

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais

MONOGRAFIA

**“Estudo sobre coletores na flotação catiônica reversa de
minérios de ferro itabiríticos”**

Autor: Thiago Santos Guedes

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Fevereiro/2012

Thiago Santos Guedes

**Estudo Sobre Coletores na Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro
Itabiríticos**

Monografia apresentada ao Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Engenharia de Recursos Minerais.

Professor orientador: Antônio Eduardo
Clark Peres

Fevereiro / 2012

A Deus por me permitir chegar até aqui. Aos meus pais,
Jósio Paulo Guedes e Maria Divina dos Santos (em
memória), ao meu irmão Bruno Santos Guedes e à minha
querida esposa Paulyane Aparecida Ávila Machado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Ao professor Antônio Eduardo Clark Peres, pela contribuição ao trabalho e orientação valorosa, além da inestimável amizade.

Ao Engenheiro Joaquim Donda pela proposição do tema e profundo conhecimento compartilhado.

À Engenheira Ruth Lins pela amizade e pelo total apoio.

Ao Engenheiro Carlos Magno pela amizade e confiança dispensadas a mim.

Ao Engenheiro Alexandro Uliana pela atenção e ajuda com diversas informações presentes neste trabalho.

Aos professores do curso pelos ensinamentos e apoio.

SUMÁRIO

ITEM	PÁGINA
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA	2
3. DESENVOLVIMENTO	3
3.1 Reservas e Mercado de Minério de Ferro.....	3
3.2 Processo Típico de Beneficiamento de Minérios de Ferro Itabiríticos.....	7
3.2.1 Histórico do Processo Produtivo da Samarco Mineração	8
3.2.1.1 Segundo concentrador da Samarco.....	10
3.3 Concentração de Minérios de Ferro por Flotação	16
3.3.1 Reagentes na Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro	16
3.3.1.1 Depressores.....	16
3.3.1.2 Espumantes.....	19
3.3.1.3 Coletores.....	20
3.4 Aminas.....	22
3.4.1 Principais Rotas de Produção das Aminas.....	22
3.4.1.1 Obtenção de aminas primárias e diaminas	24
3.4.1.2 Obtenção de éter monoaminas.....	25
3.4.1.3 Obtenção de éter diaminas.....	28
3.4.2 Propriedades Físico-Químicas	30
3.4.2.1 Neutralização de aminas.....	30
3.4.2.2 Equilíbrio e solubilidade de aminas	31
3.4.2.3 Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na flotação	33
3.4.2.4 Efeito de ramificações e insaturações na cadeia hidrocarbônica para a flotação	36

3.4.2.5	Ponto Krafft	38
3.4.3	Emprego de Éter Aminas na Flotação de Sílica	40
3.4.4	Caracterização de Aminas	44
3.4.4.1	Espectroscopia de infravermelho	44
3.4.4.2	Cromatografia líquida de alta eficiência.....	50
3.4.5	Quantificação de Aminas por Colorimetria.....	53
3.4.6	Extração de Aminas por Solventes	54
3.4.7	Métodos Analíticos para Controle de Qualidade das Aminas	55
3.4.7.1	Índice de neutralização	56
3.4.7.2	Ponto de turvação e ponto de claridade	57
3.4.7.3	Índice de iodo	57
3.4.7.4	Ponto de fusão e temperatura de escorrimento	58
3.4.7.5	Temperatura de inflamabilidade.....	58
4.	CONCLUSÕES	60
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE FIGURAS

ITEM	PÁGINA
Figura 3.1 – Produção de minério de ferro no Brasil e no mundo. Extraído de IBRAM (2010).	4
Figura 3.2 – Exportações brasileiras de minério de ferro. Extraído de IBRAM (2010). . .	5
Figura 3.3 – Principais países compradores de minério de ferro brasileiro em 2010. Extraído de IBRAM (2010).	5
Figura 3.4 – Preços médios de minério de ferro de 2000 a 2010. Extraído de IBRAM (2010).	6
Figura 3.5 – Fluxograma esquemático do segundo concentrador da Samarco.	11
Figura 3.6 – Estrutura da molécula de amilose. Extraído de Turrer (2004).	17
Figura 3.7 – Estrutura da molécula de amilopectina. Extraído de Turrer (2004).	18
Figura 3.8 – Representação esquemática da adsorção de coletores catiônicos na superfície de um mineral. Adaptado de Smith e Akhtar (1976).	21
Figura 3.9 – Estrutura de um triglicéride.	22
Figura 3.10 – Estrutura molecular de uma éter monoamina comercial.	27
Figura 3.11 – Estrutura molecular de uma éter diamina comercial.	29
Figura 3.12 – Fluxograma com o resumo das rotas de síntese das aminas e seus derivados. Adaptado de Neder (2005).	29
Figura 3.13 – Diagrama de composições fracionárias para o ácido acético e uma amina primária.	32
Figura 3.14 – Relação entre a tensão superficial e a concentração para formação de micela com o aumento no comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfatante. Adaptado de Leja (1982).	34

Figura 3.15 – O efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na recuperação de quartzo na flotação na presença de soluções de acetato de alquil amônio. Adaptado de Fuerstenau et al. (1964).	35
Figura 3.16 – Dependência do ponto isoeletrico do precipitado de amina no comprimento da cadeia da molécula de amina alifática. Adaptado de Laskowski (1989)... ..	36
Figura 3.17 – Diagrama de fase para um surfatante iônico próximo a temperatura de Krafft. Adaptado de Smith (1989)... ..	39
Figura 3.18 – Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica no ponto Krafft para o alquil sulfato de sódio. Adaptado de Leja (1982)... ..	40
Figura 3.19 – Tela de controle para recebimento e dosagem de éter amina.....	42
Figura 3.20 – Foto de uma coluna de flotação em operação.	43
Figura 3.21 – Vibração de estiramento entre dois átomos ligados covalentemente. Extraído de Solomons (1996).	44
Figura 3.22 – Vibrações de estiramento e deformação entre três átomos ligados covalentemente. Extraído de Solomons (1996)... ..	45
Figura 3.23 – Espectro de transmissão no infravermelho (ordenada em % de transmitância): (a) éter amina molecular; (b) cloreto de éter amina, a 50%; (c) acetato de éter amina, a 50% e (d) acetato de éter amina comercial. Extraído de Lima et al. (2005)... ..	46
Figura 3.24 – Espectro de transmissão no infravermelho do acetato de decil éter amina comercial, onde am = cátion decil éter amina e ac = ânion acetato. Extraído de Lima et al. (2005)... ..	47
Figura 3.25 – Espectro de transmissão no infravermelho para adsorção do acetato de decil éter amina na superfície do quartzo (ordenada em % de transmitância): (a) superfície original; (b) após adsorção; (c) espectro da diferença [b-a] e (d) acetato de decil éter amina. am = cátion decil éter amina e ac = ânion acetato. Extraído de Lima et al. (2005)... ..	48

- Figura 3.26 – Espectro de transmissão no infravermelho do quartzo (ordenada em % de transmitância): (a) antes da adsorção e (b) depois da adsorção com N-dodecil etilenodiamina. Extraído de Liu et al. (2011). 49
- Figura 3.27 – Espectro de massas com ionização por eletrospray de éter monoamina. Extraído de Araújo et al. (2008). 51
- Figura 3.28 – Espectro de massas com ionização por eletrospray de éter diamina. Extraído de Araújo et al. (2008). 52

LISTA DE TABELAS

ITEM	PÁGINA
Tabela 3.1 – Reservas brasileiras de minério de ferro (toneladas) – Ano base: 2007. Adaptado de DNPM (2009).....	3
Tabela 3.2 – Especificações do concentrado produzido pela Samarco	15
Tabela 3.3 – Composições de cadeias típicas para distintos óleos e gorduras - % peso. Adaptado de Potts e Muckrheide (1968) apud Neder (2005).....	23
Tabela 3.4 – Propriedades físicas de hidrocarbonetos. Adaptado de Perry (1980).....	37
Tabela 3.5 – Resumo dos parâmetros operacionais para dosagem de aminas	44
Tabela 3.6 – Normas para os métodos de análise de aminas e derivados. Extraído de Neder (2005).....	59

LISTA DE NOTAÇÕES

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

CLS – *Concentrate low silica*

CMC – Concentração micelar crítica

CNS – *Concentrate normal silica*

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

FOB – *Free on board*

IA – Índice de amina

IAC – Índice de acidez

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração

IN – Índice de neutralização

IV – Infravermelho

MTA – Milhões de toneladas por ano

ND – N-dodecil etilenodiamina

PE – Ponto de ebulição

pie – Ponto isoelétrico

ROM – *Run of mine*

RESUMO

As reservas brasileiras de minério de ferro no ano de 2010 representaram 18,1% das reservas mundiais (quarto lugar em relação ao mundo). Nesse mesmo ano o Brasil foi o segundo maior exportador de minério de ferro no mundo, impulsionado, principalmente, pelo crescimento econômico da China. O preço dessa *commodity* alcançou valores superiores aos praticados em anos anteriores o que tornou esse negócio extremamente rentável. A Samarco é uma das grandes empresas brasileiras que produz pelotas, a partir de *pellet feed*, para o mercado externo e a principal operação unitária para concentrar os minérios de ferro é a flotação. A flotação emprega diversos reagentes para aumentar o teor de ferro no minério, como os coletores, que, na Samarco são as éter monoaminas e éter diaminas. As éter aminas são produzidas através de reações de adição e hidrogenação e são utilizadas na flotação neutralizadas com ácido acético para que produza sal em solução e com isso aumente a solubilidade dos reagentes. A solubilidade das aminas depende de alguns fatores como o pH da solução e o tamanho da cadeia hidrocarbônica. A Samarco utiliza eficientemente a combinação de éter monoamina e éter diamina na flotação e em 2006 o gasto com esses reagentes representou 45% dos gastos com insumos na Samarco. As aminas podem ser caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, onde são gerados espectros de transmissão com as bandas características de cada grupo presente no reagente e também por cromatografia líquida de alta eficiência, onde são gerados espectros de massas com a relação massa/carga dos íons no reagente. Para quantificar a concentração de aminas em uma solução é utilizada a técnica de colorimetria, que se baseia na variação de cor de um sistema devido à modificação da concentração do reagente. Existe também uma série de métodos analíticos para controle de qualidade das aminas que são úteis para que as especificações fornecidas pelos fabricantes sejam verificadas.

ABSTRACT

In 2010 the Brazilian iron ore reserves accounted for 18.1% of the worldwide total (fourth position in relationship to the world). In the same year Brazil was the second biggest exporter of iron ore in the world, driven, mainly, by China's economic growing. The commodity cost has reached prices higher than those offered in previous years making this an extremely profitable business. Samarco is one of the major Brazilian companies producing pellets, from pellet feed, for the foreign market and the principal unit operation to concentrate the iron ores is flotation. The flotation process uses several reagents as collectors to increase the grade of iron in the ores. The collectors employed at Samarco are ether monoamine and ether diamine. The ether amines are produced by addition and hydrogenation reactions and are used in flotation neutralized with acetic acid to produce salt in solution and thus increasing the solubility of reagents. The solubility of these amines depends on factors such as pH of the solution and the length of the hydrocarbon chain. Samarco efficiently utilizes the combination of ether monoamines and diamines in flotation and in 2006 the expenses with amines represented 45% of the consumables total. The amines may be characterized by infrared spectroscopy, which generate transmission spectra with the characteristic bands of each group present in the reagent and also by high performance liquid chromatography, which generate mass spectra with the ratio mass/charge of ions in the reagent. To quantify the concentration of amine solution the colorimetric technique is used based on the color variation of a system due to the modification of the reagent concentration. There is also a series of analytical methods for quality control of the amines, useful to check the specifications of the products supplied by the manufacturers.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, atualmente, tem na produção e exportação de minério de ferro um dos pilares de sua economia, sendo um dos maiores produtores desse bem mineral no mundo e exportando, principalmente, para a China, devido ao enorme crescimento do país asiático nos últimos anos. A forte demanda por minérios de ferro brasileiros faz com que a produção aumente e os processos de concentração tenham cada vez mais a necessidade de otimização.

A flotação é o principal método de concentração de minérios de ferro itabiríticos, uma vez que, por terem um teor de ferro relativamente baixo, em torno de 50%, os minérios itabiríticos precisam ser moídos a granulometrias mais finas para que os minerais úteis sejam liberados, sendo a flotação adequada a essas condições.

Para que o processo de flotação possa ocorrer com eficiência é necessário que alguns reagentes sejam adicionados à polpa de minério a fim de modificar a superfície dos minerais. Para a depressão dos minerais de ferro é utilizado um reagente depressor (amido) e para a coleta do quartzo são adicionados reagentes coletores (éter aminas).

O processo de flotação já foi amplamente estudado por diversos autores consagrados, porém, diversos aspectos envolvendo os coletores ainda não foram bem explorados, ficando limitados aos estudos realizados pelos fornecedores dos reagentes.

O estudo das rotas de produção, das propriedades físico-químicas, da caracterização e quantificação e dos métodos analíticos de controle de qualidade das aminas utilizadas como coletores na flotação se torna fundamental para que otimizações na flotação e descobertas de reagentes mais eficientes possam acontecer e, dessa forma, atender às crescentes demandas do mercado.

2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

O objetivo deste trabalho é estudar de forma detalhada os coletores (grupo das aminas) utilizados na flotação catiônica reversa de minérios de ferro itabiríticos, e, para isso, é fundamental compreender os seguintes aspectos:

- a inserção dos coletores no processo global de uma típica planta de beneficiamento de minérios de ferro itabiríticos;
- os mecanismos que atuam na flotação do quartzo (mineral de ganga na concentração de minérios de ferro);
- as rotas de processo para obtenção dos coletores;
- as propriedades físico-químicas dos reagentes;
- a caracterização das aminas;
- a quantificação das aminas; e
- os métodos analíticos para controle de qualidade das aminas.

Alguns dos aspectos citados acima, como a caracterização dos coletores da flotação, ainda não tem o devido aprofundamento pela indústria mineral, o que pode dificultar o entendimento e os avanços que essa área necessita. A relevância deste trabalho se insere no preenchimento das lacunas que existem sobre as propriedades e a caracterização dos coletores da flotação catiônica reversa de minérios de ferro.

3. DESENVOLVIMENTO

3.1 Reservas e Mercado de Minério de Ferro

As reservas brasileiras de minério de ferro, medidas e indicadas, atingiram o valor de 28,9 bilhões de toneladas, para o ano base de 2007, conforme pode ser visto pela Tabela 3.1, o que representava 7,2% das reservas mundiais e colocava o Brasil em quinto lugar entre os países com maiores reservas de minério ferro no mundo (DNPM, 2009). Para o ano base de 2010, houve um grande salto nas reservas relativas de minério de ferro do Brasil em relação ao mundo. As reservas brasileiras no ano de 2010 representaram 18,1% das reservas mundiais o que colocou o Brasil na quarta colocação entre os países com maiores reservas de minério ferro no mundo (IBRAM, 2010).

Quando se considera o teor de ferro presente no minério de ferro, o Brasil ocupa um lugar de destaque no cenário mundial devido ao alto teor de ferro contido nos minérios brasileiros.

Tabela 3.1 – Reservas brasileiras de minério de ferro (toneladas) – Ano base: 2007.

Adaptado de DNPM (2009)

UF	Medida			Indicada	Medida + Indicada
	Minério	Teor (% Fe)	Contido (t Fe)	Minério	
AL	209.005	54,95	114.848	-	209.005
AM	11.856.115	65,92	7.815.551	60.077.694	71.933.809
BA	234.600	56,00	131.376	1.812.058	2.046.658
CE	7.948.043	35,69	2.836.657	17.729.278	25.677.321
DF	1.189.610	50,00	594.805	2.000	1.191.610
GO	4.269.208	50,00	2.134.604	-	4.269.208
MG	10.775.189.338	51,53	5.552.455.066	8.584.715.973	19.359.905.311
MS	3.142.749.710	55,09	1.731.340.815	1.329.598.857	4.472.348.567
PA	3.231.140.438	67,37	2.176.819.313	1.385.737.000	4.616.877.438
PE	3.860.367	60,62	2.340.154	5.082.437	8.942.804
RN	1.086.925	57,91	629.438	-	1.086.925
SP	203.495.171	31,91	64.935.309	141.082.362	344.577.533
Total	17.383.228.530	54,89	9.542.147.937	11.525.837.659	28.909.066.189

A análise da Tabela 3.1 mostra que as maiores reservas de minério de ferro estão no estado de Minas Gerais (situadas, principalmente, no Quadrilátero Ferrífero), onde o minério é, predominantemente, itabirítico, com um teor de ferro de, aproximadamente, 50%. O estado do Pará detém a segunda maior reserva de minério de ferro do Brasil (situada, principalmente, na Serra de Carajás), porém o teor do elemento ferro (minério hematítico) é bem superior ao teor encontrado no estado de Minas Gerais, o que não é suficiente para que as reservas no Pará tenham ferro contido no minério superior ao contido em Minas Gerais.

Segundo o IBRAM (2010), o Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro. Sua produção em 2010 foi estimada em 370 milhões de toneladas, o que equivale a 15,4% do total mundial (2,4 bilhões de toneladas). A Figura 3.1 ilustra esses dados.

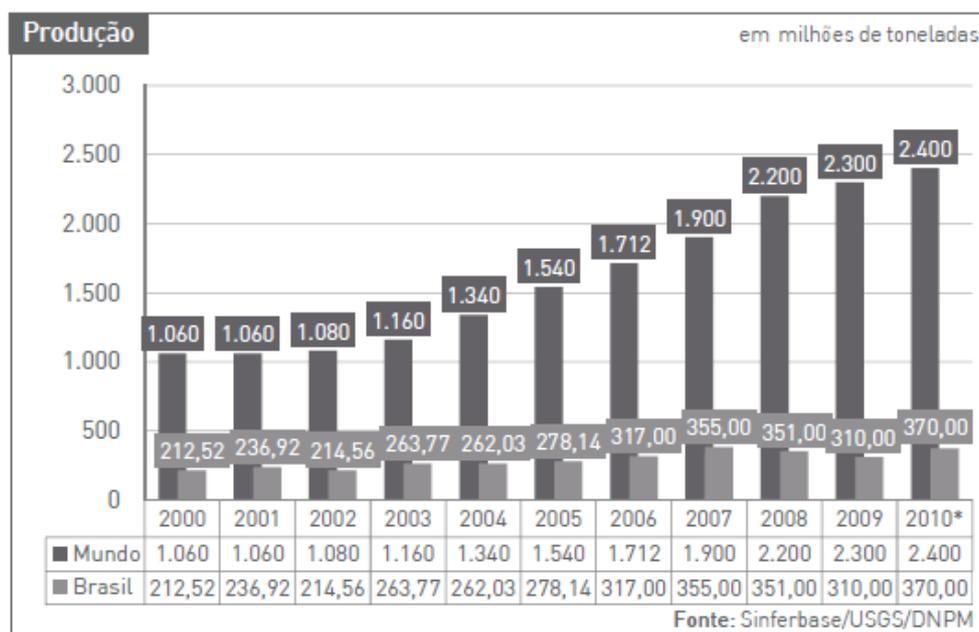


Figura 3.1 – Produção de minério de ferro no Brasil e no mundo. Extraído de IBRAM (2010).

As exportações brasileiras de minério de ferro e pelotas atingiram, em 2010, 311 milhões de toneladas, com um valor de US\$-FOB 29 bilhões, conforme ilustrado pela Figura 3.2.

