coletor etermonoamina e eterdiamina, respectivamente. A flotabilidade da hematita, na ausência de modificador do estado de dispersão, com monoamina foi de 2,58%, já para o coletor diamina foi de 2,01%. Estes valores referem-se ao teste com 1 minuto de coleta

Foram utilizados os seguintes reagentes para alterar o estado de dispersão: amido, dispersol, deprimin, silicato C112, silicato R3343 e silicato R2252, que mostraram as maiores diferenças nos testes de grau de dispersão. A dosagem usada foi de 500mg/L dos reagentes. Todos os reagentes utilizados tiveram resultados bem diferentes com o uso dos coletores, o amido, por exemplo, levou a diminuição da flotabilidade da hematita apenas com o coletor etermonoamina, o mesmo levou ao aumento da flotabilidade com o coletor eterdiamina. Os ensaios de dispersão mostrou que o amido leva a uma agregação da hematita em praticamente toda faixa de pH com potenciais zeta mais negativos. Observa-se, curiosamente, que em algumas condições estudadas (baixa concentração de coletor) os dispersantes agiram como ativadores na flotação de hematita, o que provavelmente não ocorreria em concentrações maiores de coletor.

O Dispersol 589 foi o reagente que promoveu maior flotabilidade da hematita com uso dos dois coletores estudados. Na adição de monoamina a flotabilidade foi de 36,65%. Pode-se considerar uma alta flotabilidade se comparada à da hematita sem adição de reagentes além do coletor. Com o coletor diamina a flotabilidade foi de 5,68%, valor próximo ao da flotabilidade com amido. Em pH 10,5 o Dispersol 589 apresentou um grau de dispersão de até 30%, com potencial zeta de -30mV. Para valores mais negativos de potencial zeta a hematita apresentou maior flotabilidade e um alto grau de

dispersão. O reagente levou a uma boa dispersão, mas não se apresenta como um bom reagente na flotação reversa de minério de ferro uma vez que aumenta a flotabilidade.

O Depramin 158 levou a uma flotabilidade de 5,26% com o coletor monoamina, mas não teve efeito significativo com o coletor diamina, passou de 2,01% para 2,38% %%. Em pH 10,5, a hematita apresentou alto grau de dispersão com uso desse reagente, principalmente na dosagem mais alta testada. No potencial zeta apresentou valores negativos, com tendência a valores próximos aos da hematita sem reagentes, embora tenha levado a uma boa dispersão aumentou a flotabilidade da hematita.

A adição de silicato de sódio em diferentes módulos teve efeito diferenciado inverso comparando a ação dos coletores. Com o coletor monoamina a flotabilidade aumentou para valores de 9,44%, 8,51% e 8,35% respectivamente para o silicato de sódio C112, silicato de sódio R3343 e silicato de sódio 2252. Já com o coletor diamina apenas o silicato com menor razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ silicato de sódio C112, levou ao aumento da flotabilidade, mas em valores bem menores que com o coletor monoamina (2,43%). Os outros dois silicatos com módulos maiores levaram a diminuição considerável da flotabilidade da hematita, 0,51% para silicato de sódio R - 3342 e 0,39% para silicato de sódio R2252. Nos ensaios de dispersão nota-se que o silicato de menor razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ levou a valores menores do grau de dispersão se comparados a outros silicatos. Nota-se que o silicato de sódio R - 3342 e silicato de sódio R2252 foram os reagentes que levaram a variação significativa do grau de dispersão e uma significativa diminuição da flotabilidade da hematita.

