

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

Dissertação de Mestrado

Seletividade de reagentes na flotação reversa de minério de ferro

Autor: Vanderson Eney de Matos
Orientador: Professor Antônio Eduardo Clark Peres

Março/2017

Vanderson Eney de Matos

Seletividade de reagentes na flotação reversa de minério de ferro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral.

Orientador: Professor Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2017

DEDICATÓRIA

À minha mãe Maria,
e à minha querida Stephânia.

AGRADECIMENTO

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

A Deus pela concretização deste sonho!

Ao amigo, mestre e companheiro Toninho pela extraordinária orientação, pelo aprendizado, compreensão e investimento moral.

Aos membros da Banca Marcos Gomes, Paulo Mapa e Rodrigo Albuquerque pelas importantes contribuições e revisões ao trabalho.

Aos professores do PPGEM, em especial a Paulo Brandão e Roberto Galéry, pela transmissão de conhecimento e aos colegas de mestrado pela rápida, mas valiosa troca de experiência.

À Samarco Mineração em nome de Marcos Gomes, Flávio Thimotio, Paulinho, Ivan Santos e demais colegas da Engenharia de Processo, pela disponibilização de recursos físicos, técnicos e intelectuais.

Aos saudosos colegas Mauro, Paulo Mapa, Domingos, Marcos, Elias, João Paulo, Victor Hugo, Edgar, e demais colegas do Beneficiamento. Foi uma honra aprender a jogar com este time.

Ao Eduardo Gamarano pela precisão, competência e comprometimento na realização dos testes, em nome de todos os amigos do LCP, LAQ e LAF pelo companheirismo, engajamento e vasto aprendizado. Seria injusto citar nomes (me desculpem!), já que todos direta ou indiretamente foram responsáveis pela realização deste trabalho.

Ao Ricardo Demant em nome da Air Products pelas informações sobre as amostras de coletores e pela amizade e à Dirce Jacomo em nome da Ingredion pelo fornecimento das amostras de amidos e pela amizade.

À Stephânia pela paciência e incentivo e à minha mãe Maria, meus irmãos Wandercy e Rosimeire, ao Sávio e demais sobrinhos pelo apoio incondicional.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	14
1 – INTRODUÇÃO	15
2 – OBJETIVO	18
2.1 – Objetivos gerais	18
2.2 – Objetivos específicos	18
3 – RELEVÂNCIA	19
4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1 – Siderurgia: Produção de pelotas de alta qualidade	20
4.1.2 – Produção de concentrados de minério de ferro e pelotas	21
4.2 – Flotação: aspectos gerais	24
4.2.1 – Conceitos básicos e definições	24
4.2.2 – Propriedades das interfaces	27
4.2.3 – Variáveis do processo	32
4.2.3.1 – Tamanho das Partículas	33
4.2.3.2 – Dosagem de reagentes	35
4.2.3.3 – pH	36
4.3 – Reagentes de flotação	37
4.3.1 – Coletores	39
4.3.1.1 – Eteraminas	40
4.3.2 – Espumantes	45
4.3.3 – Modificadores	45
4.3.4 – Depressores	47
4.3.4.1 – Mecanismos de adsorção de polissacarídeos na superfície mineral	48
4.3.4.2 – Amidos	49

4.3.4.3 – Amidos modificados	53
4.3.4.4 – Composição amilose-amilopectina nos amidos	54
5 – METODOLOGIA	59
5.1 – Amostras minerais	59
5.2 – Amostras de reagentes	60
5.3 – Métodos	62
5.3.1 – Preparação das amostras minerais e reagentes	62
5.3.2 – Caracterização das amostras.....	63
5.3.3 – Testes de flotação em bancada	64
5.3.4 – Análise estatística dos resultados	65
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
6.1 – Caracterização das amostras.....	68
6.1.1 – Análise química global	68
6.1.2 – Análise mineralógica	69
6.1.3 – Distribuição granulométrica.....	69
6.1.4 – Análise granuloquímica	70
6.1.5– Superfície específica.....	72
6.2 – Flotação em bancada.....	72
6.2.1 – Efeito do tipo de amina	72
6.7.2 – Efeito das dosagens de coletor e depressor	78
6.7.3 – Efeito do pH	83
6.7.4 – Tipo de amido	86
6.7.5 – Fatorial completo - Otimização.....	88
6.7.6 – Otimização aplicada.....	92
7 – CONCLUSÕES.....	104
8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 4. 1 - Processo produtivo da Samarco Mineração.....	24
Figura 4. 2 - Representação esquemática de uma interface (COELHO, 1984; apud AGUIAR, 2014).....	28
Figura 4. 3 - Ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida.	29
Figura 4. 4 - Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica	31
Figura 4. 5 – Medição da variação do potencial zeta do quartzo e da hematita em função do pH	32
Figura 4. 6 - Representação esquemática do sistema de flotação (NAGARAJ 2005) .	33
Figura 4. 7 - Influência do pH na adsorção do amido na superfície da caolinita (MA e BRUCKARD, 2010)	37
Figura 4. 8 - Processo racional de seleção e otimização de reagentes adaptado de NAGARAJ (2005).	38
Figura 4. 9 - Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na recuperação de quartzo na flotação, na presença de acetato de alquil amônio. Adaptado de FUERSTENAU et al. (1964).....	40
Figura 4. 10 - Rotas de produção de aminas e seus derivados (NEDER e LEAL FILHO, 2005)	42
Figura 4. 11 - Concentração molar logarítmica de dodecilamina e suas frações ionizadas em função do pH (SMITH e AKHATAR, 1976).....	44
Figura 4. 12 - Concentração molar logarítmica de diamina de sebo e suas frações ionizadas em função do pH (ARI, 2001).....	44
Figura 4. 13- Estrutura molecular da amilose (JONHED, 2006)	50
Figura 4. 14 - Estrutura molecular da amilopectina (JONHED, 2006)	50
Figura 4. 15 - Flotabilidade da (a)-Hematita e (b)-Quartzo (PINTO et al., 1992)	55
Figura 4. 16- Variação das propriedades mecânicas dos filmes formados com diferentes conteúdos de amilose (quadrado cheio) e amidos de diferentes fontes botânicas (Milho [circulo], batata [quadrado], trigo [losango] e ervilha [triangulo]) (LOURDIN et al. (1995)).	57
Figura 4. 17 - Comportamento dúctil/frágil típico (tensão x deformação) dos filmes formados pela amilopectina pura (curva 1) e amilose pura (curva 2) (LOURDIN et al., 1995).	58
Figura 5. 1 - Fluxograma simplificado dos processos de flotação.	59
Figura 5. 2 - Fluxograma das análises e ensaios realizados	62
Figura 6.1- Gráfico de distribuição granulométrica das amostras de grossos e finos ..	70
Figura 6.2 - Box Plot de índice de seletividade comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.	74

Figura 6.3 - Box Plot de eficiência de separação comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.	74
Figura 6.4 - Box Plot de %SiO ₂ no concentrado comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.	75
Figura 6. 5 - Box Plot de %Fe no concentrado comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.	76
Figura 6. 6 - Box Plot de %Fe no rejeito comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.	76
Figura 6. 7 - Box Plot de recuperação em peso comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.	77
Figura 6. 8 Box Plot de recuperação metálica comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.	77
Figura 6. 9 - Gráfico de efeitos principais do índice de seletividade em relação à variação das dosagens de coletor e depressor para amostra de grossos.	78
Figura 6. 10 - Gráfico de efeitos principais do índice de seletividade em relação à variação das dosagens de coletor e depressor para amostra de finos.	79
Figura 6. 11 - Gráfico de linhas de média para índice de seletividade em relação à dosagem de coletor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.	80
Figura 6. 12 - Gráfico de linhas de média para eficiência de separação em relação à dosagem de coletor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.	80
Figura 6. 13 - Gráfico de linhas de média para %SiO ₂ no concentrado e recuperação metálica em relação à dosagem de coletor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.	81
Figura 6. 14 - Gráfico de linhas de média para índice de seletividade em relação à dosagem de depressor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.	82
Figura 6. 15 - Gráfico de linhas de média para eficiência de separação em relação à dosagem de depressor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.	82
Figura 6. 16 - Gráfico de linhas de média para %SiO ₂ no concentrado e recuperação metálica em relação à dosagem de depressor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.	83
Figura 6. 17 - Gráfico de linhas de média para índice de seletividade em relação à variação do pH estratificado por tipo de eteramina e tipo de minério.	84
Figura 6. 18 - Gráfico de linhas de média para eficiência de separação em relação à variação do pH estratificado por tipo de eteramina e tipo de minério.	85
Figura 6. 19 - Gráfico de linhas de média para %SiO ₂ no concentrado e recuperação metálica em relação à variação do pH estratificado por tipo de eteramina e tipo de minério.	86

Figura 6. 20 - Gráfico de linhas de índice de seletividade em relação à dosagem de coletor (amostra de grossos) estratificado por tipo de amido e tipo de eteramina (dosagem de depressor = 500g/t, pH=10,5).....	87
Figura 6. 21 - Gráfico de linhas de índice de seletividade em relação à dosagem de coletor (amostra de finos) estratificado por tipo de amido e tipo de eteramina (dosagem de depressor = 700g/t, pH=10,5).	88
Figura 6. 22 - Gráficos de efeitos principais para índice de seletividade para amostra de grossos em relação à variação dos fatores pH, dosagem de coletor, tipo de amido.	90
Figura 6. 23 - Gráficos de interação para índice de seletividade entre os fatores pH, dosagem de coletor, tipo de amido para amostra de grossos.	90
Figura 6. 24 - Gráficos de efeitos principais para índice de seletividade para amostra de finos em relação à variação dos fatores pH, dosagem de coletor e tipo de amido.	91
Figura 6. 25 - Gráficos de interação índice de seletividade entre os fatores pH, dosagem de coletor e tipo de amido para amostra de finos.	91
Figura 6. 26 - Gráficos de contornos de índice de seletividade em função da dosagem de coletor e pH para cada combinação tipo de amina x tipo de amido – Amostra de grossos.	93
Figura 6. 27 - Exemplo de gráfico de contorno obtidos para determinação das condições ótimas de pH e dosagem de coletor para atendimento de faixas preestabelecidas de IS, RM e %SiO ₂ para cada combinação tipo de amina x tipo de amido.....	94
Figura 6. 28 - Gráficos de contornos de índice de seletividade em função da dosagem de coletor e pH para cada combinação tipo de amina x tipo de amido – Amostra de finos.....	96
Figura 6. 29 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO ₂ (>1,0 e <1,2%) para combinação eterdiamina e amido com 50% de amilopectina – Amostra de grossos.....	99
Figura 6. 30 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO ₂ (>1,0 e <1,2%) para combinação eterdiamina e amido com 75% de amilopectina – Amostra de grossos.....	99
Figura 6. 31 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO ₂ (>1,0 e <1,2%) para combinação eterdiamina e amido com 100% de amilopectina – Amostra de grossos.....	100
Figura 6. 32 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO ₂ (>1,8 e <2,0%) para combinação eterdiamina e amido com 50% de amilopectina – Amostra de grossos.....	100

Figura 6. 33 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO ₂ (>1,8 e <2,0%) para combinação eterdiamina e amido com 75% de amilopectina – Amostra de grossos.....	101
Figura 6. 34 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO ₂ (>1,8 e <2,0%) para combinação eterdiamina e amido com 100% de amilopectina – Amostra de grossos.....	101
Figura 6. 35 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO ₂ (>1,0 e <1,2%) para combinação etermonoamina e amido com 100% de amilopectina – Amostra de finos.....	102
Figura 6. 36 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO ₂ (>1,8 e <2,0%) para combinação eterdiamina e amido com 100% de amilopectina – Amostra de finos.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela VI. 1: Resultados das análises químicas das amostras de grossos e finos	68
Tabela VI. 2: Resultado das análises da composição mineralógica das amostras de grossos e finos.....	69
Tabela VI. 3: Resultado das análises do grau de liberação do quartzo das amostras de grossos e finos.....	69
Tabela VI. 4 - Granuloquímica da amostra de grossos.....	71
Tabela VI. 5 - Granuloquímica da amostra finos	71
Tabela VI. 6: Resultados das análises de densidade de sólidos e superfície específica das amostras de grossos e finos.....	72
Tabela VI. 7: Parâmetros e níveis ajustados das variáveis utilizadas nos testes com planejamento fatorial de experimentos.	89
Tabela VI. 8: Resultados da simulação para especificação CLS (%SiO ₂ = 1,0 a 1,2%) – Amostra de grossos.	95
Tabela VI. 9: Resultados da simulação para especificação CNS (%SiO ₂ = 1,8 a 2,0%) – Amostra de grossos.	95
Tabela VI. 10: Resultados da simulação para especificação CLS (%SiO ₂ = 1,0 a 1,2%) – Amostra de finos.	97
Tabela VI. 11: Resultados da simulação para especificação CNS (%SiO ₂ = 1,8 a 2,0%) – Amostra de finos.	97

RESUMO

A flotação de minérios é um processo físico-químico utilizado para a separação seletiva de substâncias com propriedades superficiais distintas. A indução dessa propriedade diferenciadora é realizada pela ação de reagentes químicos que se adsorvem nas superfícies das partículas minerais e demais interfaces presentes no processo. Na flotação catiônica reversa, a coleta das partículas de quartzo (SiO_2) é feita pela ação de surfatantes catiônicos do tipo eteraminas, enquanto a hematita (Fe_2O_3) é concentrada na polpa em suspensão através da ação depressora de polímeros orgânicos naturais do tipo amidos. Este trabalho tem por objetivo estudar a influência de tipos de reagente na seletividade da flotação de um minério de ferro através da utilização de dois coletores/espumantes (etermonoamina e eterdiamina), quando utilizados na presença de três amidos de milho distintos, diferentes entre si em relação ao conteúdo de amilose e amilopectina atuando como floculantes e depressores. Foram realizados testes de flotação em escala de bancada com duas frações dos minérios da Samarco Mineração, classificadas como finos (D_{50} igual a 20 μm) e grossos (D_{50} igual a 70 μm). Os resultados mostram que a etermonoamina é mais seletiva para a flotação de finos e a eterdiamina para grossos. Além disso, para ambos os minérios testados, a etermonoamina apresenta maior facilidade para a obtenção de baixo teor de SiO_2 no concentrado, enquanto a eterdiamina permite resultados mais eficientes na recuperação metalúrgica de ferro. O pH mostrou influência significativa na seletividade dos reagentes, apresentando faixas ótimas de trabalho, específicas para cada tipo de eteramina, ou seja, a eterdiamina exige valores mais elevados de pH quando comparada à etermonoamina. O conteúdo de amilopectina nos amidos tem forte influência na seletividade da flotação sendo que o amido contendo 100% de amilopectina apresentou os máximos valores de índice de seletividade e eficiência de separação para ambos os minérios testados. A avaliação dos resultados permitiu ainda simular estratégias otimizadas de processo (dosagem, pH, tipo de coletor e tipo de depressor) para a obtenção de concentrados com especificações comerciais distintas de qualidade (CNS- *Concentrate Normal Silica* e CLS – *Concentrate Low Silica*) e máxima recuperação metalúrgica a partir desses minérios. Os resultados mostraram que a eterdiamina seria o melhor coletor para obtenção de concentrados CLS ($1,0\% \leq \% \text{SiO}_2 \leq 1,2\%$) ou CNS ($1,8\% \leq \% \text{SiO}_2 \leq 2,0\%$) para grossos, enquanto para finos a melhor estratégia seria a utilização de etermonoamina para obtenção de concentrado CLS e eterdiamina para obtenção de CNS. Em todas as situações, os melhores resultados foram conseguidos quando os coletores foram utilizados em conjunto com o amido contendo 100% de amilopectina.

Palavras Chave: Flotação, reagentes, minério de ferro, seletividade.

ABSTRACT

Froth flotation of ores is a physicochemical process used for selective separation of substances with different surface properties. The induction of this distinguishing property is held by action of reagents that adsorb on the mineral surface of particles and other interfaces present in the process. At cationic reverse flotation, particles of quartz (SiO_2) are collected by the action of cationic surfactants, designated as etheramines, while hematite (Fe_2O_3) is concentrated in the pulp in suspension through depressant action of natural organic polymers such as starch. This work aims to study the influence of reagent types on selectivity of iron ore flotation through use of two collectors/frothers (ethermonoamine and etherdiamine), when used in the presence of three types of corn starches with different contents of amylose and amylopectins, acting as flocculants and depressants. Flotation tests were conducted at bench scale with two fractions of ores from Samarco Mineração, classified as fines ($D_{50} = 20 \mu\text{m}$) and coarse ($D_{50} = 70 \mu\text{m}$). The results show that the ethermonoamine is more selective than etherdiamine in flotation of fines, while etherdiamine is more effective for the coarse fraction. In addition, for both minerals tested, ethermonoamine yields lower SiO_2 grade in the concentrate, while etherdiamine enhances the metallic recovery of iron. The pH affected significantly the selectivity of reagents, showing specific operation ranges for each type of etheramine, in other words, etherdiamine requires higher pH values compared to ethermonoamine. The amylopectin content in starches strongly affected the selectivity of flotation, and starch containing 100% amylopectin presented the maximum Selectivity Index and Separation Efficiency values for both minerals tested. The evaluation of the results allowed the simulation of optimized process strategies (dosage, pH, collector type and depressant type) for obtaining concentrates with distinct commercial quality specifications (CNS-Concentrate Normal silica and CLS-Concentrate Low silica) and maximum metallurgical recovery for these ore types. The simulation results showed that etherdiamine would be the best collector to obtain CLS concentrates ($1,0\% < \% \text{SiO}_2 < 1,2\%$) or CNS ($1,8\% < \% \text{SiO}_2 < 2,0\%$) for the coarse fraction, while for fines, the best strategy would be to use ethermonoamine to produce CLS concentrates and etherdiamine to obtain CNS. In all situations, the best results were achieved when the collectors were used together with starch containing 100% amylopectin.

Key words: froth flotation, chemical reagents, iron ore, selectivity index.

1 – INTRODUÇÃO

A utilização de minérios de ferro na siderurgia mundial exige teores metálicos elevados de ferro (Fe), com conteúdos reduzidos de contaminantes, principalmente sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e fósforo (P). Em função da escassez de minérios de alto teor na natureza, a obtenção de produtos com estas características é possível através de técnicas de concentração de minérios marginais aplicadas em usinas de beneficiamento. O Brasil, além de possuir uma das maiores reservas de minério de ferro do mundo (acima de 49 bilhões de toneladas), é um dos maiores produtores mundiais de concentrados (*pellet feed*) utilizados na produção de pelotas.

Os finos e ultrafinos de minérios marginais com baixo conteúdo metálico podem ser concentrados através de técnicas de beneficiamento mineral para produção de pellet feed e pelotas. Os benefícios no uso de pelotas como parte ou na totalidade da composição da carga metálica de processos siderúrgicos de altos fornos ou redução direta são:

- alta pureza (teor de Fe elevado com conteúdos reduzidos de SiO_2 , Al_2O_3 , MnO, MgO, CaO, P e S);
- resistência mecânica elevada e uniforme, com baixa tendência à abrasão e baixa degradação durante as etapas de transporte, estocagem e carregamento dos fornos;
- características metalúrgicas superiores como alta redutibilidade, baixa crepitação (geração de finos durante redução) e boa resistência mecânica em atmosfera redutora;
- excelente permeabilidade em função da homogeneidade de forma e tamanho (9-15 mm de diâmetro);
- alta porosidade (25 a 30%) e composição mineralógica uniforme sob a forma de hematita (facilmente redutível);
- baixa geração de escória em função da basicidade equilibrada, eliminando a necessidade de uso de outros fundentes;
- Baixo consumo energético durante etapa de redução.

A flotação tem importância destacada na produção de pelotas de alta qualidade para o mercado siderúrgico mundial, sendo considerado o processo mais eficiente e amplamente utilizado para concentrar minerais oxidados de ferro, a partir de minérios de conteúdo reduzido de ferro e ganga silicatada, tais quais os encontrados

atualmente no Quadrilátero Ferrífero Brasileiro. Este processo é possível através da utilização de reagentes que modificam as propriedades físico-químicas das superfícies das partículas minerais que se deseja separar, reforçando o caráter hidrofílico (afinidade pela água) da hematita e tornando as superfícies do quartzo hidrofóbicas (ávidas pelo ar). Vários produtos químicos são capazes de realizar as funções essenciais ao processo de flotação, com destaque para os surfatantes e os polímeros.

Agentes surfatantes são utilizados na flotação catiônica reversa de ferro exercendo a função de coletores de quartzo. A adsorção desses tensoativos catiônicos na superfície mineral negativamente carregada do quartzo torna essas partículas hidrofóbicas. Os surfatantes mais utilizados na flotação de oximinerais são as eteraminas, que na faixa adequada de pH se dissociam em frações iônicas e moleculares, acumulando a função de espumantes.

A ação espumante é fundamental para a formação das bolhas de ar necessárias à dinâmica de coleta das partículas. A função de determinação do tamanho das bolhas e o controle de sua estabilidade podem ser especificamente realizados por agentes espumantes, apesar de pouco explorada/aplicada, na flotação de minério de ferro.

Polímeros orgânicos têm a função de flocular e deprimir seletivamente as partículas de hematita, e demais constituintes minerais de ferro, mantendo-as concentradas na fração designada como afundado. As propriedades estruturais destes polímeros tornam as partículas de minerais de ferro ainda mais hidrofílicas, inibindo a ação dos coletores sobre as mesmas, de forma que as bolhas de ar não sejam capazes de carregá-las. Amidos naturais de milho e mandioca são os mais aplicados para esta função, em razão do baixo custo, disponibilidade e eficiência.

A funcionalidade dos reagentes de flotação no processo é garantida pela ação modificadora de agentes reguladores de pH que otimizam sua ação. O hidróxido de sódio (NaOH) é o produto empregado na flotação catiônica reversa de minério de ferro para esta função, cuja eficiência é atingida na faixa alcalina, usualmente em pH entre 9 e 11.

O desempenho do processo de flotação depende da eficiência funcional dos reagentes, influenciada pelas diferenças estruturais do tipo de coletor e depressor utilizados, pela relação de dosagens desses reagentes e pelo pH, além das características físicas, químicas e mineralógicas dos minérios. A complexidade do

processo é reflexo dos diferentes efeitos gerados pelas interações de cada um desses parâmetros. Eteraminas e amidos podem ter estruturas diferentes de acordo com seu método de produção ou matéria-prima de origem. Entre os surfatantes mais utilizados na flotação de ferro, a etermonoamina difere da eterdiamina em relação ao número de cabeças polares e pelo tamanho de cadeia hidrocarbônica. Já os amidos têm propriedades distintas em função das proporções de conteúdo de amilose e amilopectina.

A eficiência do processo de concentração pode ser medida pela qualidade do concentrado produzido, através da isenção de impurezas e pela produtividade representada pela recuperação do metal de interesse. A associação desses dois parâmetros é traduzida pelo índice de seletividade e pela eficiência de separação do processo.

Os desafios impostos pelos minérios disponíveis, associados às restrições de custo e à necessidade de alta produtividade nos empreendimentos de mineração, geram a demanda por reagentes de alto desempenho, baixo consumo, custo atrativo e fácil manipulação. Estes produtos devem ainda ter alta disponibilidade no mercado além de serem atóxicos à saúde e ao meio ambiente.

Vários estudos vêm sendo conduzidos para o desenvolvimento dos reagentes que sejam capazes de maximizar a recuperação metalúrgica do metal de interesse sem comprometer a qualidade do concentrado produzido. Entretanto, a evolução do desenvolvimento da técnica de concentração de minério de ferro pelo processo de flotação exige a aplicação de reagentes mais sofisticados do ponto de vista tecnológico, permitindo a mudança de patamar nos resultados praticados atualmente. Muito tem sido estudado, mas os avanços práticos ainda são modestos e carecem de abordagens menos conservadoras.

2 – OBJETIVO

2.1 – Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é investigar o comportamento do processo de flotação catiônica reversa de minérios oxidados de ferro, mediante aplicação de diferentes tipos de reagentes, através da realização de testes de flotação em bancada.

2.2 – Objetivos específicos

- Avaliar a diferença de desempenho entre a etermonoamina e a eterdiamina através de ensaios de flotação em escala de bancada, com amostras minerais de granulometrias e características distintas. Definir qual desses coletores é mais eficiente em termos de seletividade e em que condições de processo essa seletividade é máxima.
- Avaliar o desempenho desses coletores na presença de amidos com características estruturais distintas em relação ao conteúdo dos polímeros amilose e amilopectina.
- Investigar a influência das variáveis de processo dosagem de coletor, dosagem de depressor e pH de flotação, no desempenho dos reagentes investigados através de testes com planejamento fatorial de experimentos.
- Simular condições ótimas de processo e definir as melhores combinações de reagentes para o atendimento a especificações restritas de qualidade (teor de SiO_2 no concentrado), identificando as máximas produtividades possíveis (recuperação metalúrgica) na obtenção de dois tipos de concentrados (CLS e CNS) para cada tipo de minério testado (finos e grossos).

3 – RELEVÂNCIA

Os reagentes químicos utilizados na flotação representam uma parcela importante do custo de produção de concentrados de minério de ferro. Este custo vem aumentando significativamente nos últimos anos em função das altas e crescentes dosagens requeridas, impostas pela complexidade dos minérios disponíveis.

A relevância da execução deste trabalho está na busca por reagentes mais eficientes, capazes de atender as especificações de produto e de processo requeridas, associadas à máxima produtividade e que permitam a otimização da relação custo benefício aplicada na prática industrial. Também se buscou ampliar a discussão sobre as formas de aplicação desses reagentes, reduzindo-se as generalizações.

4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será realizada uma revisão da literatura sobre os aspectos gerais do processo de concentração de minério de ferro por flotação com uma abordagem focada no uso dos reagentes.

4.1 – Siderurgia: Produção de pelotas de alta qualidade

O ferro é o quarto elemento químico mais abundante na crosta terrestre, precedido por oxigênio, silício e alumínio, sendo desta forma o segundo metal mais presente (SALES, 2012). Ocupa cerca de 5% da crosta ocorrendo de forma majoritária ou minoritária em todas as classes minerais. Existem mais de 400 minerais com teores detectáveis, com concentrações variando de menos de 1% a mais de 70%. (TAKEHARA, 2004). O ferro tem densidade de 7870 kg/m^3 , sob a forma metálica é dúctil e maleável e apresenta condutividade elétrica moderada com propriedades de magnetização variáveis com a temperatura. A versatilidade de aplicações para este metal (principalmente sob a forma de produtos acabados de aço), associada ao seu custo relativamente baixo qualifica o ferro como o metal mais importante para o desenvolvimento moderno da nossa sociedade.

Cerca de 80% do ferro produzido no mundo é destinado ao uso na siderurgia para aplicação na construção civil, indústria bélica, aeroespacial, automotiva, de eletrodomésticos e de máquinas e equipamentos. Segundo SILVA (2011), o aço é o material mais utilizado na indústria, uma vez que pode ser encontrado em todo tipo de projeto.

A produção do aço é feita através do uso de diferentes fontes de cargas metálicas, que podem ser naturais (minérios granulados ou *lumps*), processados (sínter e pelotas) ou reciclados (sucatas). Dentre as diversas matérias-primas necessárias à produção do aço, a mais importante é o minério de ferro, tanto em quantidade, quanto em custo (SILVA, 2011). Os minérios de ferro granulados tal qual encontrados na natureza têm composição química e características físicas e metalúrgicas limitadas e são cada vez mais escassos. Segundo SILVA (2011), o desenvolvimento de processos de aglomeração possibilitou que finos de minério de ferro, antes considerados rejeitos de lavra sem aplicação direta na indústria siderúrgica,

passassem a ter valor econômico, quando processados sob a forma de sinter e pelota para uso em altos fornos ou fornos elétricos de redução direta.

Esses aglomerados devem conter elevado teor de ferro e mínimo de enxofre e fósforo, ter uniformidade física, faixa granulométrica estreita (com isenção de finos), suficiente resistência mecânica em relação aos esforços internos do forno sob temperatura elevada com resiliência ao amolecimento, para assegurar boa permeabilidade à coluna de carga dos reatores metalúrgicos de redução com o objetivo de baixar o consumo de “coke-rate” e aumentar a velocidade de redução da carga (SILVA, 2011).

4.1.2 – Produção de concentrados de minério de ferro e pelotas

As exigências do mercado por concentrados com teores de ferro mais elevados para melhorar a produtividade da indústria de aço e ferro aumentaram a importância do processo de flotação em relação à pré-concentração convencional de minério por métodos gravitacionais ou por separação magnética (HOUOT, 1983).

Segundo ARAÚJO (2007), o processamento mineral, tratamento de minérios ou beneficiamento mineral pode ser conceituado como o conjunto de operações básicas que são realizadas em uma matéria-prima mineral (minério bruto) com o objetivo de se obter sua adequação, ou seja, produtos comercializáveis.

Esse conjunto de operações unitárias inclui, dentre outras: fragmentação (redução do tamanho de blocos e/ou partículas), separação por tamanhos ou classificação (colocação dos materiais dentro de uma faixa adequada de tamanhos), concentração (separação de espécies mineralógicas de valor econômico das demais), separação sólido-líquido (separação da água utilizada nas operações e disposição de rejeitos), e diversas outras operações auxiliares (manuseio, transporte, amostragem, estocagem, etc.). Na quase totalidade dos casos de aplicação industrial do tratamento de minérios as diversas operações das várias fases se apresentam de forma conjunta, arranjadas sequencialmente de modo a maximizar a recuperação dos minerais úteis contidos no minério e adequar os produtos obtidos aos seus usuários (ARAÚJO, 2007).

As etapas do processo de beneficiamento mineral, baseadas nos fluxogramas dos concentradores da Samarco Mineração, foram amplamente descritas em trabalhos de

MAPA (2006), BATISTELI (2007), TURRER (2007), VIEIRA (2008), VIEIRA (2011), CASTRO (2012), e RODRIGUES (2016).

Em linhas gerais, o tratamento do minério de ferro inicia-se com o desmonte e lavra da jazida mineral através da utilização de explosivos e equipamentos móveis. O ROM produzido é transportado por veículos de grande porte e correias transportadoras que abastecem as instalações de britagem e peneiramento onde o minério é fragmentando e classificado em circuitos combinados de equipamentos, cujos tipos, disposição e tamanhos, nos projetos, dependem das características de compacidade do minério, capacidade de produção e especificação dos produtos gerados.

Considerada o primeiro estágio no processo de cominuição, atuando na faixa dos maiores tamanhos, a britagem pode ser dividida em primária e secundária. Utiliza equipamentos de grande robustez, sendo os britadores de mandíbulas, giratórios de impacto e de rolo dentado os mais utilizados (GALERY et al., 2007(b)). Entretanto, moinhos autógenos ou semi-autógenos têm sido estudados e utilizados com essa função em circuitos combinados ou não com outros britadores.

No processo de concentração, o minério de ferro é disposto em pilhas que alimentam a etapa de moagem, onde o tamanho das partículas é adequado para os processos subsequentes de concentração. A cominuição da polpa é realizada em moinhos revolventes tubulares, carregados por corpos moedores esféricos (chamados bolas), em circuitos abertos, fechados, ou combinados, cuja classificação de tamanho das partículas minerais, normalmente, é feita por baterias de hidrociclones com diâmetros diferentes.

O hidrociclone é um equipamento que se caracteriza por usar o efeito de centrifugação como principal agente de classificação de partículas minerais (GALERY et al., 2007(a)) Essa classificação, além de regular a faixa de tamanho adequada ao processo de concentração, elimina a fração de ultrafinos e coloides (lamas) através do processo conhecido como deslamagem. O processo de deslamagem é feito em múltiplos estágios e sua eficiência é garantida pela dispersão das partículas realizada através do ajuste do pH da polpa (ARAUJO et al., 2005).

Os produtos da deslamagem são enviados para a flotação, onde as espécies minerais úteis (ferro) e a ganga (sílica) são separadas em equipamentos diversos chamados células de flotação. Os circuitos de flotação mais modernos são multi-estagiados onde

as frações granulométricas de grossos e finos são tratadas em circuitos distintos. O material mais grosseiro é tratado em células mecânicas convencionais e/ou tanques de grande volume, enquanto que os finos são concentrados de forma mais eficiente em colunas de flotação. Nesses processos são adicionados os reagentes estudados neste trabalho, que são descritos de forma mais ampla nos capítulos seguintes.

Na sequência, são aplicadas operações de separação sólido-líquido com objetivo de recuperação/recirculação de água, adequação da porcentagem de sólidos das polpas para as etapas subsequentes, desaguamento final de concentrado e preparação de rejeitos para descarte. Segundo VALADÃO (2007), a separação sólido-líquido é uma etapa importante, às vezes crítica no processamento mineral, caracterizada pelo alto consumo de energia, que no caso dos minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero chega a representar 15 a 40% do consumo energético total das usinas.