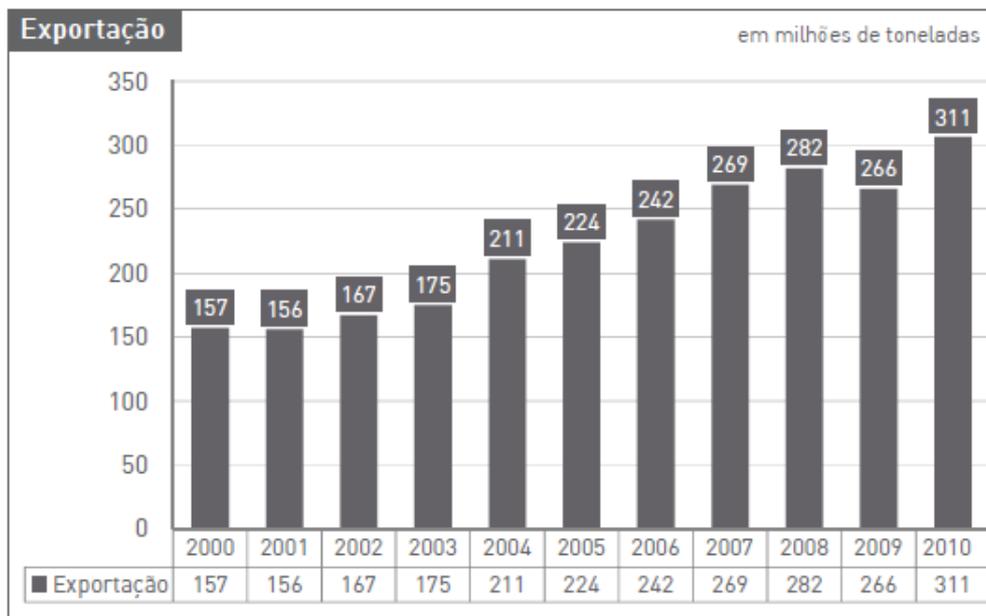


Figura 3.2 – Exportações brasileiras de minério de ferro. Extraído de IBRAM (2010).

A China, devido à sua expansão econômica, é o principal importador de minério de ferro do Brasil, o que é ilustrado pela Figura 3.3. As exportações para a China representaram 13,0% do total exportado em 2002, 22,0% em 2004, 28,0% em 2006, 38,0% em 2008 e, em 2010, 45% de todo o minério produzido foi exportado para a China, o que indica um forte crescimento da demanda chinesa por minério de ferro.

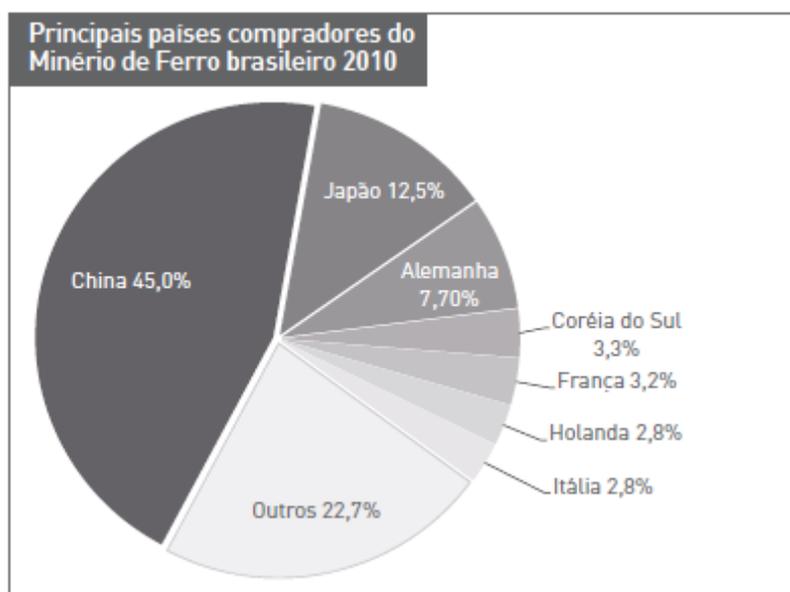


Figura 3.3 – Principais países compradores de minério de ferro brasileiro em 2010.

Extraído de IBRAM (2010).

A Figura 3.4 ilustra os preços médios praticados no comércio de minério de ferro de 2000 a 2010, indicando um forte crescimento nesses valores, com um aumento de 500% do valor praticado em 2000 em relação ao de 2010. A única queda de preços nesse período ocorreu no ano de 2009, efeito da crise econômica que se iniciou no final do ano de 2008.

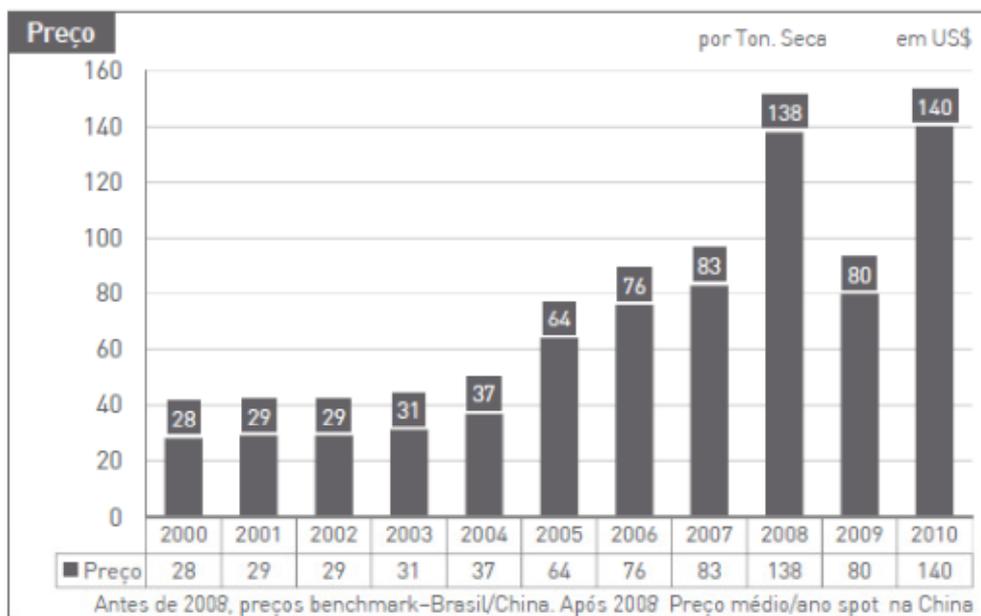


Figura 3.4 – Preços médios de minério de ferro de 2000 a 2010. Extraído de IBRAM (2010).

3.2 Processo Típico de Beneficiamento de Minérios de Ferro Itabiríticos

O beneficiamento de minérios pode ser conceituado como o conjunto de operações básicas que são realizadas em uma matéria-prima mineral (minério bruto) com o objetivo de obter sua adequação ao mercado consumidor, ou seja, produtos comercializáveis. A terminologia técnica inclui diversos termos para conceituar esse conjunto de operações, que são: beneficiamento, tratamento e processamento de minérios ou mineral (ARAUJO, 2007).

O conjunto de operações realizadas no processamento de uma matéria-prima mineral inclui, dentre outras: a fragmentação (redução do tamanho de blocos e/ou partículas), separação por tamanho (adequação da faixa granulométrica), concentração (separação de espécies minerais de valor econômico das demais), separação sólido/líquido (adequação da porcentagem de sólidos e/ou recuperação de água, em polpas minerais) e diversas outras operações auxiliares (manuseio, transporte, amostragem, estocagem). Enfatiza-se que, na quase totalidade dos casos de aplicação industrial do beneficiamento de minérios, as diversas operações se apresentam arranjadas sequencialmente, de forma a maximizar a recuperação dos minerais úteis contidos no minério e adequar os produtos obtidos aos seus usuários (ARAUJO, 2007).

Outro aspecto a ser ressaltado, relaciona-se à variável existente em praticamente todas as operações de tratamento de minérios – a distribuição de tamanho das partículas (distribuição granulométrica). Ela afeta o desempenho de todas as operações e é, em muitos casos, uma característica que se busca como meta em produtos intermediários e/ou finais do tratamento de minérios. A distribuição de tamanho da partícula está presente, intrinsecamente, nos aspectos cinéticos das diversas operações, lembrando-se aqui que, também na grande maioria dos casos, os processos são contínuos. Assim, partículas de tamanhos diferentes terão respostas diferentes ao processo a que estão sendo submetidas, pelo simples fato de possuírem tempos de residência diferentes, que são função dos seus tamanhos. De forma genérica, pode-se esperar que qualquer processo responderá de forma otimizada para certas faixas de tamanho (ARAUJO, 2007).

No item subsequente será feita uma descrição resumida do histórico do processo produtivo da Samarco Mineração, como referência de beneficiamento de minérios de ferro itabiríticos.

3.2.1 Histórico do Processo Produtivo da Samarco Mineração

A Samarco Mineração S.A. tem unidades industriais em Minas Gerais e no Espírito Santo, as quais operam de forma integrada.

Em Minas Gerais, localiza-se a unidade industrial de Germano, situada no município de Mariana, onde são feitas as operações de extração e beneficiamento do minério de ferro. Nessa unidade, o itabirito é concentrado por flotação catiônica reversa, sendo a Samarco pioneira, no Brasil, na aplicação desse processo ao itabirito. O concentrado de minério de ferro é transportado, em forma de polpa, por um mineroduto com 396km de extensão, que interliga as duas unidades industriais (MAPA, 2006). Atualmente a Samarco opera dois minerodutos e um está em fase de implantação.

Segundo Mapa (2006), no Espírito Santo, está instalada a unidade industrial de Ponta Ubu, no município de Anchieta, que possui operações de preparação da polpa, pelotização, estocagem e embarque de pelotas de minério de ferro e *pellet feed*. O embarque é efetuado em porto próprio e escoia a produção para clientes na Europa, Ásia, África, Oriente Médio e Américas.

Em 1977 a Samarco iniciou sua operação do concentrador de Germano, alimentado com minério da mina de Germano. A configuração do circuito foi definida por uma série de testes em escalas de laboratório e piloto. O circuito era muito simples, com o ROM diretamente alimentado a quatro moinhos de bolas primários. Devido à granulometria fina, o minério não era britado. Após a moagem, o minério passava por duas etapas de deslamagem e em seguida era flotado através de quatro linhas de flotação mecânica e o concentrado era remoído em quatro moinhos de bolas. O rejeito da flotação, juntamente com a lama espessada, era transportado para a barragem de rejeitos. O concentrado remoído alimentava dois espessadores de concentrado e então era enviado, por mineroduto, para a usina de pelotização em Ubu (SAMARCO MINERAÇÃO S.A., Relatório Interno, 2004).

Ao contrário do padrão adotado por outras minas de minério de ferro no Brasil, a mina de Germano não produzia material granulado o que implicava em moer todo o minério e, devido a necessidades operacionais, em 1986 o quinto moinho secundário foi introduzido.

Em 1992, com a exaustão do minério da mina de Germano, minério das minas de Alegria 3, 4 e 5 começou a alimentar o concentrador. Esse minério era mais grosseiro e duro do que aquele da mina de Germano, e ainda gerava mais lama, requerendo maior tempo de residência na flotação e maiores produtividades na moagem secundária. Para processar esse minério, uma planta de britagem foi instalada e uma coluna de flotação foi introduzida.

Em 1997, como parte do projeto da segunda planta de pelotização, foram instalados dois moinhos pré-primários, um terceiro estágio de deslamagem, o sexto moinho secundário, um estágio de flotação em colunas *cleaner* e o segundo espessador de lamas.

Os autores Mapa (2006), Batisteli (2007) e Resende (2009) fizeram uma descrição detalhada de todo o processo produtivo da Samarco e Turrer (2007) detalhou especificamente as etapas de deslamagem e flotação.

Atualmente, a lavra da Samarco é realizada simultaneamente em três corpos de minério distintos, Alegria 1/2/6, Alegria 3/4/5 e Alegria 9 e em 2008 foi implantado o segundo concentrador, que será descrito a seguir, como exemplo de rota de beneficiamento de minérios de ferro itabiríticos otimizada e cuja capacidade operacional é de 8,5MTA (milhões de toneladas por ano).

Para o ano de 2014 está previsto o início de operação do terceiro concentrador da Samarco que mantém as características do segundo concentrador aliadas aos aprendizados adquiridos após seu início de operação. A capacidade estimada do terceiro concentrador é de 9,5MTA.

3.2.1.1 Segundo concentrador da Samarco

A rota de processo selecionada para o segundo concentrador da Samarco é similar à do concentrador de Germano, cuja eficiência foi comprovada ao longo dos anos. Ela consiste de britagem, moagem primária, deslamagem, flotação convencional, flotação de finos em colunas, moagem secundária e flotação em colunas para preparar o produto para ser bombeado pelo mineroduto e operações auxiliares de recuperação de água.

Foram realizadas simplificações no fluxograma do concentrador de Germano, tais como remoção da etapa de pré-moagem e do estágio de recuperação de lamas, adotando o último estágio de deslamagem em hidrociclones de 3 polegadas de diâmetro, ao invés dos hidrociclones de 4 polegadas utilizados no concentrador de Germano e também a adição de novos estágios de flotação para que o segundo concentrador fosse capaz de operar com teores de ferro mais baixos na alimentação, quando comparado com o concentrador de Germano.

A Figura 3.5 ilustra o fluxograma do segundo concentrador da Samarco.

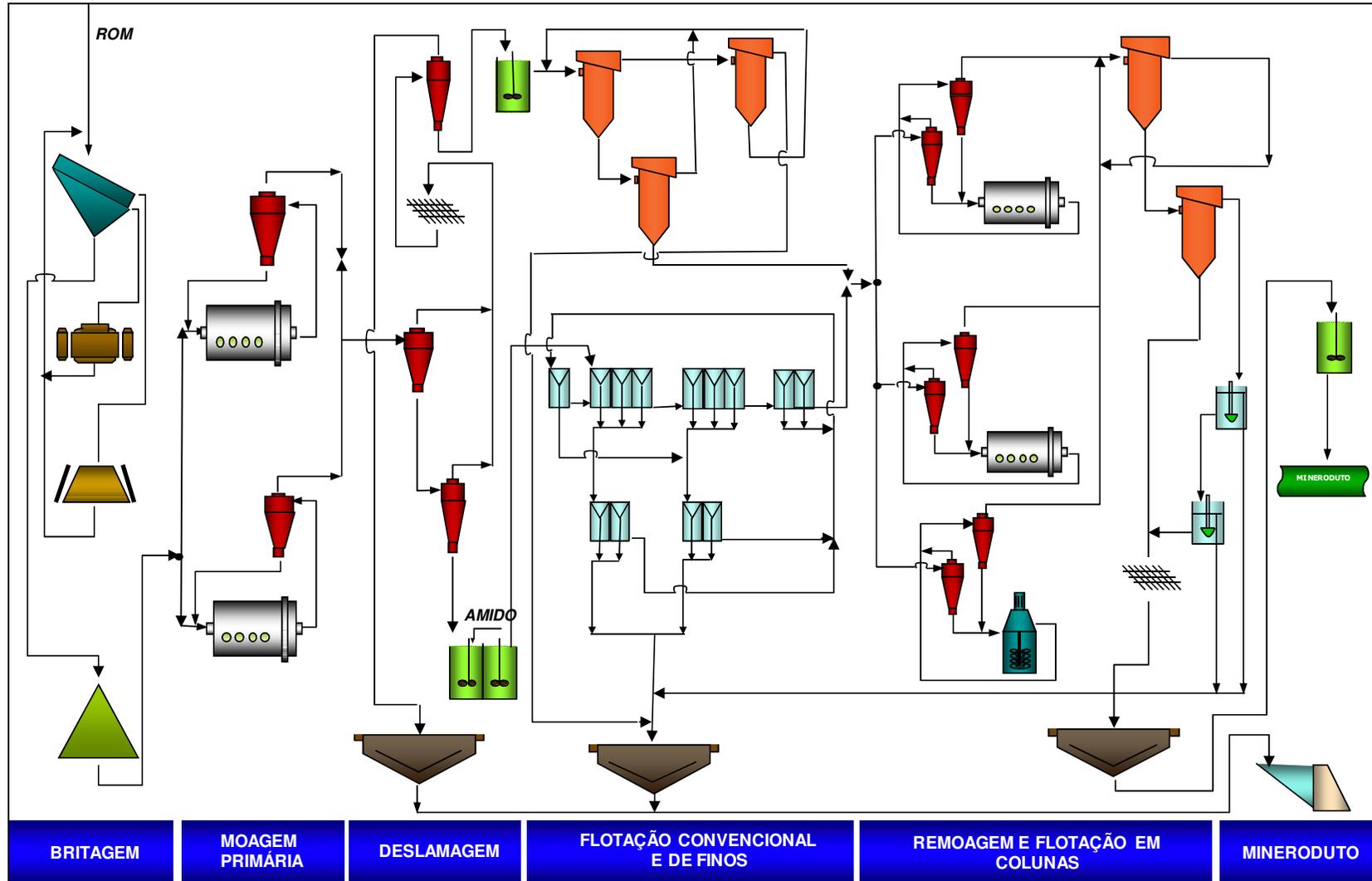


Figura 3.5 – Fluxograma esquemático do segundo concentrador da Samarco.

O processo descrito pela Figura 3.5 será detalhado a seguir.

- Britagem e Peneiramento

O ROM (*run of mine*) alimenta 8 peneiras vibratórias, de duplo *deck*, em paralelo, para separar a fração <12,5mm. O primeiro *deck* tem uma abertura de 20mm, enquanto a abertura do segundo *deck* é de 12,5mm. O *undersize* do peneiramento primário é transportado por transportadores de correia para uma pilha cônica, já o *oversize* do primeiro *deck* alimenta dois britadores cônicos primários e o *oversize* do segundo *deck* alimenta três britadores de impacto secundários. Os produtos de ambas as fases retornam para alimentar as peneiras.

- Moagem Primária e Deslamagem

O produto do circuito de britagem forma a pilha cônica e três alimentadores de placas retomam o minério da pilha e alimentam um silo, através de transportadores de correia. Desse silo dois transportadores de correia alimentam a moagem primária.

A moagem primária é realizada em estágio único, com dois moinhos de bolas operando em paralelo. A descarga de cada moinho é classificada em uma bateria de oito hidrociclones de 26 polegadas de diâmetro. O *underflow* desses hidrociclones opera em circuito fechado com os moinhos primários. Hidróxido de sódio é adicionado na moagem primária para atuar como agente dispersante na etapa posterior de deslamagem.

O *overflow* dos hidrociclones classificadores alimenta o circuito de deslamagem que é realizado em três estágios. O *underflow* do primeiro estágio (ciclones raspadores) alimenta o segundo estágio (ciclones limpadores) e o *overflow* do primeiro e segundo estágios alimenta o terceiro estágio (ciclones deslamadores). O *underflow* dos ciclones limpadores alimenta a flotação convencional e o *underflow* dos ciclones deslamadores alimenta a flotação de finos. O *overflow* dos ciclones deslamadores, por sua vez, alimenta o espessador de lamas de onde o *underflow* segue para a barragem de rejeitos e a água recuperada no *overflow* retorna para o processo.

- Flotação Convencional

O *underflow* dos ciclones limpadores alimenta o circuito de flotação mecânica, compreendido pelos estágios *rougher*, *cleaner*, *scavenger* (do *cleaner* e do *rougher*), *cleaner* da *scavenger* e *re-cleaner*. A alimentação do circuito é realizada nos tanques condicionadores de polpa. No primeiro condicionador é dosado amido de milho ou mandioca como depressor de minérios de ferro e no segundo tanque é dosado soda cáustica como modulador de pH e amina na calha de transbordo como coletor de quartzo, a qual também age como espumante. A amina é adicionada na calha para evitar a formação de complexo com o amido, o que propiciaria a flotação de minerais de ferro. A amina é uma conjugação de éter monoamina e éter diamina.