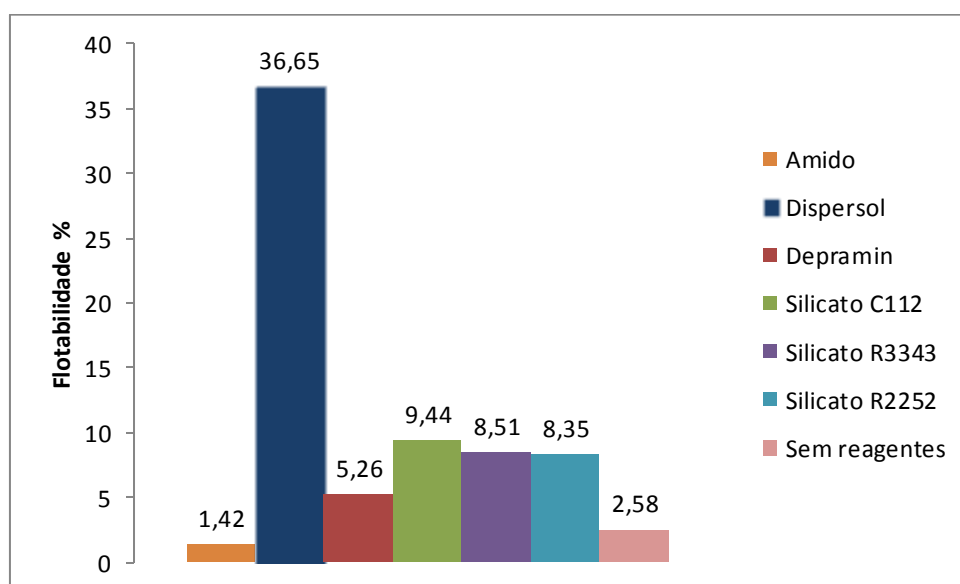


Figura 5.30: Flotabilidade da hematita com o coletor etermonoamina (500mg/L).

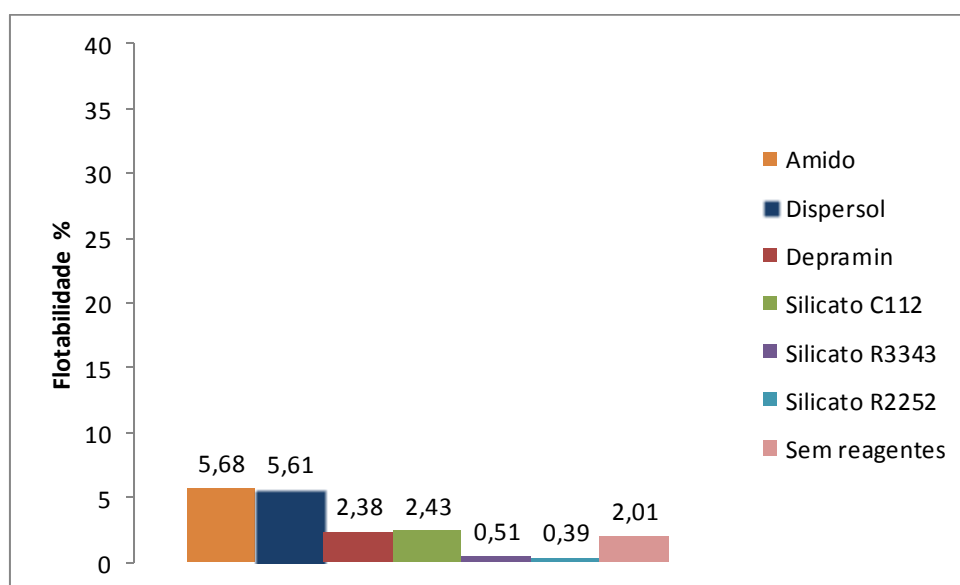


Figura 5.31: Flotabilidade da hematita com coletor eterdiamina (500mg/L).

5.6 Testes de flotação em bancada

A amostra de minério de ferro utilizada nos testes de flotação em bancada provém da alimentação da flotação da Mina de Cauê – Vale como explicitado na metodologia. A amostra apresentou a densidade de $4,48 \text{ g/cm}^3$. A tabela V.3 apresenta a análise

granuloquímica da amostra estudada. Como pode ser observado, trata-se um minério consideravelmente rico com alto teor de ferro.

Tabela V.3: Análise granuloquímica da amostra de minério de ferro.