Os rejeitos gerados nas etapas de deslamagem e flotação são previamente desaguados em espessadores e descartados em barragens de rejeitos ou cavas. Este material pode ainda ser filtrado e empilhado. O concentrado gerado na flotação após atendimento das especificações físicas e químicas segue para etapas de espessamento, transporte por mineroduto e filtragem para ser comercializado como finos de minério de ferro, ou alimenta usinas de pelotização para ser aglomerado como pelotas.

Na pelotização, os finos de minérios concentrados são processados em etapas sequenciais que compreendem a preparação da matéria-prima, formação de pelotas cruas em discos de pelotamento e o endurecimento em fornos de pelotização (SILVA, 2011), através de ciclos térmicos de secagem, queima e resfriamento.

O processo integrado para a produção de pelotas de alta qualidade através da concentração por flotação pode ser exemplificado pelo processo produtivo da Samarco Mineração. Essas operações unitárias podem ser observadas de forma sumariada na figura 4.1.

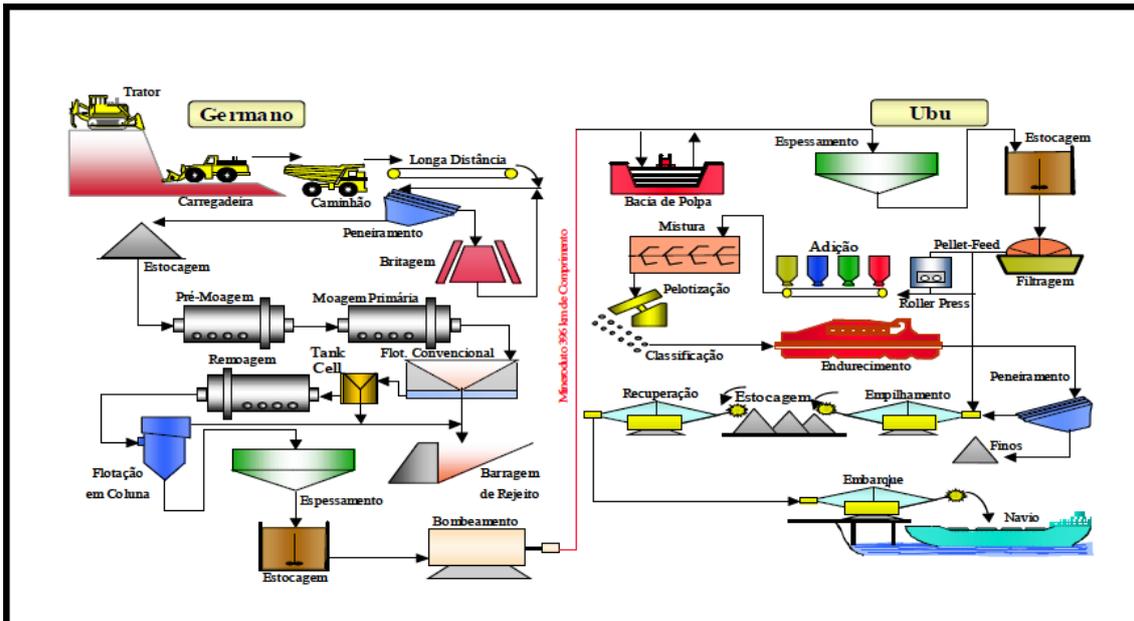


Figura 4. 1 - Processo produtivo da Samarco Mineração

4.2 – Flotação: aspectos gerais

Nas seções a seguir serão descritas as generalidades e especificidades do processo de flotação na concentração de minério de ferro.

4.2.1 – Conceitos básicos e definições

Mineral é todo corpo inorgânico de composição química e propriedades físicas definidas, encontrado na crosta terrestre. Quando o mineral ocorre em concentrações e quantidades que permitam seu aproveitamento econômico tem-se um jazimento ou uma jazida mineral. Se o aproveitamento econômico não é imediato tem-se um depósito mineral. Um depósito mineral pode passar a ser uma jazida mineral em função da conjuntura político-econômica. Neste contexto os avanços das tecnologias aplicadas no processamento mineral são fundamentais para viabilizar e maximizar o aproveitamento e uso desses recursos naturais não renováveis.

Segundo TAKEHARA (2004), dentre os minerais que constituem o minério de ferro, os principais podem ser agrupados por classes, de acordo com a sua composição química como óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos, sendo que a classe mineral de maior expressão econômica são os óxidos.

Dentre os treze óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro conhecidos, MAPA (2006) destaca a importância dos minerais hematita e magnetita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e goethita (FeO.OH) do ponto de vista do beneficiamento de minério de ferro no Quadrilátero Ferrífero. O quartzo é o principal mineral de ganga, além dos argilominerais (caulinita e gibbsita) e traços de mica, que ocorrem em pequenas proporções (ROCHA et al., 2012 apud RODRIGUES, 2016). Esses compostos são distribuídos de forma combinada nas diversas formações de rochas itabiríticas encontradas nas jazidas do complexo de Alegria.

Segundo ROCHA e BRANDÃO (1996) apud RODRIGUES (2016), a goethita terrosa (“limonita”) e os argilominerais constituem um grupo de constituintes secundários que, apesar de menos expressivos, quando comparados aos principais constituintes do minério, requerem uma atenção especial pelos efeitos nocivos que podem causar no tratamento do minério, gerando lamas e arrastando consigo impurezas diversas, das quais as mais críticas são o fósforo e o alumínio. A remoção desses elementos e compostos nos minérios durante o beneficiamento é um desafio recorrente na tecnologia mineral.

Um minério é constituído por uma porção de substâncias úteis, classificada como mineral(is) minério(s) e um conjunto de minerais que não são aproveitados no processo industrial, denominado de ganga. Segundo PERES et al. (2007), a separação dessas espécies é realizada em sistemas dinâmicos pela exploração de uma propriedade chamada diferenciadora que pode ser, por exemplo: cor, brilho, susceptibilidade magnética, condução de cargas e propriedades de superfície (naturais ou induzidas).

Técnicas de concentração são amplamente estudadas para a utilização econômica de minérios marginais de classificação intermediária, agregando valor para esses produtos. PERES et al. (2007) relatam que os métodos de concentração podem ser divididos em: métodos densitários ou gravíticos, métodos magnéticos, métodos elétricos, flotação e outros métodos.

Atendidos os três requisitos fundamentais elencados por GAUDIN (1939): liberação das fases constituintes, existência de propriedade diferenciadora e separabilidade dinâmica; a recuperação econômica do metal de interesse, e a eficiência de separação dos constituintes de um minério, dependem da escolha e aplicação do processo de

concentração mais adequado. Se o metal de interesse estiver disseminado na rede cristalina dos minerais de ganga, serão requeridas técnicas químicas de separação, tais como a lixiviação.

Os processos tradicionais de concentração magnética, separação eletrostática e por gravimetria (meio denso ou em correntes) são baseados nas propriedades naturais de susceptibilidade magnética, susceptibilidade elétrica e densidade dos minerais, respectivamente (PERES et al., 2007). Entretanto, esses processos não teriam capacidade suficiente para produzir metais e fosfatos capazes de suprir a demanda crescente da humanidade.

Neste contexto, a flotação se posiciona como o mais eficiente processo de concentração mineral por ser baseado na exploração das propriedades superficiais das partículas que podem ser modificadas ou induzidas pela utilização de reagentes químicos. A versatilidade e capacidade de tratar minérios com características bem distintas em uma ampla faixa granulométrica classifica a flotação como o método de concentração mais utilizado no tratamento de minérios.

FILIPPOV et al. (2014) classifica a flotação como a solução mais eficaz, tanto tecnologicamente quanto economicamente, na produção de concentrados de ferro. A demanda crescente por *pellet feed* com conteúdo limitado de sílica, alumina e outras impurezas tem levado ao aumento da utilização da flotação em relação a métodos de concentração magnética e separação gravítica.

Conceitualmente, “flotação em espuma, ou simplesmente flotação, é um processo de separação aplicado a partículas sólidas que explora diferenças nas características de superfície entre as várias espécies presentes. O método trata misturas heterogêneas de partículas suspensas em fase aquosa (polpas). Os fundamentos das técnicas que exploram características de superfície estão em um campo da ciência conhecido como físico-química das interfaces, química de superfície, química das interfaces ou propriedades das interfaces.” (PERES et al., 2007).

ARAUJO et al. (2005) e FILIPPOV et al., (2014), classificam as diferentes rotas de flotação disponíveis para concentração de minério de ferro como flotação aniônica direta de óxidos de ferro, flotação catiônica reversa de quartzo; e flotação aniônica reversa de quartzo ativado.

Segundo HOUOT (1983) e FILIPPOV et al., (2014), métodos de flotação direta de óxidos de ferro com reagentes aniônicos foram os primeiros a serem testados e aplicados. Entretanto, o método mais comumente aplicado é aquele que é baseado na flotação catiônica de sílica e silicatos (flotação reversa), e que é precedido, ou não, por floculação seletiva ou deslamagem. Todas as grandes unidades produtoras de *pellet feed* brasileiras utilizam a flotação catiônica reversa.

MA e GONTIJO (2011) realizaram estudos comparativos entre rotas de flotação catiônica reversa e flotação aniônica reversa através de testes de flotação em escala de bancada e avaliaram o efeito das lamas nesses processos. Os resultados mostraram que, após a deslamagem, a recuperação global de ferro na flotação aniônica reversa é significativamente maior que na flotação catiônica para um mesmo teor no concentrado. Para partículas ultrafinas ($>10\mu\text{m}$), a perda metálica na flotação catiônica reversa é superior a 92% devido ao arraste de partículas ultrafinas de hematita. No entanto, na flotação aniônica reversa a perda foi em torno de 42% na faixa de tamanho de partícula de 5 a $10\mu\text{m}$, enquanto que quase todas as partículas ultrafinas de quartzo foram rejeitadas. Na faixa de tamanho de partículas grossas ($>210\mu\text{m}$), o desempenho de flotação catiônica reversa é ligeiramente melhor do que aquele da flotação aniônica reversa, com mais partículas de quartzo grosseiro rejeitadas. Estes autores concluíram que a grande vantagem de flotação aniônica reversa sobre flotação catiônica reversa foi a sua excelente capacidade para separar seletivamente partículas ultrafinas de quartzo e hematita.

4.2.2 – Propriedades das interfaces

O entendimento e a compreensão dos mecanismos que governam a seletividade do processo de flotação requerem a definição de alguns conceitos das propriedades das Interfaces que são apresentados na sequência.

Interface é uma região tridimensional e heterogênea, de dimensões desprezíveis, compreendida entre duas fases. Por se tratarem de corpos ou espécies homogêneas, as fases possuem propriedades físicas e químicas constantes em uma mesma direção. No entanto as propriedades presentes em uma interface se diferem das propriedades das fases que a formam. Além disso, essas propriedades não são necessariamente constantes na direção da espessura da interface, ou seja, ela pode variar em outras direções (PERES, 2007), conforme pode ser observado na representação da figura 4.2.

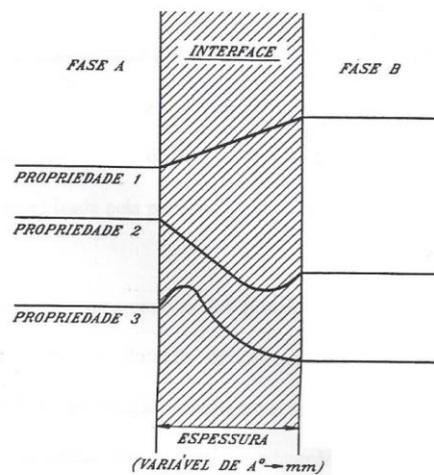


Figura 4. 2 - Representação esquemática de uma interface (COELHO, 1984; apud AGUIAR, 2014)

No processo de flotação estão presentes três fases distintas: sólida, líquida e gasosa, ou seja, partículas minerais de espécies diferentes, água e produtos químicos em solução, e o ar, respectivamente. Dessa forma é possível a existência de cinco tipos de interfaces (sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gás, líquido-líquido e líquido-gás), todas com importância destacada no comportamento da flotação e na eficiência do processo, por consequência (PERES et. al., 2007). O estudo da eficiência de produtos químicos atuando como reagente de flotação exige a compreensão e a manipulação assertiva dos mecanismos presentes em cada uma dessas interfaces.

A seletividade do processo de flotação se baseia no fato de que as partículas de diferentes espécies minerais podem apresentar diferentes graus de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade. Esses conceitos estão associados à molhabilidade da partícula mineral pela água, sendo que partículas hidrofílicas seriam aquelas com maior afinidade pela água (ou com menor afinidade pelo ar) enquanto que as hidrofóbicas seriam mais avidas pelo ar e com menor afinidade pela água (PERES et al., 2007). Este conceito está relacionado à polaridade das substâncias, uma vez que a água é uma substância polar e o ar é uma substância apolar (ou não polar, ou seja, que não possui um dipolo permanente). Substâncias polares têm afinidade com substâncias polares e substâncias apolares têm afinidade por substâncias não polares. Substâncias polares têm aversão a substâncias não polares.

As características de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade nas superfícies minerais podem ser avaliadas pela mensuração do ângulo de contato, conforme ilustração da figura

4.3, onde o sólido representa uma substância hidrofílica na seção A e hidrofóbica na seção C.

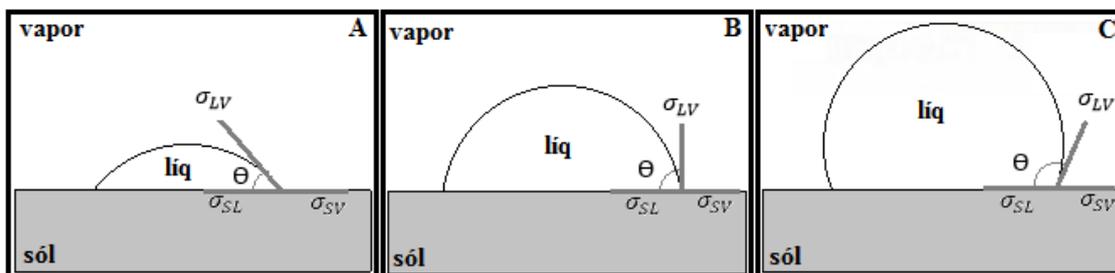


Figura 4. 3 - Ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida.

A maioria dos minerais é naturalmente hidrofílica e a versatilidade da aplicação da flotação, conforme relatado anteriormente, para a separação de uma gama imensa de minerais (óxidos, sulfetos, silicatos, fosfatos etc.) se dá pelo fato de que a hidrofobicidade ou hidrofilicidade das superfícies minerais podem ser modificadas pela ação de espécies químicas concentrados na superfície mineral. Esta concentração de reagentes na interface recebe o nome de adsorção. Com base na interação entre adsorvido e adsorvente, e na especificidade entres estes, a adsorção pode ser classificada como física ou química e como específica ou não específica conforme se segue (PERES, 2007):

- Adsorção física (fisissorção) – quando as interações entre adsorvido e adsorvente se equivalem a ligações químicas secundárias ou residuais do tipo forças eletrostáticas, ligação de van der Waals, interação dipolo-dipolo (permanente ou induzido) e ligações de hidrogênio. A adsorção física se faz sem transferência de cargas entre o adsorvente e o adsorvido e propicia a formações de camadas sobrepostas do adsorvido ou multicamadas.
- Adsorção química (quimissorção) – quando as ligações entre o adsorvente e o adsorvido são do tipo ligações químicas primárias, como ligação covalente ou iônica, dando origem à formação de compostos de superfície, sob a forma de monocamadas.
- Adsorção específica – quando os mecanismos de interação predominantes independem da atração eletrostática, ou seja, quaisquer outras interações estão presentes na adsorção. Na adsorção específica os íons adsorvidos

podem aumentar, reduzir, neutralizar ou reverter a carga elétrica efetiva do sólido. Esta adsorção é lenta e irreversível.

- Adsorção não específica – sólidos em meio aquoso estão eletricamente carregados e este tipo de adsorção ocorre em resposta à interação eletrostática do sólido e os íons do reagente (coletor por exemplo). Esta adsorção é rápida e reversível e o sinal de carga original do sólido não pode ser revertida.

Segundo PERES et al. (2007), a tensão interfacial é outra grandeza interfacial mensurável que se manifesta na interface líquido-gás em sistemas de flotação. De conceituação menos trivial, sua definição é feita segundo conceitos mecânicos, termodinâmico e químico. Quimicamente a tensão interfacial (superficial) pode ser considerada como a resistência à formação de uma ligação química. A termodinâmica define o conceito de variação de energia livre de superfície como a energia requerida para trazer moléculas do interior da fase para a interface. Já a definição mecânica se refere ao trabalho necessário para produzir um acréscimo unitário de área, quando se visualiza a expansão de uma película de sabão, sustentada por um dispositivo formado por três arames fixos e um móvel, deformada pela aplicação de força “F”.

A interação entre a superfície eletricamente carregada dos minerais e a fase aquosa resulta no aparecimento de uma dupla camada elétrica na interface sólido/líquido, uma vez que as superfícies dos minerais atraem uma atmosfera de íons de carga oposta, chamados de íons contrários. Três zonas se distinguem na dupla camada elétrica, quando se consideram a ocorrência de adsorção não específica:

- Carga superficial – limitada à superfície e devida aos íons determinadores de potencial.
- Camada de Stern – Constituída pelos íons contrários mais próximos ou em contato com a superfície. O plano de Stern é o lugar geométrico por onde passam os centros dos íons hidratados adsorvidos não especificamente. A aproximação destes íons se restringe a seus raios de hidratação.
- Camada difusa ou de Gouy – constituída por íons na fase aquosa próxima à superfície.

Quando há a ocorrência de adsorção específica, a dupla camada elétrica passa a ser constituída por três zonas de carga: a carga do sólido, a carga dos íons adsorvidos especificamente e a camada de Gouy ou difusa. Neste caso dois novos planos são definidos em substituição ao plano de Stern:

- Plano interno de Helmholtz (IHP) - lugar geométrico dos centros das espécies adsorvidas especificamente.
- Plano externo de Helmholtz (OHP) - lugar geométrico dos centros dos íons da camada de Gouy mais próximos da superfície do Sólido.

O deslocamento de partículas sólidas, carregadas (suspensas em uma polpa) em relação ao fluido na presença de um campo elétrico, gera o surgimento de um plano onde a dupla camada elétrica se divide ou se rompe, chamado de Plano de Cisalhamento. A localização do plano de cisalhamento não é definida precisamente. Ocorre no interior da camada difusa em um ponto, provavelmente, muito próxima ao plano externo de Helmholtz. A representação esquemática da dupla camada elétrica pode ser visualizada na figura 4.4.

Estrutura da Dupla Camada Elétrica na Interface Sólido-Líquido

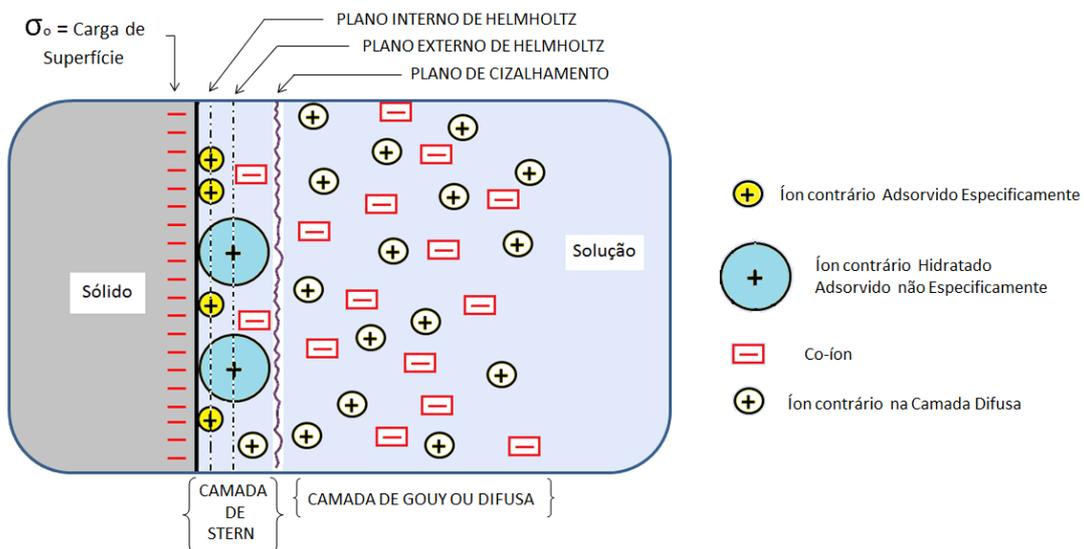


Figura 4. 4 - Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica

O Potencial Zeta pode ser definido como o potencial elétrico gerado pelo deslocamento do plano de cisalhamento. Esse deslocamento diferencial das partes da dupla camada elétrica leva ao aparecimento de um potencial eletrocinético, que

assume importância destacada nos estudos de química das superfícies, e da flotação por consequência, por se tratar de uma grandeza física mensurável. A figura 4.5 apresenta medidas de potencial zeta em função do pH para o quartzo e a hematita. Outras grandezas que podem ser medidas no estudo das propriedades de interface são o ângulo de contato e a tensão superficial.

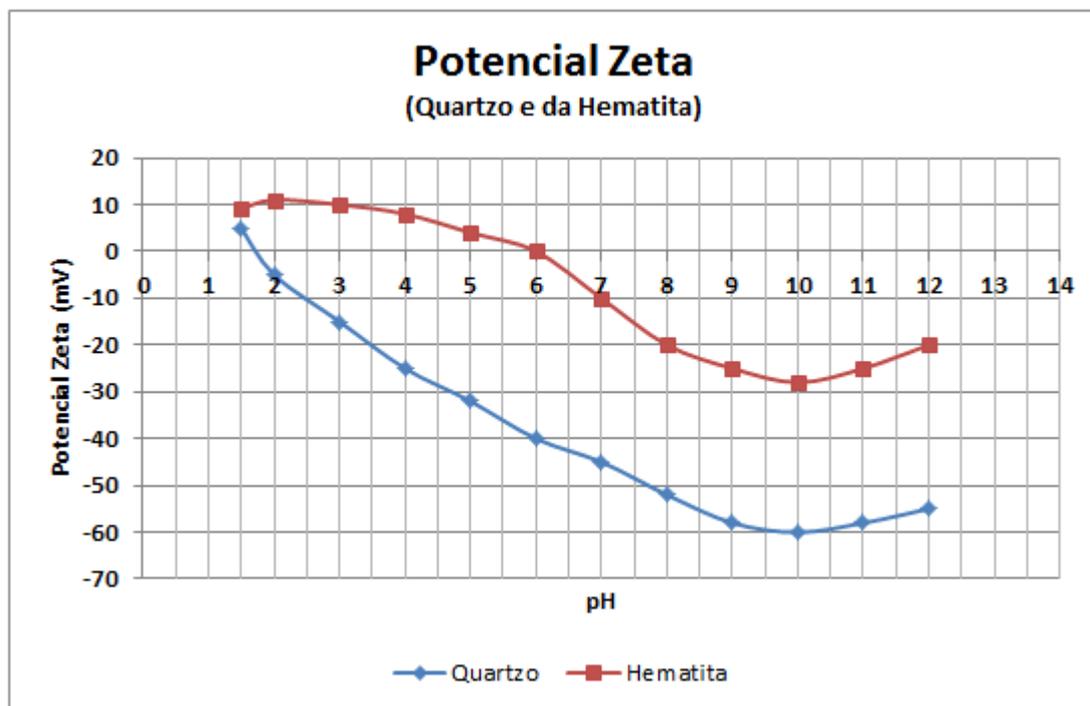


Figura 4. 5 – Medição da variação do potencial zeta do quartzo e da hematita em função do pH

4.2.3 – Variáveis do processo

Segundo NAGARAJ (2005), sendo a flotação é um processo físico químico, tanto os fatores físicos (mais precisamente físico-mecânicos e operacionais), e fatores químicos são igualmente importantes neste processo, e o desempenho da flotação é determinado por interações complexas entre todos estes fatores. Segundo este autor o sistema de flotação tem sido representado esquematicamente na literatura sob a forma de um triângulo (figura 4.6) que equaliza a importância desses fatores, que interagem entre si simultaneamente.

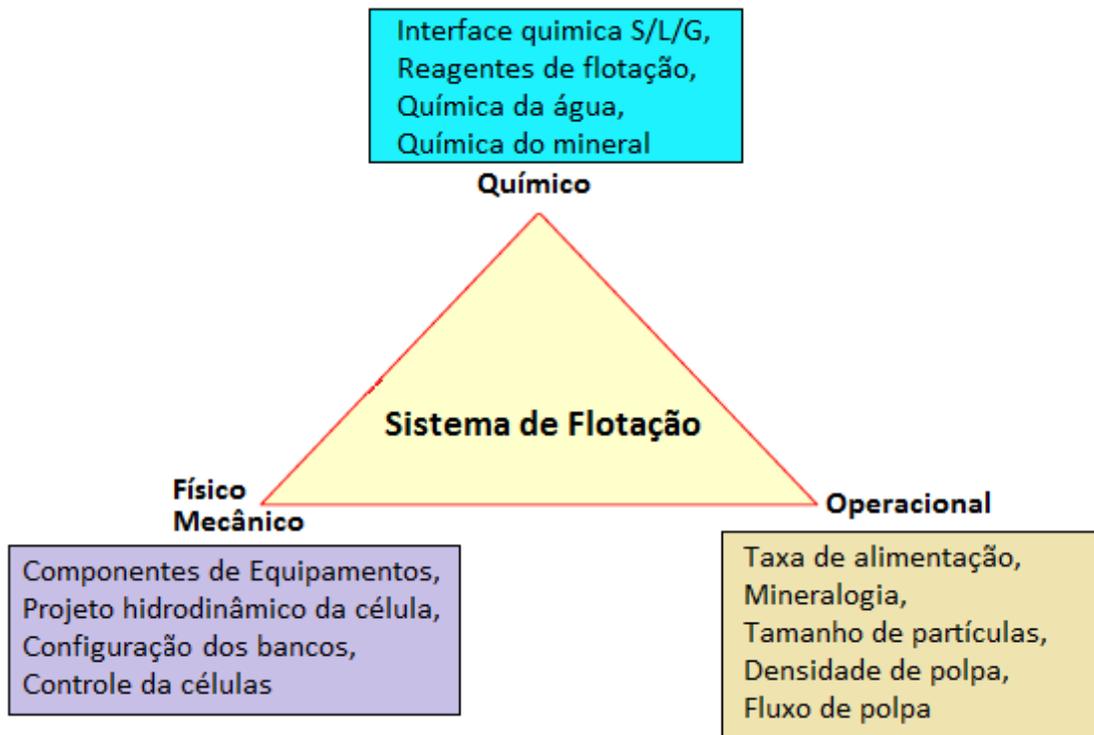


Figura 4. 6 - Representação esquemática do sistema de flotação (NAGARAJ 2005)

Em teoria, quando todos os fatores físicos estão controlados (ou otimizados), uma variação em um parâmetro químico deve refletir claramente uma mudança mensurável na eficiência da flotação (teor, recuperação ou ambos). Na prática, no entanto, isso não parece ser imediatamente óbvio, por causa de restrições e variabilidade operacional, obrigando os engenheiros de processo a recorrer a ferramentas estatísticas para demonstrar alterações significativas no processo (NAGARAJ, 2005).

FILIPPOV et al. (2014) reforça o papel predominante da mineralogia da polpa, bem como do tipo e estruturas moleculares dos coletores e depressores no desempenho da flotação.

4.2.3.1 – Tamanho das Partículas

ARAUJO (2007) enfatiza que a distribuição de tamanho de partículas (distribuição granulométrica) é a principal variável de praticamente todos os processos de tratamento de minérios. Essa distribuição de tamanho de partículas está presente, intrinsecamente, nos aspectos cinéticos dos processos e afeta o desempenho de

todas as operações, sendo, em muitos casos, uma característica que se busca como meta em produtos intermediários e/ou finais no tratamento de minérios.

SOMASUNDARAN (1980) classificou as partículas com base em seu tamanho e comportamento em meio aquoso, da seguinte forma:

- Finos - partículas que são facilmente separáveis por processos físicos de concentração e cujo tamanho médio está compreendido entre 10 μ m e 100 μ m;
- Ultrafinos - partículas que não são facilmente separadas por processos convencionais de concentração, inclusive a flotação, e cujo tamanho médio está compreendido entre 1 μ m e 10 μ m;
- Coloides - partículas cujo tamanho médio é inferior a 1 μ m;
- Lamas - misturas de coloides e ultrafinos naturais e aqueles gerados em processos de cominuição. Uma característica das lamas é ter uma sedimentação bastante lenta.

Na prática e em estudos diversos, os termos finos e grossos são utilizados no sentido mais qualitativo ou conveniente a cada tipo específico de processo ou operação.

VIEIRA e PERES (2007) relatam os dois principais desafios enfrentados no processo de flotação catiônica reversa de quartzo utilizada na concentração de óxidos de ferro relacionados ao tamanho das partículas: (i) – partículas grossas de quartzo não respondem bem à ação coletora das aminas, (ii) – partículas finas (ultrafinas) de ferro não respondem bem à ação depressora dos amidos de milho gelatinizados. Neste trabalho os autores abordaram a primeira questão através da realização de testes de flotação em bancada com uma amostra de quartzo puro para três faixas de tamanho definidas como grossos (-297 μ m +150 μ m), médios (-150 μ m +74 μ m) e finos (-74 μ m +38 μ m).

O uso de curvas correlacionando a recuperação e o tamanho máximo das partículas minerais é comum nos processos de flotação. Diversas equações foram desenvolvidas e apresentadas (DRZYMALA, 1994; SCHULZE, 1982; YOON e LUTTRELL, 1989; DIAZ-PENAFIEL e SOTO, 1994 apud VIEIRA e PERES, 2007) correlacionando o tamanho máximo das partículas com parâmetros de flotação como densidade das partículas, densidade do meio, tensão superficial, tamanho das bolhas, ângulo de adesão e ângulo de contato (VIEIRA e PERES, 2007).

TRAHAR (1981), apud VIEIRA e PERES (2007), reportou que a recuperação de partículas grossas na flotação é mais sensível ao meio químico em comparação com partículas mais finas.

LIMA et al. (2013) relatam que a flotação de minérios de ferro é realizada com a alimentação de partículas na faixa de tamanho entre 10 e 150 μm . As lamas são removidas por hidrociclones e o “*top size*” é limitado a 5-10% >150 μm .

ARAUJO et al. (2005) mencionam que um grau de dispersão adequado das partículas na polpa é requerido para uma deslamagem eficiente. O grau de dispersão é determinado através de ensaios simples e baratos que medem o pH ideal (modulado através da adição de NaOH na polpa, conferindo repulsão eletrostática entre as partículas) para o processo de deslamagem. QUEIROZ (2003) apud ARAUJO et al. (2005) verificou através de testes em escala de bancada que o uso de atrição melhora o desempenho da deslamagem e da flotação por consequência.

LIMA et al. (2013) realizaram ensaios de flotação com três frações granulométricas de um minério de ferro itabirítico e concluíram que a flotação em separado das frações grossa e fina indicou aumento de 3 pontos percentuais na recuperação metálica, com redução no teor de SiO₂ no concentrado, aumento de 30% na dosagem de eteramina e redução de 20% no consumo de amido de milho em comparação com a flotação em conjunto dessas frações.

4.2.3.2 – Dosagem de reagentes

Estudos fundamentais realizados por CRAWFORD e RALSTON (1988) em tubo de Hallimond modificado, com partículas de quartzo com tamanhos entre 15–125 μm , indicaram que partículas com 71 μm requerem apenas 35% de cobertura superficial do coletor para atingir 80% de recuperação. Partículas maiores (121 μm) requerem 60% de cobertura superficial para alcançar a mesma recuperação. Partículas finas apresentam superfície específica (cm²/g) muito maior que as partículas grossas, então o consumo do coletor necessário para um determinado grau de cobertura superficial é muito maior para partículas finas do que para as partículas grossas.

Quando uma combinação de partículas grossas e finas é exposta a uma grande dosagem de coletor, a maioria do coletor será consumida pelas partículas finas que exigem menor cobertura para uma flotação eficiente, não sendo deixadas espécies coletoras suficientes para a flotação eficaz das partículas grossas (CRAWFORD e RALSTON,1988, apud VIEIRA e PERES 2007).

4.2.3.3 – pH

O pH é o potencial hidrogeniônico das soluções (e misturas ou polpas) em que ocorrem os processos de tratamento de minério. Este indicador mede a acidez (ou alcalinidade) do meio através da relação entre os íons H^+ e OH^- contidos nas soluções aquosas.

Amplamente explorado em estudos, o pH é sem dúvida a variável de processo mais importante nos processos que envolvem as propriedades de interface como a flotação, a floculação, a deslamagem, a sedimentação, o tratamento de água, entre outros. Esta variável é responsável também pela determinação do estado de agregação e dispersão das partículas minerais em meio aquoso.