O condicionador alimenta a etapa *rougher*. O afundado (concentrado) da etapa *rougher* alimenta a etapa *cleaner* e o concentrado desse estágio alimenta uma etapa *re-cleaner* de flotação. O concentrado do estágio *re-cleaner* alimenta a moagem secundária.

O flotado (rejeito) da etapa *rougher* alimenta a etapa *scavenger* do *rougher* e o rejeito do estágio *cleaner* alimenta a etapa *scavenger* do *cleaner*. Os concentrados das etapas *scavenger* mais o rejeito do estágio *re-cleaner* alimentam a etapa *cleaner* da *scavenger*.

O rejeito da etapa *cleaner* da *scavenger* retorna para a etapa *rougher* e o concentrado desse estágio segue para a etapa *scavenger* do *cleaner*.

O rejeito final das etapas *scavenger* é enviado para o espessador de rejeitos de onde o *underflow* segue para a barragem de rejeitos e a água recuperada no *overflow* retorna para o processo.

- Flotação de Finos (Colunas)

O *underflow* dos ciclones deslamadores alimenta o circuito de flotação de finos, compreendido pelos estágios *rougher*, *cleaner* e *scavenger*. A alimentação do circuito é realizada no tanque condicionador de polpa onde são dosados amido de milho ou mandioca e soda, além de amina na calha de transbordo.

O condicionador alimenta a etapa *rougher*. O concentrado da etapa *rougher* alimenta a etapa *cleaner* e o concentrado desse estágio segue para a moagem secundária. O rejeito do estágio *rougher* alimenta a etapa *scavenger*. O rejeito da etapa *cleaner* e o concentrado da etapa *scavenger* retornam para a alimentação da etapa *rougher* de flotação. O rejeito da etapa *scavenger* segue para o espessador de rejeitos.

- Moagem Secundária

O concentrado do circuito da flotação alimenta três linhas de moinhos secundários (sendo dois deles moinhos de bolas e um vertmill) com classificação realizada por duas baterias de doze hidrociclones de 10 polegadas de diâmetro. O *underflow* desses hidrociclones alimenta os moinhos secundários e a descarga dos moinhos e o *overflow* dos hidrociclones alimentam o segundo estágio de ciclonagem, também de 10 polegadas de diâmetro em duas baterias de dez hidrociclones. O *underflow* desses hidrociclones retorna para a alimentação dos moinhos como carga circulante e o *overflow* alimenta o circuito de flotação em colunas de limpeza.

- Flotação de Limpeza

O produto proveniente da moagem secundária alimenta o estágio *rougher* da flotação de limpeza. O concentrado das colunas *rougher* é destinado à alimentação do estágio *cleaner* da flotação de limpeza. O rejeito do estágio *rougher* retorna na alimentação dessa etapa como carga circulante.

O rejeito do estágio *cleaner* alimenta as células de flotação *scavenger* I e II. O concentrado da célula *scavenger* I alimenta a célula de flotação *scavenger* II. O rejeito das células de flotação *scavenger* alimenta o espessador de rejeitos.

O concentrado das colunas de flotação *cleaner* e da célula de flotação *scavenger* II alimenta uma peneira linear de proteção, visando proteção do mecanismo do espessador de concentrado. A polpa passante na peneira de proteção alimenta o espessador de concentrado.

O *underflow* do espessador de concentrado alimenta os tanques de estocagem do mineroduto e a água recuperada no *overflow* retorna para o processo.

O concentrado da Samarco segue por mineroduto até a usina III de pelotização de Ponta Ubu no Espírito Santo onde passa pelas operações unitárias de espessamento, filtragem, prensagem, pelotamento e queima, produzindo pelotas.

O segundo concentrador da Samarco opera em duas campanhas diferentes de produção: uma para a geração de *pellet feed* utilizado na produção de pelotas para os processos de redução direta (CLS – *concentrate low silica*) e a outra para a geração de *pellet feed* utilizado na produção de pelotas para os processos de alto forno (CNS – *concentrate normal silica*).

As especificações da polpa de concentrado produzido pela Samarco são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Especificações do concentrado produzido pela Samarco

Produto	Fe (%)	SiO ₂ máx. (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P máx. (%)	PPC máx. (%)	% > 74 µm máx.	% < 44 µm mín.	Sup. Específica (cm ² /g)	% Sólidos (peso)
CLS	67,3	1,10	0,30	0,040	2,8	3,5	86,0	1500	68,0
CNS	66,8	1,60	0,30	0,045	2,8	3,5	86,0	1500	68,0

É importante ressaltar que o processo descrito acima, referente ao segundo concentrador da Samarco, é adequado para o minério que a Samarco lava. Diferentes minérios devem ter sua rota de concentração definida em função das características específicas do minério lavrado.

3.3 Concentração de Minérios de Ferro por Flotação

Segundo Peres e Araujo (2006), flotação em espuma, ou simplesmente flotação, é um processo de separação aplicado a partículas sólidas que explora diferenças nas características de superfície entre as várias espécies presentes. A seletividade do processo de flotação se baseia no fato de que a superfície de diferentes espécies minerais pode apresentar distintos graus de hidrofobicidade. O conceito de hidrofobicidade de uma partícula está associado a sua umectabilidade ou “molhabilidade” pela água. Partículas mais hidrofóbicas são menos ávidas por água. O conceito oposto a hidrofobicidade é a hidrofiliabilidade.

Os minérios de ferro extraídos no Brasil, atualmente, pertencem a dois grandes grupos. O primeiro grupo inclui os minérios hematíticos. Este tipo de minério está relacionado com enriquecimento supergênico e é usado para a produção de minérios de ferro mais grossos, tais como *lump* e *sinter feed* (ARAUJO e PERES, 1995).

O segundo grupo inclui os minérios itabiríticos, com menor teor de ferro e, geralmente, necessidade de etapas de concentração para a produção de minérios com especificação de mercado. Itabiritos apresentam tamanho de liberação fino e como regra necessitam ser concentrados por flotação (ARAUJO e PERES, 1995).

A primeira empresa a operar uma planta de flotação para concentrar um minério itabirítico no Brasil foi a Samarco em 1977 e assim é feito até os dias atuais (ARAUJO e PERES, 1995).

3.3.1 Reagentes na Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro

3.3.1.1 Depressores

A adsorção de aminas na superfície do quartzo ocorre em meio básico, onde tanto o quartzo quanto os óxidos de ferro apresentam sua superfície eletricamente negativa. Apesar de o quartzo ter o módulo do potencial zeta em pH 10,5 (valor otimizado na flotação de minérios de ferro) maior do que os minerais de ferro, ainda sim, ocorrerá a flotação, indesejada, dos minerais de ferro.

Segundo Rabelo (1994), a seletividade na flotação catiônica de quartzo em minérios de ferro é alcançada através da adição de um reagente modificador que, adsorvendo-se seletivamente nos minerais oxidados de ferro, mantém a sua superfície hidrofílica. Os reagentes modificadores mais utilizados nesse sistema de flotação são o amido e seus produtos derivados.

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).

Segundo Monte e Peres (2010), o amido é uma reserva energética vegetal formada, basicamente, pela condensação de moléculas de glicose geradas por processo fotossintético, tendo como fórmula aproximada:



onde n é o número de unidades D-glicose que compõem o amido, é maior que 100.

A maior parte dos amidos constitui-se, basicamente, de dois compostos de composição química semelhante (dada pela fórmula aproximada do amido) e estruturas de cadeias distintas:

- amilose, um polímero linear no qual as unidades D-glicose se unem por meio de ligações α -1,4 glicosídicas, conforme apresentado na Figura 3.6;

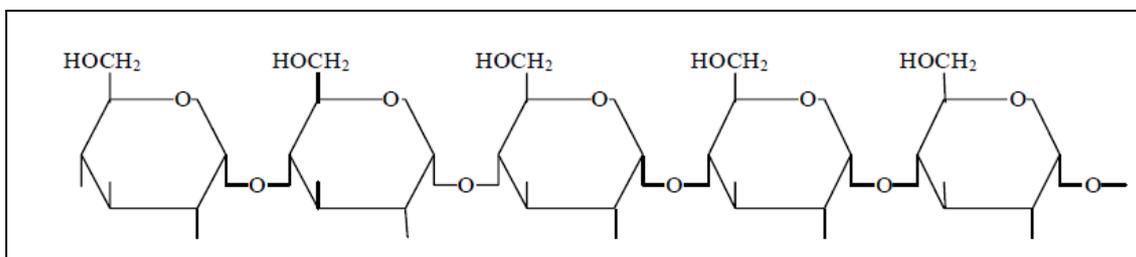


Figura 3.6 – Estrutura da molécula de amilose. Extraído de Turrer (2004).

- amilopectina, um polímero ramificado no qual as ramificações se unem à cadeia principal por meio de ligações do tipo α -1,6 glicosídicas, conforme apresentado na Figura 3.7 (REIS, 1987).

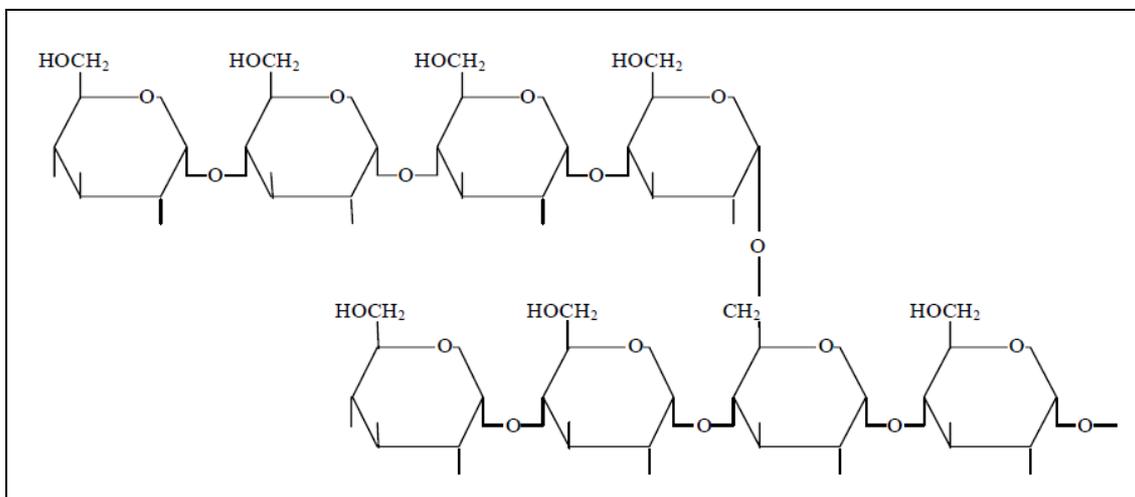


Figura 3.7 – Estrutura da molécula de amilopectina. Extraído de Turrer (2004).

A amilose tem a propriedade de bloquear a adsorção da amina nos minerais de ferro e a amilopectina tem a característica de flocular seletivamente os minerais de ferro e não o quartzo na flotação dos minérios de ferro (BRANDÃO, 2011).

Segundo Monte e Peres (2010), a proporção amilopectina/amilose na fração amilácea das diversas substâncias vegetais, ou mesmo em caso de variedades de um mesmo vegetal, pode diferir bastante. No caso do amido de milho, a relação de 3/1 prevalece para as modalidades comuns do milho amarelo.

Os amidos são insolúveis em água fria e seu emprego como reagente de flotação depende do processo de gelatinização. A gelatinização se baseia na capacidade que os grânulos de amido têm de absorver água, quando molhados ou expostos à umidade, e expandir de forma reversível. Os principais processos de gelatinização de amidos de milho são por efeito térmico e por adição de soda cáustica (MONTE E PERES, 2010).

A gelatinização por efeito térmico consiste no aquecimento de uma suspensão de amido em água a uma temperatura maior que 56°C que permita o enfraquecimento das pontes de hidrogênio intergranulares e, como consequência, o inchamento dos grânulos. Esse

inchamento leva, inicialmente, à perda de birrefringência e posteriormente à absorção de água de maneira a aumentar a claridade e a viscosidade da suspensão (MONTE E PERES, 2010).

Segundo Monte e Peres (2010), o processo de gelatinização por soda cáustica é, atualmente, o único aplicado industrialmente no Brasil. Consiste na absorção de parte do álcali da solução diluída de hidróxido de sódio pelas moléculas da suspensão de amido.

3.3.1.2 Espumantes

Segundo Bulatovic (2007), espumantes são compostos tensoativos heteropolares contendo um grupo polar e um radical hidrocarbônico, capazes de adsorver na interface ar-água. As moléculas do espumante se arranjam na interface ar-água de tal forma que o grupo polar ou hidrofílico é orientado na fase aquosa, e o grupo hidrofóbico ou a cadeia de hidrocarboneto não polar na fase ar.

Os espumantes diminuem a tensão superficial da interface ar-água e formam um envelope em volta das bolhas, o que aumenta a estabilidade e, com isso, melhora as condições para a coleta das partículas do mineral hidrofobizado (BULATOVIC, 2007 e CHAVES et al., 2010).

A estrutura dos espumantes é similar a dos coletores (apresentados no item 3.3.1.3), a diferença reside no caráter funcional do grupo polar. O radical dos coletores é quimicamente ativo e capaz de interagir elétrica ou quimicamente com a superfície do mineral, já os espumantes têm um radical liofílico de grande afinidade pela água. Assim os coletores tendem a migrar para a interface sólido-gás e os espumantes para a interface líquido-gás (CHAVES et al., 2010). No caso da flotação catiônica reversa de minérios de ferro, os coletores utilizados, as éter aminas, agem também como espumantes.

Estudos sobre a interação entre coletores da flotação de minérios de ferro (éter aminas) e diversos espumantes foram realizados por Silva (2004) e Silva (2008) e mostraram que a interação pode ser tanto positiva para a flotação quanto negativa, dependendo do

espumante utilizado. Esses resultados indicam a possibilidade de substituição de parte do coletor por espumantes, que são compostos, geralmente, com menor custo.

3.3.1.3 Coletores

Coletores são reagentes usados para adsorver seletivamente na superfície de determinadas partículas. Eles formam uma monocamada na superfície da partícula que, essencialmente, cria um filme de hidrocarbonetos hidrofóbicos não polares. Os coletores aumentam o ângulo de contato entre as fases sólida, líquida e gasosa.

Na flotação de minérios de ferro os coletores mais empregados são as éter monoaminas e éter diaminas que são coletores catiônicos e apresentam o grupo polar com átomos que fazem ligação covalente, possuindo um momento de dipolo permanente (cabeça). O grupo apolar é desprovido de dipolo permanente e constitui a porção hidrofóbica da espécie (cauda). A estrutura desses compostos será discutida no item 3.4.

O mecanismo de adsorção das aminas na superfície do quartzo é eletrostático (não específico).

Em soluções diluídas, a amina adsorve na dupla camada elétrica na interface quartzo-solução. Como a adsorção dos íons surfatantes aumenta, a distância média entre os íons adsorvidos na região adjacente à superfície diminui e uma força adicional de adsorção é possível. Essa força é devida à interação entre as cadeias de hidrocarbonetos adjacentes, relacionada à força atrativa de van der Waals entre elas. Essa interação efetivamente aumenta o número de sítios de adsorção na superfície em relação àqueles que seriam possíveis se a adsorção do coletor fosse limitada a adsorção eletrostática na dupla camada. Esse mecanismo está associado à formação de hemi-micelas (FUERSTENAU et al., 1964).

Quando a concentração na dupla camada elétrica alcança um determinado valor crítico, a adsorção é então via associação das cadeias hidrocarbônicas, similar à formação de micelas em solução acima do valor de concentração micelar crítica (CMC) (SMITH e AKHTAR, 1976).

Segundo Leja (1982), a CMC é a concentração do surfatante na qual a tensão superficial da solução não se altera com o aumento da concentração do reagente, ou seja, nenhuma adsorção adicional da espécie surfatante ocorre na interface ar-água com a contínua adição do surfatante na solução, ao invés disso são formados agregados coloidais no seio da solução.

A Figura 3.8 apresenta de forma esquemática o mecanismo de adsorção de aminas na superfície do quartzo. Na figura (a) a cabeça polar da amina começa a adsorver na superfície do quartzo. Na figura (b) a amina ionizada aumenta a concentração na dupla camada elétrica e a amina molecular (não ionizada) também adsorve na superfície do quartzo, com papel importante de reduzir a repulsão eletrostática entre as cabeças polares da amina. Na figura (c) a amina adsorve completamente na superfície do quartzo. Na figura (d) as cadeias hidrocarbônicas da amina adsorvida com as da não adsorvida interagem através da atração das ligações de van der Waals entre elas, o que reduz a eficiência da flotação.

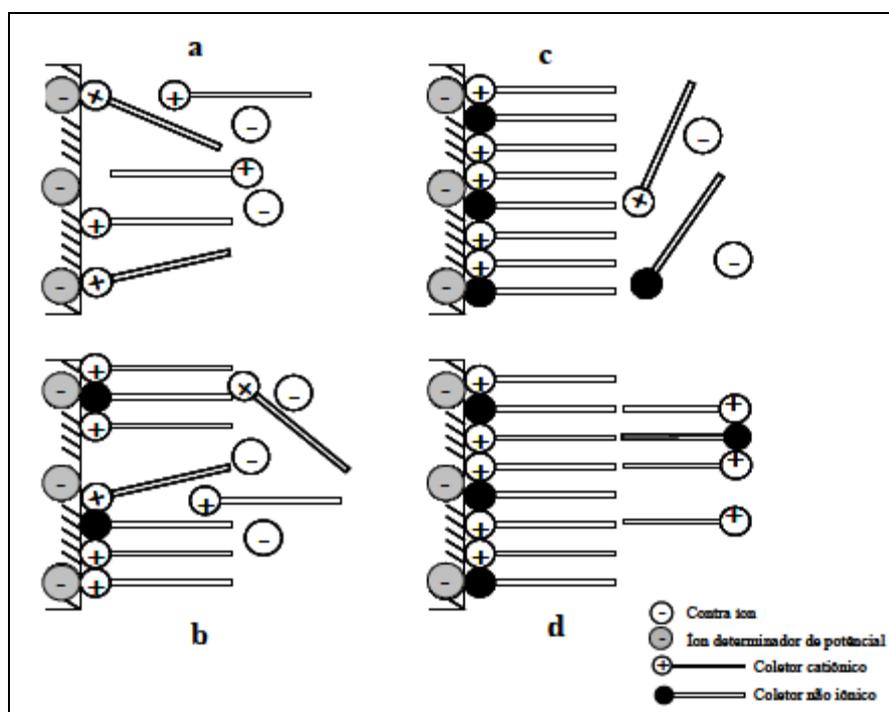


Figura 3.8 – Representação esquemática da adsorção de coletores catiônicos na superfície de um mineral. Adaptado de Smith e Akhtar (1976).

3.4 Aminas

Segundo Magriotis (1995) as aminas graxas são bases orgânicas que são obtidas a partir de ácidos graxos. Do ponto de vista químico, são uma série homóloga de aminas alifáticas primárias de cadeia reta ou linear, providas de 8 a 22 átomos de carbono.

3.4.1 Principais Rotas de Produção das Aminas

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 3.9, onde R é nome genérico dado a qualquer grupo de hidrocarbonetos saturado ou insaturado e as aspas são utilizadas para designar diferentes grupos alquil.

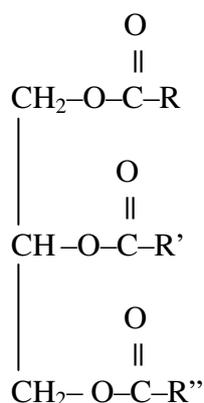


Figura 3.9 – Estrutura de um triglicéride.