Microns	Ret. Acumulado (%)	Análise Química faixa								
		Fe	SiO ₂	P	Al ₂ O ₃	Mn	TiO ₂	CaO	MgO	PPC
1.000,0	0,09									
840,0	0,18									
710,0	0,26									
500,0	0,44									
420,0	0,70	29,79	53,58	0,019	1,37	0,108	0,104	0,453	0,413	1,03
300,0	1,67									
210,0	3,86									
150,0	8,15									
106,0	14,02	48,59	27,61	0,012	0,670	0,048	0,095	0,292	0,210	0,75
75,0	30,59	60,39	13,09	0,010	0,470	0,031	0,090	0,172	0,143	0,31
45,0	66,08	65,89	5,28	0,010	0,360	0,025	0,086	0,111	0,092	0,30
-45,0	100,00	66,17	4,01	0,011	0,560	0,046	0,110	0,143	0,112	0,42
	Global	61,12	11,39	0,011	0,547	0,041	0,097	0,170	0,140	0,43

Foram testados os mesmos reagentes utilizados na microflotação. A dosagem do reagente modificador do estado de dispersão foi de 500g/t e a dosagem de amina foi de 150g/t. Os resultados são apresentados na tabela V.4. Nota - se que o desempenho do coletor monoamina com amido foi melhor frente ao coletor diamina. O mesmo levou a teores de 65,32% de Fe e 4,92% de SiO₂, a menor % de sílica entre todos os reagentes. Para nenhum dos silicatos utilizados verificou-se redução do teor de sílica no concentrado. O Dispersol, para os dois coletores estudados, não reduziu o teor de sílica. O Depramin158 levou ao menor teor de sílica no concentrado, com o coletor monoamina.

Tabela V.4: Resultados da flotação do minério de ferro.

Coletor	Reagente	Condição		Fluxo	Recuperação Mássica (%)	Química Global (%)								
		Amina (g/tSiO ₂)	Reagente (g/t)			Fe	SiO ₂	P	Al ₂ O ₃	Mn	TiO ₂	CaO	MgO	PPC
Monoamina	Amido	150	500	Alimentação	86,38	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		65,32	4,92	0,013	0,43	0,040	0,087	0,194	0,069	0,44
				Rejeito		28,91	53,81	0,015	1,95	0,079	0,137	0,131	0,626	1,00
Diamina	Amido	150	500	Alimentação	99,49	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		60,81	11,28	0,013	0,58	0,044	0,095	0,181	0,142	0,45
				Rejeito		28,63	45,77	0,032	5,56	0,247	0,212	0,139	2,601	3,62
Monoamina	Silicato de Sódio C112	150	500	Alimentação	63,39	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		59,70	12,62	0,013	0,47	0,043	0,087	0,231	0,096	0,48
				Rejeito		61,07	10,41	0,010	0,77	0,025	0,102	0,053	0,273	0,43
Diamina	Silicato de Sódio C112	150	500	Alimentação	96,68	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		60,17	11,76	0,012	0,52	0,038	0,088	0,182	0,130	0,42
				Rejeito		59,52	10,94	0,013	2,02	0,066	0,224	0,071	0,713	0,96
Monoamina	Silicato de Sódio 3342	150	500	Alimentação	74,88	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		60,77	11,77	0,013	0,46	0,044	0,086	0,211	0,108	0,44
				Rejeito		61,45	9,59	0,010	0,94	0,029	0,125	0,056	0,309	0,49
Diamina	Silicato de Sódio 3342	150	500	Alimentação	99,29	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		61,67	11,42	0,011	0,50	0,037	0,093	0,183	0,140	0,40
				Rejeito		55,42	12,42	0,019	4,04	0,144	0,345	0,085	1,303	2,13
Monoamina	Silicato de Sódio R2252	150	500	Alimentação	64,71	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		60,71	11,86	0,013	0,47	0,045	0,088	0,235	0,104	0,43
				Rejeito		61,07	10,74	0,010	0,82	0,026	0,108	0,057	0,258	0,48
Diamina	Silicato de Sódio R2252	150	500	Alimentação	97,67	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		60,77	11,59	0,014	0,53	0,038	0,092	0,196	0,136	0,40
				Rejeito		58,44	11,34	0,015	2,24	0,079	0,229	0,070	0,749	1,07
Monoamina	Dispersol	150	500	Alimentação	79,61	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		62,85	8,51	0,014	0,48	0,041	0,092	0,207	0,093	0,41
				Rejeito		53,21	21,35	0,010	1,06	0,022	0,117	0,062	0,394	0,58
Diamina	Dispersol	150	500	Alimentação	99,07	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		60,93	11,60	0,013	0,57	0,039	0,090	0,186	0,143	0,42
				Rejeito		46,30	24,86	0,017	4,08	0,102	0,378	0,085	1,759	1,97
Monoamina	Depramin 158	150	500	Alimentação	82,79	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		65,76	4,89	0,012	0,40	0,041	0,088	0,197	0,077	0,37
				Rejeito		38,18	42,46	0,012	1,59	0,036	0,137	0,083	0,591	0,70
Diamina	Depramin 158	150	500	Alimentação	98,96	60,98	11,16	0,016	0,70	0,069	0,094	0,177	0,154	0,64
				Concentrado		60,80	10,98	0,012	0,52	0,037	0,090	0,182	0,132	0,39
				Rejeito		37,64	38,22	0,018	3,79	0,107	0,324	0,135	1,579	1,82