A ação dos produtos químicos utilizados é fortemente influenciada pela modulação do pH principalmente no controle da ação espumante e coletora de surfatantes, como as aminas utilizadas na flotação de quartzo, na dissociação das espécies moleculares e iônicas de coletores utilizados em outros processos de flotação, além da adsorção dos demais reagentes utilizados.

MA e BRUCKARD (2010) estudaram a influência do pH na adsorção do amido na superfície da caulinita em processos de floculação seletiva e flotação para remoção deste mineral em um minério de ferro. A figura 4.7 mostra a influência da variação do pH em isotermas de adsorção de amido na superfície negativamente carregada da caulinita, mostrando que adsorção do amido diminui com o aumento do pH.

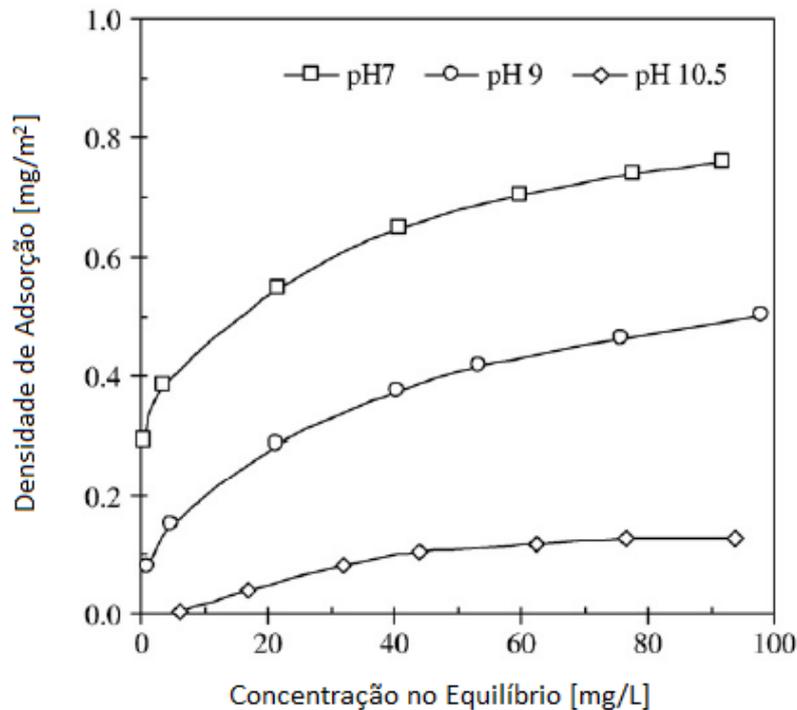


Figura 4. 7 - Influência do pH na adsorção do amido na superfície da caulinita (MA e BRUCKARD, 2010)

LIMA et. al. (2013) identificaram que o valor de pH= 9,5 favorece a interação da amina com as moléculas de amido em dosagens elevadas de coletor, comparadas ao pH=10,7. Este efeito foi justificado pela dissociação da espécie iônica da amina no pH=9,5.

4.3 – Reagentes de flotação

O termo reagente é definido no dicionário como “um agente que produz reações químicas” ou “substância que atua em outra em uma reação química” (PEARSE, 2005). Em relação à química das interfaces, qualquer espécie, orgânica ou inorgânica, que apresente tendência a concentrar-se em uma das cinco interfaces possíveis é “um agente ativo na superfície”, segundo PERES et al., (2007).

Reagentes de flotação são compostos orgânicos e inorgânicos empregados com o objetivo de controle das características das interfaces envolvidas no processo. De acordo com seu papel específico na flotação, os reagentes são tradicionalmente classificados como coletores, espumantes e modificadores ou reguladores (PERES et al., 1980).

Os reagentes de flotação são amplamente estudados e continuamente revisados na literatura em função do grande interesse no entendimento dos mecanismos de ação desses produtos e da grande importância que os mesmos têm na eficiência do processo. (ARAUJO et al., 2005; PEARSE, 2005; NAGARAJ, 2005). Segundo NAGARAJ (2005), o processo de seleção e otimização de reagentes é historicamente bastante informal, limitado (ou reducionista) e frequentemente baseado em experiências pessoais vividas na planta, sentimentos, anedotas e mitos. Não há práticas reconhecidamente padronizadas e esses processos informais de avaliação são carregados de falhas.

A complexidade e variabilidade na mineralogia e nas interações complexas entre a química, fluidodinâmica e os fatores operacionais na planta são ignoradas comprometendo a avaliação desses reagentes. Este autor propõe uma abordagem para a seleção e otimização de reagentes na planta através de uma visão holística expandida do sistema (Figura 4.8).

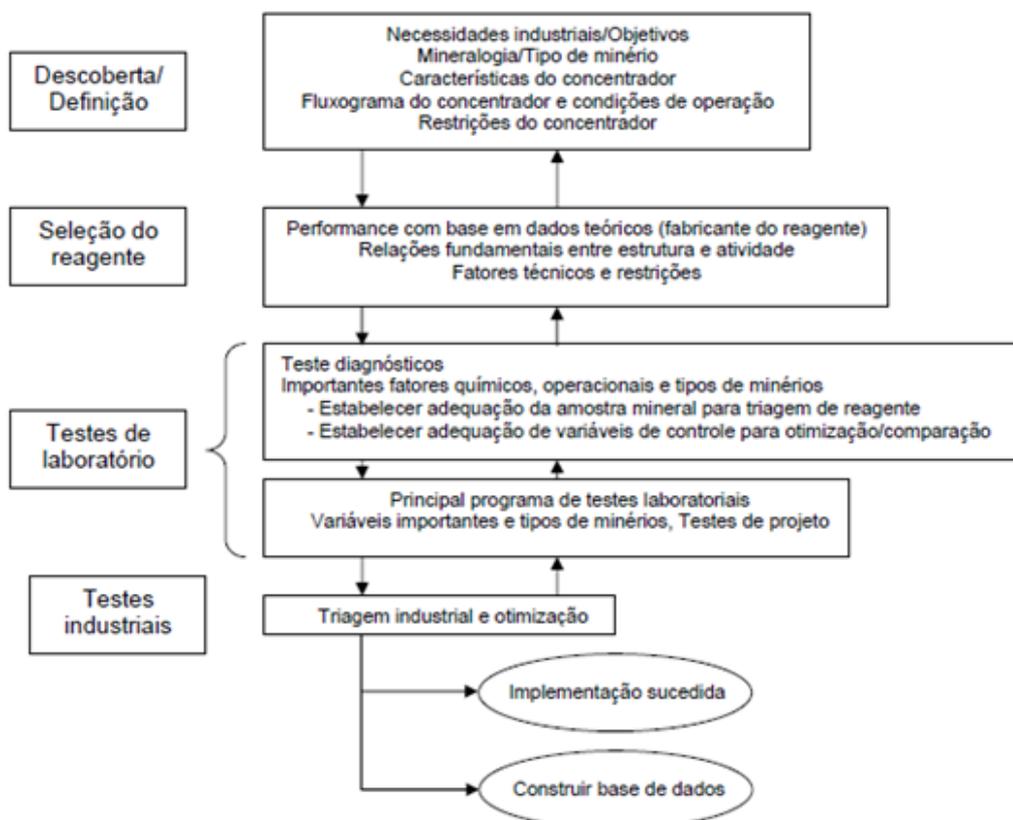


Figura 4. 8 - Processo racional de seleção e otimização de reagentes adaptado de NAGARAJ (2005).

De maneira geral uma metodologia de desenvolvimento aplicado de reagentes para flotação deve envolver a pesquisa e identificação de produtos e fornecedores, ensaios de flotação em bancada (testes exploratórios e com planejamento fatorial de experimentos) e confirmação de performance em testes industriais para homologação.

4.3.1 – Coletores

Tensoativos são moléculas com características que conferem propriedades diferenciadas aos meios nos quais atuam. Por definição o objetivo de um tensoativo é agir como conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão superficial. Dependendo da atuação, ou dos conceitos envolvidos, um tensoativo pode ser classificado por inúmeras nomenclaturas, de acordo com o principal efeito observado. Existem ainda nomes diferentes para classificar um mesmo efeito, dependendo da área de interesse, tais como detergente, umectante, espalhante, emoliente, emulgador, dispersante, penetrante, lubrificante, desengraxante, amaciante, antiestético, antiespumante, solubilizante, etc.

Segundo PERES et al. 2007, o termo surfatante é reservado para espécies ativas que apresentam um caráter anfipático do tipo R-Z. O grupo polar Z consiste de um agregado de dois ou mais átomos de forma covalente, possuindo um momento de dipolo permanente. O grupo não polar é desprovido de dipolo permanente, sendo que o radical R pode ser de cadeia linear, ramificada ou cíclica, apresentando tanto ligações saturadas quanto insaturadas. Os surfatantes podem apresentar mais de um radical e este(s) radical(ais) pode(m) ligar-se a mais de um grupo polar (multipolar).

A afinidade dos grupos polares com a água provém da presença de carga da molécula, no caso de tensoativos iônicos, ou da formação de ligações de hidrogênio no caso dos grupos polares não iônicos.

Dentre os grupos apolares presentes nas moléculas, destacam-se as cadeias carbônicas com mais de 10 átomos de carbono e os anéis aromáticos. Na flotação catiônica reversa de minérios de ferro os surfactantes mais utilizados como coletores das partículas de quartzo são as eteraminas. A eficiência da ação coletora dos surfatantes no processo de flotação é complexa, envolvendo várias características e propriedades desses tensoativos. FUERSTERNAU et al. (1964) exploraram no seu estudo a influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica na recuperação de

quartzo utilizando diversos tipos de acetatos de alquilaminas, vide figura 4.9. O gráfico mostra que as alquilaminas com comprimentos de cadeia maiores exigem concentrações menores para obtenção de um mesmo nível de recuperação de quartzo na flotação.

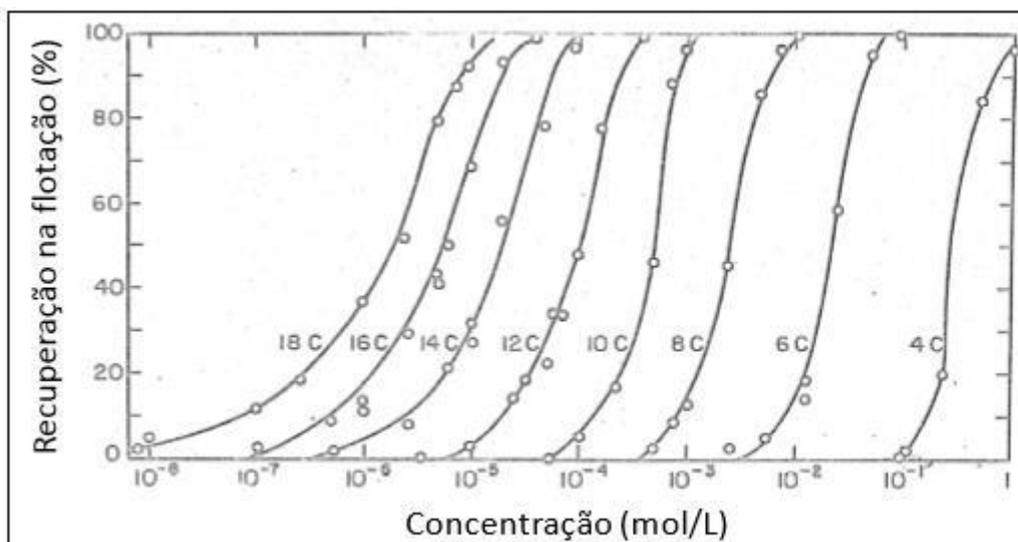


Figura 4. 9 - Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na recuperação de quartzo na flotação, na presença de acetato de alquil amônio. Adaptado de FUERSTENAU et al. (1964).

4.3.1.1 – Eteraminas

As aminas graxas e seus derivados são a base para os principais coletores catiônicos aplicados no processo de flotação reversa de óxido de ferro. Segundo o “Condensed Chemical Dictionary” as aminas graxas são definidas como sendo um composto derivado da amônia, alifático, cujas matérias-primas principais são óleos ou gorduras, saturadas ou não, classificadas como primárias, secundárias ou terciárias e que possuem cadeia hidrocarbônica com um número par de átomos de carbonos variando entre oito e vinte e dois. NEDER e LEAL FILHO (2005) completam esta definição incluindo os derivados de aminas gerados a partir de álcoois sintéticos, cuja cadeia não é necessariamente composta por um número par de carbonos.

PEARSE (2005) classifica os coletores catiônicos baseados em aminas em cinco categorias:

- Aminas graxas RNH₂ (R = C8–C13) - sólidas/pastas

- Diaminas graxas $\text{RNH}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ (R = C12–C24) - sólidas/pasta
- Eteraminas $\text{R-O}-(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ (R = C8–C13) - líquidas
- Eterdiaminas $\text{R-O}-(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$ (R = C12–C24) - líquidas
- Compostos condensados de aminas.

As aminas graxas e as eteraminas são fornecidas, ou preparadas na planta, como acetatos ou sais quaternários de cloretos parcialmente neutralizados com ácido acético ou clorídrico, respectivamente. As aminas e diaminas graxas são utilizadas principalmente como coletores na flotação de silvita e potássio. Já as eteraminas e eterdiaminas são mais seletivas e apresentam maior solubilidade em água, sendo utilizadas principalmente como coletores de sílica na flotação catiônica reversa de minério de ferro (PEARSE, 2005).

Etermonoamina, no jargão dos tratamentistas de minérios, é a designação da *N-alkyloxipropylamine* ($\text{R-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C-NH}_2$), produzida em dois estágios da reação do álcool graxo com a acrilonitrila produzindo éter nitrila que é cataliticamente hidrogenizada sob alta pressão (SHAPIRO, 1968 apud VIEIRA e PERES, 2007).

Eterdiamina é, também no jargão do tratamento de minérios, a designação da *N-alkyloxipropyl-1,3-diaminepropane* ($\text{R-O}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$), produzida em dois estágios de reação das etermonoaminas com a acrilonitrila seguida pela hidrogenação (VIEIRA e PERES, 2007).

ARAUJO et al. (2005) relatam que a inserção do grupo polar $(\text{O-CH}_2)_3$ entre o radical R e a cabeça polar NH_2 da amina primária, caracterizando a função éter, que classifica as eteraminas, melhora a solubilidade do reagente facilitando o seu acesso às interfaces sólido-líquido e líquido-gás aumentando a elasticidade do filme líquido ao redor da bolha, e também afeta o momento dipolo da cabeça polar, reduzindo o tempo de relaxação dielétrico principal (tempo para reorientação dos dipolos). Esse recurso é relevante em relação à capacidade espumante das aminas.

A obtenção das etermonoaminas é feita através de uma reação de adição de um álcool graxo com acrilonitrila. O produto desta reação, chamado de éter nitrila, é então hidrogenado cataliticamente a alta pressão formando a etermonoamina. Analogamente, as eterdiaminas são produto da reação das etermonoaminas com acrilonitrila, formando uma éter nitrila, seguida de hidrogenação e a formação final da eterdiamina.

Outras eterpoliaminas podem ser produzidas reagindo sucessivamente o produto gerado nas reações anteriores com mais acrilonitrila. Um cuidado adicional deve ser tomado quando se deseja produzir eterpoliaminas, pois, à medida que se adiciona mais acrilonitrila maior será a tendência de formação de polímeros acrílicos, que são difíceis de remover no processo industrial e prejudicam seriamente a performance da flotação (MAPA 2006).

Os vários tipos de amins e seus derivados nitrogenados são produzidos a partir de diferentes processos de cisão de ácidos graxos e álcoois graxos. As possíveis rotas de produção de amins e derivados são sintetizadas na figura 4.10 (NEDER e LEAL FILHO, 2005).

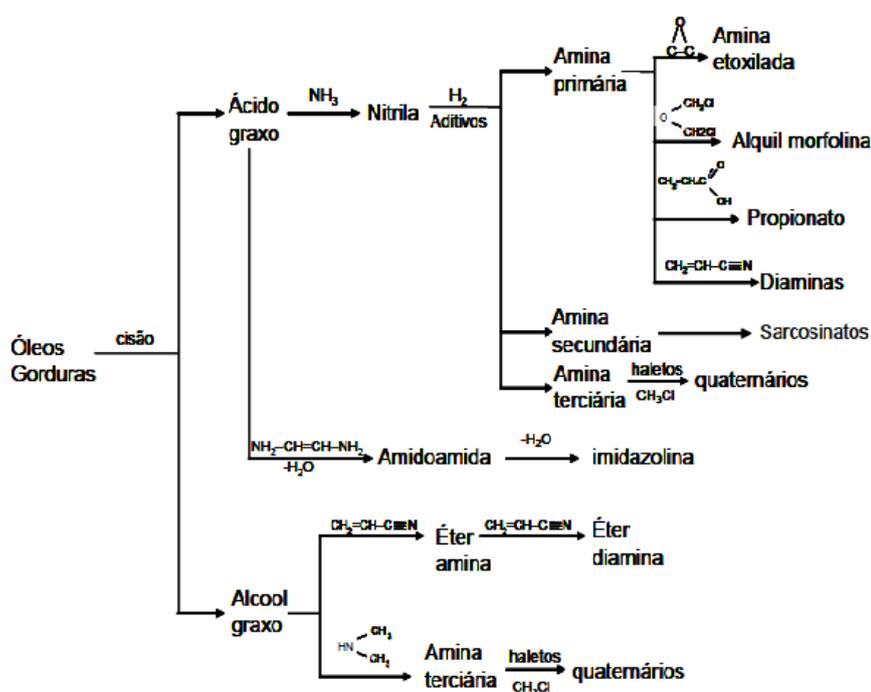


Figura 4. 10 - Rotas de produção de amins e seus derivados (NEDER e LEAL FILHO, 2005)

Segundo MAPA (2006) e NEDER e LEAL FILHO (2005) todos os processos de flotação de silicatados presentes nos itabiritos do Quadrilátero Ferrífero utilizam eteraminas. Devido ao seu elevado valor agregado e ao volume utilizado, esta é a classe de produtos dentre os derivados de amins que apresenta a maior relevância entre todos os diferentes tipos de coletores catiônicos usados na mineração.

PAPINI et al. (2001), apud ARAUJO et al. (2005), realizaram diversos experimentos de flotação em bancada utilizando algumas amostras de monoamina graxa, diamina graxa, etermonoamina, eterdiamina, condensados e querosene combinada com amina. As aminas graxas e os condensados apresentaram teores muito elevados de sílica no concentrado. As eteraminas apresentaram melhor desempenho, sendo que as etermonoaminas apresentaram maior eficiência de coleta que as eterdiaminas em desacordo com a expectativa de que a presença de um segundo grupo polar reforçaria o poder coletor da eterdiamina (ARAUJO et al. 2005). Por outro lado, a combinação das aminas com querosene apresentou a melhor eficiência para o mesmo minério testado sendo que a diamina foi mais eficiente que a monoamina.

VIEIRA e PERES (2007) observaram que eterdiaminas foram mais efetivas na flotação de partículas grossas e médias de quartzo, enquanto que as etermonoaminas apresentaram maior desempenho caso da flotação das partículas finas de quartzo. Estes autores observaram ainda que a flotação das partículas grossas foi favorecida pela presença de partículas finas no sistema.

PEREIRA (2003) estudou o uso de eteraminas em conjunto com óleo diesel na concentração por flotação de minério de ferro através de testes em escala de bancada e na prática industrial. A proporção de óleo em relação às dosagens de coletor utilizada foi de cerca de 20%. O sucesso na aplicação desta técnica consiste na emulsificação do óleo na solução de amina. O uso desta técnica promissora exige ainda a avaliação de aspectos ambientais associados ao uso e descarte de óleo combustível em efluentes industriais.

Normalmente as etermonoaminas comerciais utilizadas na flotação reversa de ferro têm cadeia hidrocarbônica entre 8 e 12 carbonos enquanto que as eterdiaminas possuem cadeias entre 12 e 18. Estudos em desenvolvimento com eterdiaminas de cadeia curta e etermonoaminas de cadeia longa são promissores e revelam mais sobre a importância desta característica nesses coletores. Além do comprimento, as cadeias hidrocarbônicas podem ser lineares ou ramificadas oferecendo novos elementos de investigação sobre o desempenho desses reagentes.

A dissociação é sem dúvidas a propriedade mais importante das aminas quando aplicadas na flotação. Monoaminas e diaminas possuem perfis diferenciados de curvas de dissociação entre os compostos moleculares e iônicos conforme figuras

4.11 e 4.12 apresentadas por SMITH e AKHATAR (1976) e ARI (2001), respectivamente.

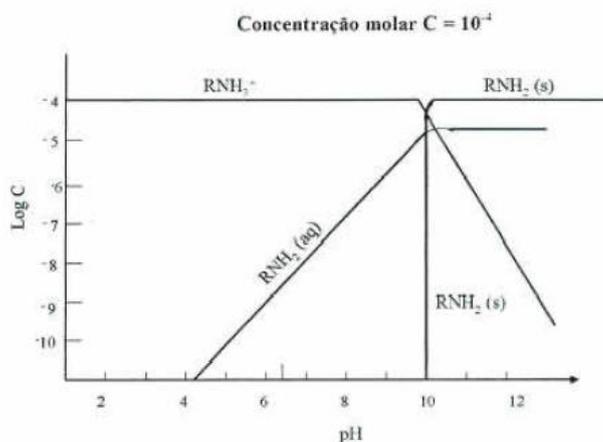


Figura 4. 11 - Concentração molar logarítmica de dodecilamina e suas frações ionizadas em função do pH (SMITH e AKHATAR, 1976).

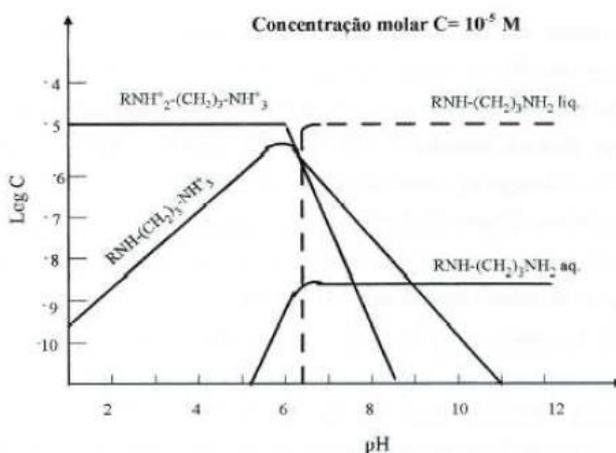


Figura 4. 12 - Concentração molar logarítmica de diamina de sebo e suas frações ionizadas em função do pH (ARI, 2001).

A forma iônica é solúvel e se adsorve facilmente sobre a superfície do quartzo predominantemente por um mecanismo de atração eletrostática, já que a superfície do mineral está carregada negativamente em valores de pH superiores a 2,5. As espécies moleculares agem também como espumantes, conferindo elasticidade à película interlamelar na espuma, aumentando a seletividade da separação. No momento da adesão partícula-bolha ocorre a interpenetração entre as espécies coletor e espumante, fazendo com que também as espécies com papel espumante permaneçam adsorvidas ao quartzo (ANDRADE et al., 2004 apud MAPA, 2006).

4.3.2 – Espumantes

Os surfatantes empregados como espumantes em sistemas de flotação são compostos não iônicos, geralmente pertencentes às classes dos álcoois, éteres e seus derivados contendo grupos óxido de etileno e óxido de propileno, óleo de pinho e “ácidos cresílicos”. A estrutura desses surfatantes heteropolares é parecida com a dos coletores. A diferença reside no caráter funcional do grupo polar. O radical dos coletores é quimicamente ativo e capaz de interagir com a superfície do mineral a ser coletado, enquanto o radical liofílico do espumante tem grande afinidade com a água. Alguns reagentes utilizados como coletores têm também poder espumante. No caso das aminas, geralmente adicionadas em pH entre 10 e 11, região em que existe um equilíbrio entre a forma iônica e a molecular, aceita-se que a primeira atue como coletor e a segunda como espumante (PERES e ARAUJO, 2006).

Além disso, a presença dos reagentes na interface “líquido/gás” determina o tamanho de bolhas e a estabilidade da espuma além de modificar as propriedades fluidodinâmicas essenciais ao processo.

SILVA (2008) estudou as interações entre espumantes e coletores (eteraminas) na flotação reversa de minério de ferro. Os resultados obtidos indicam que parte da amina pode ser substituída por espumantes de menor valor comercial. Os surfatantes que apresentaram os melhores resultados foram os que têm sua estrutura molecular compatível com a da amina testada. Os estudos mostraram a viabilidade do uso industrial de alguns espumantes específicos em substituição parcial às eteraminas.

4.3.3 – Modificadores

Ao contrário das funções bem definidas dos coletores e espumantes, as ações dos modificadores são bem distintas (PERES e ARAUJO, 2006):

- (i) ajuste do pH do sistema: efetuado mediante a adição de ácidos e bases. Deve-se atentar para o fato de que o ânion do ácido e o cátion da base poderão, em alguns sistemas, adsorverem-se especificamente e alterar as características das interfaces envolvidas;
- (ii) controle do estado de agregação da polpa – efetuado mediante a adição de dispersantes e agregantes (coagulantes e floculantes). Em geral, uma

polpa dispersa favorece a flotação. Uma floculação seletiva dos minerais que se dirigem ao afundado poderá ter um efeito benéfico (ex.: flotação catiônica reversa de minérios de ferro itabiríticos). Os polímeros naturais e sintéticos têm poder floculante no caso de apresentar alto peso molecular e são dispersantes quando possuem baixo peso molecular;

- (iii) ativação: efetuada através da adição de reagentes capazes de tornar mais eficaz e/ou seletiva a ação dos coletores;
- (iv) depressão: efetuada mediante a adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor e hidrofilar a superfície dos minerais que se destinam ao afundado. Entre os depressores orgânicos destacam-se os polissacarídeos, em especial o amido de milho. Outros depressores orgânicos são os taninos e seus derivados, em especial o quebracho, os derivados de celulose (a carboximetilcelulose é o principal representante) e os lignossulfonatos.

MATOS et al. (2015) relatam a importância do estado de agregação e dispersão das partículas minerais para a eficiência do processo de concentração de minérios de ferro por flotação. Na flotação catiônica reversa, as partículas hidrofílicas de óxido de ferro devem estar idealmente agregadas ou floculadas enquanto que as partículas hidrofobilizadas de quartzo devem estar adequadamente dispersas, no leito fluidodinâmico, potencializando as probabilidades de contato, adesão e transporte, para serem separadas seletivamente pelas bolhas de ar introduzidas durante o processo de flotação.

GONTIJO (2010), estudando a ação de dispersantes na flotação catiônica reversa do quartzo, testou dois polieletrólitos em seis amostras de itabiritos provenientes de diversas minas do Quadrilátero Ferrífero. Essas amostras foram classificadas em 150µm, deslamadas e submetidas a ensaios de flotação. Os experimentos objetivaram aumentar a seletividade da flotação e conseqüentemente aumentar a recuperação metalúrgica, através da redução da atração eletrostática entre o quartzo e a hematita. Como reagentes dispersantes foram testados hexametáfosfato de sódio e poliácrilato de sódio. Os resultados obtidos nesse estudo mostraram aumentos na recuperação metalúrgica que variaram entre 0,3 a 12,7%, sendo o ganho em recuperação metalúrgica diretamente proporcional ao teor de sílica na alimentação. Outra observação feita pelo autor nesse estudo foi a tendência de aumento no teor de sílica do concentrado.

Polímeros atuam no sistema de flotação como agentes modificadores. MATOS et al. (2015) avaliaram o estado de agregação e dispersão de amostras de minério de ferro com diferentes características granulométricas e composição química, utilizando três amidos distintos em relação à sua origem e composição dos polímeros amilose e amilopectina. Nos testes de dispersão sem a presença de reagente são apresentados os valores crescentes do grau de dispersão das partículas finas com o aumento do pH.

Os resultados mostraram que o grau de dispersão das partículas mais finas decresce gradativamente com o aumento da dosagem de amido, sendo que o amido de mandioca apresentou um efeito de agregação (floculação) mais acentuado que o amido de milho, para uma amostra de minério de menor granulometria. O máximo estado de agregação das partículas foi obtido com o amido modificado (amostra com maior conteúdo de amilopectina), independentemente da dosagem ou pH testados, acentuando o poder floculante deste reagente em ambas as amostras testadas (MATOS et al., 2015).

LIU et al. (2006) estudaram o efeito de alguns dispersantes e polímeros, como amido de milho, dextrina e carboximetilcelulose, na flotação de hematita e quartzo com amina. Observaram que polímeros com maior poder floculante diminuía o arraste de finos de hematita para o flotado, enquanto adição de dispersantes ocasionava efeito oposto. Também constataram que a diminuição do potencial zeta dos minerais, ocasionada pela adsorção de reagentes em sua superfície, favoreceu a flotação dos mesmos por reagentes catiônicos que passaram a interagir eletrostaticamente.

PAVLOVIC e BRANDAO (2003) concluíram que não é necessário ocorrer floculação para que haja depressão da hematita. Contudo, afirmaram que a agregação é positiva para esse processo, principalmente em condições industriais.

4.3.4 – Depressores

Apesar de se enquadrarem na categoria dos modificadores, os depressores, pelo nível de importância e interesse em estudos relacionados ao processo de flotação de minério de ferro, merecem um capítulo a parte.

4.3.4.1 – Mecanismos de adsorção de polissacarídeos na superfície mineral

A atividade de adsorção de um depressor em uma dada superfície mineral determina sua aplicabilidade para a flotação seletiva. Devido a um grande número de grupos hidroxila polar e seus grandes tamanhos moleculares, os polissacarídeos são comumente usados como agentes de dispersão/depressão para muitos sistemas diferenciais de flotação de minérios (FILIPPOV et al., 2013).

A adsorção de polissacarídeos na superfície mineral em processos de flotação e floculação já foi explicada na literatura por pelo menos cinco mecanismos distintos (PINTO et al., 1992, LIU et al., 2000, PAVLOVIC e BRANDÃO, 2003, FILIPPOV et al., 2013, AGUIAR, 2014) que, entre outros fatores, dependem das características do sistema de flotação do tipo de mineral e da espécie de amido envolvido na interação:

- i) Ligações de hidrogênio: interação entre os grupos hidroxila do amido e os grupos hidroxila da superfície mineral. Apesar de ter sido o primeiro, este não configura o principal mecanismo de adsorção dos amidos na superfície mineral. Seu efeito pode ser mais significativo para polímeros de médio e grande peso molecular.
- ii) Interação eletrostática: dependendo das cargas de superfícies minerais e das cadeias do polímero, este tipo de interação pode ser tanto de atração quanto de repulsão. Consiste na diferenciação da densidade de adsorção dos polímeros em minerais com cargas superficiais diferentes.
- iii) Adsorção química: atualmente é proposto como o principal mecanismo de adsorção de polissacarídeos em superfícies minerais. Também chamado de quimissorção, este mecanismo é o resultado da complexação entre os íons metálicos hidroxilados da superfície mineral e os grupos polares dos polissacarídeos. A introdução de grupos funcionais diferentes na cadeia do polímero favorece este tipo de interação. Seu efeito é função do pH.
- iv) Formação de sais: ocorre quando um íon metálico multivalente atua como ponte para a adsorção do polissacarídeo. A introdução de íons de cálcio e bário são exemplos da aplicação deste mecanismo na adsorção de amidos e derivados.

- v) Ligações hidrofóbicas: Este mecanismo se restringe à adsorção da dextrina na superfície de minerais hidrofóbicos.

Em certos casos, mecanismos completamente diferentes foram propostos por pesquisadores diferentes para o mesmo sistema de mineral – polissacarídeo (BALAJEE e IWASAKI, 1969; KHOSLA et al., 1985; WEISSENBORN et al., 1995 apud FILIPPOV et al., 2013).

FILIPPOV et al. (2013) relatam através da revisão de vários estudos que o amido adsorve preferencialmente na hematita e não no quartzo (COOKE et al., 1952, BALAJEE e IWASAKI, 1969 apud FILIPPOV et al., 2013). A densidade de adsorção de amido na superfície de quartzo é aproximadamente 10 vezes menor do que em hematita (MIKHAILOVA, 1972 apud FILIPPOV et al., 2013). Em pH acima de 8, a adsorção de amido é quase inexistente no quartzo não ativado, embora seja perceptível em hematita. A adsorção de amido na hematita aumenta com o valor de pH. Em contraste, RAJU et al. (1997) apud FILIPPOV et al. (2013) observaram que a máxima densidade de adsorção de dextrina na magnetita é a pH 8,5 – 10.0. Esta faixa de pH é correspondente à concentração primária dos grupos hidroxila de superfície.

ABDEL-KHALEK et al. (2012) concluíram através de experimentos de medidas de espectroscopia de infra vermelho através de transformada de Fourier (FTIR) que a interação entre os amidos de trigo, milho, arroz, batata e dextrina testados e a superfície da hematita foi através de interação intermolecular.