Para a síntese de aminas primárias, os principais óleos e gorduras utilizados são de origem vegetal e animal e as composições típicas estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composições de cadeias típicas para distintos óleos e gorduras - % peso.

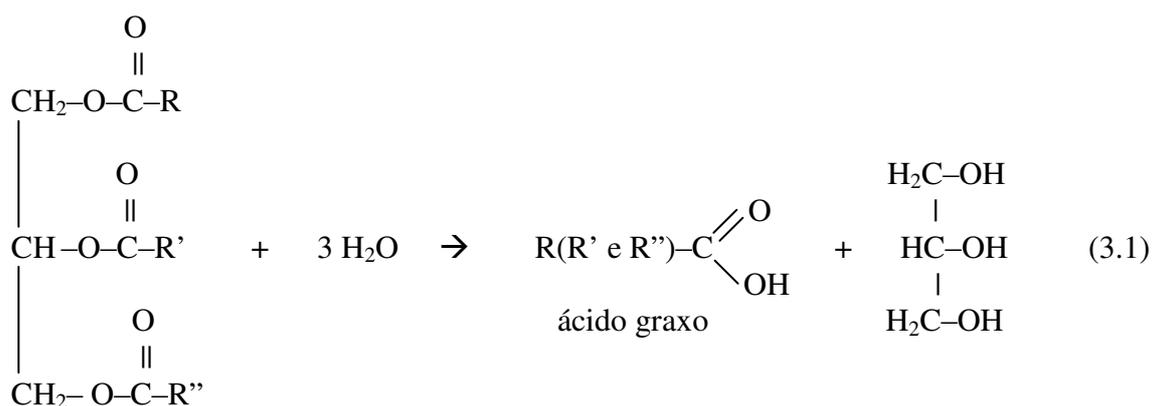
Adaptado de Potts e Muckrheide (1968) apud Neder (2005)

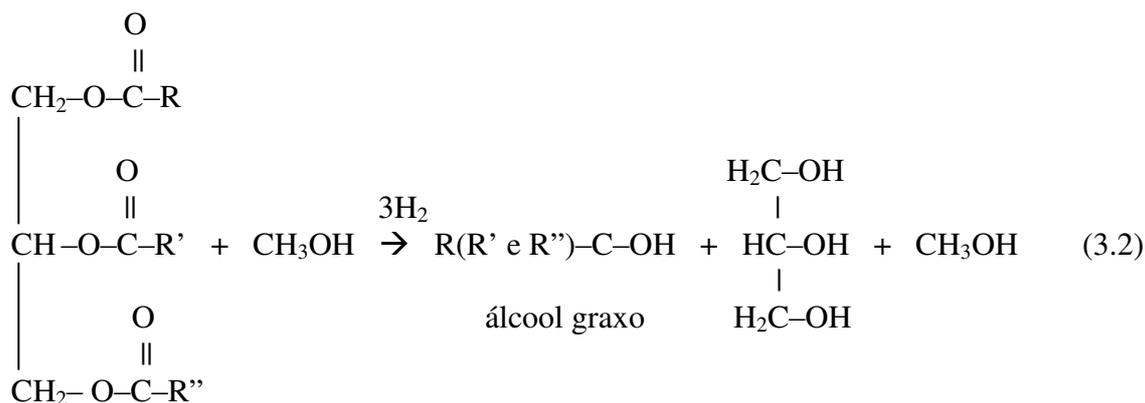
Nome da cadeia	Número de carbonos na cadeia	Duplas ligações	Coco	Palma	Semente de palma	Soja	Sebo animal	"Tall oil"
Caproico	6	0	0,5	-	-	-	-	-
Caprílico	8	0	7	-	4	-	-	-
Cáprico	10	0	6	-	4	-	-	-
Láurico	12	0	48	-	49	-	-	-
Mirístico	14	0	19	2	15	-	4	-
Miristolênico	14	1	-	-	-	-	1	-
Pentadecanoico	15	0	-	-	-	-	0,5	-
Palmitico	16	0	9	42	9	11	25	1
Palmitoleico	16	1	-	-	-	-	4	0,5
Margárico	17	0	-	-	-	-	2,5	-
Esteárico	18	0	3	4	2	4	19	1,5
Oleico	18	1	6	43	15	21	40	50,5
Linoleico	18	2	1,5	9	2	55,5	3,5	46,5
Linolênico	18	3	-	-	-	8,5	-	-
Araquídico	20	0	-	-	-	-	0,5	-

Como pode ser observado pela Tabela 3.3, as aminas primárias graxas apresentam cadeias carbônicas muito variadas e dependem de qual óleo ou gordura foi utilizado como precursor para sua síntese.

Segundo Neder (2005), os álcoois graxos utilizados na produção de éter aminas podem ser tanto sintéticos ou derivados de óleos, sendo os mais comuns os com 10 carbonos na cadeia hidrocarbônica, como o iso-decanol de origem sintética e o n-decanol de origem vegetal.

As reações para a obtenção de ácidos e álcoois graxos são apresentadas nas equações (3.1) e (3.2).





Nesses processos, os produtos são separados de maneira contínua, com o reagente (água ou metanol) sendo adicionado no topo de um reator em coluna com aquecimento e pressão elevada. Os óleos são alimentados pela parte inferior da coluna e reagem em um fluxo em contra corrente (NEDER, 2005).

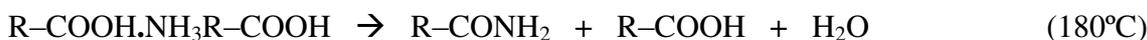
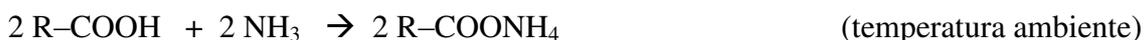
Nos itens subsequentes serão apresentadas, em detalhe, as rotas de produção das aminas primárias e de éter aminas.

3.4.1.1 Obtenção de aminas primárias e diaminas

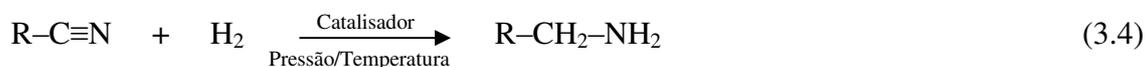
Segundo Neder (2005), as aminas primárias são produzidas a partir da hidrogenação catalítica de nitrilas graxas. As nitrilas, por sua vez, são sintetizadas pela reação de ácidos graxos com amônia gasosa em reatores de nitrilação com o aumento da temperatura, conforme equação 3.3.



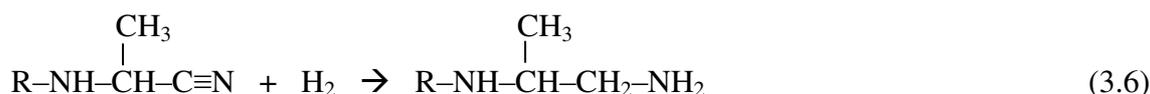
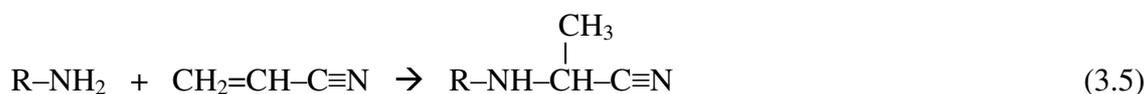
Para a obtenção da nitrila pela equação 3.3, diversas outras reações intermediárias ocorrem, como pode ser observado pelas reações abaixo.



A partir das nitrilas graxas, obtêm-se as aminas primárias através da reação com hidrogênio em alta pressão e com presença de catalisador. A reação que ocorre é apresentada pela equação 3.4.



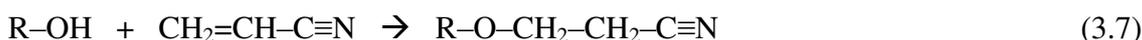
A produção de diaminas envolve a reação das aminas primárias com as acrilonitrilas ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$), para se obter o produto intermediário que são as amino nitrilas segundo a equação 3.5. Após hidrogenação, as amino nitrilas são convertidas a diaminas, conforme a equação 3.6.



A seguir serão apresentadas as rotas de produção de éter aminas, compostos que são amplamente utilizados na concentração por flotação de minérios de ferro itabiríticos.

3.4.1.2 Obtenção de éter monoaminas

O composto éter monoamina (N-alquinoxipropilamina) é obtido em uma reação que envolve duas etapas, na primeira, um álcool sintético reage com a acrilonitrila produzindo éter nitrila, em uma reação de adição, conforme equação abaixo (NEDER, 2005):

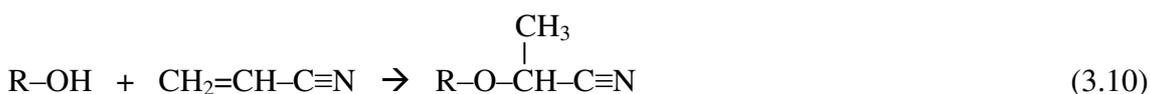


O éter nitrila ($\text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$), apresentado acima por Neder (2005), não parece ser o composto mais adequado a ser produzido na reação. Segundo Solomons (1996), a adição de um hidrogênio a um alqueno assimétrico (acrilonitrila) poderia levar, conceitualmente, a dois carbocátions diferentes:

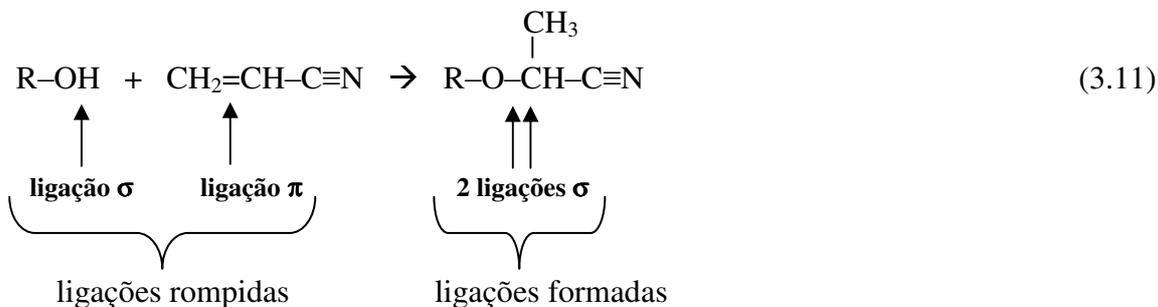


O carbocátion primário (3.8) é menos estável do que o carbocátion secundário (3.9), já que a energia livre de ativação do carbocátion primário é maior (SOLOMONS, 1996).

Segundo o enunciado moderno da regra de Markovnikov, na adição iônica de um reagente assimétrico a uma dupla ligação, a parte positiva do reagente adicionante liga-se ao átomo de carbono da dupla ligação de modo a formar, como intermediário, o carbocátion mais estável e, por isso, o carbocátion secundário será formado preferencialmente em relação ao primário (SOLOMONS, 1996). Com isso, a reação de produção de éter nitrila se dará da seguinte forma:

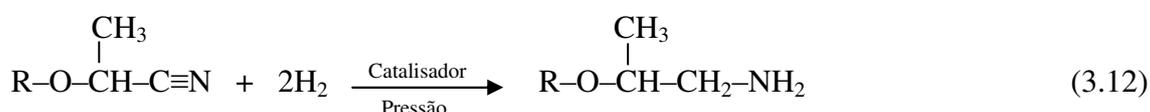


A reação de adição provoca a conversão de uma ligação π e uma ligação σ em duas ligações σ , conforme equação 3.11 (a ligação σ é o resultado da superposição dos orbitais sp^2 e a ligação π é o resultado da superposição lateral de dois orbitais p). O resultado dessa modificação é, em geral, energeticamente favorável, já que o calor despreendido ao se estabelecerem duas ligações σ excede o necessário para romper uma ligação π (mais fraca) e uma ligação σ (SOLOMONS, 1996). Esse balanço energético indica que a produção de éter nitrila é exotérmica.



A ligação π é suscetível a reagentes ávidos de elétrons, conhecidos com eletrófilos. No caso da equação 3.11, o eletrófilo é o próton cedido pelo álcool (ácido de Lewis). Os nucleófilos são moléculas ou íons que podem fornecer um par de elétrons, ou seja, uma base de Lewis. No caso da equação 3.11, o nucleófilo é a acrilonitrila.

A segunda etapa da reação de produção de éter monoamina envolve a hidrogenação catalítica a alta pressão de éter nitrila, produzida na equação 3.10, conforme a equação 3.12, que também é uma reação de adição e segue condições similares às apresentadas para a produção de éter nitrila.



As reações de hidrogenação apresentam, usualmente, energias livres de ativação mais elevadas e o catalisador proporciona uma nova via de reação, com energia livre de ativação mais baixa, adsorvendo o hidrogênio na superfície da éter nitrila.

Em função das condições e do catalisador, é possível adicionar um ou dois equivalentes de hidrogênio a uma ligação tripla, o que produzirá uma ligação simples ou dupla.

As éter monoaminas comerciais têm o grupo R com 10 carbonos e apresentam a sua estrutura molecular conforme apresentado na Figura 3.10.

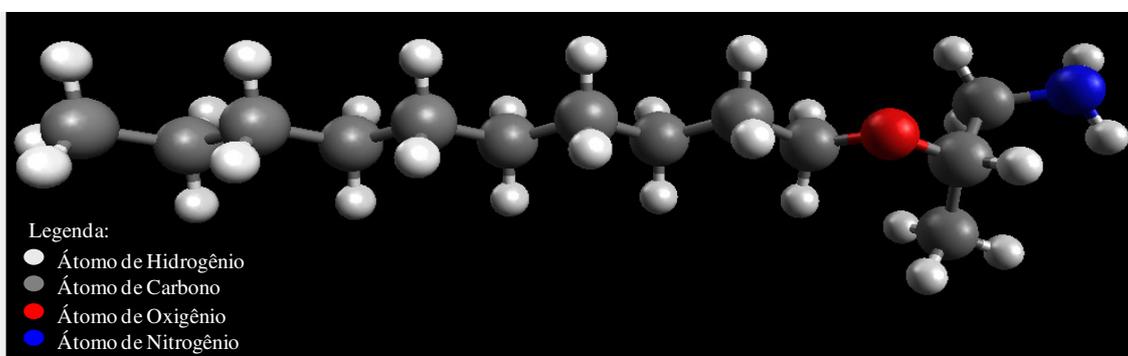


Figura 3.10 – Estrutura molecular de uma éter monoamina comercial.

3.4.1.3 Obtenção de éter diaminas

De forma semelhante à produção de éter monoaminas, éter diaminas são produzidas pela reação das acrilonitrilas com éter monoamina (no caso anterior foi utilizado um álcool graxo) com a formação de éter nitrila, segundo a equação abaixo:



Novamente, o éter nitrila apresentado na equação 3.13 é diferente do que foi proposto por Neder (2005). No texto do autor citado, a reação ocorre com o carbocátion menos estável, o que é termodinamicamente desfavorável. Portanto, a reação que irá ocorrer é a apresentada na equação 3.13.

No caso da produção de poliaminas, deve-se ter uma atenção especial à adição de acrilonitrila, pois, um excesso desse reagente pode formar polímeros acrílicos que são difíceis de remover em um processo industrial e prejudicam a eficiência da flotação, alterando as características tensoativas do reagente (NEDER, 2005).

A segunda etapa da reação de produção de éter diamina é a hidrogenação catalítica, anteriormente discutida para a éter monoamina.



As éter diaminas comerciais têm o grupo R com 13 carbonos e apresentam a sua estrutura molecular conforme apresentado na Figura 3.11.

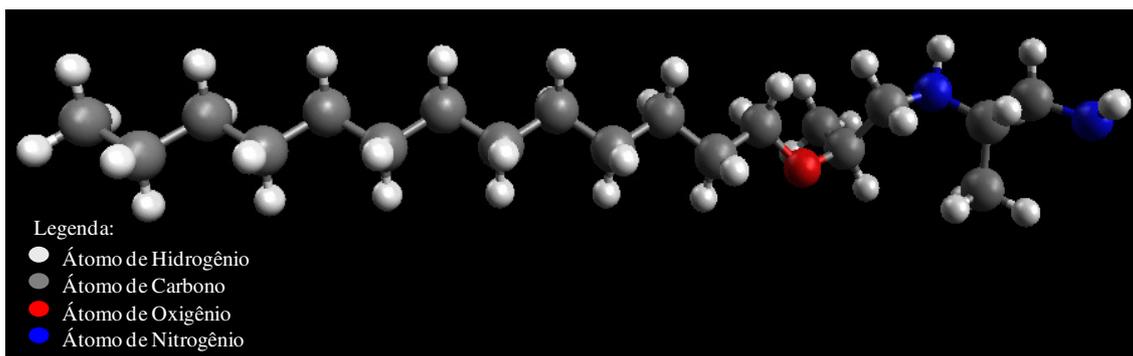


Figura 3.11 – Estrutura molecular de uma éter diamina comercial.

A Figura 3.12 apresenta um resumo das principais rotas de obtenção das aminas e seus derivados, onde os compostos abordados acima foram apontados.

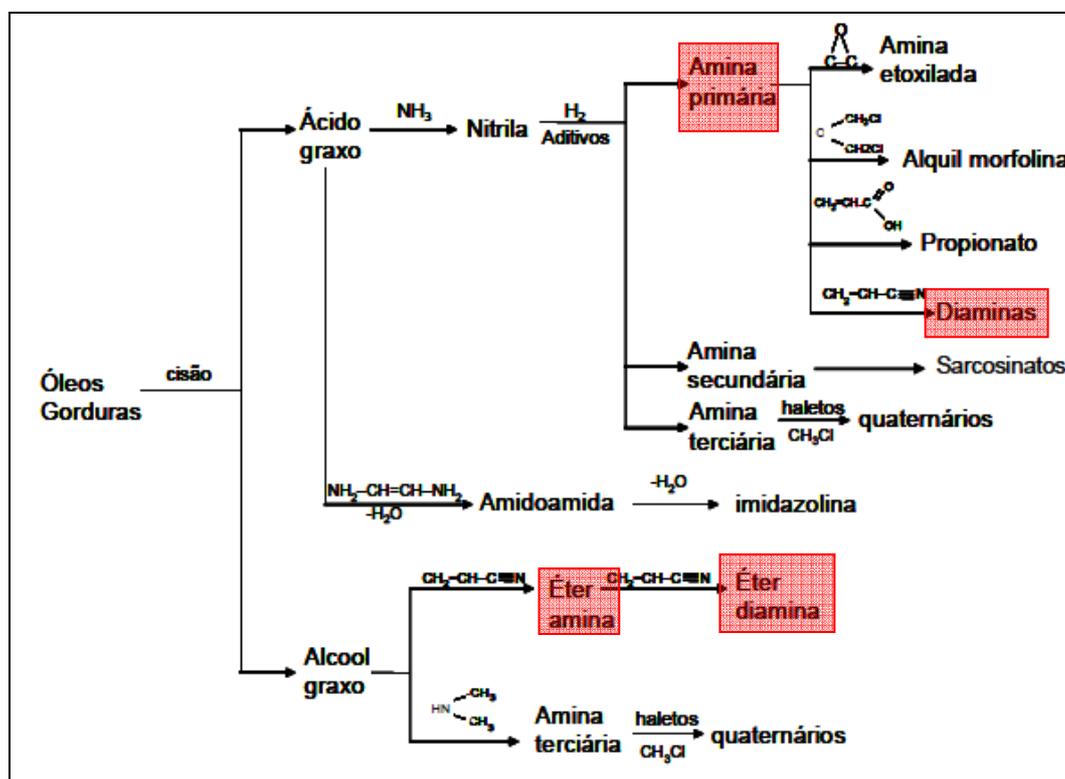


Figura 3.12 – Fluxograma com o resumo das rotas de síntese das aminas e seus derivados. Adaptado de Neder (2005).