Capítulo 6

Conclusões

6. CONCLUSÕES

- A determinação do grau de dispersão em tubo de sedimentação, acoplada a estudos eletrocinéticos, mostrou ser um método adequado para descrever o comportamento de hematita quanto à agregação e dispersão. Para a maioria dos reagentes investigados, há correlação entre grau de dispersão, potencial zeta e microflotação da hematita, mas os reagentes devem ser selecionados e testados cuidadosamente, pois para alguns deles essa correlação não foi observada.
- A hematita apresentou uma área superficial de $1,061 \text{ m}^2/\text{g}$, com densidade de $4,94 \text{ g/cm}^3$. Obteve-se grau de dispersão de até 11,8% na faixa alcalina de pH. Apresentou um decaimento no grau de dispersão para 4,65% em pH 6,8, onde foi observado o ponto isoelétrico nos ensaios de potencial zeta.
- As adições de amido e fubá levaram a agregação da hematita em toda faixa de pH, enquanto a dextrina levou ao aumento do grau de dispersão, na faixa alcalina. Com o aumento do pH, a adição desses reagentes, exceto dextrina, apresentou valores de potencial zeta mais negativos, com o ponto isoelétrico abaixo daquele da hematita pura. A presença do amido levou a baixa flotabilidade da hematita, entretanto o aumento da flotabilidade foi maior na presença do coletor diamina. O amido pode ser considerado um bom reagente de agregação da hematita no caso de flotação reversa de minério de ferro, como era esperado. E a dextrina pode ser considerada um bom reagente quando o objetivo for elevar a dispersão do mineral de ferro.
- O tanino, reagente orgânico natural, que não agride o meio ambiente em caso de descarte, apresentou um aumento no grau de dispersão da hematita, mesmo em concentrações mais baixas (150 g/t), apesar de não ter afetado significativamente o potencial zeta. O ácido cítrico também promoveu maior grau de dispersão da hematita, correlacionado com a obtenção de valores mais negativos para o potencial zeta.

- A razão $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ é um fator que pode interferir na ação do silicato de sódio na flotação do minério de ferro. O silicato de sódio - C112, com razão mais baixa, não alterou significativamente o grau de dispersão; o silicato de sódio R-3342, com maior razão, foi o que levou ao maior grau de dispersão. Já o silicato de sódio R-2252 apresentou um aumento do grau de dispersão por volta de pH 8,5. O silicato de maior razão foi o único que apresentou PIE e valores de potencial zeta mais negativos. Com os outros silicatos sódio, apenas na dosagem de 1mg/L foi observado PIE. Em relação à flotabilidade da hematita, obteve-se a mesma interferência dos silicatos. O silicato de menor razão levou a uma maior flotabilidade com ambos os coletores, etermonoamina e eterdiamina.
- O Dismulgan V3377 não mostrou muita diferença no grau de dispersão em todas as dosagens, mostrando certa semelhança com a curva de hematita pura, não apresentando nenhuma correlação com o potencial zeta.
- O Dispersogen LFS e o Polymax T10 levaram ao aumento do grau de dispersão na faixa alcalina de pH, ambos mostraram uma tendência a diminuir o grau de dispersão próximo ao pH em que a hematita se mostrou agregada, no pH do PIE.
- O Bozefloc AE 738 levou a uma maior tendência de agregação, apenas na dosagem de 1000g/t. Nos ensaios de potencial zeta apresentou certa estabilidade, não apresentando PIE em nenhuma dosagem estudada. O mesmo levou a uma maior tendência de agregação, na dosagem de 1000g/t. Esse reagente pode ser sugerido como floculante. Em pH 10,5 apresentou uma boa agregação nas dosagens de 500g/t e 1000g/t.
- O reagente Dispersol 589 apresentou, em todas as dosagens estudadas, um aumento significativo do grau de dispersão em toda faixa de pH, exceto na dosagem de 150g/t, onde ocorreu uma diminuição em pH 4,5. Não apresentou PIE nos valores de pH estudados. Nota-se uma tendência a obtenção de PIE em