4.3.4.2 – Amidos

Amidos são polímeros naturais de fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ que são utilizados como depressores universais de óxidos de ferro na flotação de minérios oxidados. O grânulo de amido consiste de dois carboidratos principais: amilose e amilopectina.

Segundo Matos et al. (2015), a amilose é um polímero de massa molar relativamente baixa (cerca de 1.000.000 u.m.a.) que possui uma estrutura linear formando cadeias helicoidais em solução aquosa. A amilopectina possui uma estrutura ramificada inibindo a formação de hélices, resultando numa formação irregular com massa molar muito alta (entre 10.000.000 e 100.000.000 u.m.a.). A amilose é formada por ligações glicosídicas do tipo α -1,4, enquanto que na amilopectina as ramificações se unem à

cadeia principal através de ligações α -1,6 (LEJA, 1982). Nas figuras 4.13 e 4.14 estão apresentadas as cadeias moleculares hidrocarbônicas da amilose e amilopectina respectivamente.

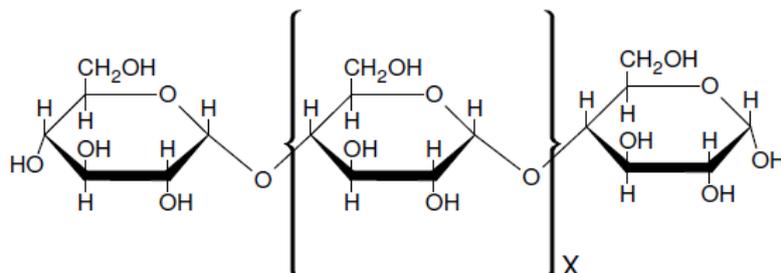


Figura 4. 13- Estrutura molecular da amilose (JONHED, 2006)

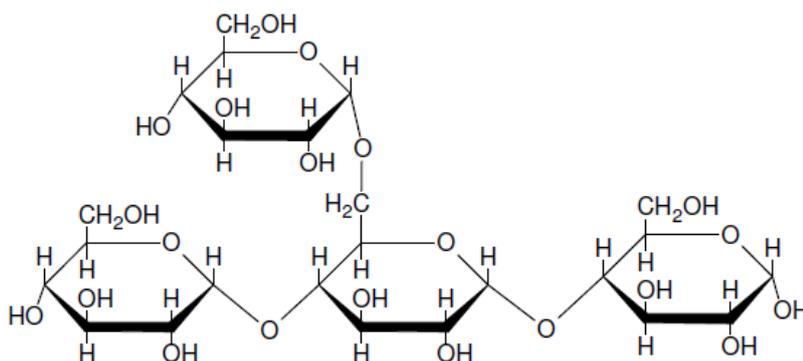


Figura 4. 14 - Estrutura molecular da amilopectina (JONHED, 2006)

MATOS et al. (2015) mencionam que a amilopectina é um floculante ideal mais eficiente que a amilose permitindo a floculação seletiva da hematita em relação ao quartzo, o que seria um fenômeno extremamente interessante para o processo de flotação catiônica reversa.

O amido é a principal substância de reserva nas plantas superiores, fornecendo de 70 a 80% das calorias consumidas pelo homem. Os depósitos permanentes de amido nas plantas ocorrem tanto nos órgãos de reserva quanto em grãos de cereais (milho, arroz, trigo) e em tubérculos e raízes (batata, mandioca) LEONEL e CEREDA (2002) apud SILVA et al. (2006).

ABDEL-KHALEK et al. (2012) investigaram a utilização de amidos de trigo, milho, arroz, batata e de dextrina como depressores de hematita através de testes de potencial zeta, medidas de adsorção e ensaios de microflotação em tubo de Halimond, onde foram estudados os efeitos do tipo de amido e do pH. Os resultados indicam que a seletividade de separação do processo foi fortemente afetada pelo tipo de amido, sendo que os melhores resultados foram obtidos com os amidos de milho ou de trigo em comparação aos demais tipos testados. Neste trabalho os autores mostraram que estes amidos apresentaram maior densidade de adsorção na superfície da hematita e conseqüentemente os menores valores de SiO₂ no concentrado em pH=8,0, onde os melhores resultados foram obtidos.

KAR et al. (2013) compararam quatro diferentes tipos de amidos (amido solúvel, amido de milho, amido de batata e amido de arroz), com diferentes características, aplicados como depressores para hematita na flotação catiônica utilizando dodecilamina como coletor. As interações amido e hematita foram estudadas por medidas de carga de superfície e transformada de Fourier por espectrometria de infravermelho (FTIR). Os resultados dos ensaios de flotação com minerais puros de quartzo e hematita em um minério de baixo teor em diferentes condições mostraram que todos os quatro tipos de amidos testados são bons depressores de hematita, indicando ser possível a obtenção de concentrados com 63 a 65% de ferro com recuperações metálicas de 85 a 88%. A máxima adsorção do amido na hematita, para os quatro amidos, ocorreu em valores de pH de 5-9, entretanto o amido solúvel foi indicado como o melhor depressor em pH alcalino.

MOREIRA (2012) estudou 10 fontes botânicas diferentes de amidos como depressores de minerais de ferro na flotação catiônica reversa de um minério itabirítico friável. As amostras de amido, testadas através de ensaios de flotação em bancada, foram escolhidas por terem relação amilopectina:amilose, tamanho dos grânulos, temperatura de gelatinização e viscosidade de solução que se aproximam do amido de milho. Os resultados mostraram que os amidos testados podem tecnicamente ser utilizados em substituição ao amido de milho, sendo que os amidos de araruta, banana verde, mandiocinha, salsa branca e a raspa de mandioca mostraram melhor desempenho que o amido de milho, em relação aos índices de recuperação metalúrgica, teor de sílica no concentrado e teor de ferro no flotado (rejeito).

SANTOS (2001) estudou quatro variedades botânicas de amidos de inhame (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) em relação à sua produtividade, composição

amilácea e caracterização quanto a: densidade absoluta, índice de absorção de água, poder de inchamento, perda de solúveis, índice de solubilização, tamanho e forma do grânulo e firmeza do gel. Nesse trabalho o autor também avaliou o desempenho dos amidos de inhame utilizados como depressores na flotação de um minério de ferro e concluiu que estes amidos tiveram um desempenho similar ao amido de milho utilizado naquele processo de referência na época em questão. Foram encontrados valores de recuperação metalúrgica da ordem de 87% com teores médios de %SiO₂ no concentrado de 2,20%.

MAPA et al. (2007) estudaram a utilização do amido de mandioca (farinha) em substituição à utilização do amido de milho (fubá) através de testes de flotação em célula mecânica de laboratório e testes industriais. Foram obtidos melhores índices de recuperação metálica com a utilização da farinha de mandioca e, também, uma redução expressiva no consumo de coletor.

Outros polímeros podem ser aplicados como depressores de hematita na flotação catiônica reversa de ferro. TURRER (2007) avaliou o desempenho de depressores alternativos classificados como carboximetilcelulose, lignossulfonato, ácido húmico, goma de guar e poliácridamida. Os resultados obtidos em testes de bancada mostraram que a substituição parcial ou total do amido por reagentes, como a goma de guar e uma das carboximetilceluloses testadas, DLMAB, resultou na obtenção de concentrados com baixo teor de SiO₂ no concentrado, e manutenção das recuperações metalúrgicas.

LAITINEM et al. (2014) propuseram a utilização de dois tipos de nanoceluloses quimicamente modificadas atuando respectivamente como depressor de hematita e coletor de quartzo na flotação. Segundo estes autores os reagentes produzidos e testados obtiveram resultados similares, nos testes de microflotação, quando comparados a um amido de trigo e uma eteramina, comerciais, atuando na depressão e coleta dos minerais de hematita e quartzo puros, respectivamente.

Na indústria mineral, amidos de milho são as espécies mais largamente utilizadas, sendo usados na flotação de minérios de ferro no Brasil desde 1978. Em comparação com amidos de milho, amidos de mandioca apresentam gomas com maior viscosidade, indicativo de maior peso molecular, e teor de óleo desprezível, reduzindo a inibição da ação espumante (ARAUJO et al., 2005).

4.3.4.3 – Amidos modificados

Amidos modificados tem grande importância na indústria de alimentos. Segundo SILVA et al. (2006), as limitações das pastas e géis obtidos a partir de amidos nativos tornaram necessário o desenvolvimento de muitos tipos de amidos modificados para aplicações alimentícias. Entretanto, o mercado de amidos vem crescendo e se aperfeiçoando nos últimos anos, levando à busca de produtos com características específicas que atendam às exigências da indústria.

A produção de amidos modificados é uma alternativa que vem sendo desenvolvida há algum tempo com o objetivo de superar uma ou mais limitações dos amidos nativos e, assim, aumentar a utilidade deste polímero nas aplicações industriais. JONHED (2006) estudou as propriedades de amidos modificados utilizados no tratamento superficial de papel. A autora cita ainda a utilização de amidos na indústria farmacêutica.

Modificações químicas de vários tipos podem melhorar as propriedades estruturais do amido em diferentes aplicações (JOHNED, 2006). Alterações nas propriedades tecnológicas dos amidos podem ser obtidas por processos físicos tais como tratamento térmico, exposição a radiações ou por processos para alterar a estrutura das macromoléculas componentes do amido. Ainda há a possibilidade de serem empregados processos enzimáticos (BeMILLER, 1997; GUILBOT e MERCIER, 1985 apud SILVA, 2006).

As pastas de amidos de milho, trigo ou arroz, que contêm teores relativamente elevados de amilose se tornam opacas e formam géis durante o resfriamento. Pastas obtidas de féculas de batata ou de mandioca, por outro lado, geralmente permanecem mais claras (menos opacas) e, embora ao resfriarem apresentem um certo aumento de viscosidade, não chegam a formar géis opacos. No caso de pastas de amido de milho ceroso, as mesmas se comportam como as obtidas de féculas, tendo inclusive menor tendência à retrogradação (WURZBURG, 1986 apud SILVA, 2006).

Amidos modificados tem grande potencial de uso no tratamento de minérios como floculantes, dispersantes ou depressores de flotação. Sua viabilidade depende do desenvolvimento de produtos específicos que permitam a obtenção de desempenhos diferenciados de eficiência.

4.3.4.4 – Composição amilose-amilopectina nos amidos

A maioria dos amidos utilizados industrialmente contém entre 20 e 30% de amilose e 70 a 80% de amilopectina (WEISSENBORN et al., 1995). Ervilha (*pea*) e milho branco (*amilomayse*) possuem composições mais elevadas de amilose. Milho comum, mandioca, batata, trigo tem composições intermediárias, enquanto que milho e sorgo ceroso (*waxxi*) e algumas espécies de arroz (*glutinous rice*) têm composição de amilopectina próxima a 100%. Os componentes minoritários do amido são ácidos graxos, proteínas, fósforo e outros contaminantes inorgânicos.

A separação da amilose dos amidos pode ser feita através da cristalização como complexos com compostos orgânicos polares, cristalização em soluções alcalinas de sais metálicos e cristalização em dispersões aquosas sem a adição de reagentes. Estes três métodos de separação de amilose do amido são descritos por BeMILLER (1973) apud PINTO et al. (1992).

A amilopectina é obtida pelo tratamento do licor da precipitação do butanol/amilose oriundo da reação com metanol sob agitação. Depois de resfriada a amilopectina precipita como flocos. Amilopectina é facilmente dispersa em água e apresenta menor tendência à retrogradação enquanto a amilose pode apresentar retrogradação em períodos de poucas horas. Além disso, a temperatura de gelatinização requerida no processo térmico ou químico decresce com o aumento da composição de amilopectina do amido (PINTO et al., 1992).

IWAWASAKI and LAI (1965) apud WEISSENBORN (1995) foram os primeiros a testar amidos com diferentes composições de amilose e amilopectina na floculação de minério de ferro. A taxa de formação de flóculos com o uso do sorgo ceroso (aproximadamente 100% amilopectina) foi maior que a do milho (75% amilopectina, 20% amilose) enquanto que o milho branco (*amilomaize* com 70% amilose, 30% amilopectina) apresentou floculação relativamente fraca. A densidade de adsorção dos polissacarídeos na superfície da hematita decresce com o conteúdo de amilopectina na composição dos amidos.

PINTO et al. (1992) estudaram a microflotação de calcita, apatita, quartzo e hematita, para avaliar o efeito de amido, amilose e amilopectina na depressão de oximinerais, utilizando oleato de sódio como coletor do sistema calcita/apatita e dodecilamina para o sistema quartzo/hematita. Amilose e amilopectina purificada (obtidos de amido de

batata) e amido de mandioca foram utilizados como depressores. Os resultados mostraram que a depressão da calcita, da apatita e do quartzo (figura 4.15(b)) é influenciada de forma decrescente por amido, amilopectina e amilose. Já para a hematita, a amilopectina mostrou ação depressora mais forte que o amido de mandioca e amilose, vide figura 4.15(a). Estes pesquisadores também verificaram que a relação entre as concentrações de coletor e depressor devem ser maiores para o quartzo quando comparada à calcita entre os dois diferentes sistemas de flotação.

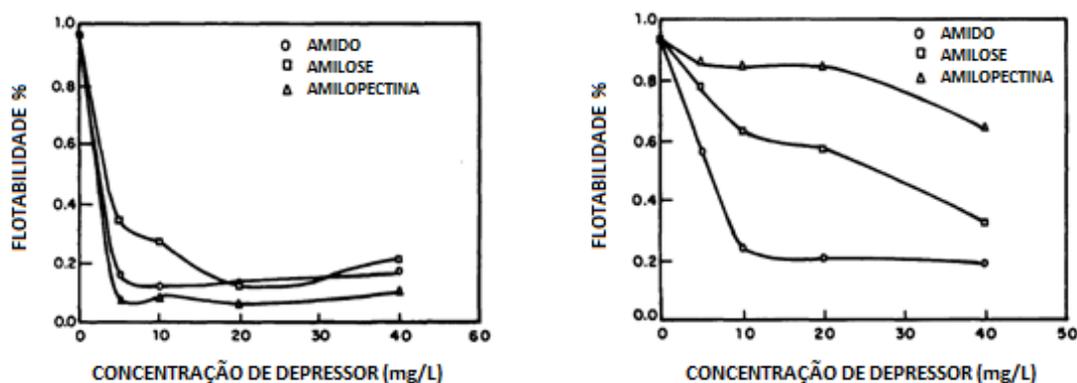


Figura 4. 15 - Flotabilidade da (a)-Hematita e (b)-Quartzo (PINTO et al., 1992)

WEISSENBORN (1995) investigou o comportamento da amilose e amilopectina na floculação seletiva de um minério de ferro ultrafino e de amostras de hematita e quartzo de alta pureza. Nesses experimentos a amilopectina floculou o minério de ferro e a hematita enquanto a amilose não demonstrou capacidade para a floculação de nenhum dos minerais. Quando combinada, a amilose suprimiu o poder floculante da amilopectina (por associação das duas moléculas ou co-adsorção) elucidando a floculação seletiva da hematita. Os experimentos de adsorção mostraram que a amilopectina tem uma afinidade maior pela hematita e maior densidade de adsorção por este mineral em comparação à amilose. As capacidades de adsorção e floculação superiores da amilopectina são atribuídas a seu maior peso molecular e sua estrutura ramificada.

PAVLOVIC E BRANDÃO (2003) estudaram os efeitos do amido de milho, seus polissacarídeos constituintes amilose e amilopectina; do monômero glucose e do dímero maltose na flotação de hematita e quartzo, através de medidas de espectrometria de infravermelho, determinação de isothermas de adsorção e testes de microflotação. Os resultados obtidos mostraram que a adsorção do amido, da amilose e da amilopectina na hematita foi similar, enquanto que no quartzo a adsorção da amilose foi maior que a do amido e a adsorção da amilopectina não foi observada.

Entretanto a adsorção da amilose não foi suficiente para inibir a flotabilidade do quartzo por amina quando comparada à amilopectina. Estes autores concluíram que a depressão é um fenômeno complexo no qual a adsorção do polímero na superfície mineral é apenas uma etapa. Os testes de microflotação mostraram ainda que a maltose e a glucose em altas concentrações foram depressoras para a hematita, mas não tiveram esse efeito para o quartzo.

MOREIRA (2012) correlacionou o conteúdo teórico de amilopectina dos diversos tipos de amidos testados com a recuperação metalúrgica obtida em testes de flotação em bancada, demonstrando que amidos com conteúdos elevados de amilopectina melhoram o desempenho da flotação em termos de recuperação metálica.

AGUIAR (2014) avaliou a interação entre amidos e aminas e evidenciou a formação de clatratos na flotação catiônica reversa de minério ferro. Neste trabalho, a autora sugere que a flotabilidade do quartzo é influenciada de forma negativa pelo aumento da dosagem de amina na presença de um amido de milho (maisena) composto por amilose e amilopectina. Neste estudo também foi apresentado a redução da flotabilidade do quartzo em função do aumento do pH (em valores acima de 6) na presença da maisena, enquanto que este efeito não foi observado quando o amidex (aproximadamente 100% amilopectina) foi utilizado como depressor.

SOMASUNDARAM (1969) e TAKAGI and ISEMURA (1960), apud PINTO et. al., (1992) indicaram interações entre amido e coletores aniônicos como oleatos e sulfonatos. A presença do amido facilita a adsorção do coletor, fato atribuído pela complexação do coletor pela estrutura helicoidal da amilose.

LOURDIN et al. (1995) estudaram a influência dos conteúdos de amilose e amilopectina na formação de filmes e espumas na presença de água e água com glicerol. Esses autores mediram a resistência à tração e o alongamento destes filmes e espumas formados com vários conteúdos de amilose, geradas através da extração de amidos de ervilha lisa, e amilopectina proveniente da purificação de um amido de milho ceroso.

Os resultados mostraram que para um filme não plastificado foi observado um aumento gradativo da resistência à tração de 40 a 70 Mpa e um alongamento de 4 a 6% quando o conteúdo de amilose foi aumentado de 0 a 100%, conforme apresentado nas figuras 4.16 (a) e 4.16 (b). Discrepâncias com os valores obtidos por amidos

nativos com diferentes fontes botânicas e conteúdos variados de amilose e amilopectina, apresentados nos gráficos, foram atribuídos à variação dos pesos moleculares dos componentes.

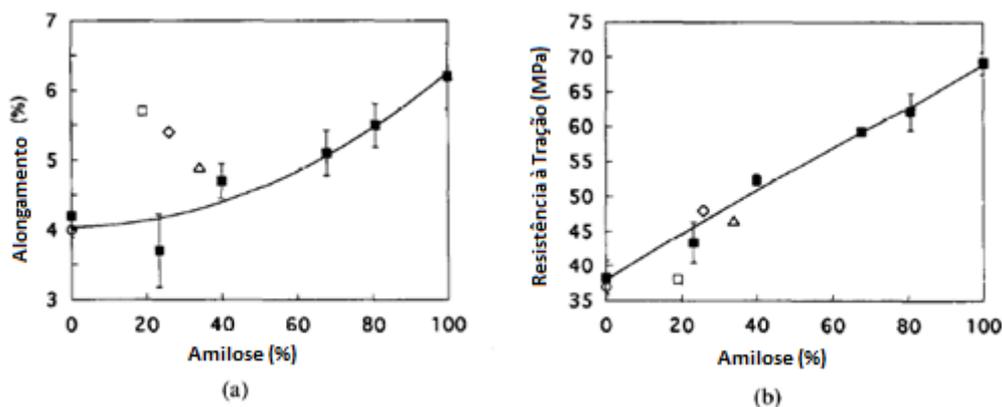


Figura 4. 16- Variação das propriedades mecânicas dos filmes formados com diferentes conteúdos de amilose (quadrado cheio) e amidos de diferentes fontes botânicas (Milho [circulo], batata [quadrado], trigo [losango] e ervilha [triangulo]) (LOURDIN et al. (1995)).

A adição de 20% de glicerol atuando na propriedade de elasticidade do filme, mudando o comportamento mecânico através da extensão da zona de plasticidade do filme se manifestou para conteúdos de amilose de 0 a 40%. A partir desse percentual as propriedades mecânicas se mantiveram relativamente constantes. Desta forma, a amilopectina é mais sensível que a amilose à ação de plasticidade gerada pelo glicerol (LOURDIN et al., 1995). Este comportamento pode ser explicado pelo comportamento dúctil da amilose e frágil da amilopectina demonstrados nas curvas de tensão deformação dos filmes plásticos formados pela amilose e amilopectina puros, vide figura 4.17.

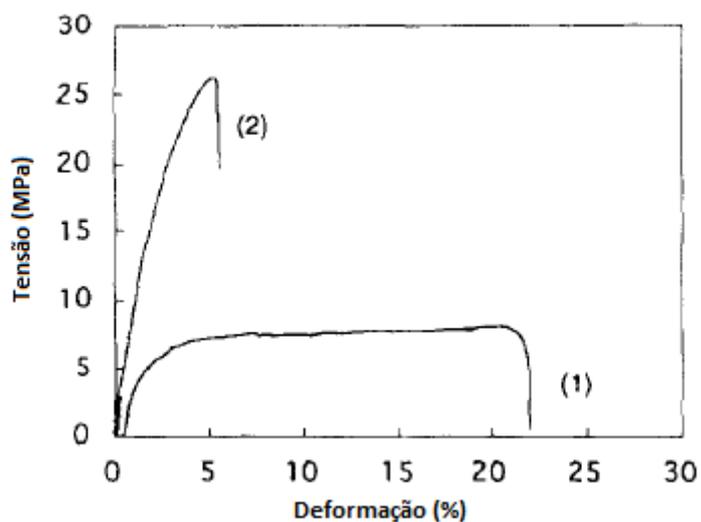


Figura 4. 17 - Comportamento dúctil/frágil típico (tensão x deformação) dos filmes formados pela amilopectina pura (curva 1) e amilose pura (curva 2) (LOURDIN et al., 1995).

BELLO-PEREZ et al. (1995) estudaram as propriedades físicas-químicas de cinco diferentes amilopectinas de fontes distintas (milho normal, milho ceroso, batata e amaranto). Nesse estudo os autores comparam propriedades como capacidade de ligação com o iodo, máxima absorção e viscosidade intrínseca. Os resultados sugerem que existem diferenças estruturais entre as amilopectinas testadas.

A diferença de desempenho existente entre os amidos de fontes distintas como milho, mandioca, batata, trigo, arroz entre outros pode ser influenciada na flotação não só pelo conteúdo de amilose e amilopectina, mas também pelas características específicas de cada uma delas em função da sua origem.

5 – METODOLOGIA

Para a realização do estudo proposto foram realizados ensaios tecnológicos no Laboratório de Controle de Processo e análises no Laboratório Químico da Samarco Mineração.

5.1 – Amostras minerais

A escolha das amostras levou em consideração a classificação de tamanhos, nomeadas como grossos e finos, de acordo com a separação por hidrociclones, classificadores industriais, do circuito de deslamagem dos três concentradores da Samarco, onde o *underflow* do segundo estágio da deslamagem (ciclones limpadores) geraram a amostra de grossos e o *underflow* do terceiro estágio (ciclones deslamadores) fornecem a amostra de finos, conforme podemos observar na figura 5.1.

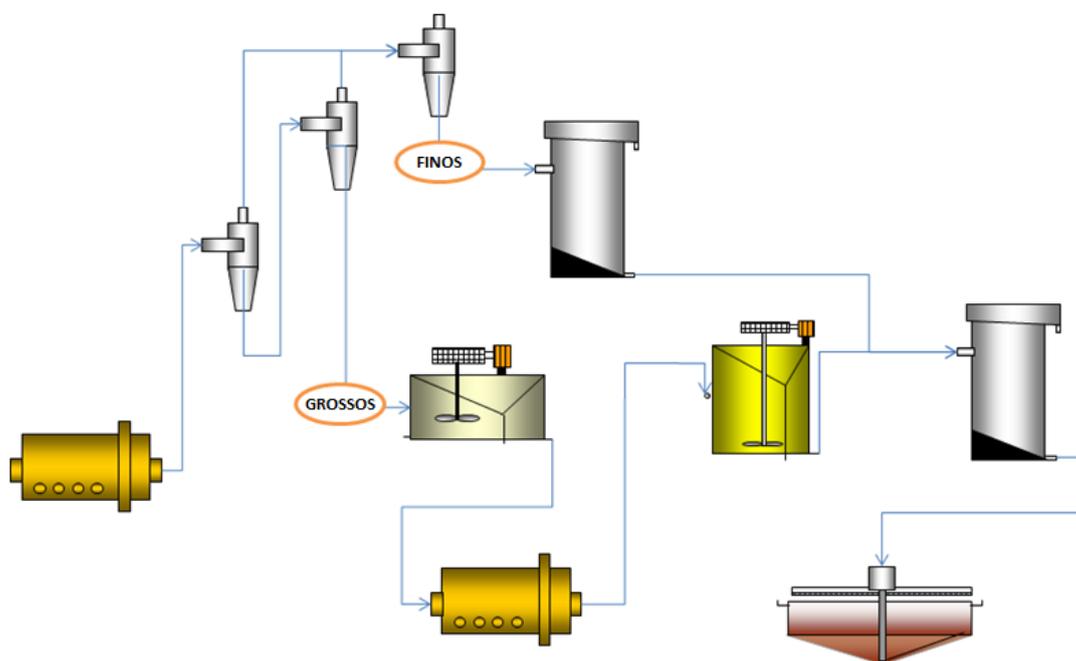


Figura 5. 1 - Fluxograma simplificado dos processos de flotação.

As duas amostras globais foram obtidas através da coleta automática de incrementos periódicos (cortes de 60 segundos) para a formação dos compostos diários desses dois fluxos. Para garantir a máxima representatividade, a amostra de grossos foi

composta no período entre julho de 2014 a setembro de 2015 e a amostra de finos entre os dias 26 de setembro e 04 de novembro de 2015.

A preparação dessas amostras obedeceu aos procedimentos internos da empresa, onde as mesmas, coletadas em polpa, foram homogeneizadas, quarteadas, filtradas, secadas e reunidas para a formação dos dois grandes compostos. Esses compostos, agora secos, foram homogeneizados em pilhas alongadas e quarteados em quarteadores de carrossel para composição das alíquotas para os testes, geração de amostras reservas e retirada de alíquotas para a caracterização.

5.2 – Amostras de reagentes

Os reagentes utilizados foram cedidos por empresas parceiras da Samarco. Por questões relacionadas a acordos de confidencialidade assinados entre a Samarco e essas empresas, algumas informações relacionadas a esses reagentes foram preservadas mediante acordo com os respectivos fornecedores, sem prejuízo aos objetivos desta pesquisa.

Dentre os reagentes estudados estão amostras de reagentes comerciais utilizados regularmente nos processos da Samarco, produtos experimentais em fase de desenvolvimento, além de amostras com características distintas utilizadas em outras aplicações, mas com potencial para uso na flotação.

Foram utilizadas amostras de coletores classificadas como eterdiaminas e etermonoaminas. Na Samarco essas eteraminas são descritas da seguinte forma:

- Etermonoamina – (Acetato de aquil eteramina). Produtos à base de compostos químicos orgânicos nitrogenados derivados da amônia reagida com um álcool graxo de determinado tamanho de cadeia hidrocarbônica, associados ao grupo hidrofílico $O-(CH_2)_3$. Agentes surfatantes catiônicos da família das aminas, solúveis em água, neutralizados com ácido acético genericamente representados pela fórmula química $([R-O-(CH_2)_3-NH_3]^+CH_3COO^-)$; reagente químico utilizado como coletor e espumante no processo de flotação reversa de minério de ferro.

- Eterdiamina – (Acetato de aquil eterdiamina). Produtos resultantes do reprocessamento das eteraminas para obtenção de dois grupos NH₂, à base de compostos químicos orgânicos nitrogenados, derivados da amônia reagida com um álcool graxo de tamanho de cadeia hidrocarbônica determinado, associados ao grupo hidrofílico O-(CH₂)₃. Agentes surfatantes catiônicos da família das aminas, solúveis em água, neutralizados com ácido acético genericamente representados pela fórmula química ([R-O-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₃-NH₂]+CH₃COO⁻); reagente químico utilizado como coletor e espumante no processo de flotação reversa de minério de ferro.

Para a realização dos testes deste trabalho foram escolhidas a etermonamina PA14F30 e a eterdiamina M73 fornecidas pela Air Products, cuja definição do próprio fornecedor é feita abaixo:

- 1) Tomamine® PA-14F 30% Acetate: éter-monoamina parcialmente neutralizada contendo uma gama de 8 a 13 carbonos na parte hidrofóbica.
- 2) Tomamine® M-73: éter-diamina parcialmente neutralizada com peso molecular maior que a Tomamine PA-14F 30% Acetate.

Os depressores testados foram três tipos de amidos a base de milho com conteúdos específicos de amilose e amilopectina, fornecidos pela Ingredion. As amostras utilizadas, nomeadas e classificadas abaixo, são purificadas (isentas de óleo e impurezas), tendo granulometria e umidade controladas. São produtos utilizados principalmente na indústria de alimentos.

- HYLON VII – amido com aproximadamente 50% de amilopectina e 50% de amilose produzido a partir do chamado milho branco.
- AMIDEX 3001 - amido com aproximadamente 75% de amilopectina e 25% de amilose produzido a partir do chamado milho regular.
- AMIDEX 4001 - amido com aproximadamente 100% de amilopectina produzido a partir do chamado milho ceroso (ou waxxi).

O pH foi modulado através da utilização de solução preparada com soda caustica em escamas e ácido acético PA.

5.3 – Métodos

A realização dos testes, ensaios e análises seguiu o fluxograma da figura 5.2 mostrando as etapas de preparação das amostras de minérios e reagentes, a caracterização das amostras minerais, testes de flotação e análise estatística dos resultados. Estes métodos e procedimentos são descritos nos tópicos seguintes.

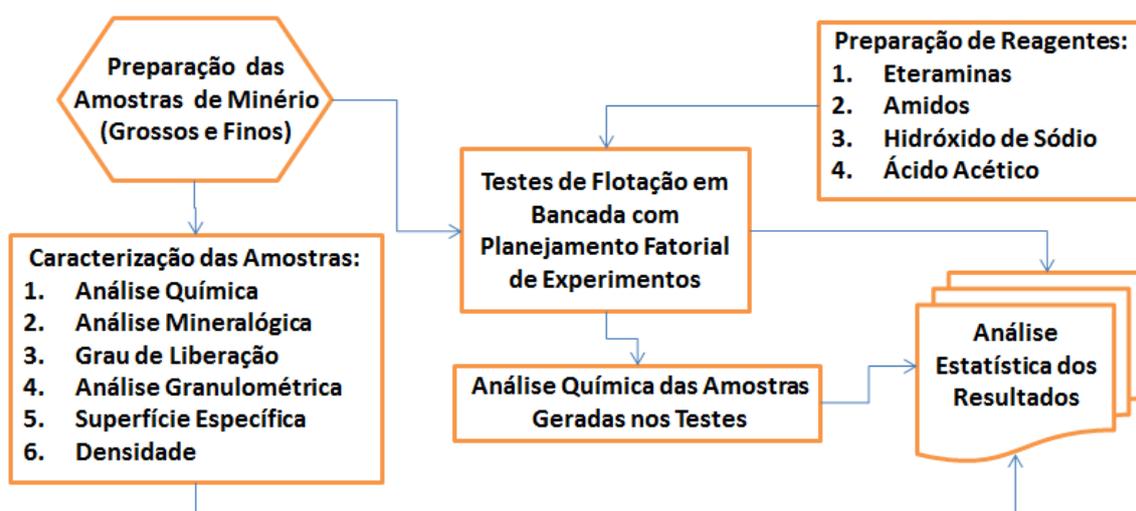


Figura 5. 2 - Fluxograma das análises e ensaios realizados

5.3.1 – Preparação das amostras minerais e reagentes

As amostras de minério, coletadas em polpa nos concentradores, foram filtradas, secadas, homogeneizadas e quarteadas. Depois de retiradas as alíquotas para análises granulométricas, químicas e mineralógicas, parte da amostra foi separada como amostra reserva e a outra parte foi pesada e dividida em alíquotas de 1500 gramas para serem disponibilizadas para a realização dos testes de flotação em bancada.

As amostras de eteraminas utilizadas nos testes de flotação em bancada foram preparadas em soluções aquosas com concentração de 1% p/v de água deionizada, em balões volumétricos de 500 ml.

As amostras de amido foram gelatinizadas quimicamente através da utilização de soda cáustica em escamas diluídas em água deionizada. A massa de gel formada foi diluída também em uma solução aquosa com concentração de 1% p/v em balões volumétricos de 500 ou 1000mL, dependendo do volume requerido para cada bateria

de testes. Todas as soluções de amido gelatinizado foram preparadas na proporção amido/soda de 5/1.

Soluções aquosas de soda cáustica e ácido acético foram preparadas em concentrações de 3% p/v para ajuste e modulação do pH da polpa durante a realização dos testes de flotação em bancada.