Os principais fornecedores de amina são:

- Clariant
- Sherex

- Air Products
- Akzo Nobel
- Basf

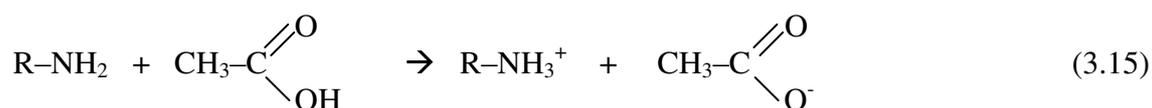
O entendimento dos processos de produção de aminas e éter aminas, conforme apresentado acima, é fundamental para que se possa propor reagentes alternativos para a flotação e modificar a estrutura dos reagentes existentes de forma a aumentar o rendimento da flotação. Além disso, é possível identificar quedas na eficiência do processo de concentração devido a problemas na produção dos reagentes de diferentes empresas, como a utilização de excesso de acrilonitrila na reação de adição para a produção de éter diaminas.

3.4.2 Propriedades Físico-Químicas

3.4.2.1 Neutralização de aminas

Para que a adsorção das aminas possa ocorrer na superfície do quartzo, no caso da concentração de minérios de ferro itabiríticos, é necessário que o reagente esteja como espécie ionizada (catiônica). Dessa forma, como as aminas apresentam relativamente baixa solubilidade é importante que as aminas (base de Lewis – doador de par de elétrons) reajam com um ácido (ácido de Lewis – receptor de par de elétrons) formando um sal, o que é conhecido como reação de neutralização.

As aminas são comumente neutralizadas com ácido acético (etanóico), podendo ser também o ácido clorídrico, conforme a equação 3.15 (em solução aquosa):



onde R, nesse caso, é um grupo genérico, podendo ser um éter, por exemplo.

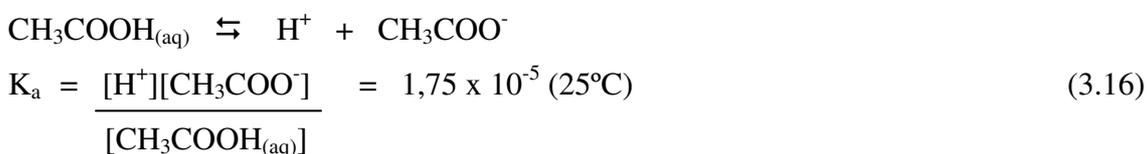
A neutralização das aminas, na prática industrial, não atinge 100%, geralmente variando entre 30% e 70%. Valores baixos de neutralização não ionizam cátions do grupo amina o suficiente para os requerimentos da flotação e valores altos de neutralização impedem

a presença de aminas não ionizadas, que são importantes para diminuir a repulsão eletrostática que ocorre na superfície do quartzo devido aos cátions adsorvidos, conforme abordado no item 3.3.1.3, além de atuarem como espumante. A relação entre a quantidade de amina ionizada e molecular em solução é dependente do pH, conforme discutido no item 3.4.2.2 abaixo.

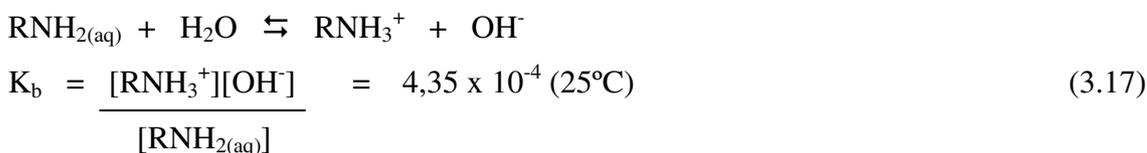
3.4.2.2 Equilíbrio e solubilidade de aminas

O conhecimento das espécies que estão envolvidas no processo de flotação é de suma importância para que se vislumbre a eficiência ou ineficiência no rendimento da flotação. Como a flotação de minérios de ferro é, geralmente, realizada em pH 10,5 e, como já discutido, a adsorção das aminas na superfície do quartzo depende do reagente estar como espécie ionizada, o estudo do equilíbrio químico das espécies em pH próximo a 10,5 se faz necessário e será apresentado a seguir.

O ácido acético, utilizado na neutralização das aminas, se ioniza segundo a equação 3.16.



As aminas primárias, por sua vez, se ionizam conforme a equação 3.17, onde, de forma ilustrativa, o valor de K_b se refere a n-dodecilamina.



Através dos dados de equilíbrio obtidos acima, é possível obter o diagrama de composições fracionárias para o ácido acético e a amina, conforme apresentado na Figura 3.13.

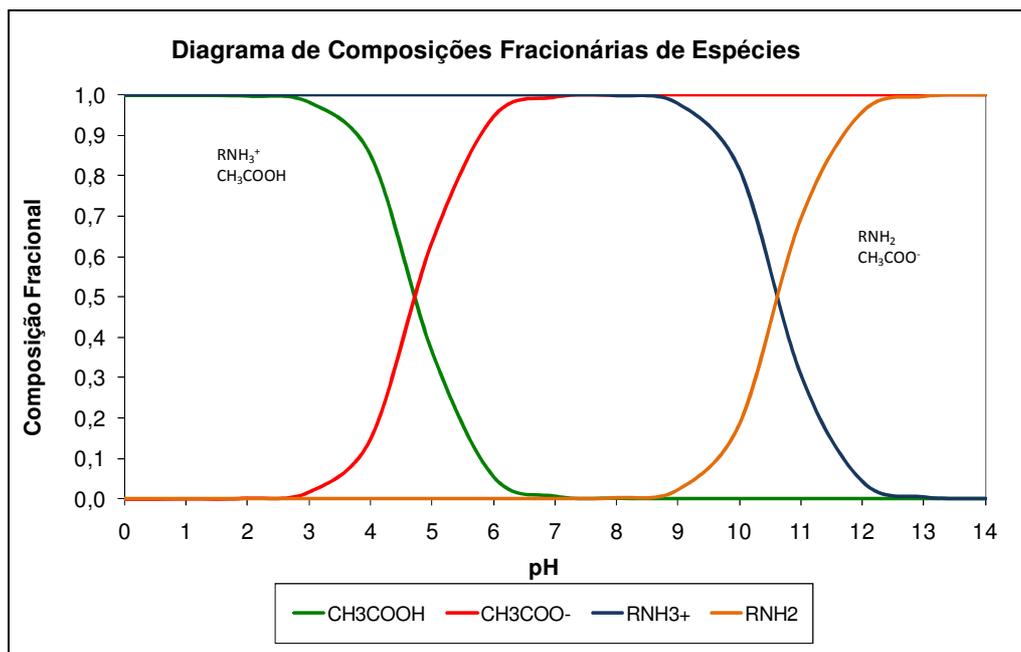


Figura 3.13 – Diagrama de composições fracionárias para o ácido acético e uma amina primária.

A Figura 3.13 mostra que, na região de pH ácido (abaixo de 4), as espécies predominantes são RNH_3^+ e CH_3COOH e na região de pH básico (acima de 12), as espécies predominantes são RNH_2 e CH_3COO^- .

Em pH próximo a 5, pode-se avaliar pela Figura 3.13 que 50% do ácido acético está na forma ionizada e os outros 50% na forma não ionizada. Estudos de Ananthpadmanabhan et al. (1979) mostraram que também são formados dímeros ionomoleculares do tipo $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_3\text{COO}^-$ na região de pH próximo a 8. Em pH 10,5 todo o ácido acético está na forma ionizada.

Para a amina primária, em pH próximo a 10,6, a Figura 3.13 mostra que 50% está na forma ionizada e o restante na forma não ionizada. Novamente, estudos de Ananthpadmanabhan et al. (1979) previram a formação de dímeros ionomoleculares do tipo $\text{RNH}_2 \cdot \text{RNH}_3^+$ na região de pH próximo a 10,6, que é a mesma região de pH na qual a flotação de minérios de ferro ocorre.

Estudos de Somasundaran (1976) também previram a formação de complexos da espécie molecular e iônica e observaram que uma quantidade equimolar das espécies promove a conversão completa ao complexo. A formação do complexo aumenta a

eficiência da flotação devido a significativa maior superfície ativa do complexo em relação às espécies separadamente, ou seja, aumenta o tamanho da cadeia hidrocarbônica.

A solubilidade das aminas em água se deve a uma série de fatores, que podem aumentar ou diminuir essa solubilidade. O pH da solução é um importante fator, pois, como foi observado acima, quanto maior o pH, menos solúvel é a amina. A equação 3.17 fornece um bom indicativo desse efeito, pois, quanto maior a concentração de íons hidroxila, mais o equilíbrio se desloca no sentido da amina não ionizada.

Outro fator importante é o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos, pois, quanto maior a cadeia de hidrocarbonetos, maior é o grupo apolar da molécula, que tem menor afinidade pela água, conforme apresentado no item 3.4.2.3 a seguir. Também merece destaque o grupo funcional ligado a amina. O grupo éter, por exemplo, é capaz de formar ligações de hidrogênio com a água, o que aumenta a solubilidade e justifica o uso de éter aminas com esse objetivo específico.

3.4.2.3 Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na flotação

Para uma série de surfatantes com o mesmo grupo polar e um aumento na cadeia hidrocarbônica a tensão superficial tem seu valor reduzido para uma dada concentração, o que significa que o trabalho necessário para levar uma molécula do interior da solução para a superfície é menor, conforme apresentado na Figura 3.14.

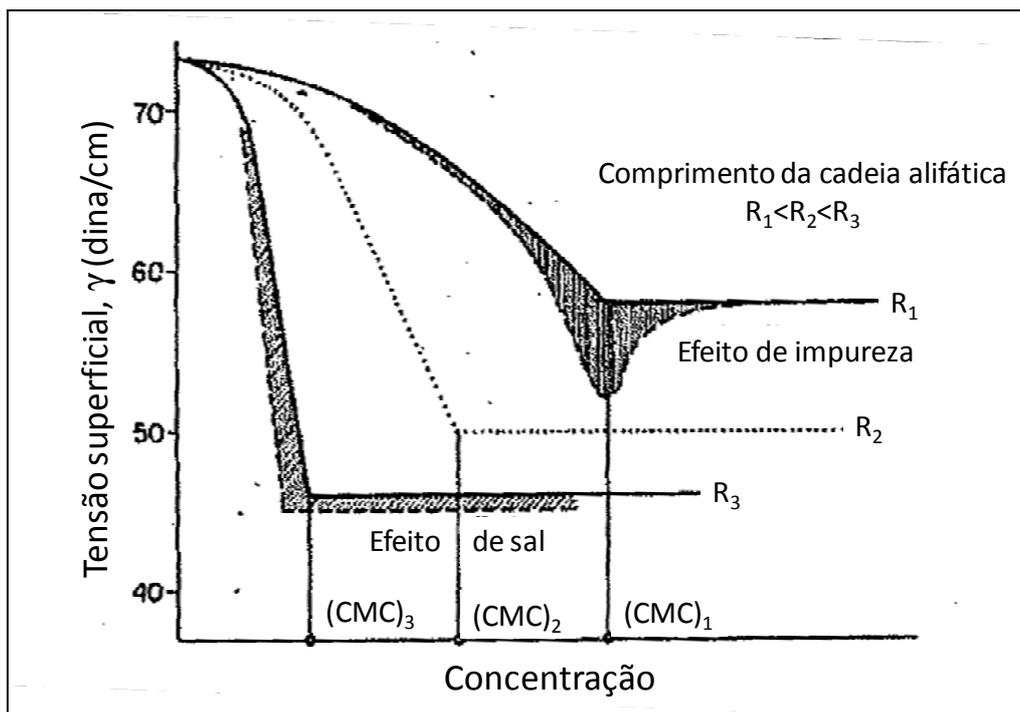


Figura 3.14 – Relação entre a tensão superficial e a concentração para formação de micela com o aumento no comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfatante.

Adaptado de Leja (1982).

Estudos de Fuerstenau et al. (1964) mostraram que, conforme apresentado por Leja (1982), a recuperação de quartzo na flotação é influenciada pelo tamanho da cadeia hidrocarbônica dos reagentes, o que está relacionado com a redução da tensão superficial da solução.

A Figura 3.15 mostra que com o aumento da cadeia (de 4C para 18C, onde C representa o átomo de carbono) há uma diminuição na concentração do surfatante na qual uma dada recuperação na flotação é obtida. Porém, deve-se ressaltar que a solubilidade dos reagentes diminui com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica e reagentes contendo mais do que 16 carbonos podem não ser completamente dissolvidos, impactando negativamente na flotação (FUERSTENAU et al. 1964).

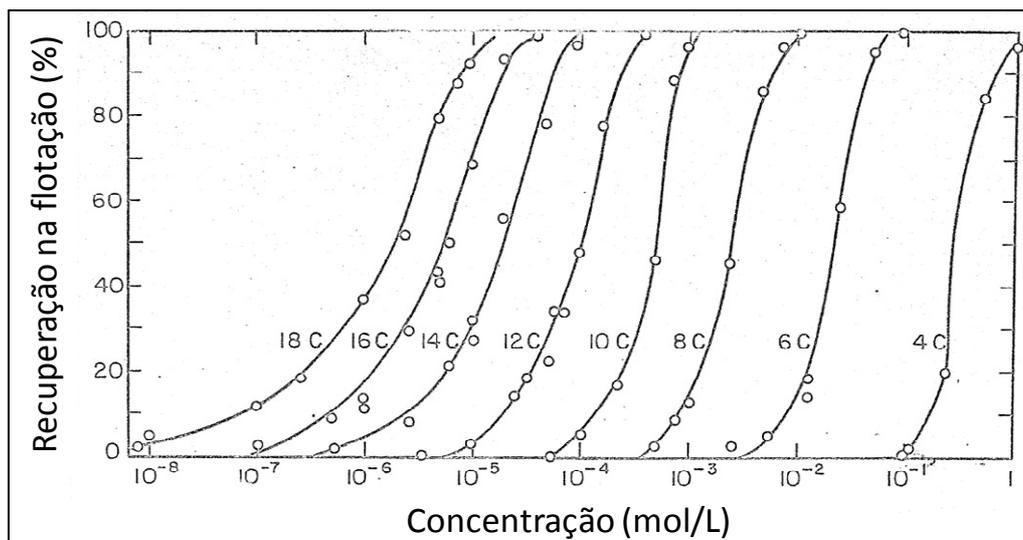


Figura 3.15 – O efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na recuperação de quartzo na flotação na presença de soluções de acetato de alquil amônio. Adaptado de Fuerstenau et al. (1964).

Estudos realizados por Laskowski (1989) evidenciaram a redução da solubilidade dos surfatantes de maior cadeia hidrocarbônica em solução utilizando o ponto isoelétrico (pie) para uma série de aminas primárias com diferentes tamanhos de cadeia.

O ponto isoelétrico é definido como o logaritmo negativo da atividade do íon determinador de potencial, para o qual o potencial se anula, e é obtido pela medida do potencial zeta na presença de um eletrólito indiferente, de forma a reduzir a possibilidade de que os íons determinadores de potencial povoem a camada de Gouy na dupla camada elétrica. Desta forma, no ponto isoelétrico, a repulsão entre as espécies atinge um valor mínimo e ocorre a coagulação ou precipitação das espécies.

A Figura 3.16 mostra que concentrações maiores de amina têm que ser empregadas para reagentes compostos por 9 e 10 carbonos na cadeia hidrocarbônica para que se alcance a faixa de precipitação do surfatante (o pie). Já para aminas com mais carbonos na cadeia, a faixa de precipitação é alcançada em concentrações mais baixas, ou seja, sua solubilidade é menor.

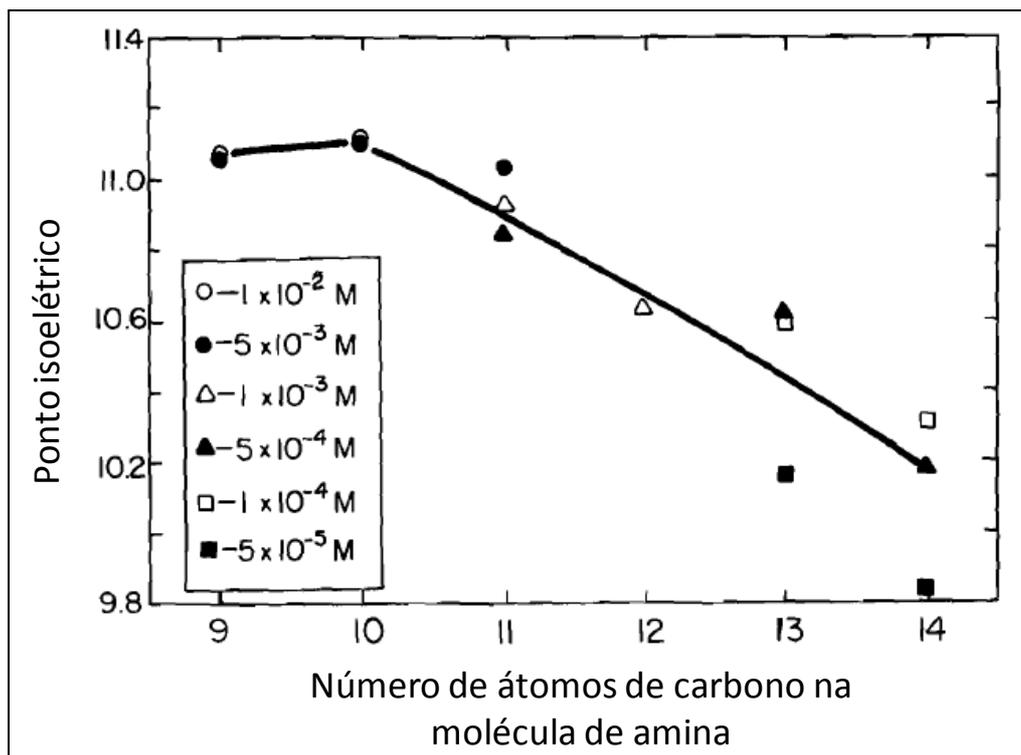


Figura 3.16 – Dependência do ponto isoelétrico do precipitado de amina no comprimento da cadeia da molécula de amina alifática. Adaptado de Laskowski (1989).

3.4.2.4 Efeito de ramificações e insaturações na cadeia hidrocarbônica para a flotação

As ramificações e insaturações (ligações duplas e triplas) na cadeia hidrocarbônica também interferem no poder de coleta do surfatante, principalmente, devido às ligações de van der Waals entre as cadeias. Conforme discutido no item 3.3.1.3, aminas moleculares adsorvem na superfície do quartzo e, além de reduzir a repulsão eletrostática entre as cabeças polares, as cadeias hidrocarbônicas também sofrem força de atração devido às ligações de van der Waals, o que também ocorre entre as cadeias hidrofóbicas das aminas ionizadas.

A ligação de van der Waals, portanto, tende a unir as cadeias hidrofóbicas aumentando a estabilidade do surfatante.

A Tabela 3.4 apresenta as propriedades físicas dos hidrocarbonetos e auxilia na quantificação das forças de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas, já que o ponto de ebulição dá indicativos da interação entre as moléculas. Para um composto

molecular entrar em ebulição é necessário que as moléculas sejam afastadas umas das outras, sobrepondo às forças de van der Waals.