valores de pH abaixo de 3. A dosagem de 100 mg/L levou a valores de potencial zeta mais positivos.

- Em pH= 10,5, com potencial zeta de +10mV, o reagente Depramin 158 levou a um aumento significativo do grau de dispersão. Na faixa ácida de pH, esse reagente levou a um grau de dispersão de aproximadamente 50%, mantendo uma boa dispersão na faixa alcalina. O mesmo gerou todas as curvas com valores de potencial zeta mais negativos do que para a hematita sem reagentes, apresentando PIE em pH três. A partir desse pH obtiveram-se valores de potencial zeta mais negativos, até valores próximos a aqueles para a hematita sem adição de reagentes. A flotabilidade foi de 5,26% com o coletor monoamina e 2,38% como coletor diamina. Em pH 10,5 a hematita obteve um alto grau de dispersão com uso desse reagente, principalmente na dosagem mais alta testada. O potencial zeta apresentou valores negativos, com tendência a valores próximos aos da hematita sem reagentes.
- Na flotação em bancada, o coletor monoamina apresentou melhor interação com os reagentes testados. A combinação de amido com monoamina levou à menor percentagem de sílica no concentrado.
- O presente trabalho mostrou que, para a maioria dos reagentes investigados, há correlação entre grau de dispersão, potencial zeta e microflotação da hematita. Em maiores valores absolutos de potencial zeta as partículas tendem a estar mais dispersas.

Capítulo 7

Sugestões de Trabalhos futuros

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para continuidade deste trabalho recomenda-se:

- estudar o impacto da adição de dosagens mais altas de dispersantes na flotação de minério de ferro;
- aumentar a dosagem de amina e testar os reagentes dispersantes.
- estudar a adição dos reagentes estudados nesta tese na etapa de moagem;
- estudar a influência da adição dos dispersantes na associação do quartzo com minerais ferrosos.

Capítulo 8

Relevância dos resultados

8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

O minério de ferro é um bem mineral de extrema importância para atual sociedade e para o futuro. Frente aos atuais desafios sobre o beneficiamento de minérios, eleva-se a importância de estudos fundamentais que investiguem as interações entre reagentes e as partículas minerais.

No cenário atual, cada vez mais existe a necessidade de moagem do minério de ferro em tamanhos menores buscando a liberação do quartzo em associação com minerais de ferro. Essa moagem gera um aumento de finos nos sistemas. Estudar o grau de dispersão das partículas frente à adição de reagentes leva à otimização do processo de beneficiamento.

Este trabalho, investigando correlação do grau de dispersão com o potencial zeta e microflotação de hematita, traz uma contribuição para a ainda escassa literatura técnica sobre o efeito do percentual crescente de partículas finas nos minérios de ferro a serem concentrados por flotação.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C., BRANDÃO, P. R. G. Determinação do Potencial Zeta. Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral. 1ed. São Paulo, SP. Escola Politécnica, Univ. São Paulo (USP) v.1, p. 231-247, 1990.

ARAUJO, A.C., GALERY, R. Técnicas para analisar dispersão/agregação. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Rio de Janeiro. v.1, p.234-248, 1987.

ASTM. Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water. ASTM STANDARD D, 1985, p. 4187-82.

BALAJEE, S. R., IWASAKI, I. Adsorption Mechanism of Starches in Flotation and Flocculation of Iron Ores. Transactions AIME, 1969,v. 244, p. 401-406.