5.3.2 – Caracterização das amostras

As amostras minerais utilizadas no estudo foram caracterizadas através de ensaios padronizados para determinação das propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos minérios definidos para os testes. Essas características são importantes uma vez que parâmetros como a distribuição de tamanho das partículas (granulometria), o grau de liberação, a superfície específica, a composição mineralógica e a composição química (teores de ferro e das impurezas presentes no minério) influenciam de forma significativa o desempenho desses minérios no processo de flotação, na presença de reagentes. Uma breve descrição dos procedimentos utilizados é relatada a seguir.

Os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , P e MnO foram determinados por um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), da marca VARIAN, modelo 725-ES. O teor de ferro foi determinado pela via úmida através do método de dicromatometria (método TiCl_3). O teor de PPC foi determinado por gravimetria mediante calcinação em forno mufla a 1000°C .

As análises granulométricas das amostras foram realizadas utilizando peneiras da série Tyler, com as seguintes aberturas: $1.000\mu\text{m}$, $840\mu\text{m}$, $595\mu\text{m}$, $420\mu\text{m}$, $297\mu\text{m}$, $210\mu\text{m}$, $149\mu\text{m}$, $105\mu\text{m}$, $74\mu\text{m}$, $53\mu\text{m}$, $44\mu\text{m}$ e $37\mu\text{m}$. As peneiras usadas são da marca Bronzinox, com 20cm de diâmetro e 7cm de altura. Nesse procedimento a amostra foi classificada a seco utilizando um agitador eletromagnético, da marca BERTEL, durante 20 minutos.

A distribuição granulométrica da fração da amostra passante em $37\mu\text{m}$ foi determinada em um granulômetro a laser Mastersizer Micro, da Malvern Instruments. Para esta análise foi utilizada uma solução de hexametáfosfato de sódio (0,05%p/v). Os diâmetros reportados são: $35\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$, $25\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$.

As análises de microscopia ótica de luz refletida foram realizadas no Laboratório de Mineralogia da SAMARCO, conforme procedimentos internos, para determinação da mineralogia global e determinação do grau de liberação. O microscópio óptico utilizado é da marca Leica, modelo DMLP, com dispositivo de fotomicrografia acoplado e aumento de até 500 vezes. As seções polidas foram confeccionadas com embutimento dos minerais em resina de cura rápida, a quente. Após a cura as seções foram lixadas e polidas com pasta de alumina. A determinação da porcentagem em peso das fases mineralógicas presentes foi realizada pelo método de contagem de grãos (mínimo de 500 partículas).

As análises para determinação da superfície específica segundo o método de Blaine, seguem procedimento interno. Nesse procedimento, o peso da amostra a ser utilizada no ensaio é definido de acordo com seu peso específico, determinado em um picnômetro a hélio. A amostra é introduzida na célula do equipamento (um permeâmetro de Blaine da marca Solotest), acoplada no topo de um tubo em U, preenchido parcialmente com óleo. Desloca-se a coluna de óleo até o topo de um dos lados do tubo e, operando uma válvula, permite-se que essa coluna desloque-se gravitacionalmente, o que faz passar pela célula um fluxo de ar. O tempo de deslocamento é cronometrado e é diretamente proporcional à área superficial específica da amostra.

5.3.3 – Testes de flotação em bancada

Foram realizados 438 testes de flotação em 21 baterias distintas, sendo 9 baterias para a avaliação do minério da amostra de grossos (192 testes) e 12 baterias para a amostra de finos (246 testes). Cada bateria compôs estudos com planejamento fatorial de experimentos, para avaliação de um conjunto específico de variáveis e diferentes níveis testados.

Os ensaios de flotação em bancada foram realizados em célula Wemco de 2400mL, com rotação de 1300rpm. O procedimento adotado nos ensaios de flotação é o seguinte:

1. Adiciona-se na cuba de flotação a massa de amostra correspondente a 1500 gramas de minério para um volume final de 2400mL de polpa,

acrescentando-se 1500mL de água deionizada para obtenção do percentual de sólidos desejado (50%).

2. Agita-se a polpa, adicionando na sequência um volume da solução de depressor correspondente à dosagem desejada, e condiciona-se por 5min.
3. Ajusta-se o pH para o valor desejado no ensaio com a solução de soda ou ácido acético.
4. Acrescenta-se o volume de solução de coletor correspondente à dosagem do ensaio e condiciona-se por 1min.
5. Na sequência, adicionam-se mais 600mL de água deionizada com pH ajustado ao valor definido para o teste, obtendo-se um volume de 2400mL.
6. Abre-se o ar da célula e inicia-se a flotação, removendo-se mecanicamente, com espátulas, a espuma da cuba, durante 3min.
7. As massas de concentrado (não flotado) e rejeito (flotado) obtidas nos testes são filtradas, secadas e pesadas gerando alíquotas para análises químicas.

5.3.4 – Análise estatística dos resultados

VALADÃO E ARAUJO (2007) mencionam que a análise de uma operação de separação envolve a quantificação da qualidade da separação, podendo esta ser feita pela escolha de valores adequados do par teor/recuperação. Na pesquisa científica ou na prática industrial a eficiência da flotação é avaliada pela qualidade do concentrado e pelo nível de produtividade ou recuperação da substância útil. Na flotação catiônica reversa de ferro, especificamente, esses parâmetros são representados pelo teor de SiO₂ no concentrado e pela recuperação metálica ou metalúrgica de ferro.

O teor de SiO₂ no concentrado é uma medida direta, enquanto que a recuperação metalúrgica é função da recuperação em peso e dos teores de ferro da alimentação, do concentrado e do rejeito, conforme relações a seguir:

$$A = C + R \quad \text{Equação 5.1}$$

$$Aa = Cc + Rr \quad \text{Equação 5.2}$$

$$RP = \frac{C}{A} \quad \text{Equação 5.3}$$

$$RM = \frac{Cc}{Aa} \text{ ou } RM = RP \frac{c}{a} \quad \text{Equação 5.4}$$

$$RM = \frac{c(a-r)}{a(c-r)} \quad \text{Equação 5.5}$$

Onde:

A = massa da alimentação

C = massa do concentrado

R = massa do rejeito

a = teor da espécie útil na alimentação (%Fe_A)

c = teor da espécie útil no concentrado (%Fe_C)

r = teor da espécie útil no rejeito (%Fe_R)

RP = recuperação em massa ou em peso

RM = recuperação metálica ou metalúrgica da espécie útil

Analogamente ao cálculo da recuperação metálica do ferro no concentrado, pode-se calcular a recuperação do quartzo ou sílica no rejeito (índice de rejeição) como indicador de medida de eficiência de processo. Da mesma forma a ineficiência do processo pode ser avaliada pela perda metalúrgica (recuperação de ferro no rejeito) e pela recuperação da sílica no concentrado.

A determinação da recuperação metálica (RM) através das equações 5.4 ou 5.5 implica que existe uma incerteza em relação ao cálculo já que a avaliação das massas (por pesagem) e dos teores (por análise química) está sujeita a erros.

A avaliação do desempenho de reagentes através da análise de resultados de testes de flotação, apenas pelo par teor/recuperação incorre em limitações de interpretação uma vez que estes parâmetros podem apresentar resultados ambíguos, ou seja, um reagente pode ser muito eficiente para o teor e deletério para a recuperação ou vice versa. Dessa forma, a correlação entre qualidade e produtividade neste estudo é mais bem representada pelo Índice de Seletividade (IS), proposto por GAUDIN (1939) (equação 5.6).

$$IS = \sqrt{\frac{(\text{Rec. Fe no concentrado}) \times (\text{Rec. SiO}_2 \text{ no Rejeito})}{(\text{Rec. SiO}_2 \text{ concentrado}) \times (\text{Rec. Fe no Rejeito})}} \quad \text{Equação 5.6}$$

Teoricamente este número pode variar entre 1 (quando não há separação) até ∞ (separação ideal quando Rec. Fe no Concentrado = Rec. SiO₂ no Rejeito = 100), mas na prática os valores obtidos estão entre 4 e 40.

Outro parâmetro interessante que pode ser utilizado na avaliação do desempenho da flotação é a Eficiência de Separação (ES), conforme apresentado abaixo na equação 5.7, cujo cálculo está associado a um teor máximo (teórico) de ferro no concentrado, que neste caso foi assumido como 70%. Este parâmetro é função do sistema, é aplicável a qualquer separação física de um ou mais elementos, assumindo valor máximo para separação perfeita e zero para operações de amostragem. Esse parâmetro independe dos meios utilizados para a separação e de considerações econômicas e tem significância física (VALADÃO E ARAUJO, 2007).

$$ES = 100 \left[\frac{a - r}{c - r} \right] \times \left[\left(\frac{c}{a} \right) - \left(\frac{cm - c}{cm - a} \right) \right] \quad \text{Equação 5.7}$$

onde:

cm - teor máximo do elemento ou mineral útil (%Fe_{Max. Teórico})

Os resultados das análises químicas e dos pesos obtidos em cada teste foram utilizados nos cálculos dos parâmetros avaliados pela análise estatística. A programação dos testes, tratamento dos dados e a plotagem dos gráficos para análise dos resultados foram realizadas através da utilização do software Minitab 17.

Os testes foram concebidos seguindo a metodologia de planejamento fatorial de experimentos (DOE) completos com 2, 3 ou 5 níveis de fatores dependendo do tipo de variável avaliada. Para aumentar a robustez os ensaios foram realizados em duplicata e ordenados aleatoriamente. As análises estatísticas dos resultados foram feitas para um intervalo de confiança de 95%, considerando-se uma distribuição normal dos dados.

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 – Caracterização das amostras

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização das amostras utilizadas no estudo elucidando diferenças entre as características químicas, físicas (de tamanho) e mineralógicas.

6.1.1 – Análise química global

Os resultados das análises químicas das amostras testadas são apresentados na tabela VI.1. Além dos teores de ferro e sílica, indispensáveis aos cálculos de eficiência da flotação, as análises dos conteúdos de impurezas como alumina (Al_2O_3), manganês (MnO_2) e perda por calcinação (PPC) fornecem informações qualitativas de grande relevância, uma vez que a presença de óxidos metálicos em meio aquoso gera a formação de hidroxocomplexos, cuja carga iônica prejudica o processo de flotação. A influência do PPC se dá no estado de agregação e dispersão das partículas na polpa durante a concentração e nos processos de separação sólido líquido. O fósforo é o elemento químico de maior importância, do ponto de vista restritivo, na determinação da qualidade do minério (*ROM*) e respectivo concentrado e pelota gerada.

Os dados da tabela VI.1 mostram que as amostras apresentam teores de ferro equivalentes (43,44% e 43,83% para grossos e finos, respectivamente) para um conteúdo mais elevado de alumina (0,75%) e PPC (2,76%) na amostra de finos. O conteúdo elevado de quartzo ($\%SiO_2 > 30\%$) é preponderante para a escolha e sucesso do método de flotação reversa em relação à flotação direta de ferro, para esses minérios.

Tabela VI. 1: Resultados das análises químicas das amostras de grossos e finos

Análise química global (%)							
Amostras	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	PPC	MnO ₂	CaO
Grossos	43,44	35,44	0,29	0,056	1,95	0,04	0,05
Finos	43,83	33,66	0,75	0,039	2,76	0,06	0,02

6.1.2 – Análise mineralógica

As análises da composição mineralógica e do grau de liberação nas faixas acima e abaixo de 100# (149 μ m) são apresentadas nas tabelas VI.2 e VI.3, respectivamente. Na tabela VI.2 pode-se observar as composições majoritárias de hematita especular (44,6%) e hematita porosa (24,77%) para a amostra de grossos em relação aos demais minerais de ferro, goethita e magnetita. Na amostra de finos a participação da goethita apresenta maior representatividade (21,75%) comparada à amostra de grossos (8,96%), o que contribui para a maior complexidade desse minério na flotação.

A composição de quartzo inteiro em relação ao quartzo misto, representados pelos altos graus de liberação (>90% e 97% nas frações maiores e abaixo de 100# respectivamente), apresentados na tabela VI.3, demonstra a viabilidade de obtenção de concentrados com alto teor de ferro (>65%) e conseqüentemente teores de SiO₂ inferiores a 2% nos testes de flotação.

Tabela VI. 2: Resultado das análises da composição mineralógica das amostras de grossos e finos

Análise de Composição Mineralógica (%)							
Amostras	Hematita Especular	Hematita Porosa	Goethita	Magnetita	Quartzo Inteiro	Quartzo Misto	Outros
Grossos	44,60	24,77	8,96	1,99	18,82	0,42	0,44
Finos	30,52	20,69	21,75	2,03	24,40	0,20	0,41

Tabela VI. 3: Resultado das análises do grau de liberação do quartzo das amostras de grossos e finos

Análise do Grau de Liberação (%)		
Amostras	>100#	<100#
Grossos	92,20	97,30
Finos	90,30	98,80

6.1.3 – Distribuição granulométrica

A figura 6.1 apresenta os gráficos de distribuição granulométrica das amostras de grossos e finos obtidas pelo peneiramento e granulômetro a laser. Os resultados da análise mostram para a amostra de finos um *top size* de 210 μ m, D₈₀ igual a 30 μ m e

D_{50} igual a $20\mu\text{m}$. O percentual de lamas (fração menor que $10\mu\text{m}$) foi igual a 17,23% e o percentual de material maior que $149\mu\text{m}$ (granulometria de liberação para este minério) foi de 0,89%.

Para a amostra de grossos o *top size* foi de $297\mu\text{m}$, para D_{80} igual a $135\mu\text{m}$ e D_{50} de $70\mu\text{m}$. O percentual de lamas (menor que $10\mu\text{m}$) foi de 0,60% e o percentual de material maior que $149\mu\text{m}$ foi igual a 15,04%.

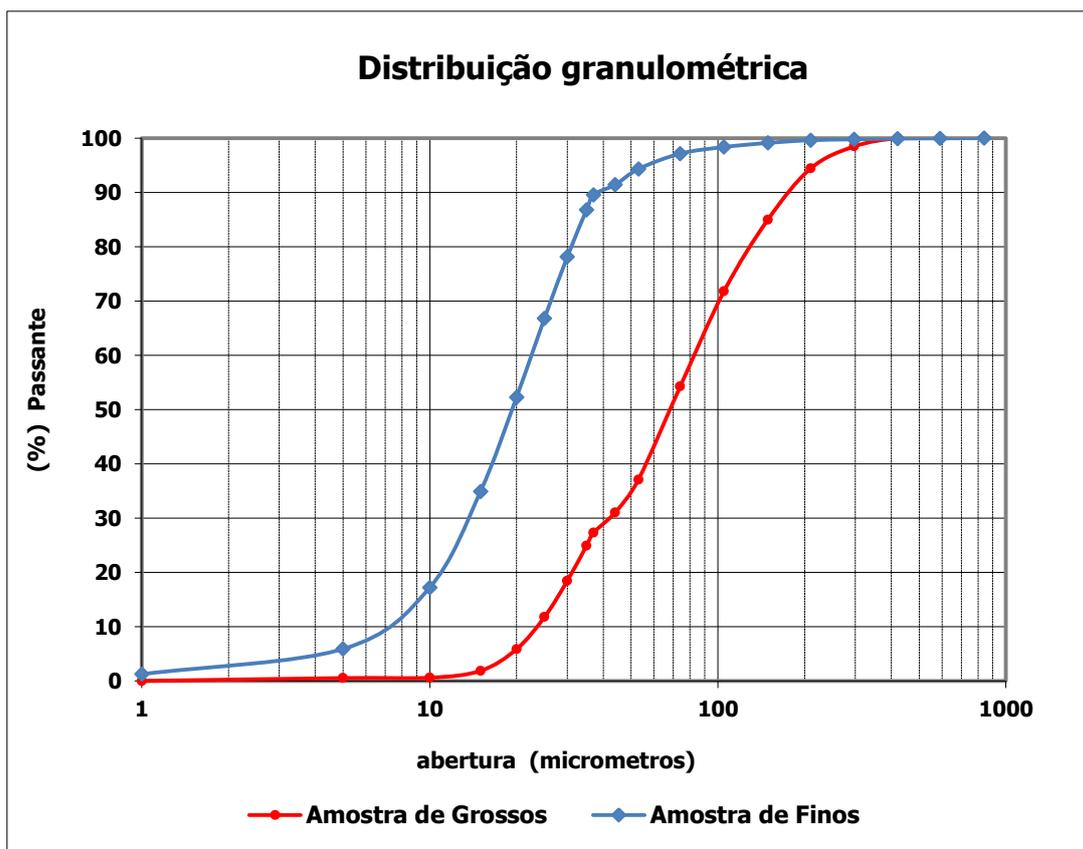


Figura 6.1- Gráfico de distribuição granulométrica das amostras de grossos e finos

6.1.4 – Análise granuloquímica

Nas tabelas VI.4 e VI.5 pode-se observar em quais faixas granulométricas cada elemento ou composto químico se concentra preferencialmente.

Tabela VI. 4 - Granuloquímica da amostra de grossos

Peneiramento Amostra de Grossos						Teores(%)					
Malha Tyler	Abertura (µm)	Massa (g)	% Ret. Simples	% Ret. Acumulado	% Passante	Fe	SiO2	Al2O3	P	PPC	MnO2
20	840	0,000	0,00	0,00	100,00						
28	595	0,000	0,00	0,00	100,00						
35	420	0,013	0,01	0,01	99,99						
48	297	1,428	1,52	1,54	98,46						
65	210	3,789	4,04	5,58	94,42	35,65	44,70	0,60	0,041	3,52	0,07
100	149	8,866	9,46	15,04	84,96	33,72	48,65	0,30	0,036	2,66	0,06
150	105	12,336	13,17	28,21	71,79	32,68	50,79	0,22	0,028	2,12	0,04
200	74	16,442	17,55	45,76	54,24	35,11	47,63	0,21	0,022	1,83	0,04
270	53	16,055	17,13	62,89	37,11	40,10	40,66	0,22	0,020	1,65	0,04
325	44	5,687	6,07	68,96	31,04	47,84	29,53	0,23	0,027	1,70	0,03
400	37	3,490	3,72	72,69	27,31	51,26	24,63	0,24	0,020	1,71	0,03
<400	<37	25,59	27,31	100,00	0,00	61,59	9,94	0,30	0,028	1,56	0,03
Massa Total		93,7	100,00	Cabeça Calculada		44,15	34,54	0,27	0,03	1,92	0,04
				Cabeça Analisada		43,44	35,44	0,29	0,056	1,95	0,04

Tabela VI. 5 - Granuloquímica da amostra finos

Peneiramento Amostra de Finos						Teores(%)					
Malha Tyler	Abertura (µm)	Massa (g)	% Ret. Simples	% Ret. Acumulado	% Passante	Fe	SiO2	Al2O3	P	PPC	MnO2
20	840	0,000	0,00	0,00	100,00						
28	595	0,020	0,03	0,03	99,97						
35	420	0,044	0,06	0,09	99,91						
48	297	0,104	0,14	0,23	99,77						
65	210	0,109	0,15	0,38	99,62						
100	149	0,371	0,51	0,89	99,11	40,66	36,37	0,68	0,039	4,63	0,06
150	105	0,552	0,76	1,64	98,36	30,13	53,85	0,65	0,027	2,22	0,04
200	74	0,888	1,21	2,86	97,14	23,12	64,76	0,49	0,021	1,60	0,02
270	53	2,063	2,82	5,68	94,32	14,60	77,45	0,50	0,010	1,11	0,02
325	44	2,135	2,92	8,60	91,40	10,49	83,50	0,52	0,004	0,93	0,02
400	37	1,341	1,83	10,43	89,57	10,11	84,08	0,50	0,001	0,91	0,02
<400	<37	65,47	89,57	100,00	0,00	47,09	28,89	0,77	0,043	2,84	0,06
Massa Total		73,1	100,00	Cabeça Calculada		43,95	33,56	0,75	0,04	2,70	0,06
				Cabeça Analisada		43,83	33,66	0,75	0,039	2,76	0,06

Na amostra de grossos o ferro está mais presente nas frações abaixo de 74µm, enquanto a sílica, por consequência, concentra-se nas frações acima de 74µm. Já para a amostra de finos o ferro está mais presente na fração abaixo de 37µm e a sílica acima dessa fração. Esses resultados demonstram dificuldades distintas para o tratamento desses minérios relacionados à presença de sílica grossa na amostra de grossos e a presença de ferro fino, propenso ao arraste hidrodinâmico para o rejeito durante a flotação, além da presença de lamas que provoca o efeito *slimes coating* na flotação, na amostra de finos.

Melhorias na eficiência de classificação da deslamagem proporcionariam enriquecimento do *underflow* dos ciclones deslamadores (alimentação da flotação de finos), gerando oportunidade para melhorar o desempenho desse circuito de flotação, na prática operacional.

6.1.5– Superfície específica

Uma vez que a flotação é um processo cuja propriedade diferenciadora está ligada às características de superfície, a determinação da superfície específica apresentada na tabela VI.6 é um parâmetro importante para avaliação das dosagens de reagentes utilizadas nos testes de flotação.

Tabela VI. 6: Resultados das análises de densidade de sólidos e superfície específica das amostras de grossos e finos

Minério	Densidade de Sólidos (g/cm ³)	Superfície Específica (cm ² /g)
Amostra de Grossos	3,85	550
Amostra de Finos	3,84	1729

Na tabela pode-se observar que a superfície específica da amostra de finos é cerca de três vezes maior que a da amostra de grossos. Isso significa que para uma mesma dosagem de reagentes a cobertura superficial das partículas minerais da amostra de finos seria três vezes menor que a cobertura da amostra de grossos. Na tabela também estão apresentados os valores de densidade de sólidos, mostrando que as diferenças de características desses dois minérios pouco influenciam este parâmetro.

6.2 – Flotação em bancada

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados dos testes e flotação em bancada.

6.2.1 – Efeito do tipo de amina

Inicialmente comparou-se o desempenho das respectivas variáveis em relação aos dois tipos de coletores testados: etermonoamina e eterdiamina.

O desempenho desses coletores é função de suas dosagens, do tipo e dosagem de depressor, do pH e das interações entre essas variáveis, para cada tipo de minério testado, e será discutido nos tópicos seguintes.

De maneira geral as diferenças entre os efeitos da etermonoamina e da eterdiamina no desempenho da flotação de grossos e finos podem ser avaliados de maneira ampla

pelos resultados de índice de seletividade (IS) e eficiência de separação (ES). Estes parâmetros são função do %Fe e %SiO₂ no concentrado, %Fe no rejeito, recuperação em peso (RP) e metálica (RM). Os gráficos de *box plot* apresentam os resultados desses parâmetros, respectivamente, nas figuras 6.2 a 6.8.

Nas figuras estão indicados como rótulo de dados os valores das medianas para comparativo dos resultados entre os diferentes tipos de aminas para cada tipo de minério. Os *out liers*, apesar de não aparecerem na representação gráfica, foram mantidos no banco de dados gerador destes gráficos para manutenção da integridade dos resultados. A amplitude entre os quartis apresentados nos *box plots* demonstram a variabilidade dos resultados em relação às variáveis testadas, como função da complexidade do processo de flotação.

Primeiramente, os resultados mostram que grossos e finos têm comportamentos distintos na flotação, sendo que as amostras de finos apresentaram valores reduzidos de índice de seletividade e eficiência de separação em relação às amostras de grossos. Com relação ao tipo de coletor, os resultados apresentados nas figuras 6.2 e 6.3 mostram, em termos de mediana, que a etermonoamina seria mais seletiva e eficiente que a eterdiamina para finos e que para grossos estes efeitos se invertem, ou seja, a eterdiamina seria mais seletiva e eficiente que a etermonoamina. Esses resultados estão em consonância com o estudo realizado por VIEIRA e PERES (2007), apesar do uso de metodologias, tipos de amostras e classificações granulométricas serem distintos neste trabalho e no estudo referenciado.

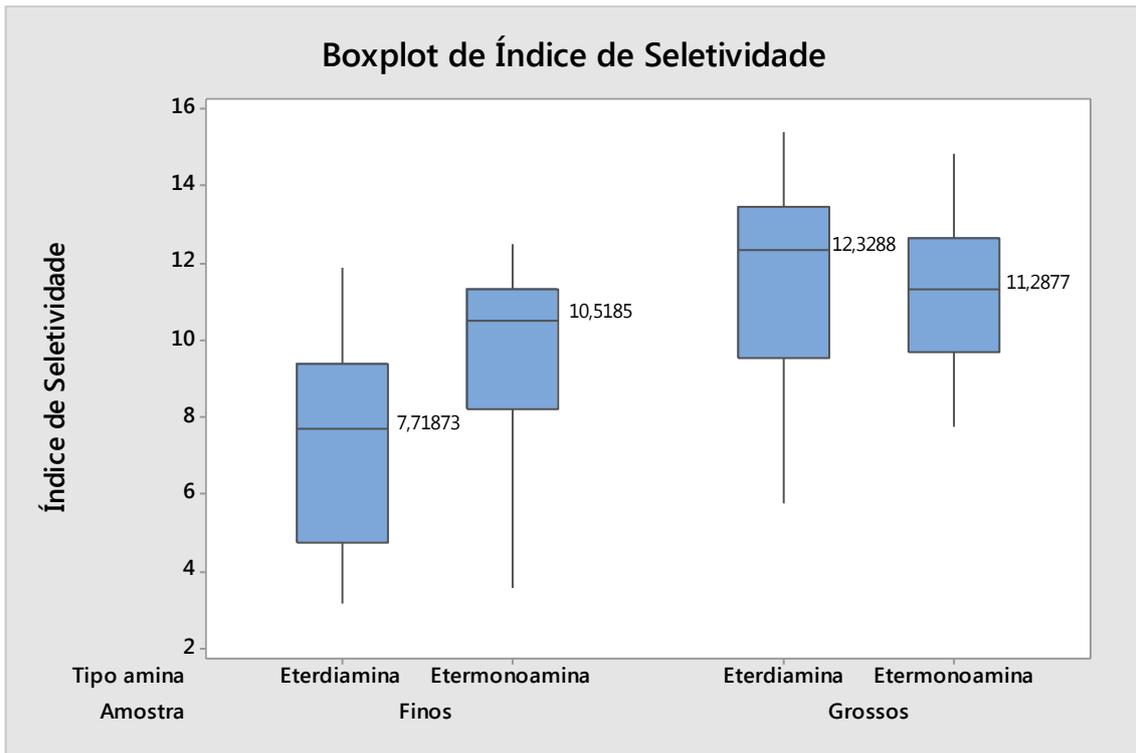


Figura 6.2 - Box Plot de índice de seletividade comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.

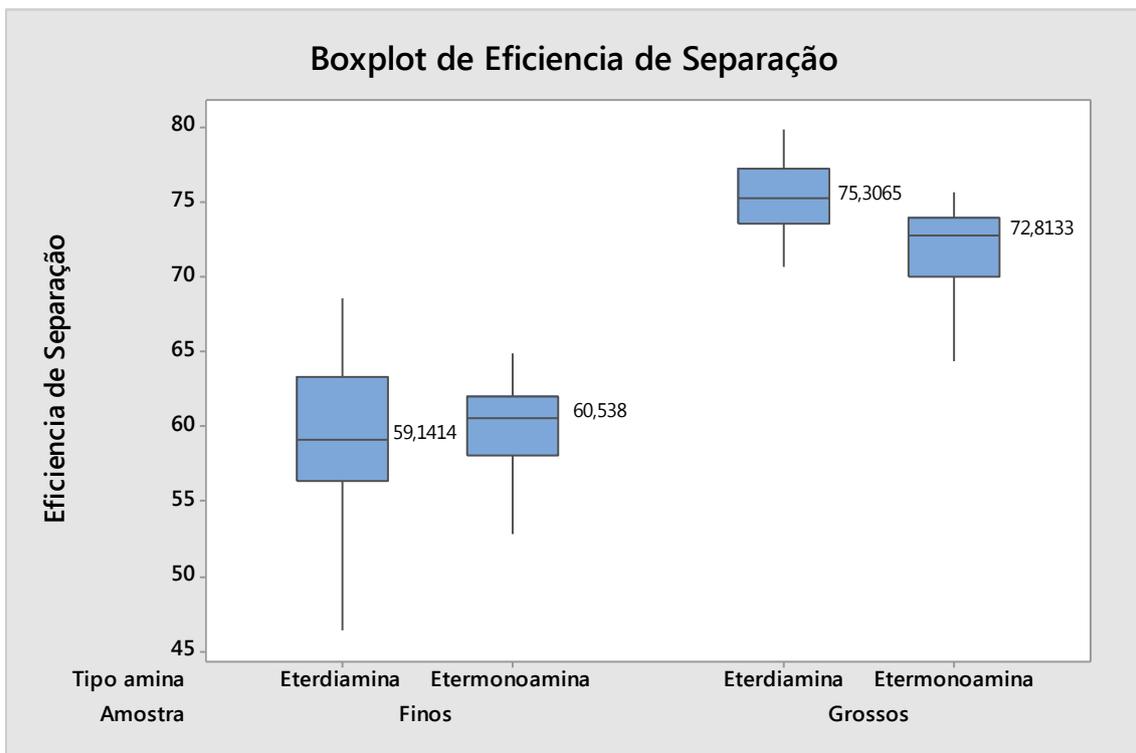


Figura 6.3 - Box Plot de eficiência de separação comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.

As figuras 6.4 e 6.5 mostram que a etermonoamina apresenta maior facilidade para obtenção dos parâmetros de qualidade (teores de SiO₂ no concentrado reduzidos com consequentes teores de Fe no concentrado mais elevados em relação à eterdiamina) enquanto que as figuras 6.6, 6.7 e 6.8 demonstram que a eterdiamina permite melhor performance em termos de produtividade (teores de Fe no rejeito reduzidos e recuperações em peso e metálica mais elevadas em relação à etermonoamina) para ambos os minérios testados.

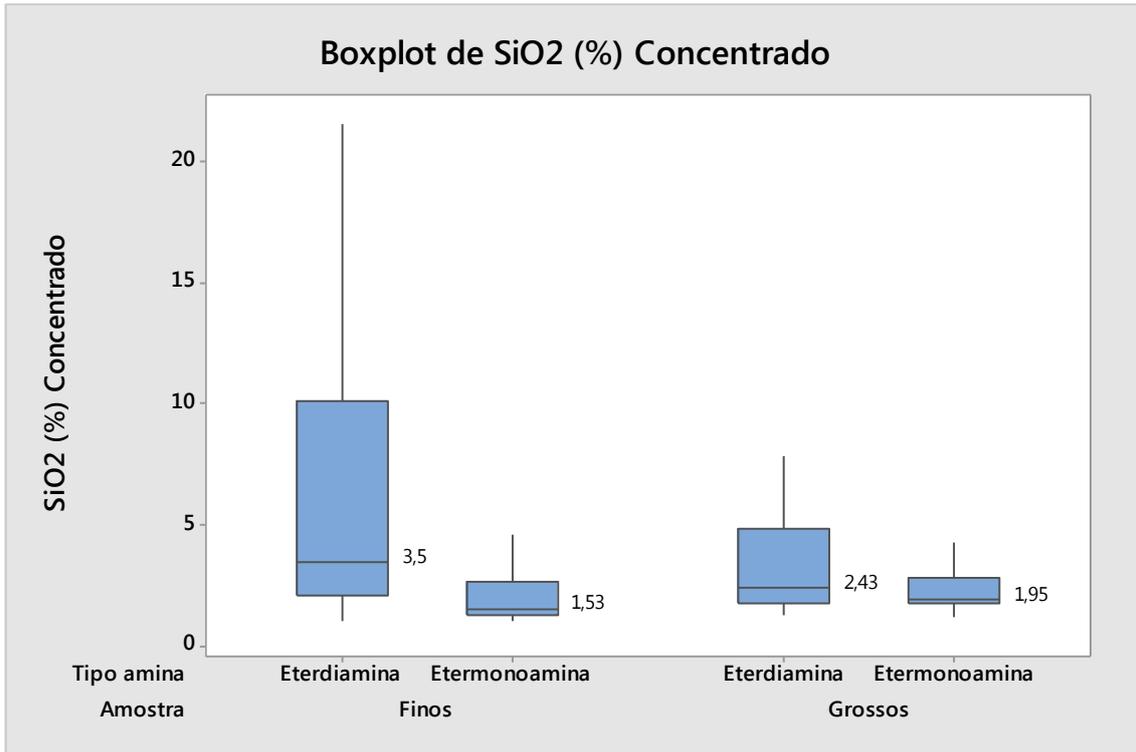


Figura 6.4 - Box Plot de %SiO₂ no concentrado comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.