Tabela 3.4 – Propriedades físicas de hidrocarbonetos. Adaptado de Perry (1980)

Nome	Fórmula	Ponto de ebulição (°C)
Metano	CH ₄	-161
Etano	CH ₃ CH ₃	-89
Etileno	CH ₂ CH ₂	-104
Etino	CHCH	-84
Propano	C ₃ H ₈	-42
Propileno	CH ₃ CHCH ₂	-48
Butano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-1
Isobutano	(CH ₃) ₂ CHCH ₃	-10
Buteno	CH ₃ CHCHCH ₃	3
Butadieno (1,2)	CH ₃ CHCCH ₂	18
Butadieno (1,3)	CH ₂ CHCHCH ₂	-4
Butileno	C ₂ H ₅ CHCH ₂	-5
Pentano normal	C ₅ H ₁₂	36
Pentano (neo)	(CH ₃) ₂ C(CH ₃) ₂	10
Isopentano	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	28
Isopreno	CH ₂ CHC(CH ₃)CH ₂	34
Hexano normal	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	69
Hexano (neo)	(CH ₃) ₃ CC ₂ H ₅	50
	(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	58
	(C ₂ H ₅) ₂ CHCH ₃	63
Isoexano	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	60

Na Tabela 3.4 o ponto de ebulição (PE) para hidrocarbonetos de cadeia não ramificada aumenta com o aumento da cadeia hidrocarbônica (metano, etano, propano, butano, pentano e hexano), evidenciando o que foi descrito no item 3.4.2.3.

No caso das ramificações, pode-se comparar algumas moléculas como:

- butano e isobutano – o butano tem maior PE;

- pentano normal, pentano (neo) e isopentano – o pentano normal tem maior PE;
- hexano normal, hexano (neo) e isohehexano – o hexano normal tem maior PE.

Com isso, verifica-se que as forças de van der Waals são maiores nas moléculas de cadeia não ramificada devido à maior superfície de contato entre as cadeias hidrocarbônicas.

Para o caso das insaturações também se pode comparar algumas estruturas:

- etano, etileno e etino – o etino tem maior PE;
- propano e propileno – o propano tem maior PE;
- butano, buteno, butadieno (1,2) e butadieno (1,3) – o butadieno (1,2) tem maior PE;
- pentano normal e isopreno – PE muito próximo.

Pode ser observado que as insaturações não têm uma correlação adequada para se fazer qualquer inferência com relação às forças de van der Waals.

Para a flotação, pode-se concluir que quanto maiores as cadeias hidrocarbônicas, maior a força de van der Waals entre elas e maior a eficiência do coletor, até o limite de solubilidade. No caso das ramificações, o coletor é mais eficiente com cadeias não ramificadas devido à maior força de van der Waals entre elas. E para as insaturações é necessário estudar e testar as diversas posições possíveis de ligações duplas e triplas nas cadeias e avaliar a possibilidade de insaturar a parte hidrofóbica do coletor.

3.4.2.5 Ponto Krafft

Segundo Leja (1982), soluções de surfatantes de cadeia longa terão comportamento típico de mudança repentina na inclinação das curvas de tensão superficial versus concentração (Figura 3.14) somente quando sua temperatura estiver acima de um valor mínimo, denominado de ponto Krafft ou temperatura de Krafft.

Acima da temperatura do ponto Krafft a solubilidade dos surfatantes aumenta muito, o que é devido à formação de micelas altamente solúveis na solução.

A Figura 3.17 mostra o diagrama de fase para um surfatante iônico que ilustra os comentários anteriores. Nessa figura, pode-se observar que no ponto Krafft a solubilidade aumenta drasticamente e apenas acima desta temperatura é possível a formação de micelas na concentração micelar crítica.

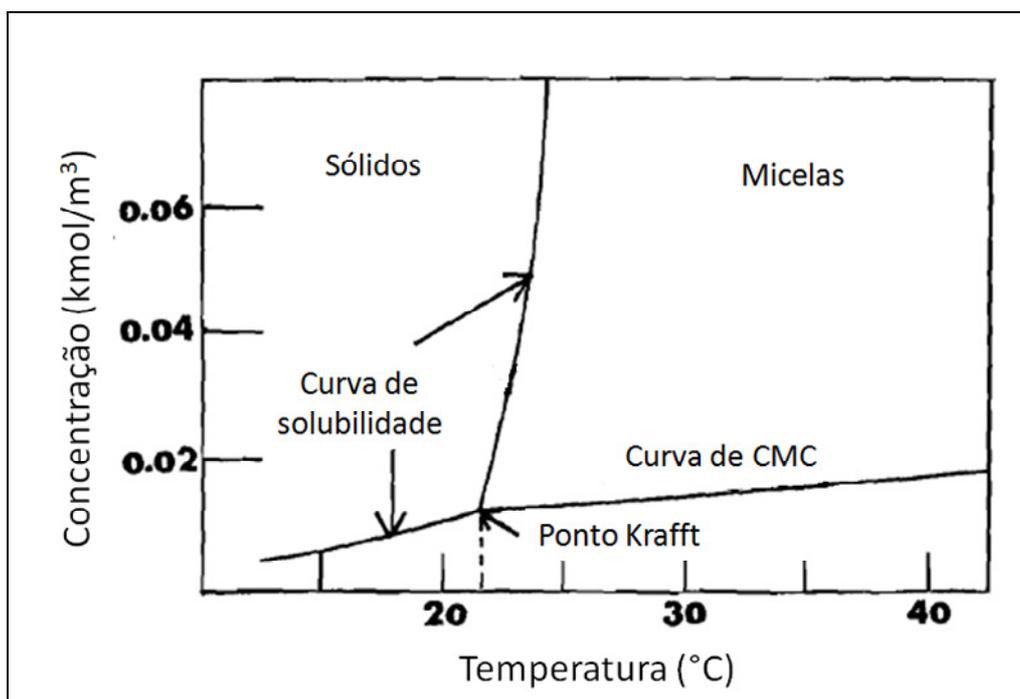


Figura 3.17 – Diagrama de fase para um surfatante iônico próximo a temperatura de Krafft. Adaptado de Smith (1989).

A Figura 3.18 apresenta o ponto Krafft de um surfatante em função do comprimento da cadeia hidrocarbônica e é interessante notar que a temperatura de Krafft desse surfatante e de muitos outros de cadeia longa, empregados na flotação, está muito próxima da temperatura ambiente, embora as concentrações usadas sejam menores do que os valores das suas respectivas concentrações micelares críticas (MONTE E PERES, 2010).

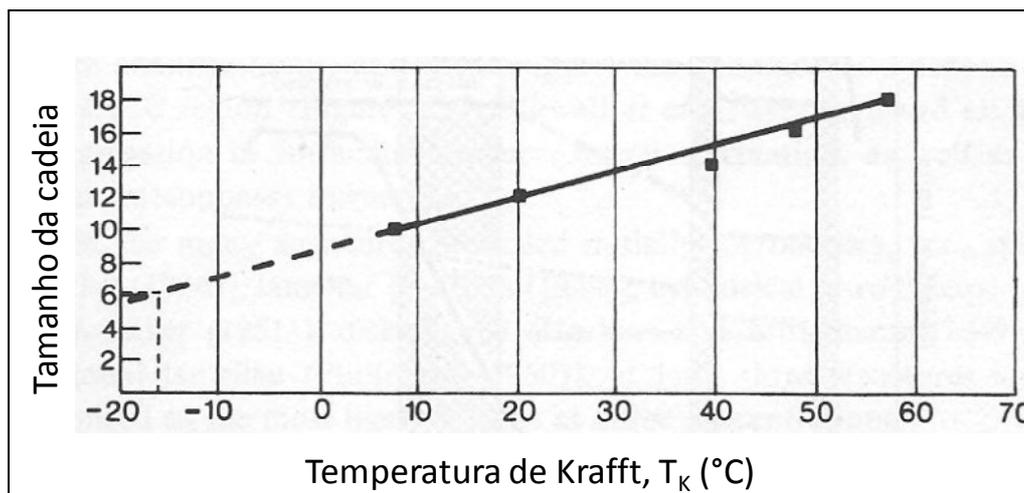


Figura 3.18 – Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica no ponto Krafft para o alquil sulfato de sódio. Adaptado de Leja (1982).

Para os propósitos da flotação, o conhecimento do valor do ponto Krafft é útil na preparação de soluções altamente concentradas de surfatantes ionizados de cadeia longa, onde somente acima do ponto Krafft essa solução concentrada será homogênea e facilmente dispersa na polpa da flotação (LEJA, 1982).

3.4.3 Emprego de Éter Aminas na Flotação de Sílica

Diversos autores estudaram a flotação de quartzo utilizando éter monoaminas ou éter diaminas e as propriedades químicas desses reagentes, como: Cronberg e Lentz (1968), Bleir et al. (1976), Iwasaki (1989), Zachwieja (1994), Klimpel (1999) e Pearse (2005). Esses autores mostraram a efetividade na flotação do quartzo pelas éter aminas.

A Samarco Mineração utiliza, com sucesso, a combinação de éter monoamina e éter diamina no processo de concentração por flotação de minérios de ferro.

As éter diaminas por terem dois grupos polares catiônicos que podem adsorver fisicamente na superfície do quartzo têm poder de coleta maior, porém, são menos seletivas do que as éter monoaminas que têm apenas um grupo polar catiônico.

A combinação das éter aminas é a adequada para o minério de ferro que a Samarco beneficia e, teoricamente, seria a condição ideal para outros minérios de ferro, mas,

estudos de Papini et al. (2001) mostraram que para o minério analisado naquele estudo, a éter monoamina isoladamente obteve melhores resultados na flotação.

Na Samarco Mineração a éter monoamina e a éter diamina são recebidas através de tambores em tanques de recebimento e estocagem e seguem para tanques de preparação e dosagem dos reagentes em diversos pontos da flotação (convencional, finos e de limpeza), conforme apresentado pela Figura 3.19.

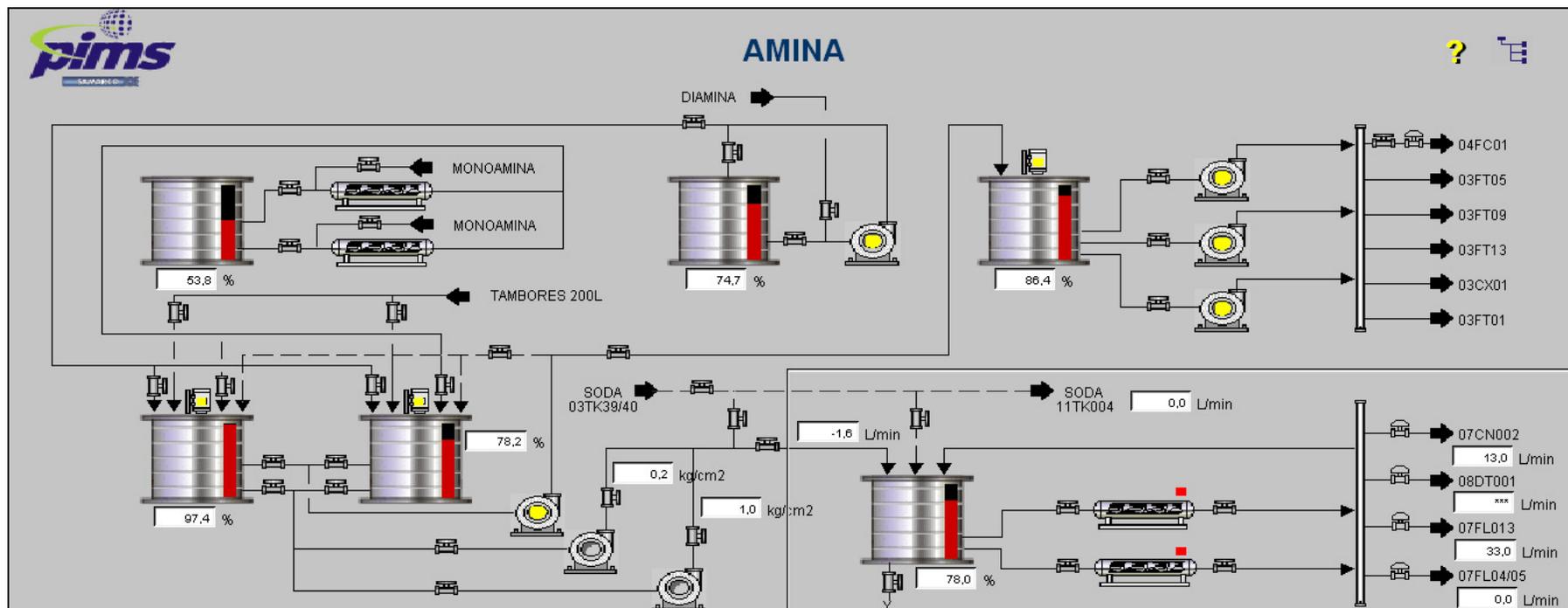


Figura 3.19 – Tela de controle para recebimento e dosagem de éter amina.

A Figura 3.20 mostra uma coluna de flotação onde a amina foi adicionada através de distribuidores.

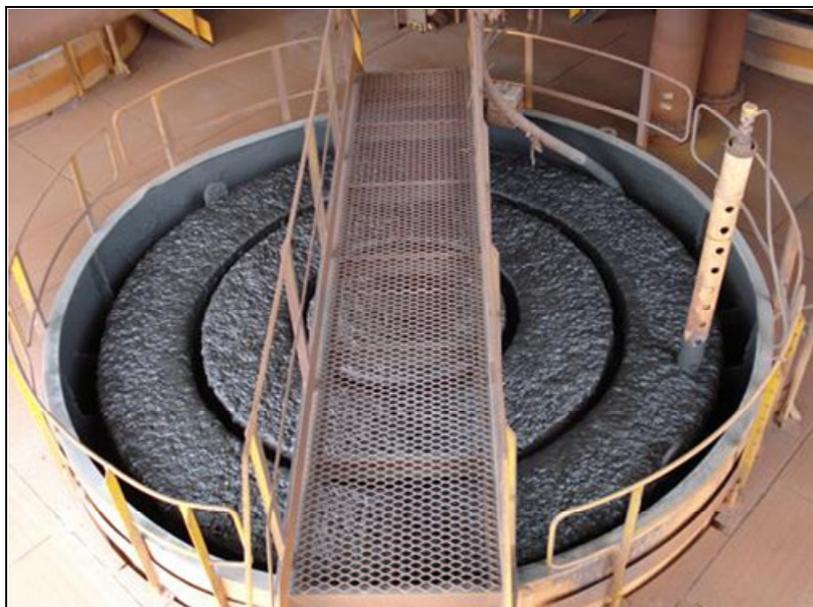


Figura 3.20 – Foto de uma coluna de flotação em operação.

As soluções de amina são preparadas pela Samarco com uma concentração em peso de 3% e é utilizada uma mistura de éter monoamina e éter diamina, na seguinte proporção:

- monoamina: 25%;
- diamina: 75%.

O grau de neutralização das aminas recebidas pela Samarco é de 30% e os valores de índice de amina mínimos (conforme será apresentado no item 3.4.7.1) são de 220mgKOH/g de éter monoamina e de 300mgKOH/g de éter diamina.

A dosagem de aminas tem como referência o valor de aproximadamente 100g/t de concentrado, o que pode variar com as condições operacionais da planta. Em 2006 Turrer (2007) verificou que o gasto com aminas na Samarco representou 45% dos gastos totais com insumos nas plantas de beneficiamento de Germano.

A Tabela 3.5 apresenta um resumo dos principais parâmetros para a dosagem das aminas nos circuitos de flotação da Samarco.

Tabela 3.5 – Resumo dos parâmetros operacionais para dosagem de aminas

Reagente	Concentração (% em peso)	% na mistura	Grau de neutralização (%)	Índice de amina (mgKOH/g)	Dosagem de amina - total (g/t conc.)
Éter monoamina	3	25	30	220	100
Éter diamina	3	75	30	300	

3.4.4 Caracterização de Aminas

3.4.4.1 Espectroscopia de infravermelho

Segundo Solomons (1996), os compostos orgânicos absorvem energia eletromagnética na região do infravermelho (IV) do espectro. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para provocar excitação dos elétrons, mas faz com que os átomos, ou grupos de átomos, dos compostos orgânicos, vibrem com maior rapidez e amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Essas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro.

Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas frequências, por isso, os átomos ligados covalentemente têm certos níveis de energia vibracional. A excitação de uma molécula de um nível de energia vibracional para outro só acontece quando o composto absorve radiação IV com um determinado comprimento de onda ou frequência.

Dois átomos unidos por uma ligação covalente podem efetuar vibração de estiramento, quando os átomos aproximam-se e afastam-se, conforme apresentado na Figura 3.21.

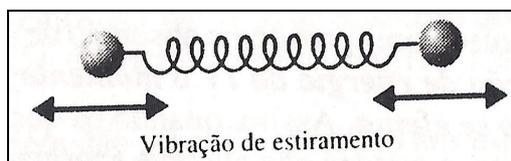


Figura 3.21 – Vibração de estiramento entre dois átomos ligados covalentemente.

Extraído de Solomons (1996).

Três átomos também podem efetuar diferentes vibrações de estiramento e de deformação, conforme apresentado na Figura 3.22.

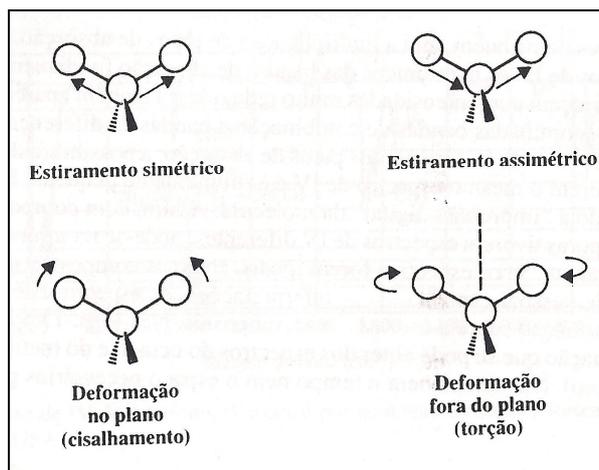


Figura 3.22 – Vibrações de estiramento e deformação entre três átomos ligados covalentemente. Extraído de Solomons (1996).

A frequência de uma vibração de estiramento no espectro de IV pode relacionar-se com dois fatores: as massas dos átomos ligados e a rigidez relativa da ligação. Átomos com menor massa e maior rigidez (ligações triplas são mais rígidas do que duplas e as duplas são mais rígidas do que as simples) vibram com frequências maiores (SOLOMONS, 1996).

Estudos de caracterização de éter monoamina comercial, utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho, foram realizados por Lima (1997) e Lima et al. (2005).

Lima et al. (2005) obtiveram espectros de infravermelho de éter monoamina comercial, éter monoamina molecular (não neutralizada), éter monoamina neutralizada com ácido acético e ácido clorídrico, a diferentes graus e acetato de potássio, para isolar a banda aniônica. Ainda, para verificar a natureza das espécies adsorvidas na interface solução aquosa-quartzo, foram obtidos espectros de infravermelho de éter monoamina adsorvida na superfície do quartzo.

Os espectros de éter amina molecular e de éter amina comercial, além dos espectros dos produtos da neutralização de éter aminas com os ácidos acético e clorídrico, nos níveis de 50%, são apresentados na Figura 3.23.