BORGES, A. A. M.,Influência do Estado de Dispersão na Flotabilidade de Minério Oxidado de Zinco. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 189p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 1993.

BRANDÃO, P. R. G. Agregação e Dispersão. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG (notas de aula), 2009.

CARLSON, J. J.Review of PZC and IEP for Iron Ores. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Chemistry-surfactants series,New York: Marcel Dekker, v.37 p.407-447, 2010.

CHANG, C. S., COOKE, S. R. B., HUCH, R. O. Starches and Starch Products as Depressants in Amine Flotation of Iron Ore. *Trans. AIME 196*, p.1282–1286, 1953.

COOKE, S. R. B., SCHULZ, N. F., LINDROSS, E. W. The Effect of Certain Starches on Hematite and Quartz Suspensions. *Trans. Soc. Min. Eng., AMIE*, 193;p.697, 1952.

DARLEY, H. C. H., GREY, G. R. Rheology of Drilling Fluids”. In: Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, fifth edition, Gulf Publishing Company, chapter 5, p. 184-281, 1988.

DOLIVO-DOBROVOSKII, V. V., ROGACHEVSKAYA, T. A., (1957). “Depression Action of Some High-Molecular Organic Compounds on Sulphide Minerals”. *Obogashch. Rud 1*, p.30–40, CA 53:11135, 1957.

DORR, J. V. N. Esboço Geológico do Quadrilátero Ferrífero de MG. In: DNPM-USGS. Publicação Especial 1, 1959.

DORR, J. V. N. “Physiographic Stratigraphic and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero”, Minas Gerais, Brazil”. Washington, DNPM/USGS/ 109p. (Prof. Paper 641-A), 1969.

FERREIRA, E. E. Lamas de Minérios de Ferro: Agregação/Dispersão e Reologia. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 190p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2002.

FISCHER, E. K. Colloidal dispersions. John wiley& sons. new york: chapman &hall, P. 387, 1950.

FITT, T. C., THOMAS, A. W., TAGGART, A. F., A.I.M.E., New York Meeting, Fevereiro, 1943.

FRIÁK, M.; SCHINDLMAYR, A.; SCHEFFLER, M. Ab Initio Study of The Half-Metal to Metal Transition in Strained Magnetite. *New J. Phys.* v.9,p.5, 2007.

FUERSTENAU, D. W. Fine Particle Flotation. In: Somasundaran,P.(ed). *Fine Particles Processing*. AIME, New York, p.669-705, 1980.

FUJIMOTO, J; REIS, E. A. O.; PETRI, D. F. S. Formação de multicamadas de polissacarídeos e proteína. *Quím. Nova* [online], vol.25, n.5, pp. 757-761, 2002.

GALERY, R. Influência do Estado de Dispersão na Flutuabilidade do Sistema Willemita / Dolomita. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 92p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas),1985.

GROSS, G. A., A Classification of Iron Formations Based on Depositional environments". *Can. Mineral* 18, p. 215-222, 1980.

HANNA, H. S. Adsorption of Some Starches on Particles of Spar Minerals. In: Bishay, A. (ed.), *Recent Advances in Science and Technology Materials*, vol. 1, Plenum, New York, pp. 365–374,1973.

HEALY, T. W. Principles of Dispersion and Aggregation of Mineral Fines. In: Somasundaran, P., Arbitor, N. (eds.) *Beneficiation of mineral fines. Nat Sci. Found. (USA)*, Cap. 12, p.161-177, 1978.

HENRIQUES, A. B. Caracterização Mineralógica e Propriedades Eletrocinéticas de Hematitas do Quadrilátero Ferrífero. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 145p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2009.

HASELHUHN, H. J., SWANSON, K.P., KAWATRA, S. K. The Effect of CO₂ Sparging on the Flocculation and Filtration Rate of Concentrated Hematite Slurries. *International Journal of Mineral Processing*. V. 112 – 113, p. 107 - 109, 2012.

HIEMENZ, P. C., RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3ª edição, New York, Marcel Dekker, 650 p, 1997.

IWASAKI, I., COOKE, S. R. B., KIM, Y. S. Some Surface Property and Flotation Characteristics of Magnetite", *Trans. SME-AIME*, Vol. 223, p. 113-120, 1969.