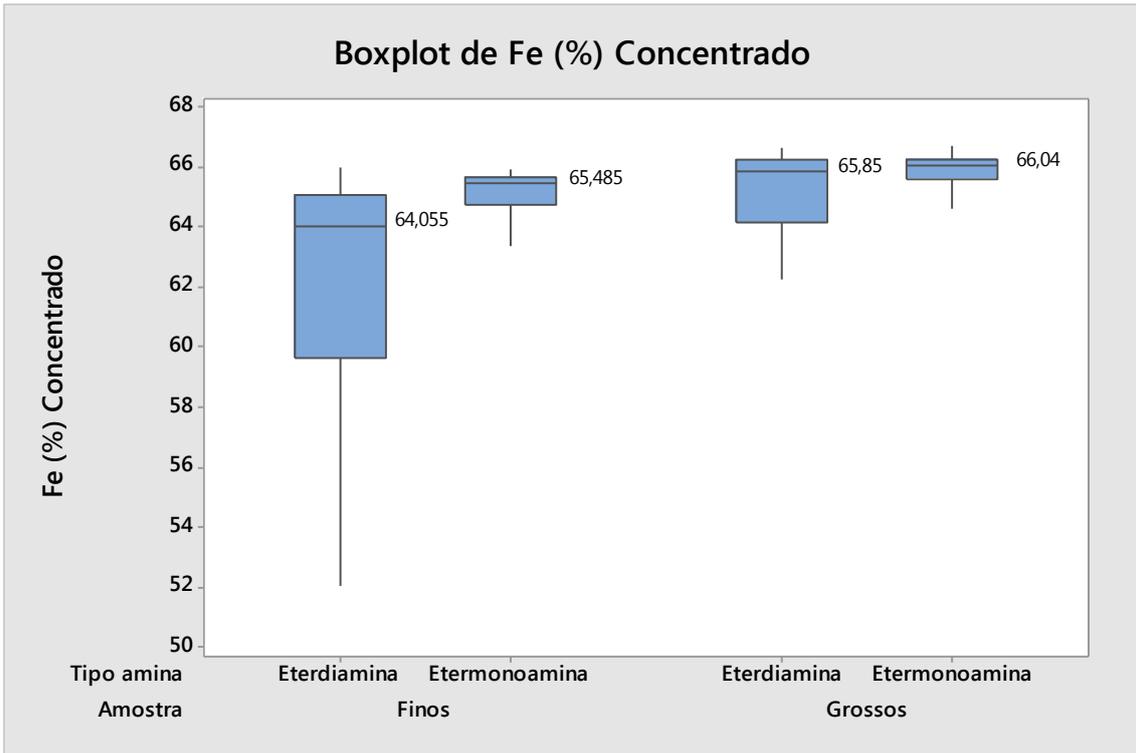


Figura 6. 5 - Box Plot de %Fe no concentrado comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.

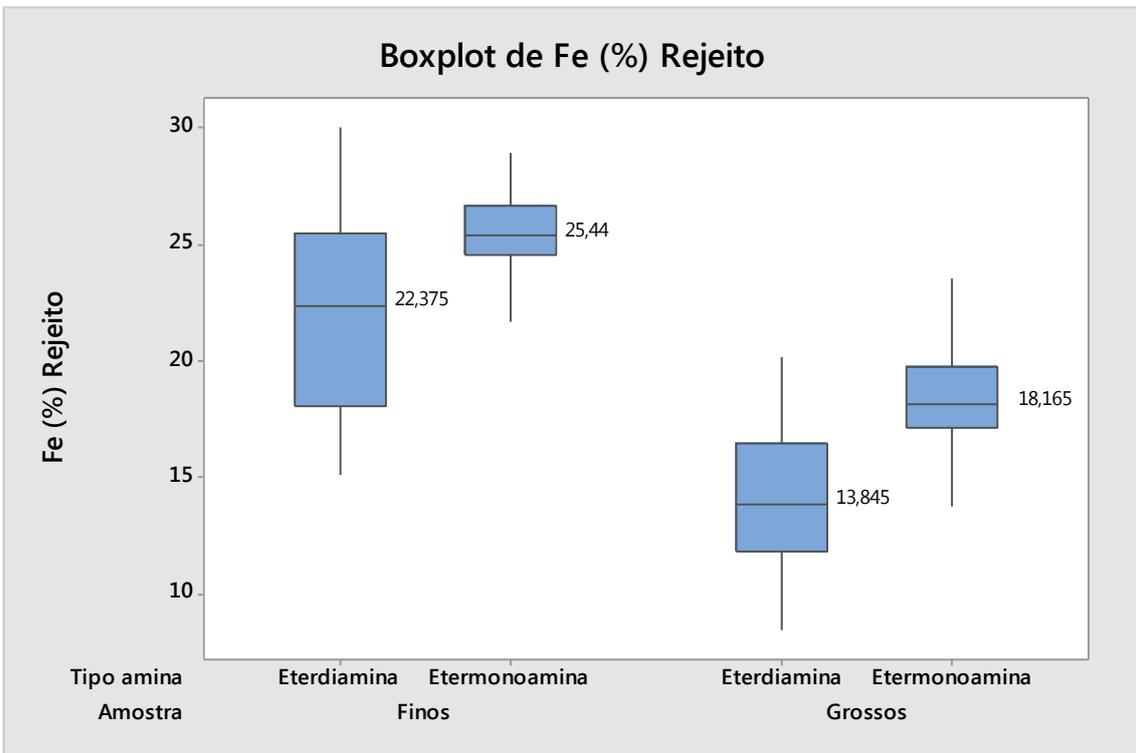


Figura 6. 6 - Box Plot de %Fe no rejeito comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.

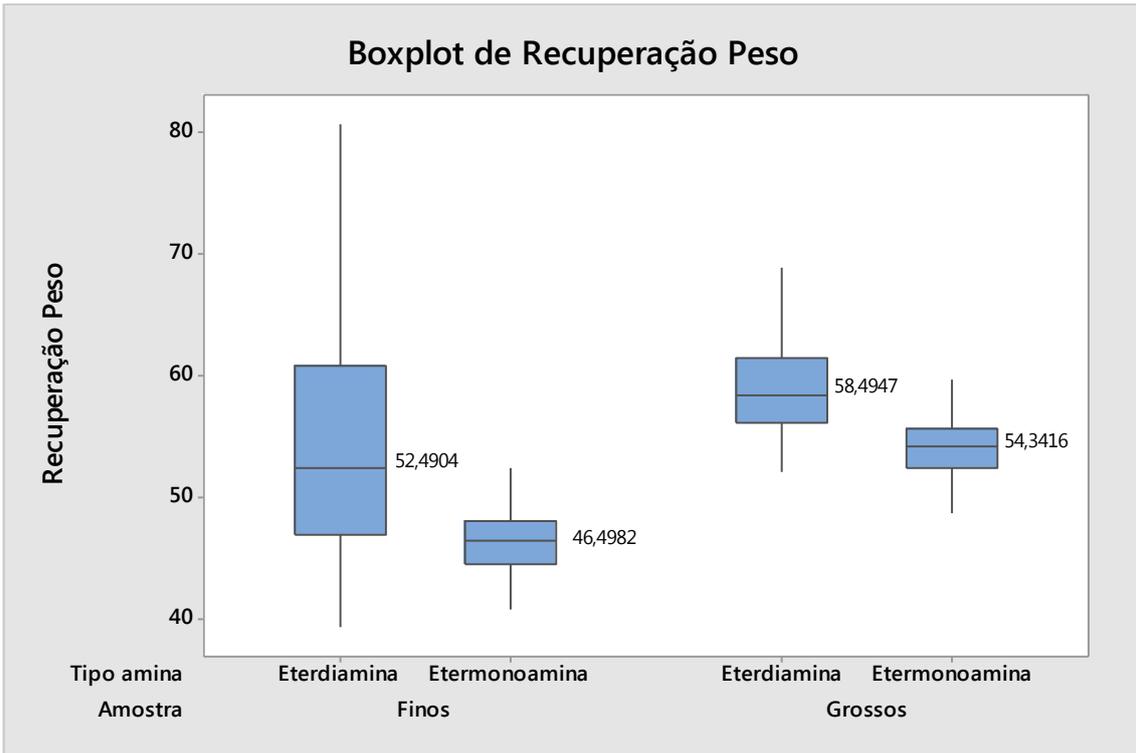


Figura 6. 7 - Box Plot de recuperação em peso comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.

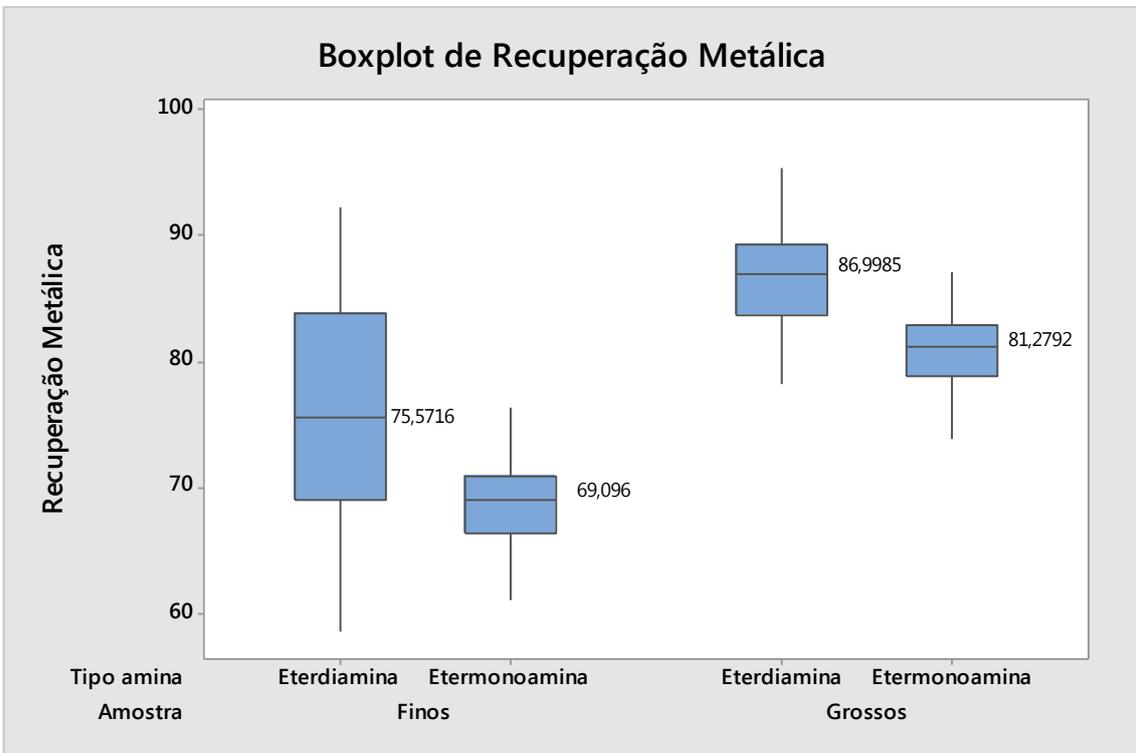


Figura 6. 8 Box Plot de recuperação metálica comparando os tipos de eteramina em relação às amostras de minério para todos os testes realizados.

6.7.2 – Efeito das dosagens de coletor e depressor

Na sequência os resultados são apresentados de forma estratificada para avaliação dos demais parâmetros e variáveis testadas. Inicialmente foram avaliadas as dosagens ideais de coletor e depressor, para as amostras de grossos e finos em relação a cada tipo de amina. Nestes testes foram utilizados como depressor o amido com conteúdo de amilopectina de 75% e o pH de flotação mantido em 10,5.

As figuras 6.9 e 6.10 apresentam os gráficos de efeitos principais para o índice de seletividade em relação às dosagens de coletor e depressor, para as amostras de grossos e finos, respectivamente. Os resultados mostram que o índice de seletividade é crescente com o aumento da dosagem de coletor para ambas as amostras e decrescente em relação à dosagem de depressor para a amostra de finos (figura 6.10) enquanto que para a amostra de grossos os melhores resultados médios são obtidos nas dosagens externas de 300 e 700g/t em relação à dosagem central de 500g/t (figura 6.9).

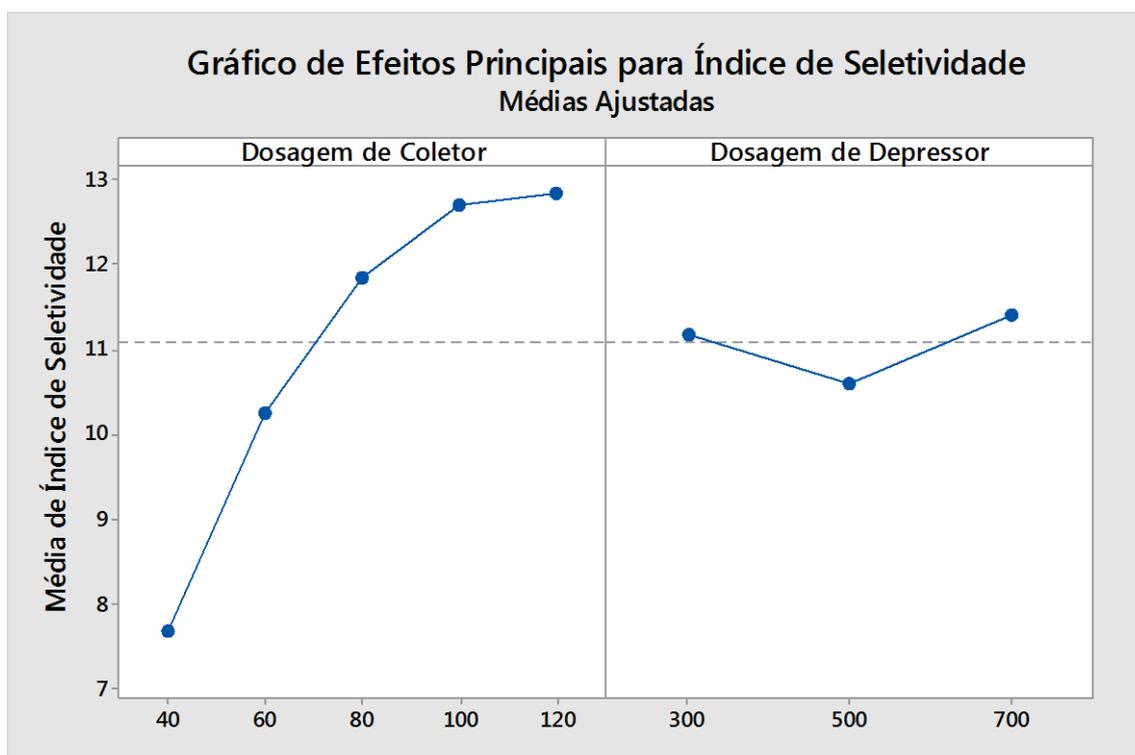


Figura 6. 9 - Gráfico de efeitos principais do índice de seletividade em relação à variação das dosagens de coletor e depressor para amostra de grossos.

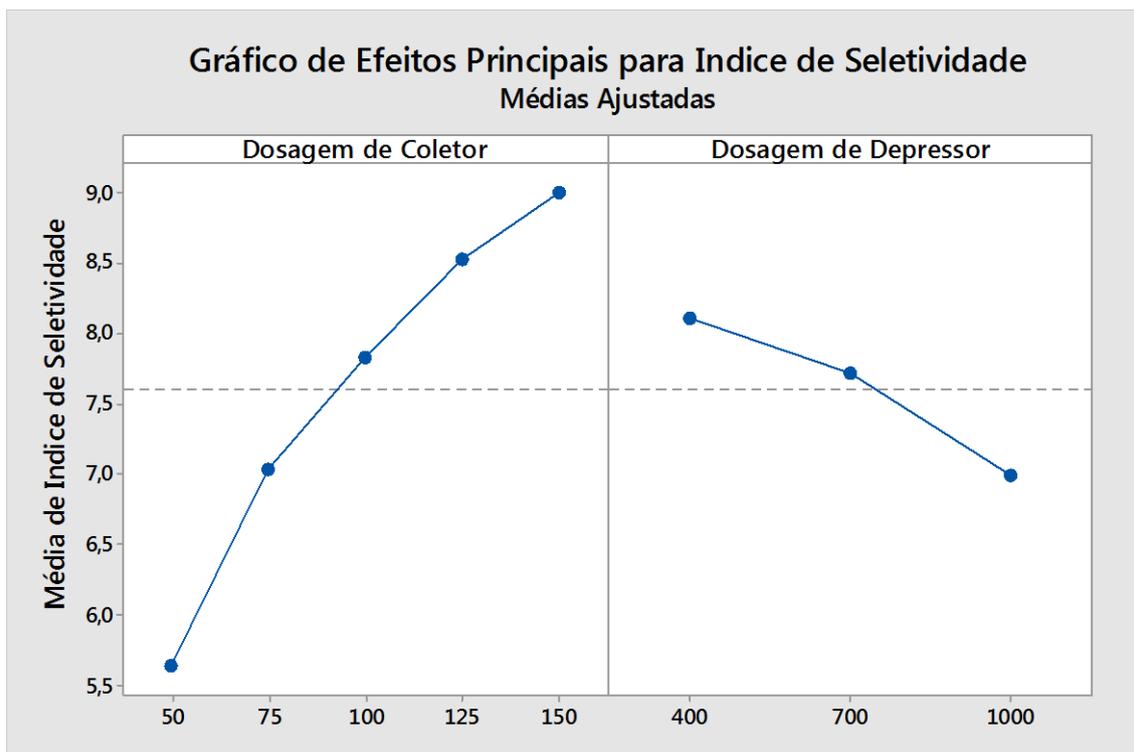


Figura 6. 10 - Gráfico de efeitos principais do índice de seletividade em relação à variação das dosagens de coletor e depressor para amostra de finos.

Nas figuras 6.11 e 6.12 são apresentados os gráficos de índice de seletividade e eficiência de separação em relação às dosagens de coletor para as amostras de grossos e finos estratificadas por tipo de coletor. Nas escalas de dosagem os valores 1, 2, 3, 4, 5 representam respectivamente 40, 60, 80, 100 e 120g/t para grossos e 50, 75, 100, 125 e 150g/t para finos.

Nesses gráficos pode-se avaliar que a etermonoamina foi mais seletiva do que a eterdiamina para todas as dosagens testadas para a amostra de finos. No entanto a eficiência de separação da eterdiamina é maior que a da etermonoamina para essa amostra nas dosagens mais elevadas (125 e 150g/t). Esses resultados mostram que para finos a eterdiamina requer dosagem mais elevada de coletor, inclusive acima do limite de 150g/t testado nesta bateria.

Para grossos a eterdiamina é mais seletiva que a etermonoamina a partir da dosagem de 80g/t, região onde este indicador atingiu os maiores patamares nesta bateria de testes. A eficiência de separação também foi maior para a eterdiamina em relação à etermonoamina nas dosagens superiores a 60 g/t (figura 6.12).

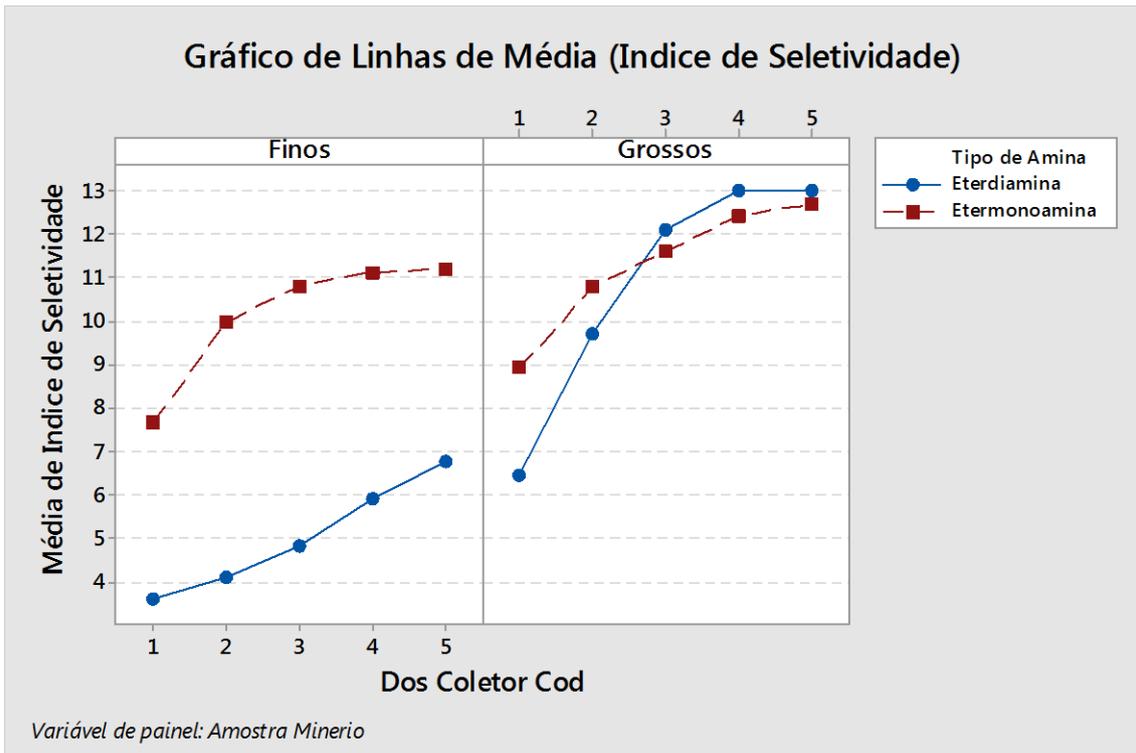


Figura 6. 11 - Gráfico de linhas de média para índice de seletividade em relação à dosagem de coletor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério

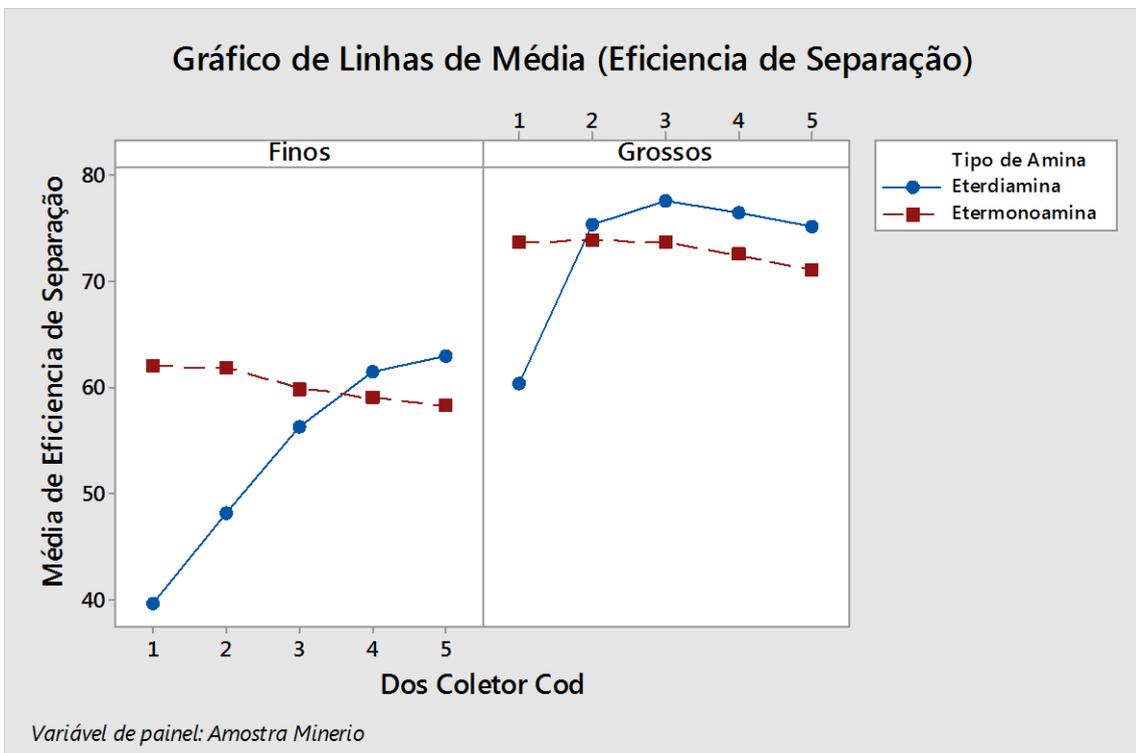


Figura 6. 12 - Gráfico de linhas de média para eficiência de separação em relação à dosagem de coletor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.

Os efeitos da dosagem de coletor no teor de SiO_2 no concentrado e na recuperação metálica em relação ao tipo de coletor utilizado para cada amostra de minério testada podem ser observados na figura 6.13.

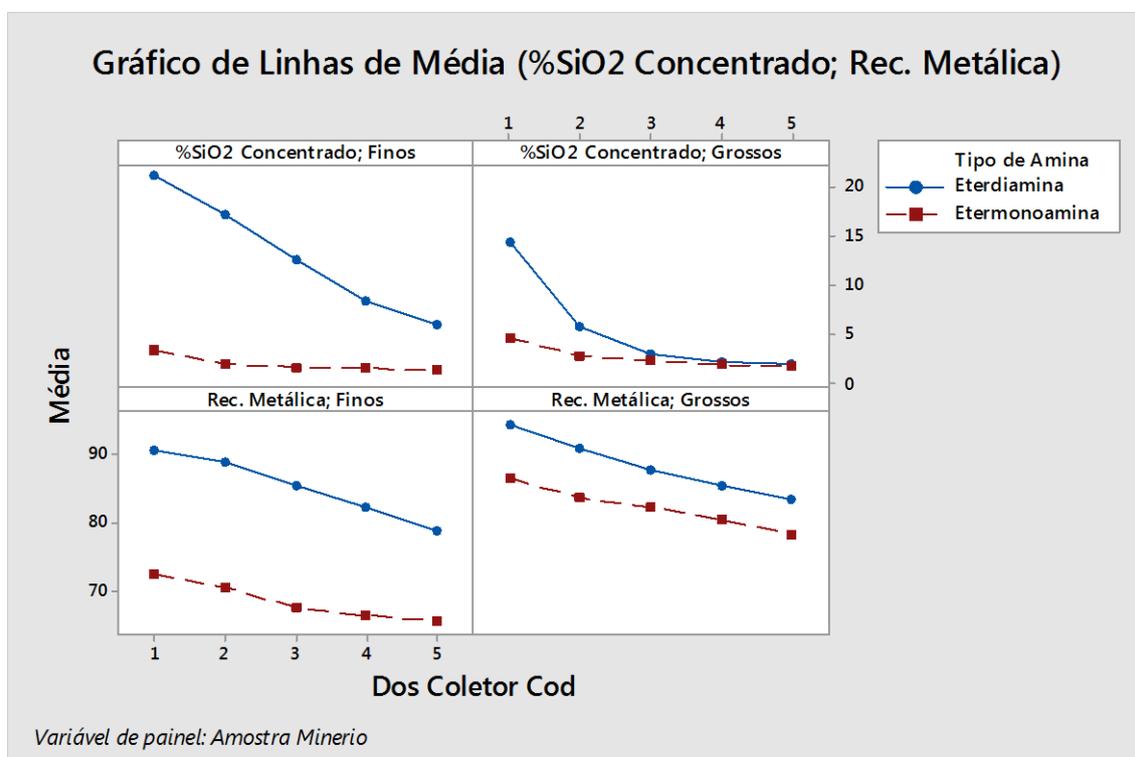


Figura 6. 13 - Gráfico de linhas de média para % SiO_2 no concentrado e recuperação metálica em relação à dosagem de coletor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.

Analogamente às figuras 6.11, 6.12 e 6.13, as figuras 6.14, 6.15 e 6.16 apresentam os resultados de IS, ES, % SiO_2 no concentrado e RM em função da dosagem de depressor estratificados por tipo de coletor e amostra de minério. Nesses gráficos as escalas de dosagem com os valores 1, 2 e 3 representam respectivamente 300, 500 e 700g/t para grossos e 400, 700 e 1000g/t para finos.

Pode-se observar que o aumento da dosagem de depressor para a amostra de finos (nas faixas testadas) reduziu o índice de seletividade (figura 6.14) e a eficiência de separação (figura 6.15), em função do aumento do teor de SiO_2 no concentrado (figura 6.16), quando se utilizou a eterdiamina. Este resultado demonstra oportunidade de redução do consumo de depressor nesta alternativa de processo, sem prejuízo aparente em relação à queda da recuperação metálica.

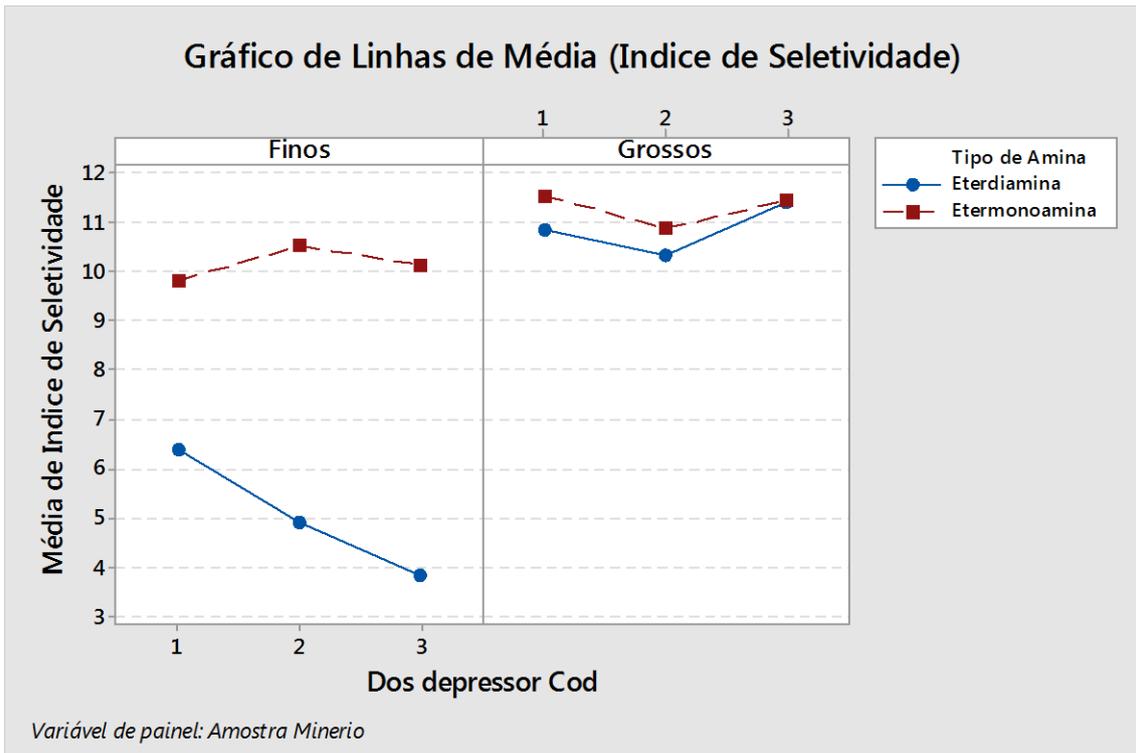


Figura 6. 14 - Gráfico de linhas de média para índice de seletividade em relação à dosagem de depressor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.

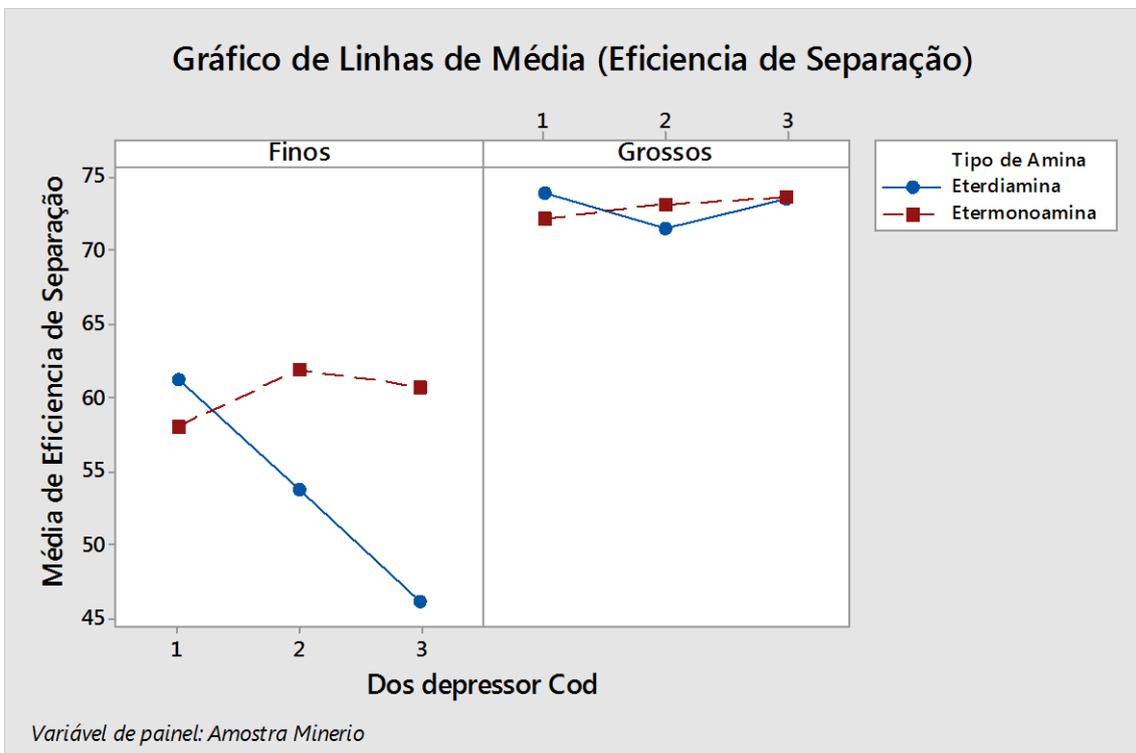


Figura 6. 15 - Gráfico de linhas de média para eficiência de separação em relação à dosagem de depressor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.