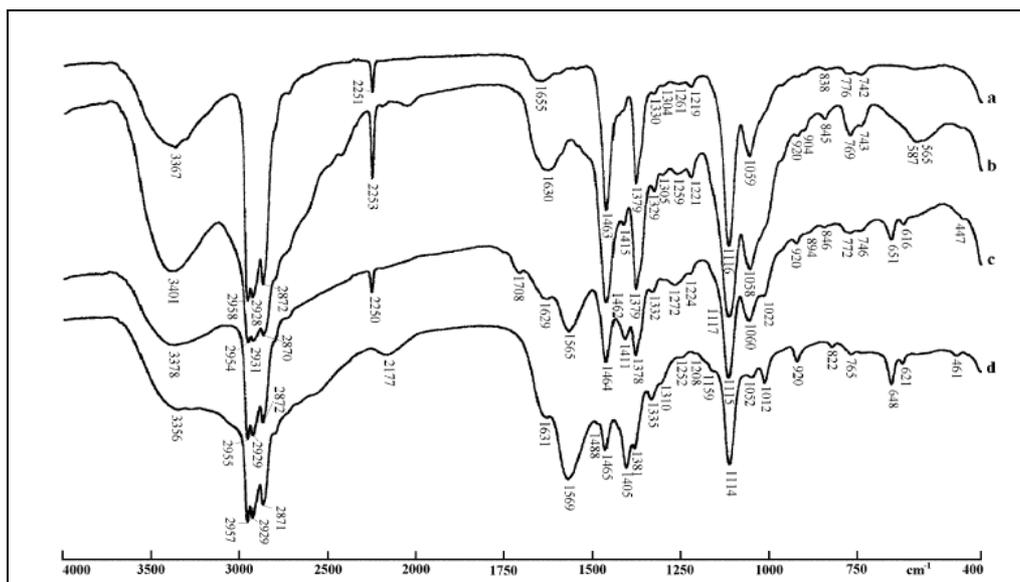


Figura 3.23 – Espectro de transmissão no infravermelho (ordenada em % de transmitância): (a) éter amina molecular; (b) cloreto de éter amina, a 50%; (c) acetato de éter amina, a 50% e (d) acetato de éter amina comercial. Extraído de Lima et al. (2005).

Segundo Lima et al. (2005), a principal diferença entre os espectros das aminas neutralizadas e da amina molecular é a largura da região entre 3200 e 2220cm^{-1} . Essa região é a chamada “banda da amônia” e a diferença citada acima se deve a formação do sal de amônia nos compostos neutralizados.

Outras conclusões obtidas pelos autores foram na comparação entre os espectros da amina molecular e das aminas neutralizadas com os ácidos clorídrico e acético. A neutralização com o ácido clorídrico provocou o deslocamento de uma banda originalmente em 1655cm^{-1} para 1630cm^{-1} , causado, principalmente, pela água utilizada na neutralização. A neutralização com o ácido acético, além dos efeitos citados acima, introduziu outras bandas que são, possivelmente, devidas às vibrações do grupo acetato.

Após o estudo realizado, os autores caracterizaram a éter monoamina comercial, conforme apresentado na Figura 3.24.

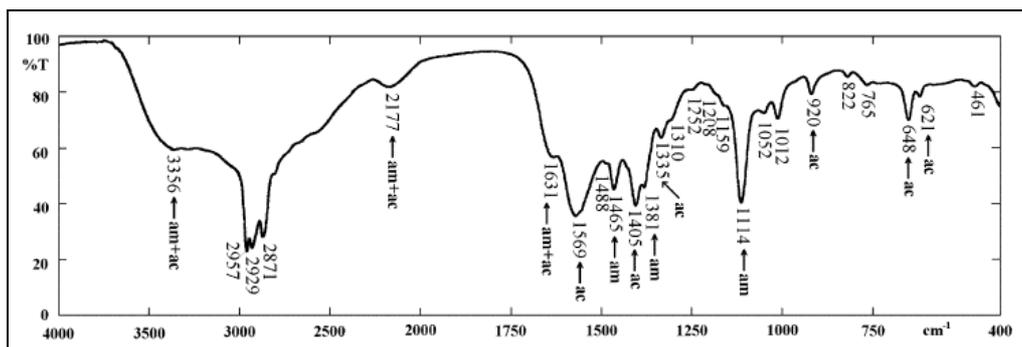


Figura 3.24 – Espectro de transmissão no infravermelho do acetato de decil éter amina comercial, onde am = cátion decil éter amina e ac = ânion acetato. Extraído de Lima et al. (2005).

As seguintes raiais para o espectro da Figura 3.24 foram então identificadas:

- raiais do cátion éter amônio: 3356 (interferência com água), 2957, 2929, 2871, 1631 (interferência com água), 1465, 1381 e 1114 cm^{-1} ;
- raiais do ânion acetato: 1569, 1405, 1335, 1050, 1012, 648 e 621 cm^{-1} .

Através de estudos de adsorção realizados por Lima et al. (2005) foram obtidos espectros de infravermelho da superfície do quartzo com éter monoamina adsorvida, conforme apresentado na Figura 3.25.

Nessa figura são mostrados os espectros da superfície original do quartzo (a) e a superfície após a adsorção (b). O espectro da diferença entre esses espectros (c) tem como bandas principais as que estão localizadas em 1463cm^{-1} e 1378cm^{-1} . Esses picos são referentes ao cátion decil éter amina, conforme comprovado pelo espectro do acetato de decil éter amina (d).

Os autores confirmaram, dessa forma, que, apenas cátions de éter amônio são adsorvidos na superfície do quartzo, já que as bandas dos espectros apresentaram frequências relativas aos cátions e não aos ânions acetato.

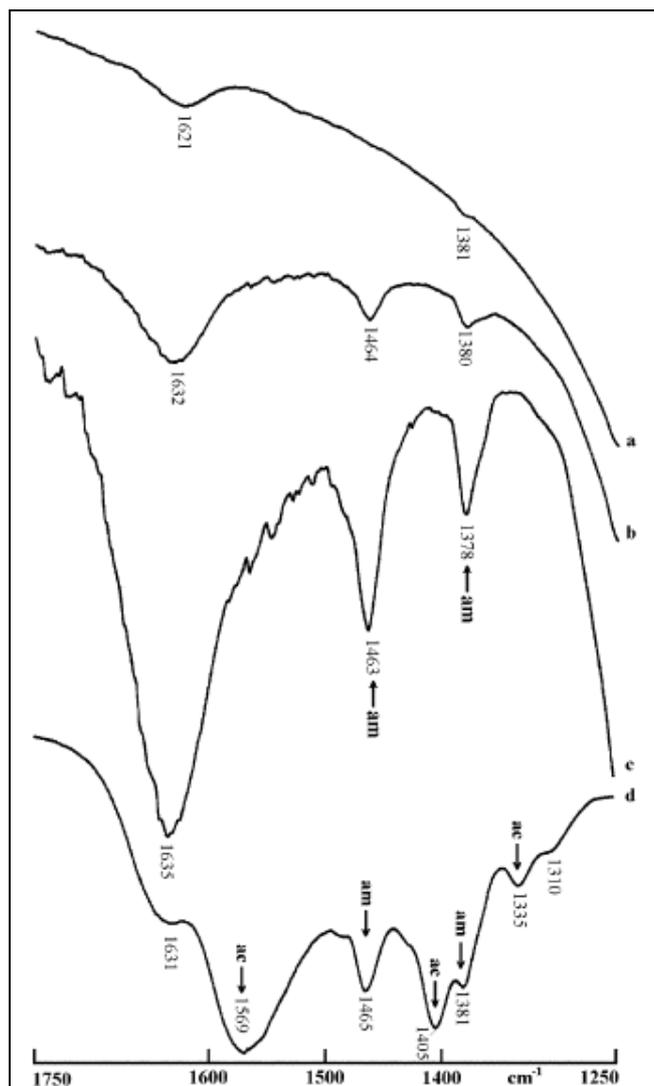


Figura 3.25 – Espectro de transmissão no infravermelho para adsorção do acetato de decil éter amina na superfície do quartzo (ordenada em % de transmitância): (a) superfície original; (b) após adsorção; (c) espectro da diferença [b-a] e (d) acetato de decil éter amina. am = cátion decil éter amina e ac = ânion acetato. Extraído de Lima et al. (2005).

Além dos estudos apresentados acima, Lima (1997) apresentou resultados referentes a espectros de infravermelho de adsorção de éter monoamina na superfície da hematita. Os resultados obtidos foram similares aos resultados da adsorção de éter amina na superfície do quartzo, o que comprova que o contra-íon (ânion acetato) fica disperso na solução e apenas se concentra na região difusa da dupla camada elétrica.

Estudos com o intuito de investigar os mecanismos de adsorção de diaminas na superfície do quartzo foram realizados por Liu et al. (2011). Nesse estudo, eles

obtiveram espectros de infravermelho de N-dodecil etilenodiamina (ND) adsorvida na superfície de quartzo, conforme apresentado na Figura 3.26.

Essa figura apresenta o espectro de transmissão da superfície do quartzo antes e depois da adsorção de ND. Pode-se observar que após a adsorção dois novos picos são detectados: de estiramento do CH_3 — e CH_2 —, respectivamente nas raias 2925cm^{-1} e 2855cm^{-1} . Embora esses picos sejam muito fracos, indicam a adsorção de ND na superfície do quartzo. Após a adsorção de ND na superfície do quartzo, o pico em 3431cm^{-1} se desloca para 3444cm^{-1} , o que indica adsorção por ligação de hidrogênio.

Assim, Liu et al. (2011) comprovaram a eficiência do reagente N-dodecil etilenodiamina, que adsorve na superfície do quartzo através de ligações de hidrogênio e adsorção eletrostática.

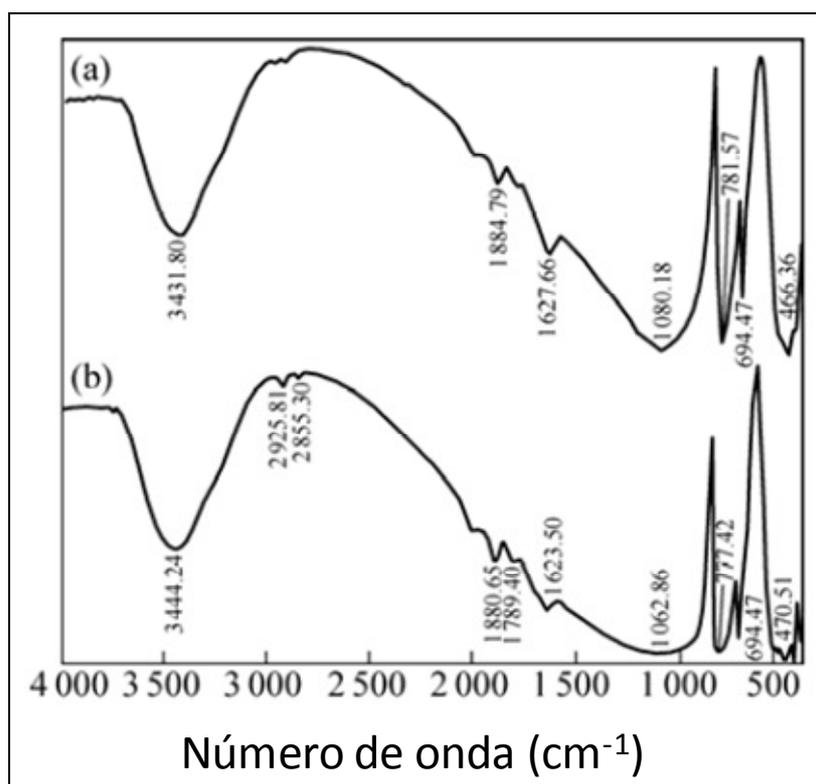


Figura 3.26 – Espectro de transmissão no infravermelho do quartzo (ordenada em % de transmitância): (a) antes da adsorção e (b) depois da adsorção com N-dodecil etilenodiamina. Extraído de Liu et al. (2011).

3.4.4.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia opera com o princípio de extração por solvente, que é a transferência de uma substância dissolvida de uma fase para outra. Quando dois solutos são colocados na parte de cima de uma coluna empacotada com partículas sólidas (fase estacionária) e preenchida com solvente (fase móvel), um deles é mais fortemente adsorvido pelas partículas sólidas do que o outro, determinando, assim, a separação entre eles (HARRIS, 2001).

Segundo Harris (2001), a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utiliza uma alta pressão para forçar a passagem do solvente pelas colunas contendo partículas muito finas que proporcionam separações muito eficientes.

Para se obter informações qualitativas e quantitativas a respeito dos componentes de uma mistura, é amplamente utilizada a detecção por espectrometria de massa. Na espectrometria de massa, as moléculas são ionizadas, aceleradas por um campo elétrico e então separadas de acordo com sua massa. O cromatograma fornece a intensidade relativa em função da relação m/z , onde m é a massa do íon (que pode ser identificada como massa molar) e z é o número de carga que ele transporta, ou seja, a carga do íon. Os dois principais métodos de ionização das moléculas são a ionização química em pressão atmosférica e a ionização por eletrospray.

Estudos de caracterização de éter monoamina e éter diamina comerciais, utilizando a técnica de cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massa com ionização por eletrospray, foram realizados por Araújo et al. (2008).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.27 e na Figura 3.28.

O espectro de massas fornece picos para moléculas ionizadas e, portanto, as relações m/z obtidas são para os íons formados na reação de neutralização de éter aminas, conforme apresentado no item 3.4.2.1. O ânion acetato não aparece nas figuras, pois a escala foi otimizada apenas para relações m/z acima de 100.

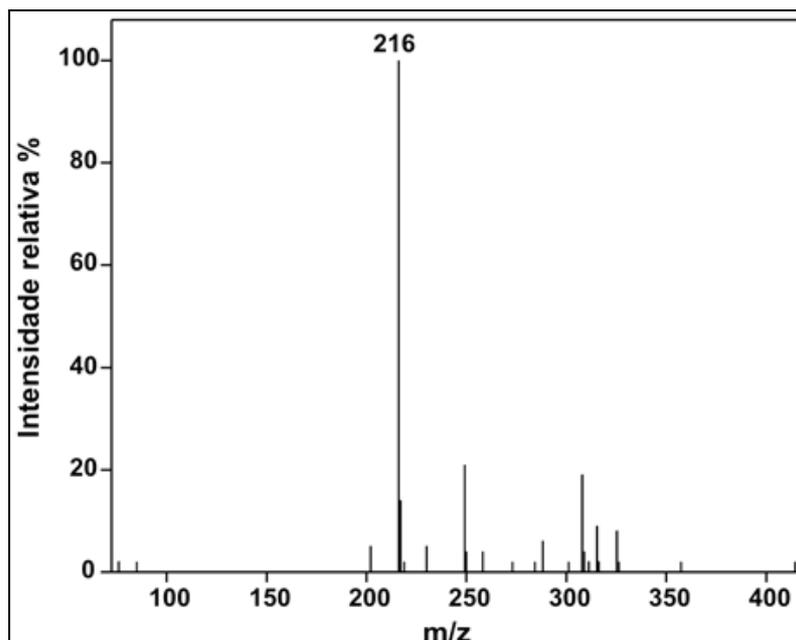
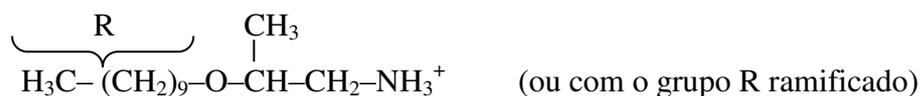


Figura 3.27 – Espectro de massas com ionização por eletrospray de éter monoamina.
Extraído de Araújo et al. (2008).

A análise da Figura 3.27 mostra que a espécie predominante tem uma relação m/z de 216, o que indica que o cátion éter amônio apresenta estrutura similar a que é apresentada abaixo, onde o grupo R de uma éter monoamina genérica tem 10 carbonos.



A Figura 3.27 apresenta, ainda, relações m/z de 250 e 310, com intensidades relativas menores do que a relação 216, mas, ainda assim, significativas. Essas espécies não foram identificadas, mas podem ser impurezas diversas que afetariam o desempenho da flotação e deveriam ser mais bem estudadas com a técnica de espectroscopia no infravermelho.

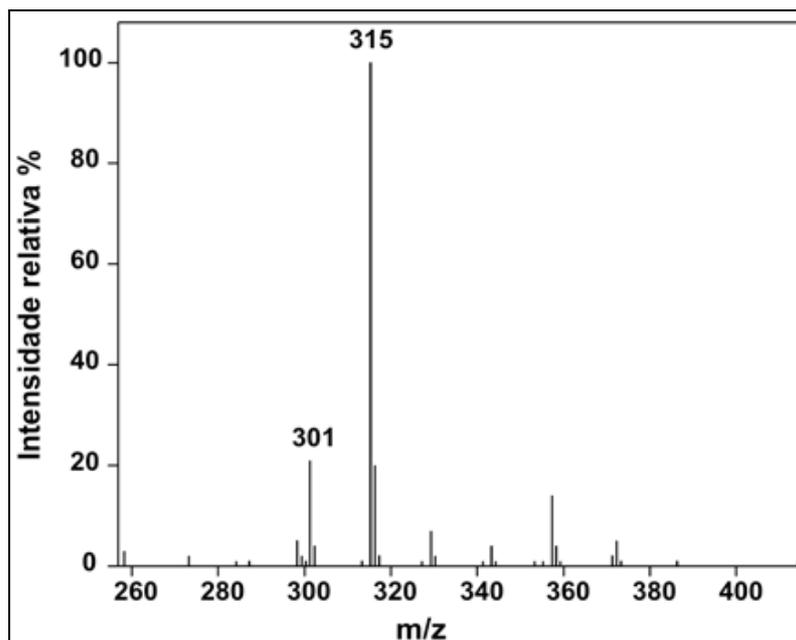
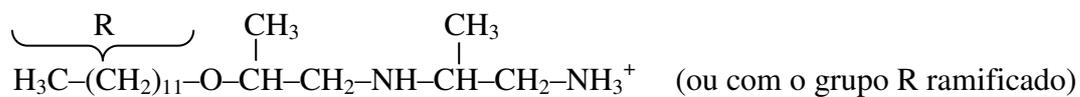


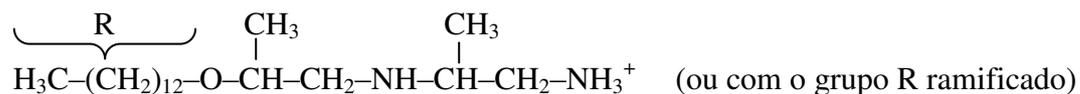
Figura 3.28 – Espectro de massas com ionização por eletrospray de éter diamina.
Extraído de Araújo et al. (2008).

A análise da Figura 3.28 mostra que as espécies predominantes têm uma relação m/z de 301 e 315, o que indica que o cátion éter diamônio apresenta estruturas similares às que são apresentadas abaixo, onde o grupo R de uma éter diamina genérica tem 12 e 13 carbonos, para relações 301 e 315, respectivamente.

12 carbonos no grupo R



13 carbonos no grupo R



A Figura 3.28 apresenta, ainda, relação m/z de 357, com intensidade relativa menor. Essa espécie não foi identificada, mas pode ser proveniente de um grupo R com 16 carbonos.

3.4.5 Quantificação de Aminas por Colorimetria

Além da caracterização de aminas discutida no item 3.4.4, outra técnica importante é a colorimetria, que é utilizada, nesse caso, para quantificar as aminas. A colorimetria pode fornecer indicações indiretas da concentração de aminas, em processos de flotação de minérios de ferro, presentes nas soluções de concentrado e rejeito. Esses resultados podem auxiliar na avaliação da eficiência da flotação e na possibilidade de recuperação de aminas no rejeito flotado.

A análise colorimétrica se baseia na variação da cor de um sistema, devido à modificação da concentração de certo componente presente no mesmo. Essa técnica visa determinar a concentração de uma substância pela medida da absorção relativa de luz, tomando como referência a absorção da substância em uma concentração conhecida.