KLEIN, C., Mineral Science, 2ª ed., New York, p.380-382, 2001.

LANGE, L. H. Concentrating Phosphate-Bearing Material Such as that With a Quartz Gangue”. US Patent 1,914, p.695, 1931.

LASKOWSKI, J. S. The Colloid Chemistry and Flotation Properties of Primary Aliphatic Amines. In: SASTRY, K.S.V. / FUERSTENAU, M.C. (Ed.) Challenges in mineral processing. Littleton: SME. p.15-34, 1993.

LASKOWSKI, J. S., NYAMEKYE, G.A. Adsorption Studies in Flotation Research: Differential Flotation of Cu–Ni Sulfides using Dextrin”. In: Castro, S., Alvarez, J. _Eds., Proc. IV Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology and III Latin American Congress on Froth Flotation, Concepcion, Chile, Nov. p. 15–28, 1994.

LEAL FILHO, L. S. A seletividade na separação apatita/silicatos por flotação: Subsídios para a solução de problemas tipicamente brasileiros. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 180p. (Tese Livre Docência), 1999.

LIMA, R. F. S. Effect of Chemical Composition on the Electrokinetic Properties and Floatability of Chromite. Tohoku University, Japão(Tese, Doutorado) Japão, 1999.

LIMA, R. M. F., QUIRINO, L. Efeito da Adsorção de Amina no potencial zeta da hematita e do quartzo”; Rem: Rev. Esc. Minas. v.56 n.1 Ouro Preto jan./mar. 2003.

LINS, A. F. F., ADAMIAN, R. Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais, CETEM. Rio de Janeiro: MCT. 29 p. Série Tecnologia Mineral, 78, 2000.

LIU, Q., ZHANG, Y., LASKOWSKI, J. S., (2000). The Adsorption of Polysaccharides onto Mineral Surfaces: an Acid/Base Interaction. *International Journal of Mineral Processing*, v.60, p. 229-245, 2000.

LIU, Q., LI, Y., XU, S. The Role of Starch Type Reagents in Nonmetallic Mineral Flotation. *J. Chongqing Univ.* p. 37–42, _Supplement Issue, 1993.

LUZ, J. A .M., ARAUJO, A. C. Fenômenos de Agregação: sua Influência sobre Operações de Processamento de Minerais. Encontro nacional de tratamento de minérios e hidrometalurgia, 13. São Paulo: ABM/APEMI/EPUSP, 1988. v.1, p.37-49, 1988.

LUZ, J. A. M. Critérios para Escalonamento de Ultrassonificadores em Tecnologia Mineral. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, 54, 4, p.253-257, 2001.

MARTINS, M ; LIMA, N. P., LEAL FILHO, L. S. Depressão de Minerais de Ferro: influência da mineralogia, morfologia e pH de condicionamento”. *REM. Revista Escola de Minas*, v. 65, p. 393-400, 2012.

MARTINS, M; LEAL FILHO, L. S; LEITE, P. R; LIMA, J. R. B. Influência do Estado de Agregação da Polpa na Flotação de Quartzo, Apatita e Calcita. *Rem: Rev. Esc. Minas*[online]. v.59, n.1, pp. 55-60, 2006.

MIETTINEN, T., RALSTON, J., FORNASIERO, D. The Limits of Fine Particle Flotation. *Minerals Engineering*, v. 23. p.420-437, 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, Sinopse 2008 Mineração & Transformação Mineral (Metálicos e Não-Metálicos), Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral de Transformação e Tecnologia Deptº Mineral, p. 2, 2008.

MULAR, A. L.; ROBERTS, R. B. (1966). A Simplified Method to Determine Isoelectric Points of Oxides. *Transactions of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, 69, p. 438-439, 1966.

NEDER, E. E ; LEAL FILHO, L. S .“ Uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros”. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal. UFRN-CEFET/RN, v. 1. p. 395-404, 2006.

OATS, W. J., OZDEMIR, O., NGUYEN, A. V. Effect of Mechanical and Chemical Clay Removals by Hydrocyclone and Dispersants on Coal Flotation. *Minerals Engineering*, v.23, p. 413-419, 2010.