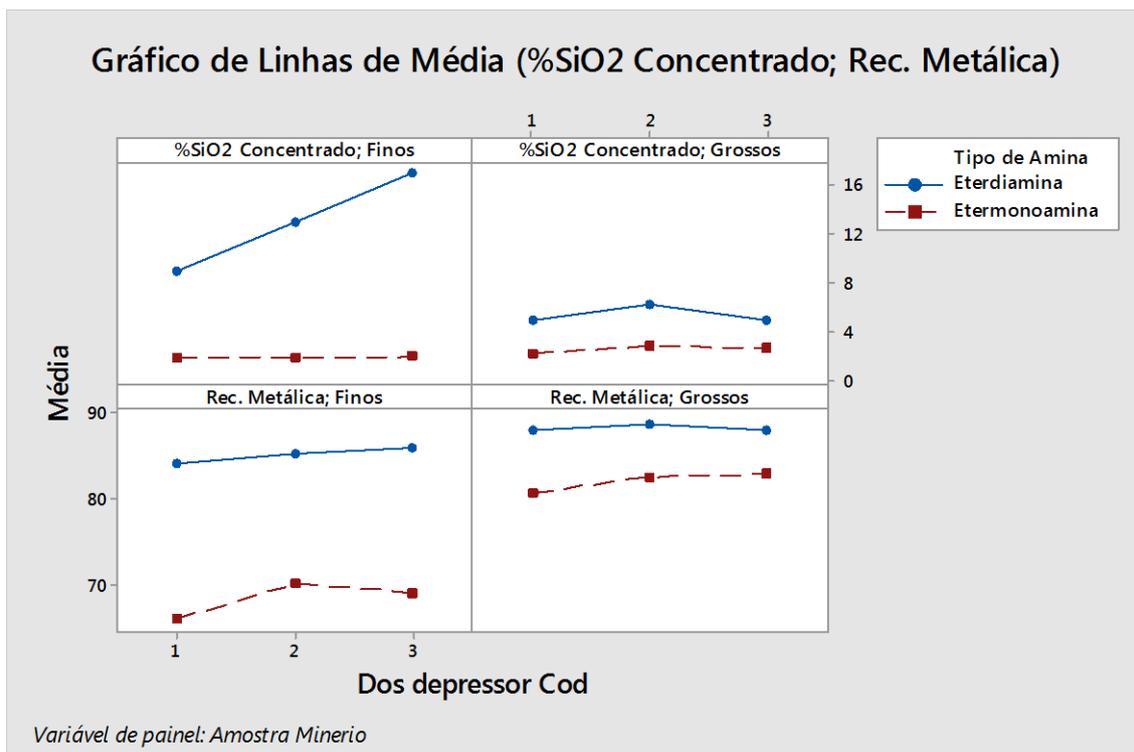


Figura 6. 16 - Gráfico de linhas de média para %SiO2 no concentrado e recuperação metálica em relação à dosagem de depressor estratificado por tipo de eteramina e amostra de minério.

Esses resultados sugerem que, para finos, a utilização da eterdiamina requer dosagens de coletor mais elevadas, inclusive acima do limite de 150g/t testado nesta bateria com dosagem de depressor reduzida (400g/t ou menor), gerando relação depressor:coletor (relação D/C) bastante inferior àquelas praticadas para a etermonoamina ou para ambos os coletores aplicados na amostra de grossos. Esta diferença é levada em consideração nos próximos testes.

6.7.3 – Efeito do pH

Uma vez conhecidos os efeitos da dosagem de coletor e depressor na eficiência e seletividade do processo de flotação utilizando eteraminas distintas, outra variável de processo importante que poderia influenciar a performance desses reagentes seria o pH, levando-se em consideração que existem diferenças na dissociação da etermonoamina e da eterdiamina. Além disso, é importante ressaltar que o pH ainda tem influencia no estado de agregação e dispersão das partículas na polpa e que esta influência é função do tamanho de partículas, ou seja, as partículas mais finas são mais susceptíveis a esse efeito.

Nos testes com a amostra de grossos foram utilizadas 100g/t de coletor e 500g/t de depressor (relação D/C igual a 5,00). Para amostra de finos foram utilizadas 75g/t de coletor e 700g/t de depressor nos testes com etermonoamina (relação D/C igual a 9,33) e 150g/t e 400g/t de coletor e depressor respectivamente nos testes com eterdiamina (relação D/C igual a 2,66).

A figura 6.17 apresenta os gráficos com os resultados das interações entre os fatores pH e tipo de amina para o índice de seletividade em relação às amostras de finos e grossos.

Pode-se observar que os melhores resultados ($IS > 10$) para a amostra de finos foram obtidos pela etermonoamina em pH entre 9,5 e 10,0 e para eterdiamina entre 10,0 e 10,5. Para a amostra de grossos, valores de índice de seletividade superiores a 12 foram obtidos nos pHs entre 10,0 e 10,5 para a etermonoamina e entre 10,5 e 11,0 para eterdiamina.

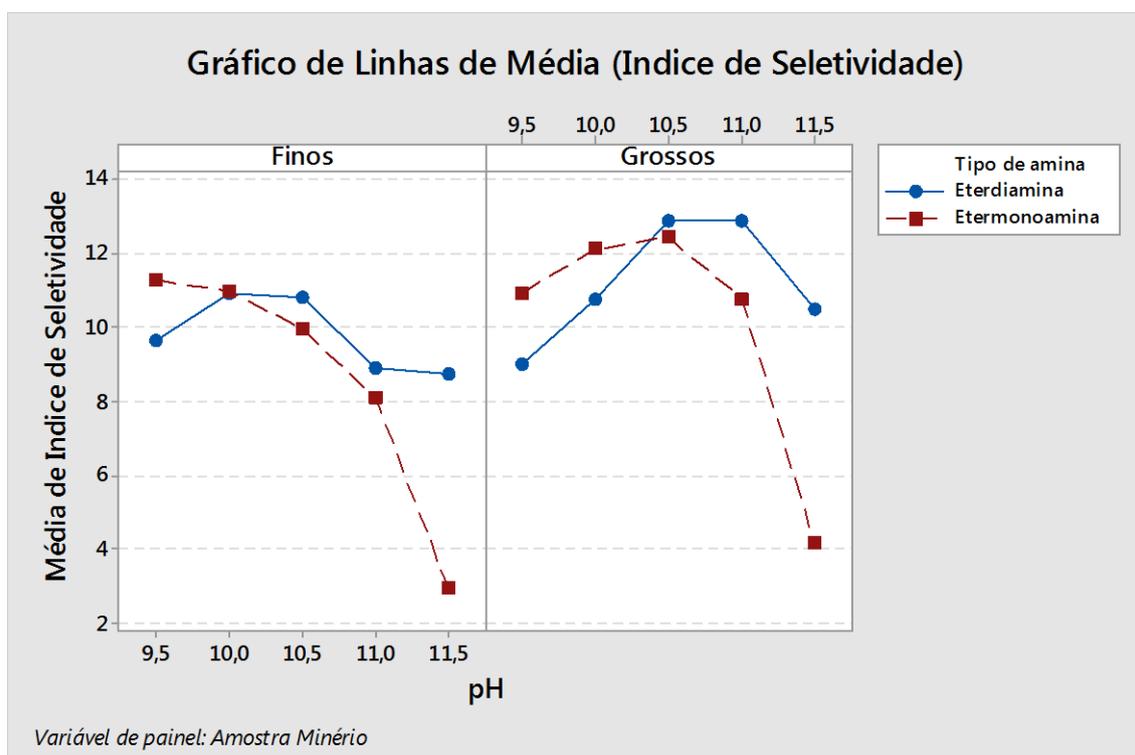


Figura 6. 17 - Gráfico de linhas de média para índice de seletividade em relação à variação do pH estratificado por tipo de eteramina e tipo de minério.

Este deslocamento da faixa pH para os melhores resultados de seletividade reforçam a hipótese da diferença de dissociação entre as eteraminas (abordado na seção

4.3.1.1 das referências bibliográficas), onde a melhor razão de dissociação entre as partes iônicas e molecular, seja qual for, se situaria em um pH inferior para a etermonoamina em relação à eterdiamina. A piora expressiva da seletividade para finos e grossos quando se utiliza a etermonoamina em pH 11,5, pode ser devido, provavelmente, à menor concentração da fase catiônica (coletora), reduzindo o poder de coleta da etermonoamina nesse pH (vide figura 6.19). Supõe-se que haja praticamente fase molecular, na parcela não neutralizada, conforme exemplificado na figura 4.11, para uma amina primária. Em relação ao desempenho da eterdiamina não seria possível fazer a mesma analogia com a figura 4.12, uma vez que essa figura sugere a dissociação completa em pH acima de 6,5 para a diamina de sebo. Desta forma torna-se facultativo o estudo da dissociação das eteraminas para comprovação desta hipótese.

As figuras 6.18 e 6.19 apresentam os gráficos com os resultados das interações entre os fatores pH e tipo de amina para a eficiência de separação, teor de sílica no concentrado e recuperação metálica em relação às amostras de finos e grossos. A eficiência de separação da eterdiamina foi superior à etermonoamina tanto para grossos quanto para finos (figura 6.18).

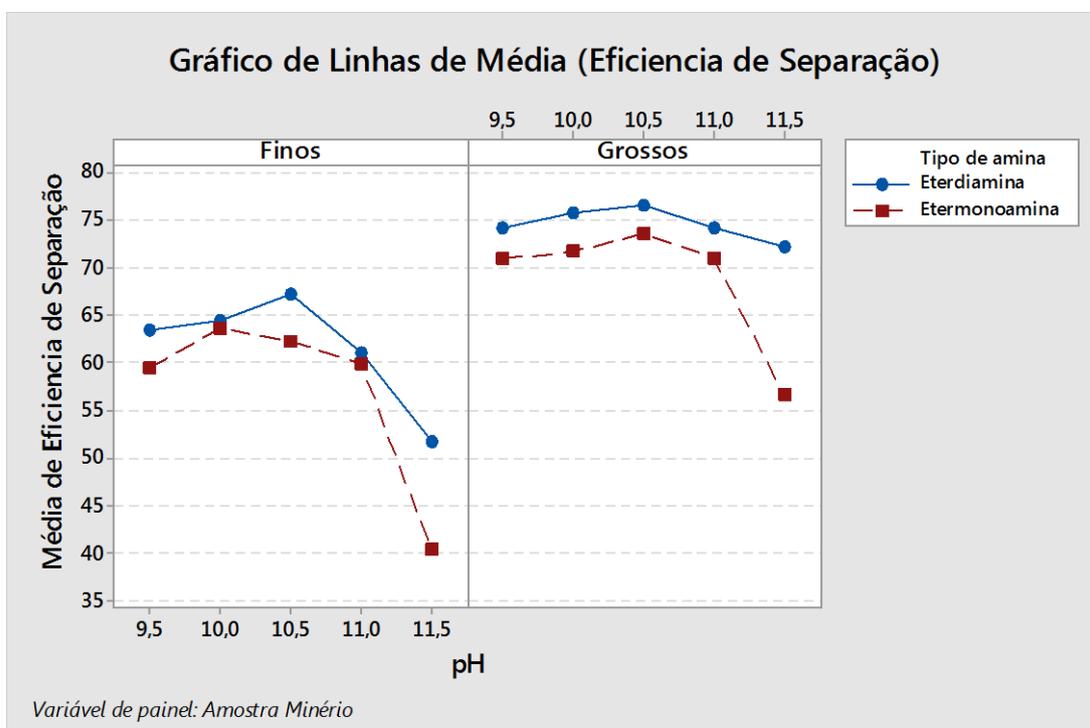


Figura 6. 18 - Gráfico de linhas de média para eficiência de separação em relação à variação do pH estratificado por tipo de eteramina e tipo de minério.

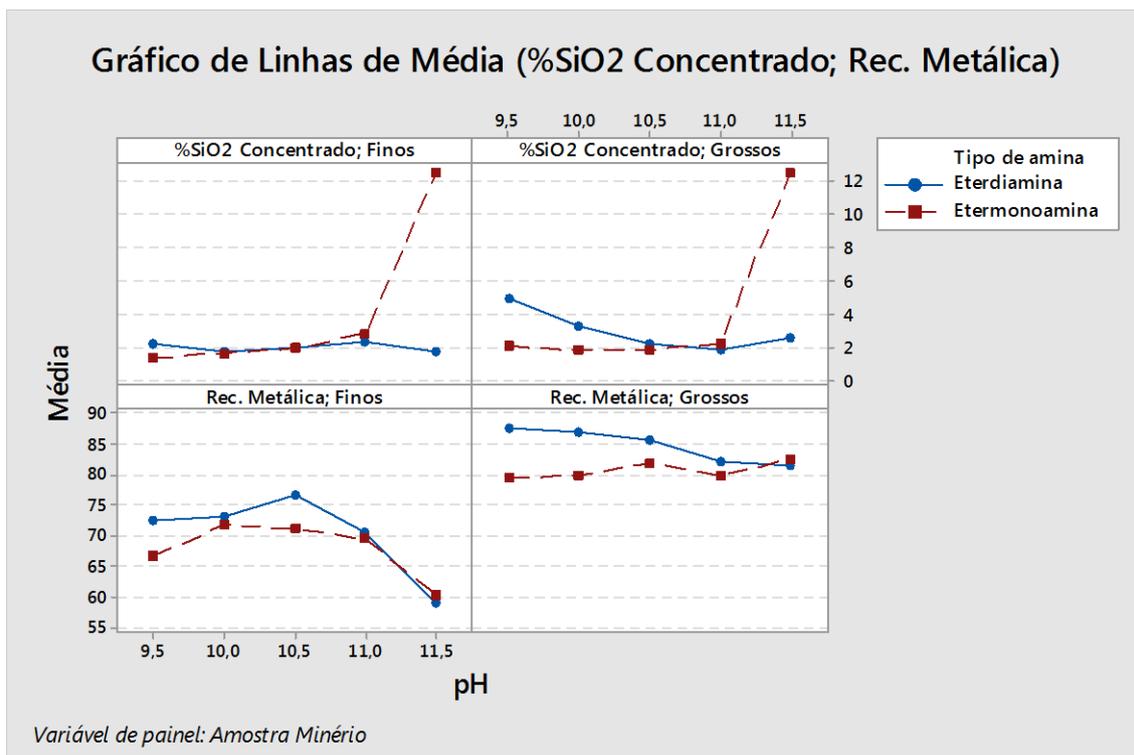


Figura 6. 19 - Gráfico de linhas de média para %SiO₂ no concentrado e recuperação metálica em relação à variação do pH estratificado por tipo de eteramina e tipo de minério.

6.7.4 – Tipo de amido

Na tentativa de se buscar patamares superiores de seletividade e otimização (redução de dosagens de reagentes) no processo de flotação para grossos e finos, explorou-se por fim a influência do tipo de amido no que se diz respeito ao conteúdo de amilose e amilopectina.

Para isso foram realizados testes com os três amidos distintos: HYLON VII (50% Amilopectina), AMIDEX 3001 (75% de amilopectina) e AMIDEX 4001 (100% Amilopectina) nomeados nos testes como 50 AMPC, 75 AMPC e 100 AMPC respectivamente. Os testes foram realizados variando-se as dosagens de coletor, mantendo-se inalterados os parâmetros dosagem de depressor (500g/t para grossos e 700g/t para finos) e pH (10,5), vide figuras 6.20 e 6.21..

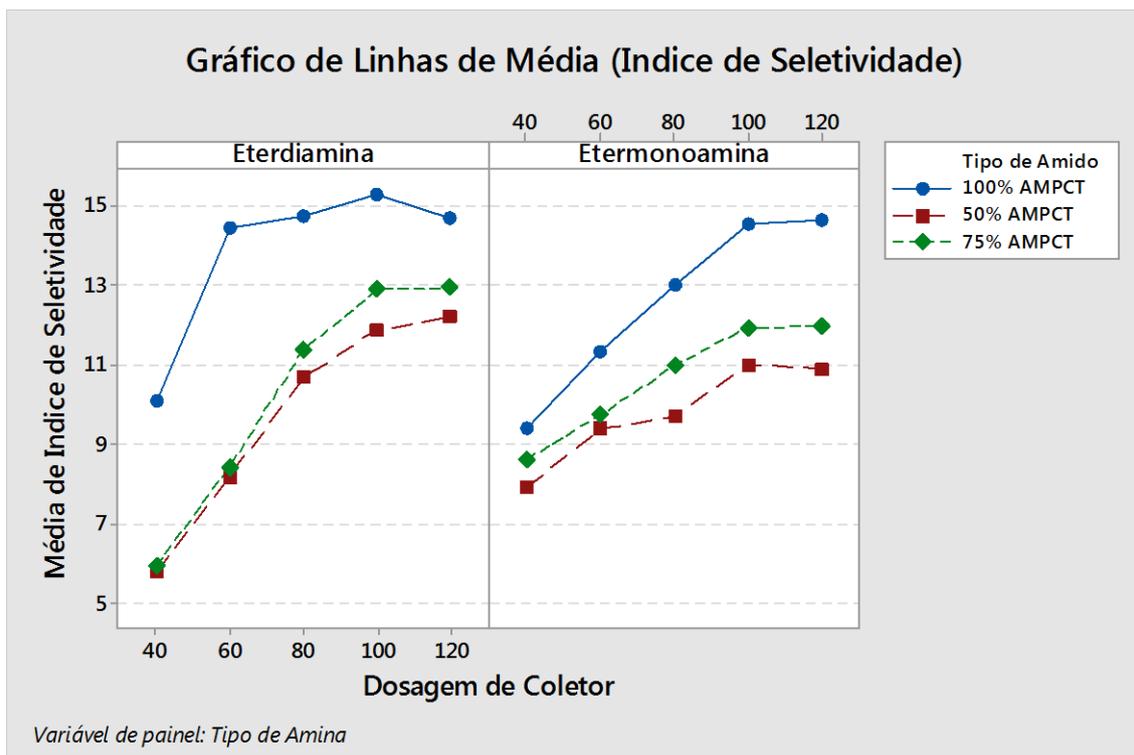


Figura 6. 20 - Gráfico de linhas de índice de seletividade em relação à dosagem de coletor (amostra de grossos) estratificado por tipo de amido e tipo de eteramina (dosagem de depressor = 500g/t, pH=10,5).

Os resultados mostram que o índice de seletividade é crescente com o aumento no conteúdo de amilopectina no amido de maneira bastante evidente na amostra de grossos para ambas as eteraminas utilizadas (figura 6.20).

Os resultados superiores obtidos pela utilização da amostra com 100% de amilopectina podem ser atribuídos aos seguintes fatores:

- Maior eficiência de floculação da amilopectina (WEISSENBORN et al., 1995 e MATOS et al., 2015).
- Ausência de adsorção da amilopectina na superfície do quartzo (IWAWASAKI and LAI, 1965; PAVLOVIC e BRANDÃO, 2003).
- Ausência de interações amina/amilose do tipo clatratos relatadas por LIMA et al. (2013) e AGUIAR (2014).

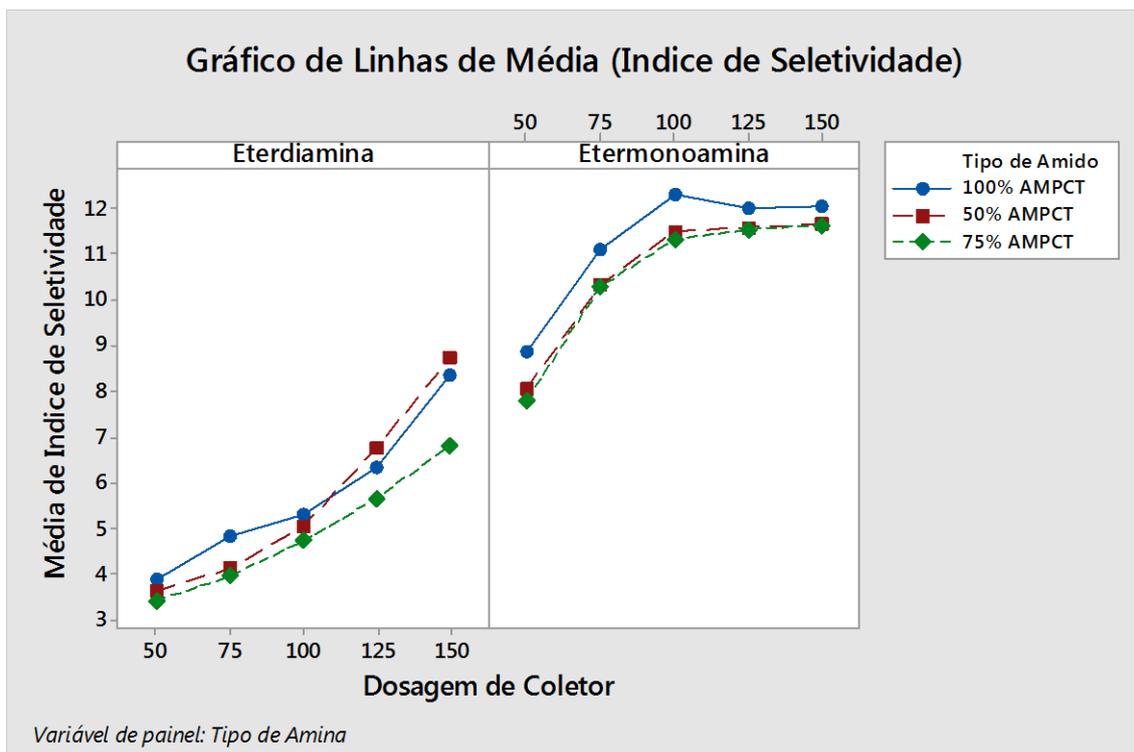


Figura 6. 21 - Gráfico de linhas de índice de seletividade em relação à dosagem de coletor (amostra de finos) estratificado por tipo de amido e tipo de eteramina (dosagem de depressor = 700g/t, pH=10,5).

Para finos (figura 6.21) os melhores resultados de IS foram obtidos com o amido com 100% de amilopectina quando foi utilizada a etermonoamina como coletor. Quando a eterdiamina foi utilizada, o amido com 50% de amilopectina apresentou desempenho similar ao amido de 100% de amilopectina. Nesses testes, entretanto, os resultados de IS foram muito baixos, muito provavelmente pelas dosagens inadequadas de coletor e depressor (relação D/C alta) utilizadas.

6.7.5 – Fatorial completo - Otimização

Conhecidos até então os efeitos principais dos parâmetros dosagem de coletor, dosagem de depressor, pH e tipo de amido e suas interações primárias com o tipo de amina nos processos de flotação de grossos e finos, foi realizado então um planejamento fatorial completo dessas variáveis em níveis ajustados para cada tipo de minério e eteramina (vide tabela VI.7) na tentativa de se obter o máximo desempenho de processo para metas pré-estabelecidas de qualidade do concentrado (%SiO₂ no concentrado) para as faixas máximas de produtividade (recuperação metálica) e eficiência de processo (Índice de Seletividade).

Essas metas de qualidade têm por objetivo reproduzir especificações similares àquelas praticadas na produção de concentrados utilizados na produção de pelotas para processos de Redução Direta (CLS – *Concentrate Low Silica*) e para Altos-Fornos (CNS – *Concentrate Normal Silica*).

Para esta simulação, adotou-se para finos e grossos as faixas de especificações de %SiO₂ nos testes de bancada de 1,00 a 1,20 (CLS) e 1,80 a 2,00 (CNS), onde será possível identificar em quais condições de processo os melhores desempenhos ocorrem para cada condição testada.

Tabela VI. 7: Parâmetros e níveis ajustados das variáveis utilizadas nos testes com planejamento fatorial de experimentos.

Planejamento Fatorial Completo com Parâmetros e Níveis Ajustados					
Amostra de Minério	Tipo Amina	Tipo Amido	Níveis pH	Níveis Dosagem de Coletor	Dosagem de Depressor
Grossos	Etermonoamina	50% AMPC	10,0	1 - 80 g/t 2 - 100 g/t	500 g/t
		75% AMPC	10,5		
		100% AMPC	11,0		
	Eterdiamina	50% AMPC	10,0	1 - 80 g/t 2 - 100 g/t	500 g/t
		75% AMPC	10,5		
		100% AMPC	11,0		
Finos	Etermonoamina	50% AMPC	10,0	1 - 50 g/t 2 - 100 g/t	700 g/t
		75% AMPC	10,5		
		100% AMPC	11,0		
	Eterdiamina	50% AMPC	10,0	1 - 150 g/t 2 - 200 g/t	400 g/t
		75% AMPC	10,5		
		100% AMPC	11,0		

Os gráficos das figuras 6.22 e 6.23 apresentam, respectivamente, os efeitos principais e as interações entre os fatores pH, dosagem de coletor, tipo de amina e tipo de amido para o Índice de Seletividade para a amostra de grossos. Os mesmos resultados são apresentados referentes aos testes realizados com as amostras de finos nas figuras 6.24 e 6.25.

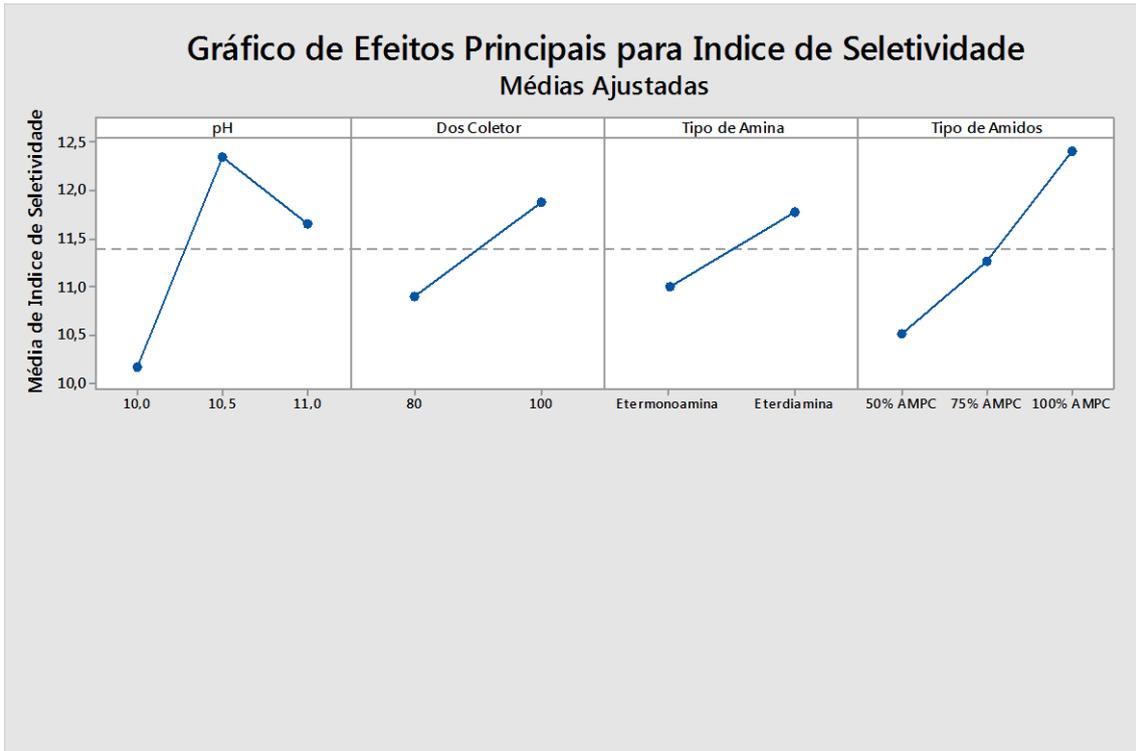


Figura 6. 22 - Gráficos de efeitos principais para índice de seletividade para amostra de grossos em relação à variação dos fatores pH, dosagem de coletor, tipo de amido.

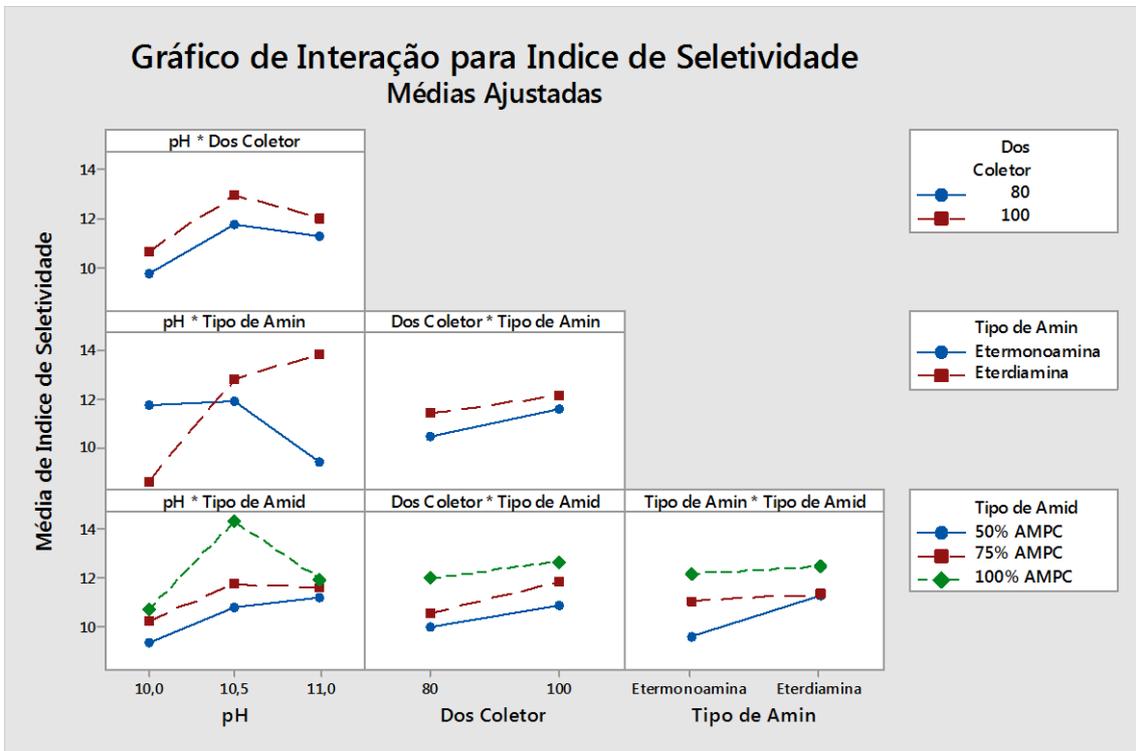


Figura 6. 23 - Gráficos de interação para índice de seletividade entre os fatores pH, dosagem de coletor, tipo de amido para amostra de grossos.

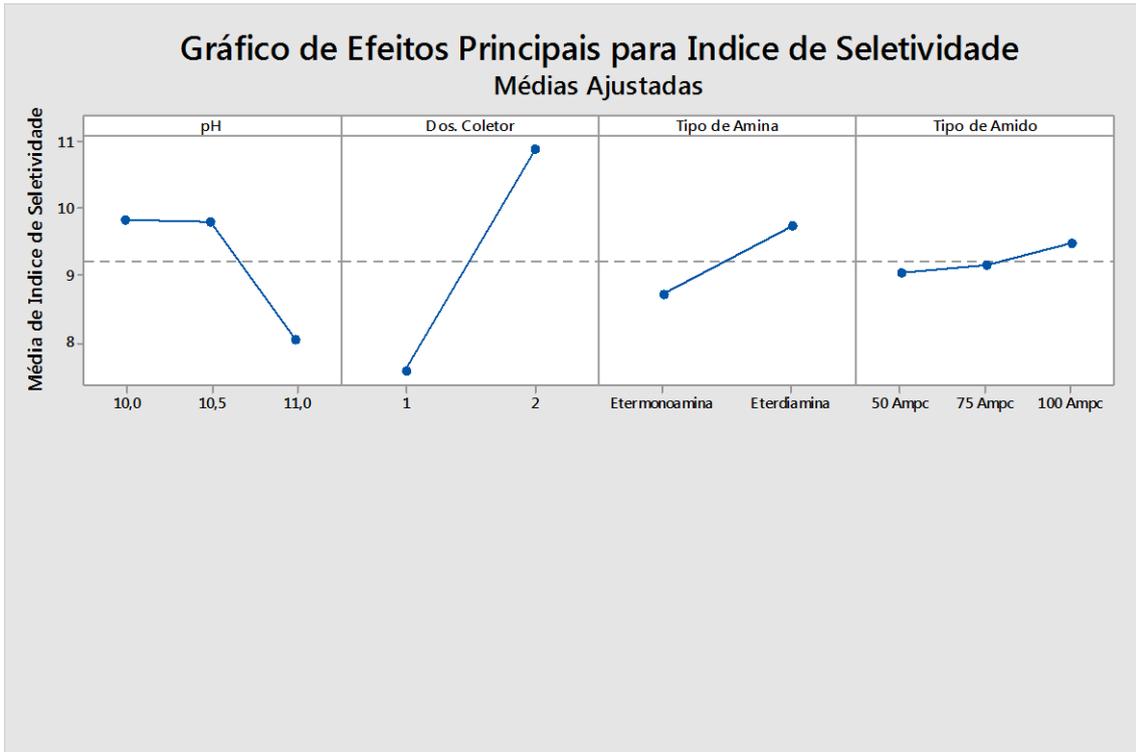


Figura 6. 24 - Gráficos de efeitos principais para índice de seletividade para amostra de finos em relação à variação dos fatores pH, dosagem de coletor e tipo de amido.