Estudos de quantificação de éter aminas foram conduzidos por Araújo et al. (2009) e Silva (2009). Nesses estudos os autores utilizaram como corante o verde de bromocresol e clorofórmio (CHCl_3) como solvente. No caso do trabalho de Araújo et al. (2009) também foi utilizado o reagente ninhidrina para quantificar as éter aminas.

A éter amina e o verde de bromocresol formam um sal de amônio quaternário na presença do clorofórmio, adquirindo a coloração amarela. Comparando o amarelo de uma amostra padrão com amostras de teste, em um espectrofotômetro, é possível quantificar a éter amina (SILVA, 2009).

No trabalho de Teodoro e Leão (2004) a quantificação das aminas se deu pela utilização do reagente ninhidrina. A reação entre a ninhidrina e o grupo amino terminal das aminas forma um produto de coloração azul-púrpura que quando comparado com uma amostra padrão (de forma similar ao método do verde de bromocresol) pode quantificar as aminas através de um espectrofotômetro.

Os estudos de Araújo et al. (2009) mostraram que o método do verde de bromocresol é mais eficiente na quantificação de aminas do que o método com a ninhidrina.

3.4.6 Extração de Aminas por Solventes

Estudos de espectros de adsorção e extração de éter aminas sobre a superfície da hematita e do quartzo, realizados por Lima (1997), utilizaram como solventes: água destilada em pH 10,5, tetracloreto de carbono (CCl_4) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). A água não mostrou eficiência na extração de éter aminas, o que foi comprovado pelos picos de íons éter amônio na superfície dos sólidos. O tetracloreto de carbono e o álcool etílico, ao contrário, removeram boa parte dos íons éter amônio, o que foi comprovado pela redução de picos referentes a esses íons na superfície dos sólidos.

Araújo et al. (2009) utilizaram como solvente para a extração de éter aminas água purificada nos valores de pH 5 e 10. Os resultados da extração de éter amina nos sólidos de concentrado e rejeito dos testes de flotação obtidos por Araújo et al. (2009) foram extremamente satisfatórios para a água em pH 5, onde 98,5% da amina inicialmente adicionada no teste de flotação foi extraída e quantificada na fase sólida do flotado e do afundado. Em pH 10 a extração de éter aminas não foi eficiente.

Em pH mais baixo a curva de equilíbrio das éter aminas se desloca no sentido de aumentar a concentração da amina iônica e com isso facilitando a extração desse reagente da fase sólida.

Os estudos de Silva (2009) utilizaram clorofórmio como solvente, além da água destilada em pH 5 e 7,5. A utilização da água como solvente, nesse caso, não apresentou resultados satisfatórios. Já o clorofórmio extraiu boa parte das éter aminas adsorvidas na superfície dos sólidos de flotado e afundado dos testes de flotação.

Com relação à utilização de água como solvente houve uma discordância entre os dados apresentados por Araújo et al. (2009) e Silva (2009). Pelos resultados de Araújo et al. (2009) a água é um bom extratante de éter aminas em pH 5, já pelos resultados de Silva (2009) essa informação não se confirmou.

Portanto, conclui-se que é possível, a princípio, utilizar tanto o clorofórmio, quanto o tetracloreto de carbono e o etanol como solventes na quantificação de éter aminas. Um fator determinante para a escolha é a toxicidade desses compostos. O tetracloreto de

carbono e o clorofórmio são altamente tóxicos, sendo o clorofórmio um pouco menos. Sendo assim, como o etanol não é tóxico, ele seria o solvente mais apropriado para a extração de éter aminas.

Em estudos realizados por Batisteli (2007), a quantificação de aminas foi realizada pelo método que utiliza soluções de verde de bromocresol e clorofórmio, assim como Araújo et al. (2009) e Silva (2009).

Batisteli (2007) comparou testes de flotação em bancada realizados com água destilada e diferentes concentrações de éter aminas com a solução obtida pela separação sólido-líquido do rejeito da flotação industrial da Samarco, com e sem adição de éter amina adicional. Para tentar recuperar uma maior quantidade de éter amina na solução do rejeito da flotação, foi feita a dessorção da éter amina adsorvida na superfície, principalmente, do quartzo, em diferentes faixas de pH.

Como resultado desses testes foi observado que a recirculação da fase líquida do rejeito da flotação reduz a quantidade de éter amina necessária para o processo, desde que a fase líquida não contenha uma quantidade significativa de partículas ultrafinas, que interferem na eficiência da flotação. Com relação à dessorção de éter amina da superfície do quartzo, não foi utilizado nenhum solvente específico para tal finalidade, apenas o ajuste de pH com ácido clorídrico (HCl) e, por isso, não foram obtidos resultados satisfatórios.

Estudos de recuperação de aminas por adsorção em zeólitas naturais (aluminossilicatos) foram conduzidos por Teodoro e Leão (2004). Nesse estudo os autores verificaram que acima de 95% da amina na fase líquida é adsorvida pelas zeólitas, tanto para a éter monoamina quanto para a éter diamina, em pH 3 e 10. Isso indica a possibilidade da utilização da adsorção como método de remoção de aminas e a posterior dessorção para a recuperação dos reagentes.

3.4.7 Métodos Analíticos para Controle de Qualidade das Aminas

Nos itens 3.4.4 e 3.4.5 foram discutidas a caracterização e a quantificação de aminas. Nesse item serão apresentados os principais métodos analíticos para o controle de

qualidade das aminas, o que fornece uma importante ferramenta aos engenheiros ligados ao processo de flotação para que as especificações fornecidas pelos fabricantes das aminas sejam verificadas, garantindo, assim, a otimização da concentração por flotação de minérios de ferro.

3.4.7.1 Índice de neutralização

O índice de neutralização (IN) é a forma de expressar o grau de neutralização de uma amina conforme apresentado no item 3.4.2.1 e sua determinação envolve a definição de dois outros índices: o índice de amina (IA) e o índice de acidez (IAc).

O índice de amina é uma forma de expressar o teor de amina presente na amostra. Levando-se em conta que as aminas apresentam características básicas, o valor do índice de amina é obtido através da titulação de uma massa definida da amina com uma solução de um ácido forte (ácido clorídrico ou perclórico). O índice de amina é expresso em mgKOH/g de amina e o valor é obtido pela equação 3.18 (NEDER, 2005).

$$IA = (V.[ac]/m) * M_{KOH} \quad (3.18)$$

onde: V = volume de ácido utilizado na titulação (mL);

[ac] = concentração do ácido (M);

m = massa da amina (g);

M_{KOH} = massa molar do hidróxido de potássio (56,1 g/mol).

Valores muito baixos para o índice de amina podem indicar que as reações de síntese dessa amina não se completaram e algum subproduto não reagiu, o que pode influenciar diretamente na flotação.

O índice de acidez (IAc) é uma forma de expressar o teor de ácido presente na amostra de amina, após sua neutralização. De forma similar ao índice de amina, o valor do índice de acidez é obtido através da titulação de uma massa definida da amina com, dessa vez, uma solução de uma base forte (hidróxido de sódio ou potássio). O índice de acidez também é expresso em mgKOH/g de amina e o valor é obtido pela equação 3.19 (NEDER, 2005).

$$I_{Ac} = (V \cdot [ba] / m) \cdot M_{KOH} \quad (3.19)$$

onde: V = volume de base utilizado na titulação (mL);

[ba] = concentração da base (M);

m = massa da amina (g);

M_{KOH} = massa molar do hidróxido de potássio (56,1 g/mol).

Valores de índice de acidez maiores indicam que a amina foi neutralizada a graus mais elevados o que implica em uma maior solubilidade do reagente.

O índice de neutralização (IN) de uma amina é, então, definido pela razão entre o índice de acidez (I_{Ac}) e o índice de amina (IA), conforme mostrado na equação 3.20.

$$IN = I_{Ac} / IA \times 100 \quad (3.20)$$

3.4.7.2 Ponto de turvação e ponto de claridade

Segundo Neder (2005), o ponto de turvação é a temperatura na qual um líquido começa a exibir sinais de turvação, ou precipitação visível durante o resfriamento. Em geral, o ponto de turvação é determinado pelo resfriamento de uma dada amostra e definido como a temperatura na qual surgem os primeiros sinais de turvação ou precipitação.

O ponto de claridade refere-se à situação oposta ao ponto de turvação, sendo a temperatura na qual um produto turvo se torna claro, ou quando desaparece a turvação.

A utilização dessas informações na flotação é limitada, já que a temperatura de trabalho dos coletores é praticamente a mesma ao longo do processo.

3.4.7.3 Índice de iodo

Segundo Neder (2005), o índice de iodo é usado para expressar o grau de insaturação dos compostos de aminas e é definido como a quantidade de iodo consumido na titulação de 100 gramas de uma dada amostra. Cada dupla ligação contida na cadeia do

hidrocarboneto irá reagir com um mol de iodo sendo que o iodo não reagido é medido por titulação com tiosulfato de sódio e, pela diferença, obtém-se o índice de iodo.

Esse parâmetro é extremamente importante quando não se tem certeza do grupo hidrocarbônico graxo que está presente na amina em questão. Principalmente, anéis aromáticos podem influenciar negativamente na estabilidade da espuma formada na flotação, pois aumentam o impedimento estereoquímico entre as partes apolares dos compostos de aminas.

3.4.7.4 Ponto de fusão e temperatura de escorrimento

O ponto de fusão é a temperatura na qual um sólido funde. É muito comum que os derivados nitrogenados não tenham um ponto de fusão definido, mas sim uma faixa de temperatura na qual isso ocorre, o que pode ser explicado pelos diferentes tamanhos das cadeias carbônicas presentes em um mesmo reagente (NEDER, 2005).

Cada comprimento de cadeia carbônica apresenta diferentes pontos de fusão e esse valor cresce em função do aumento da cadeia, o que pode ser explicado, em parte, pelas forças de van der Waals. Quando o peso molecular de um composto aumenta, cresce também a sua área superficial (considerando a cadeia não ramificada), o que provoca o aumento das forças de van der Waals atuantes e, em um segundo estágio, mais energia é necessária para separar uma molécula da outra.

As éter monoaminas e éter diaminas comerciais são líquidas à temperatura ambiente.

O “pour point” ou ponto de escorrimento é definido como sendo a menor temperatura na qual um líquido deverá escorrer ou fluir.

3.4.7.5 Temperatura de inflamabilidade

A temperatura de inflamabilidade é aquela na qual um composto libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar e é tratada como uma condição de segurança para o manuseio do produto. No caso de uma amina tem pouca importância no processo de flotação.

A Tabela 3.6 apresenta as normas para análise dos principais parâmetros envolvidos no controle de qualidade das aminas.

Tabela 3.6 – Normas para os métodos de análise de aminas e derivados. Extraído de Neder (2005)

Método	AOCS ¹	ASTM ²
Índice de amina	Tf 1A /1B-64	D 2073 e D 2074
Índice de iodo	Tg 2A-64 para amina e Tg 3A para quaternários	D 2075 D 2078
Índice de neutralização e de acidez	Te 1A-64	D 1980
Ponto de fusão	Cc 3B-92	-
Ponto de turvação	Cc 6-25	-

1 - AOCS: "American Oil Chemists Society"

2 - ASTM: "American Society for Testing Materials"

4. CONCLUSÕES

Os principais reagentes coletores utilizados na flotação de minérios de ferro (éter monoamina e éter diamina) são consumidos em larga escala pelas empresas que beneficiam esses minérios (principalmente os itabiríticos) e possuem um preço relativamente alto. Com isso, os custos com coletores são significativos para as mineradoras e o conhecimento tanto da rota de processo desses reagentes quanto a real composição química dos coletores pode influenciar nos custo operacional das empresas.

Os aspectos de produção, características físico-químicas, caracterização, quantificação e os métodos analíticos de controle de qualidade das éter aminas foi abordado neste texto com o objetivo de esclarecer e contribuir com o desenvolvimento da área.

A produção das éter aminas pode ser uma reação incompleta e gerar contaminantes nocivos à flotação.

Características físico-químicas também podem influenciar negativamente na flotação. O grau de neutralização das éter aminas é importante para ionizar uma quantidade adequada de cátions de éter aminas e facilitar o manuseio desses reagentes, já que o diagrama de espécies para as aminas mostra que apenas 50% da amina está na forma ionizada no pH 10,5 que é utilizado na flotação. Por outro lado, éter aminas totalmente neutralizadas não contêm espécies moleculares, que agem como espumantes, reduzindo a tensão superficial da solução e aumentando a eficiência da flotação.

A solubilidade das éter aminas é influenciada por uma série de fatores como o pH e o tamanho da cadeia hidrocarbônica dos reagentes e também pode afetar a flotação.

Todos os parâmetros citados acima podem ser analisados com a caracterização e os métodos analíticos para controle de qualidade das éter aminas e dessa forma antecipar possíveis quedas de rendimento na flotação.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros destacam-se os itens abaixo.

1. Interações entre diferentes coletores no processo de flotação.
2. Efeito da dosagem de espumantes de ação específica na etapa de flotação e sua interação com os coletores.
3. Estudo da dosagem ideal de coletores na flotação.
4. Efeito de possíveis contaminantes nos reagentes e sua correlação com a recuperação na flotação.
5. Utilização de novos reagentes para a flotação de minérios de ferro.
6. Recuperação de aminas residuais para redução no consumo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANANTHPADMANABHAN, K., SOMASUNDARAN, P., HEALY, T. W. Chemistry of oleate and amine solutions in relation to flotation, **Transactions AIME**, v. 266, p. 2003 – 2008, 1979.

ARAUJO, A. C. Introdução. In: VALADÃO, G. E. S., ARAUJO, A. C. Introdução ao tratamento de minérios. 1. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007. Capítulo 1, p. 11-16.

ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. Froth flotation: relevant facts and the Brazilian case, **CETEM – Série tecnologia mineral**, 1995.

ARAÚJO, D. M., YOSHIDA, M. I., CARVALHO, C. F. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore, **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 390-392, 2009.

ARAÚJO, D. M., YOSHIDA, M. I., CARVALHO, C. F., STAPELFELDT, F. Reciclagem de aminas na flotação de minério de ferro, **REM – Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 4, p. 455-460, 2008.

BALAJEE, S. R., IWASAKI, I. Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores, **Transactions AIME**, v. 244, p. 401-406, 1969.

BATISTELI, G. M. B. Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2007. 93p. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

BLEIER, A., GODDARD, E. D., KULKARNI, R. D. The structural effects of amine collectors on the flotation of quartz. In Flotation – A. M. Gaudin Memorial Volume, v. 1, 1976. Capítulo 6, p. 117-147.

BRANDÃO, P. R. G. Notas de aula. 2011.

BULATOVIC, S. M. Handbook of flotation reagents – Chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 446p.

CRONBERG, A. D., LENTZ, T. H. Beneficiation of magnetite iron concentrates by cationic silica flotation with amine acetates, **Transactions AIME**, p. 1-11, 1968.

CHAVES, A. P., LEAL FILHO, L. S., BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A. Tratamento de minérios. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Capítulo 10, p. 463-513.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Economia mineral do Brasil – 2009. Disponível em:

https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3974. Acessado em 15/07/2011.

FUERSTENAU, D. W., SOMASUNDARAN, P., HEALY, T. W. The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation, **Transactions AIME**, p. 1-20, 1964.

HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2001. 862p.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. Produção mineral brasileira – 2010. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001157.pdf>. Acessado em 15/07/2011.

IWASAKI, I. Bridging theory and practice in iron ore flotation, **Transactions AIME**, p. 177-190, 1989.

KLIMPEL, R. R. A review of amine chemicals used in the flotation of silica, **Transactions AIME**, p. 65-74, 1999.

LASKOWSKI, J. S. The colloid chemistry and flotation properties of primary aliphatic amines, **Transactions AIME**, p. 15-34, 1989.

LEJA, J. Surface chemistry of froth flotation. New York: Plenum Press, 1982. 758p.

LIMA, R. M. F. Adsorção de amido e amina na superfície da hematita e quartzo, e sua influência na flotação. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1997. 236p. Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

LIMA, R. M. F., BRANDÃO, P. R. G., PERES, A. E. C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores, **Minerals Engineering**, n. 18, p. 267-273, 2005.

LIU Wen-gang, WEI De-zhou, CUI Bao-yu. Collecting performances of N-dodecylethylene-diamine and its adsorption mechanism on mineral surface, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, n. 21, p. 1155-1160, 2011.

MAGRIOTIS, R. S. Efeito do tipo de amina na flotação catiônica reversa de um minério itabirítico. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1995. 189p. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

MAPA, P. S. Rota de processo para o *underflow* da deslamagem de minério de ferro do concentrador da Samarco Mineração S.A. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 172p. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

MONTE, M. B. de M., PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. In: LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A. Tratamento de minérios. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Capítulo 10, p. 397-461.

NEDER, E. E. As aminas graxas e seus derivados: uma revisão da sua síntese, propriedades e utilização na flotação de minérios. São Paulo: Escola Politécnica da USP, 2005. 91p. Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP.

PAPINI, R. M., BRANDÃO, P. R. G., PERES, A. E. C. Cationic flotation of iron ores: amines characterization and performance, **Minerals and Metallurgical Processing**, v. 18, n. 1, p. 5-10, 2001.

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

PERES, A. E. C., ARAUJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A. P. Teoria e prática do tratamento de minérios – flotação. v.4. 1. ed. São Paulo: Editora Signus, 2006. Capítulo 1, p. 1-29.

PERRY, R. H. Manual de engenharia química. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1980. Capítulo 3, p. 27-49.

POTTS, R. H., MUCKRHEIDE, V. J. Fatty acids production. In: PATTISSON E. S. Fatty acids and their industrial applications. New York: Marcel Dekker, 1968. p.21-44.

RABELO, P. J. B. Estudos de caracterização e redução do teor de fósforo do minério de ferro da Mina de Alegria, Mariana MG. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1994. 266p, v.1. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

REIS, R. L. R. Propriedades e aplicações do griz de milho na flotação catiônica reversa de minérios itabiríticos. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1987. 118p. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

RESENDE, A. J. C. Influência da perda por calcinação na sedimentação de concentrados de minério de ferro da Samarco Mineração S.A. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2009. 64p. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

SAMARCO MINERAÇÃO S. A. Samarco feasibility study. 2004. (Relatório Interno).

SILVA, F. M. F. Quantificação de éter-aminas em rejeitos da flotação de minério de ferro em função da granulometria. Ouro Preto: Escola de Engenharia Ambiental da UFOP, 2009, 73p. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFOP.

SILVA, R. R. R. Sistemas de reagentes surfactantes na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004. 106p. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

SILVA, R. R. R. Interação entre surfactantes na flotação de minérios de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2008. 136p. Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

SMITH, R. W. Structure-function relationships of long chain collectors, **Transactions AIME**, p. 51-89, 1989.

SMITH, R. W., AKHTAR, S. Cationic flotation of oxides and silicates. In Flotation – A. M. Gaudin Memorial Volume, v. 1, 1976. Capítulo 5, p. 87-107.

SOLOMONS, G. T. W. Química orgânica. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 1996. 777p, v.1.

SOMASUNDARAN, P. The role of ionomolecular surfactant complex in flotation, **International Journal of Mineral Processing**, n. 3, p. 35-40, 1976.

TEODORO, A. L., LEÃO, V. A. Recuperação de aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais, **REM – Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 3, p. 197-201, 2004.

TURRER, H. D. G. Utilização de poliacrilamidas de alto peso molecular na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004. 79p. Dissertação de mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

TURRER, H. D. G. Polímeros depressores na flotação de minério de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2007. 171p. Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG.

ZACHWIEJA, J. B. An overview of cationic reagents in mineral processing, **Transactions AIME**, p. 191-202, 1994.