PARSONAGE, P., WATSON, D., HICKEY, T. J. Surface texture, slime coatings and flotation of some industrial minerals. Preprints of XIV International Mineral Processing Congress, CIM, v-5, 1982.

PARTRIDGE, A. C., SMITH, G. W. Flotation and Adsorption Characteristics of the Hematite – Dodecylamine– Starch System. *Can. Metall. Q.* 10, p.229–234, 1971.

PAN, Z., SOMASUNDARAN, P., TURRO, N. J., JOCKUSCH, S., (2004). Interactions of Cationic Dendrimers with Hematite Mineral. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.238. p. 123-125, 2004.

PARFITT, D. G. Fundamental Aspects of Dispersion. Dispersion of powders in liquids: with special reference to pigments”. Amsterdam, Elsevier. Cap.3, p.81-121, 1969.

PARKS, G. A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *The Journal of Physical Chemistry*, 65, p. 177-198, 1965.

PEARSE, M. J. An Overview of the Use of Chemical Reagents in Mineral Processing. *Minerals Engineering*, v. 18. p. 139-149, 2005.

PEREIRA, C. A. Estudo da Dispersão e Concentração de Minério Calamínico. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 176p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2004.

PINTO, C.L.L., ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C. The Effect of Starch, Amylose and Amylopectin on the Depression of Oxi-Minerals. *Miner. Eng.* 5 _3–5., p. 469–478, 1992.

RABELO, P. J. B. Estudos de Caracterização e Redução do Teor de Fósforo do Minério de Ferro da Mina de Alegria. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 305p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 1994.

RAJU, B. G., HOLMGREN, A., FORSLING, W. Adsorption of Dextrin at Mineral/Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 193, p. 215-222, 1997.

RICHARDSON, P. F. Dispersants in Mineral Processing Applications. *Soc. of Mining Engineers, USA*, p. 127-137, 1986.

RINELII, G., MARABINI, A. M., (1980). Dispersing Properties of Tanning Agentes and Possibilities of their use in Flotation of Fine Minerals. In: *Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada. Fine Particles Processing. New York: P.Somasundaran, v.2, cap. 52, p. 1012-1033, 1980.*

SHAW, D. J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. Trad de J.H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, 185p, 1975.

SHIBATA, J., FUERSTENAU, D. W. Flocculation and Flotation Characteristics of Fine Hematite with Sodium Oleate. *International Journal of Mineral Processing*, v.72, p. 25-32, 2003.

SILVA, G. M. A. Estudos sobre o estado de agregação de suspensões de um minério de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 145p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 1994.

SILVESTRE, M. O. Estudo do estado de dispersão das partículas em polpa de minério sulfetado de chumbo-zinco. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 90p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2007.

SOMASUNDARAN, P; RAMACHANDRAN, R. Surfactants in Flotation. Subsídios para a solução de problemas tipicamente brasileiros”. *Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*, São Paulo, 180p, 1998.

SUN, S. C. The Mechanism of Slime-Coating in Flotation. *Trans. AIME*, 153. p.479-492, 1943.

UWADIALE, G. G. O.O., NWOKE, M.A.U. Reverse Anionic Flotation of Quartz from Muro Iron Ore. *Miner. Metall. Process.*, p.173–177, 1995.

VIEIRA, M.G. Efeitos da Reologia de Polpa e Avaliação de Dispersantes como Aditivos de Moagem na Remoagem de um Concentrado de Minério de Ferro. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte. 151p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2011.

WANG, Q., HEISKANEN, K.I Dispersion of Single Minerals. *International Journal of Mineral Processing*. v. 35, p. 121-131, 1991.

WU, Y., GONG, H. *Nonmetallic Mines*, 18–22, 1989.

YAN, Y. D., GLOVER, S. M., JAMESON, G. J., BIGGS, S. The Flocculation Efficiency of Polydisperse Polymer Flocculants. *International Journal of Mineral Processing*. v.73, p.161-175, 2004.

ZHANG, J., HUGUENARD, C., SCARNECCHIA, C., MENGHETTI, R., BUFFLE, J., Stabilization and Destabilization of Hematite Suspensions by Neutral and Anionic Polyacrylamide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 151, Number 1, pp. 49-63(15), 1999.