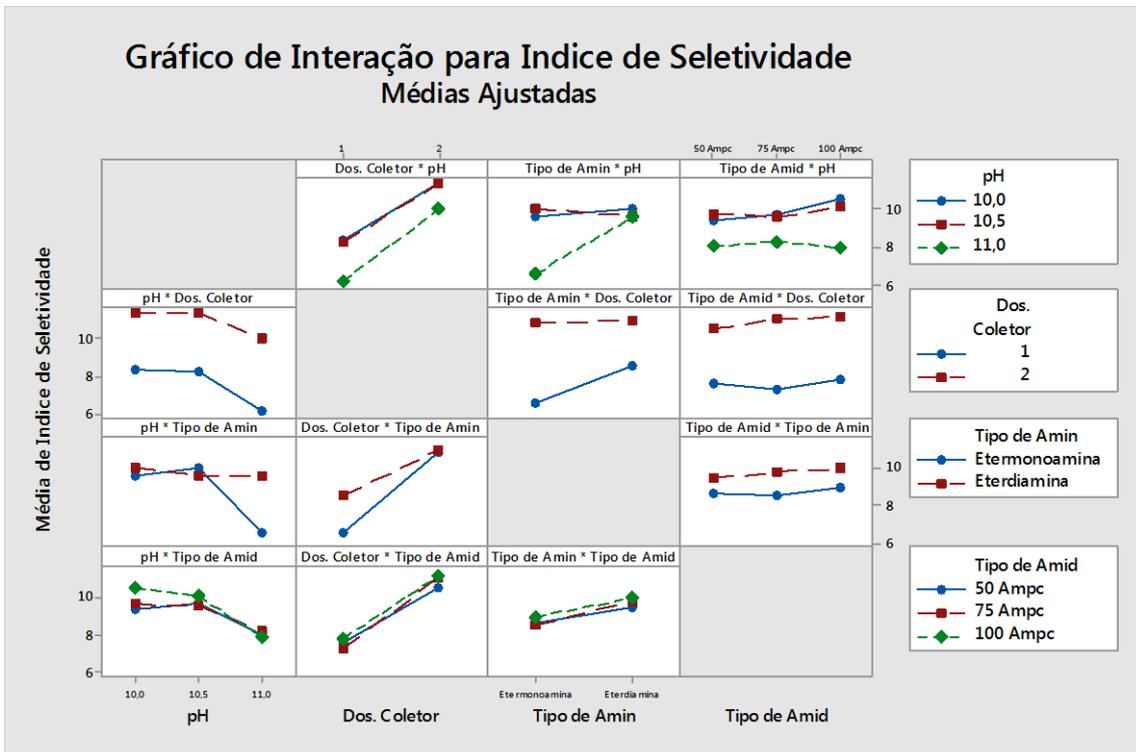


Figura 6. 25 - Gráficos de interação índice de seletividade entre os fatores pH, dosagem de coletor e tipo de amido para amostra de finos.

Os resultados para grossos mostraram que, na média (figura 6.22), os melhores resultados de índice de seletividade foram alcançados com a eterdiamina, para a maior dosagem de coletor, com o amido contendo 100% de amilopectina e em pH=11 (para eterdiamina na figura 6.23).

Para finos, os efeitos principais foram similares para a dosagem de coletor, tipo de amina e tipo de amido (em menor intensidade), conforme mostrado na figura 6.24, entretanto o desempenho da etermonoamina foi inferior em função dos resultados de IS obtidos por esse coletor nos testes com menor dosagem e em pH=11, conforme pode ser observado nos gráficos das interações entre esses parâmetros na figura 6.24.

6.7.6 – Otimização aplicada

Uma vez analisados os dados médios dos efeitos principais e das interações entre fatores, foram criados os experimentos de superfície de resposta com os dados disponíveis para análise dos gráficos de contornos para o IS para cada uma das combinações tipo de coletor x tipo de depressor em função da dosagem de coletor e pH, conforme pode-se observar na figura 6.26.

Os gráficos dispostos lado a lado mostram as regiões de IS menores que 12 (cor verde escuro), na cor verde claro a região com valores entre 12 e 13 e nas regiões de cor azul escuro os índices de seletividade entre 13 e 14. Os resultados mostram que valores de IS superiores a 14 (regiões de cor azul escuro) foram obtidos facilmente, somente quando foram utilizados a eterdiamina e o amido com 100% de amilopectina, em pH acima de 10,7 para todo o intervalo de dosagem de coletor testado (figura 6.26(f)).

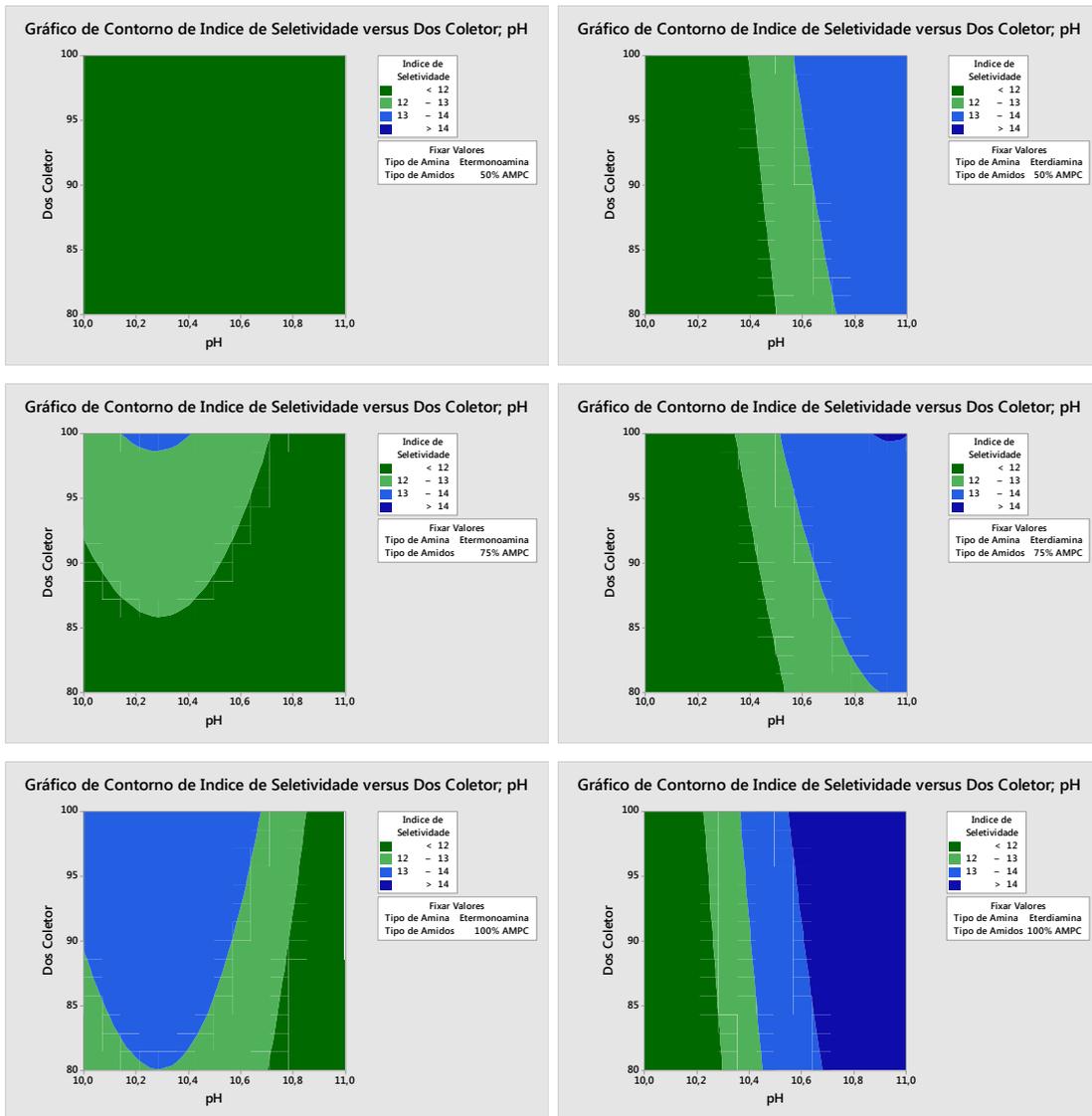


Figura 6. 26 - Gráficos de contornos de índice de seletividade em função da dosagem de coletor e pH para cada combinação tipo de amina x tipo de amido – Amostra de grossos.

Gráficos de contornos sobrepostos foram construídos para analisar, de uma forma aplicada e objetiva, o desempenho da flotação através do atendimento às especificações de %SiO₂ no concentrado supracitada, permitindo identificar qual a máxima faixa de recuperação metálica que pode ser obtida. Nas simulações escolhidas foram adotadas faixas amplas de RM (70 a 90%) e IS (10 a 16) para cada combinação distinta de coletor e depressor. A figura 6.27 exemplifica a construção de um desses gráficos no qual regiões onde estas especificações são atendidas são delimitadas pela cor branca.

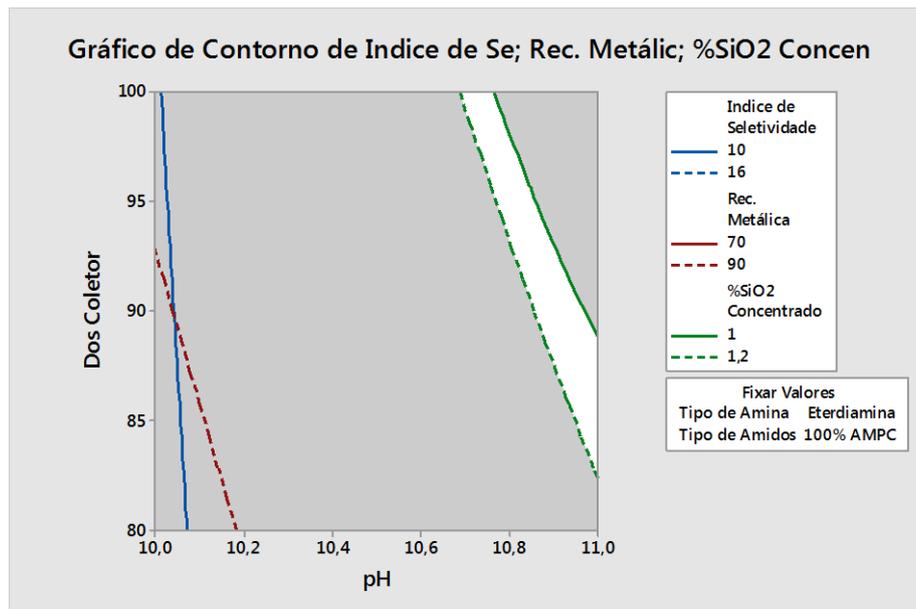


Figura 6. 27 - Exemplo de gráfico de contorno obtidos para determinação das condições ótimas de pH e dosagem de coletor para atendimento de faixas preestabelecidas de IS, RM e %SiO₂ para cada combinação tipo de amina x tipo de amido.

As tabelas VI.8 e VI.9 apresentam de forma sintética os resultados de RM e IS para cada simulação realizada.

Tabela VI. 8: Resultados da simulação para especificação CLS (%SiO₂ = 1,0 a 1,2%) – Amostra de grossos.

Amostra Grossos - %SiO ₂ = 1,0 a 1,2						Faixa de recuperação obtida																
Amostra	Tipo Amina	Tipo Amido	RM min	RM máx.	IS máx	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Grossos	Etermonoamina	50% AMPC	72,40	74,05	11,32	■	■	■														
		75% AMPC	80,15	80,65	13,10										■							
		100% AMPC	81,19	81,90	13,95											■						
	Eterdiamina	50% AMPC	80,50	82,26	13,89										■	■	■					
		75% AMPC	80,89	82,80	13,99										■	■	■	■				
		100% AMPC	80,81	83,02	14,60										■	■	■	■				

Tabela VI. 9: Resultados da simulação para especificação CNS (%SiO₂ = 1,8 a 2,0%) – Amostra de grossos.

Amostra Grossos - %SiO ₂ = 1,8 a 2,0						Faixa de recuperação obtida																
Amostra	Tipo Amina	Tipo Amido	RM min	RM máx.	IS máx	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Grossos	Etermonoamina	50% AMPC	73,82	77,33	10,83			■	■	■	■	■	■									
		75% AMPC	79,29	81,87	12,40									■	■	■	■					
		100% AMPC	79,95	83,56	13,14									■	■	■	■	■				
	Eterdiamina	50% AMPC	83,39	85,33	13,41												■	■	■	■		
		75% AMPC	82,42	85,21	13,55												■	■	■	■	■	
		100% AMPC	84,72	85,37	14,23															■	■	

Os resultados mostram que as máximas recuperações metálicas e índices de seletividade, para cada especificação de concentrado, seriam atingidos com o uso da eterdiamina combinada à utilização do amido contendo 100% de amilopectina.

De forma análoga, a mesma avaliação foi feita para as amostras de finos, onde a figura 6.28 apresenta os gráficos de contorno para IS. Nesse caso, valores de índice de seletividade superiores a 12 foram atingidos com uso da etermonoamina, em pH menor que 10,4 e dosagem de coletor maior que 95g/T (ou 1,9 no eixo da ordenada da figura 6.28(e)). As tabelas VI.10 e VI.11 apresentam os resultados obtidos a partir dos gráficos de contorno sobrepostos.

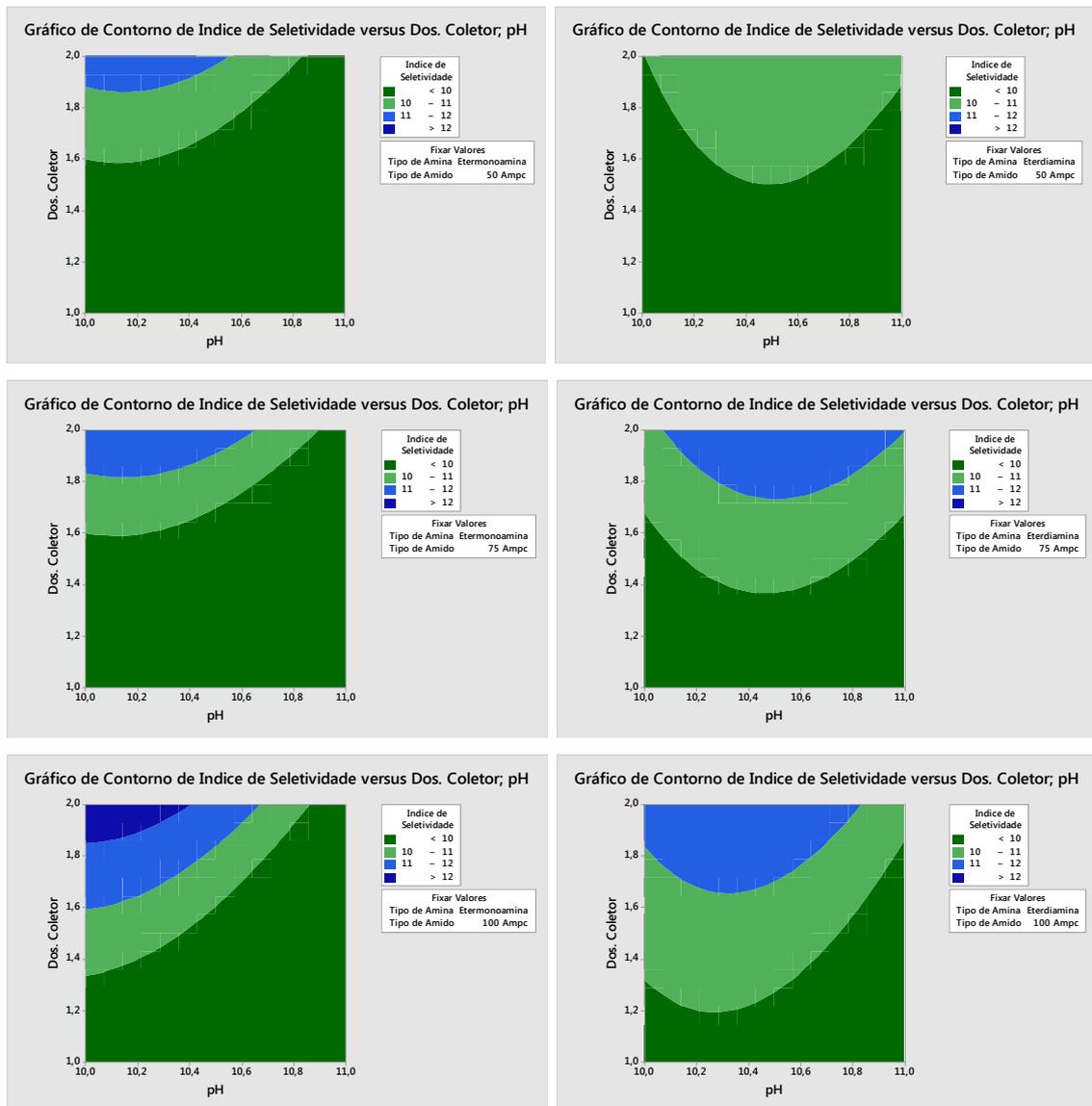


Figura 6. 28 - Gráficos de contornos de índice de seletividade em função da dosagem de coletor e pH para cada combinação tipo de amina x tipo de amido – Amostra de finos.

Tabela VI. 10: Resultados da simulação para especificação CLS (%SiO₂ = 1,0 a 1,2%) – Amostra de finos.

Amostra Finos - %SiO ₂ = 1,0 a 1,2						Faixa de recuperação obtida																
Amostra	Tipo Amina	Tipo Amido	RM min	RM máx.	IS máx	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78		
Finos	Etermonoamina	50% AMPC	65,32	68,80	11,11																	
		75% AMPC	68,53	70,93	11,68																	
		100% AMPC	71,43	73,02	12,24																	
	Eterdiamina	50% AMPC	65,33	67,30	10,95																	
		75% AMPC	67,56	71,39	11,53																	
		100% AMPC	68,07	71,49	11,65																	

Tabela VI. 11: Resultados da simulação para especificação CNS (%SiO₂ = 1,8 a 2,0%) – Amostra de finos.

Amostra Finos - %SiO ₂ = 1,8 a 2,0						Faixa de recuperação obtida																
Amostra	Tipo Amina	Tipo Amido	RM min	RM máx.	IS máx	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78		
Finos	Etermonoamina	50% AMPC	68,08	70,15	10,16																	
		75% AMPC	69,95	71,65	10,70																	
		100% AMPC	70,60	74,06	10,89																	
	Eterdiamina	50% AMPC	62,57	72,62	10,35																	
		75% AMPC	67,33	73,97	10,83																	
		100% AMPC	69,51	76,25	11,54																	

Para finos, a melhor estratégia de para atingimento das máximas recuperações metálicas e índices de seletividade, seria a utilização de etermonoamina na campanha CLS e eterdiamina na campanha CNS, também combinadas à utilização do amido contendo 100% de amilopectina.

Finalmente as simulações apresentadas nas tabelas VI.8 a VI.11 permitem avaliar, em que condições operacionais de dosagem de coletor e pH, seriam atendidas à faixa especificada de teor de SiO₂ no concentrado, com a máxima recuperação possível, também especificada (Grossos: RM>82% para CLS e RM> 84% para CNS; Finos: RM>72% para CLS e RM> 74,5% para CNS), através da representação de gráficos de contornos sobrepostos.

Esta avaliação foi feita e os resultados são apresentados nas figuras 6.29 a 6.36. A simulação mostrou que para atendimento tanto às especificações de um concentrado CLS (1,0 a 1,2% SiO₂) quanto CNS (1,8 a 2,0%), para as recuperações metálicas objetivadas acima, a melhor alternativa de reagentes a ser utilizado para a amostra de grossos seria a eterdiamina como coletor e o amido com 100% de amilopectina como depressor (figuras 6.31 e 6.34). Entretanto as especificações poderiam ser atendidas também em condições mais restritas pela eterdiamina combinada aos amidos com 50% (figuras 6.29 e 6.32) e 75% de amilopectina (figuras 6.30 e 6.33).

Já para a amostra de finos a melhor alternativa para maximizar o desempenho seria utilizar a estratégia de utilização da combinação amido 100% de amilopectina com etermonoamina para obtenção de concentrado CLS (figura 6.35) e amido 100% de amilopectina com eterdiamina para obtenção de concentrado CNS (figura 6.36).

A determinação das dosagens de coletor e pH necessários ao atendimento à cada condição acima descrita é obtida pelo rebatimento de pontos, dentro dos limites da área branca dos gráficos de contornos sobrepostos, nos eixos das ordenadas e abcissas, respectivamente.

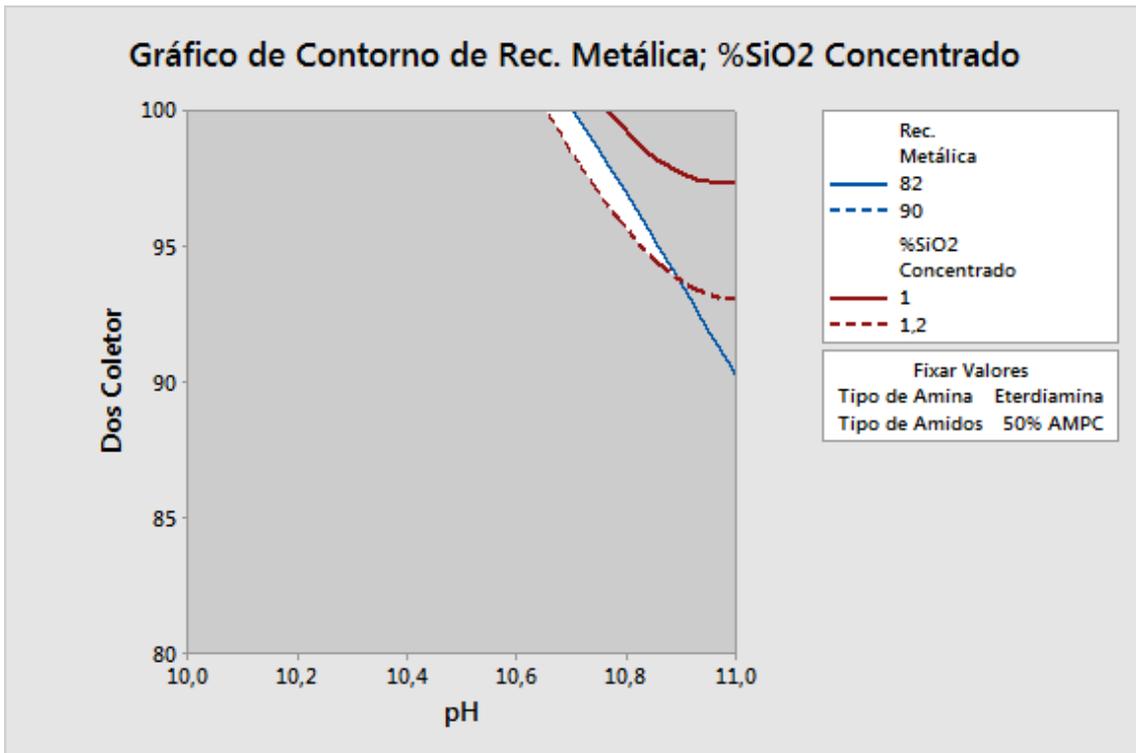


Figura 6. 29 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO₂ (>1,0 e <1,2%) para combinação eterdiamina e amido com 50% de amilopectina – Amostra de grossos.

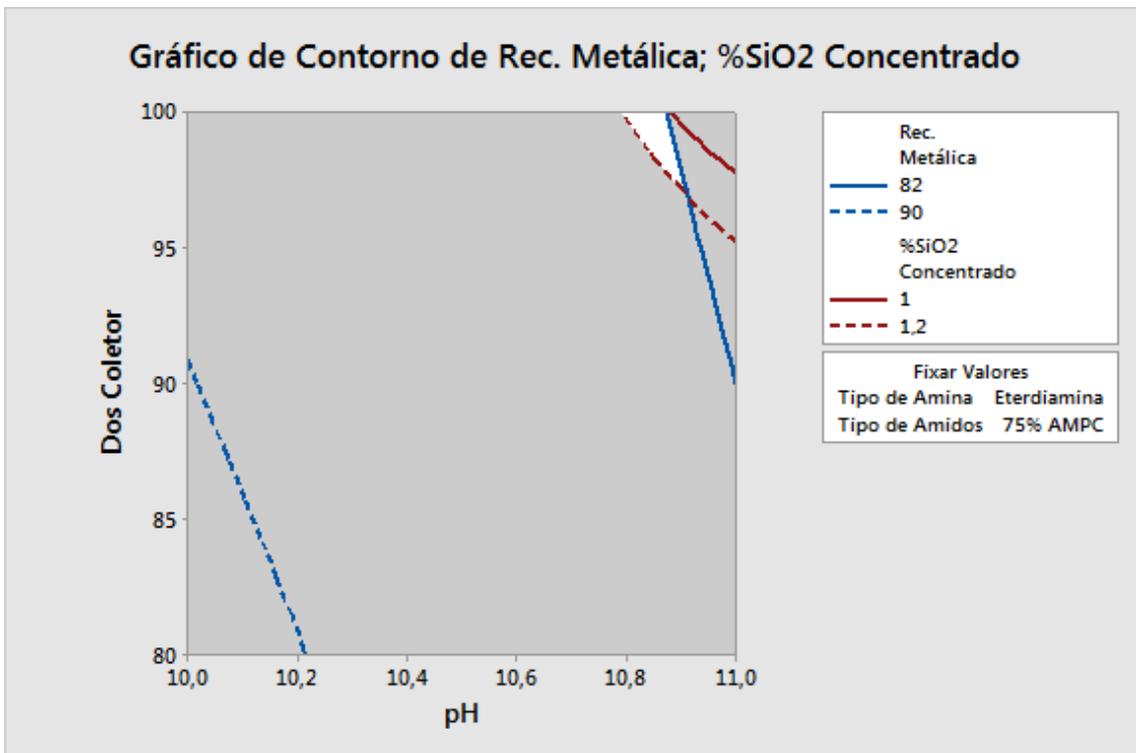


Figura 6. 30 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO₂ (>1,0 e <1,2%) para combinação eterdiamina e amido com 75% de amilopectina – Amostra de grossos.

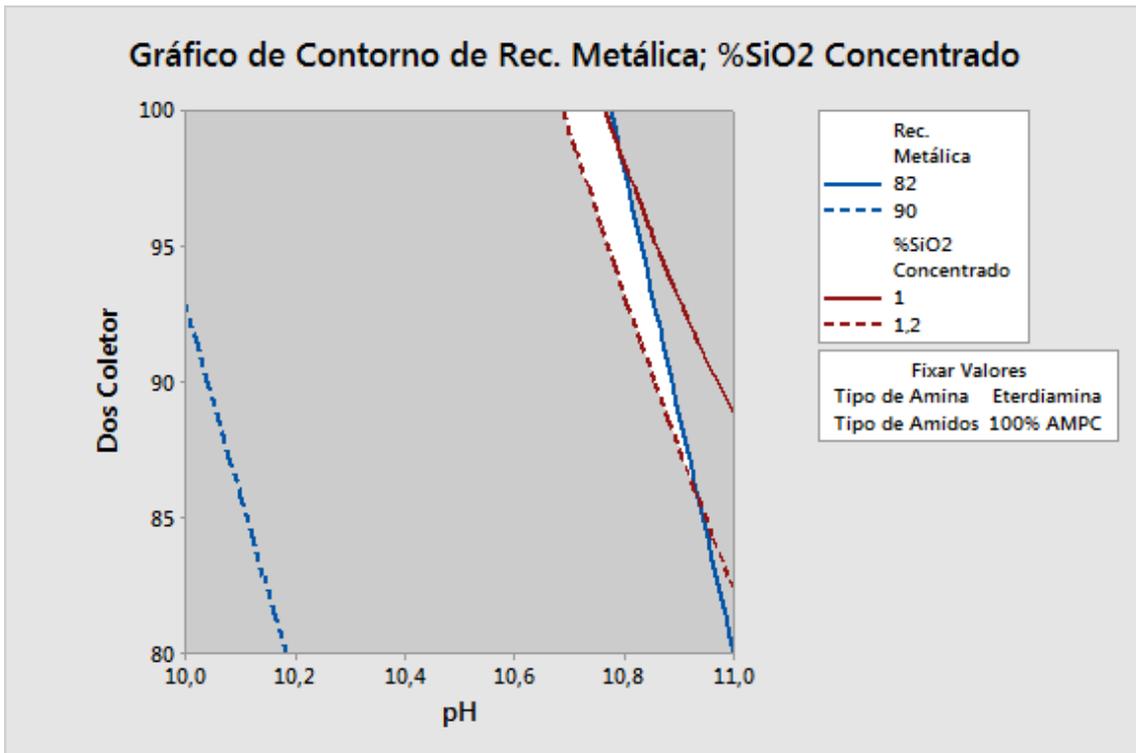


Figura 6. 31 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO₂ (>1,0 e <1,2%) para combinação eterdiamina e amido com 100% de amilopectina – Amostra de grossos.

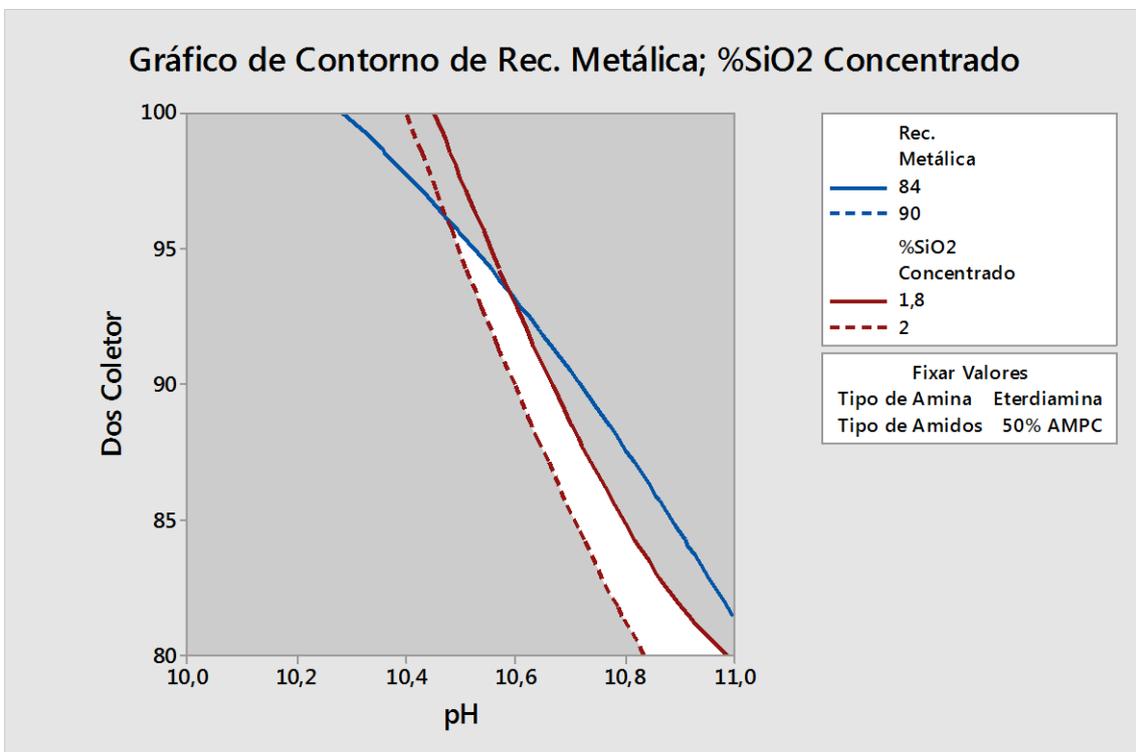


Figura 6. 32 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO₂ (>1,8 e <2,0%) para combinação eterdiamina e amido com 50% de amilopectina – Amostra de grossos.

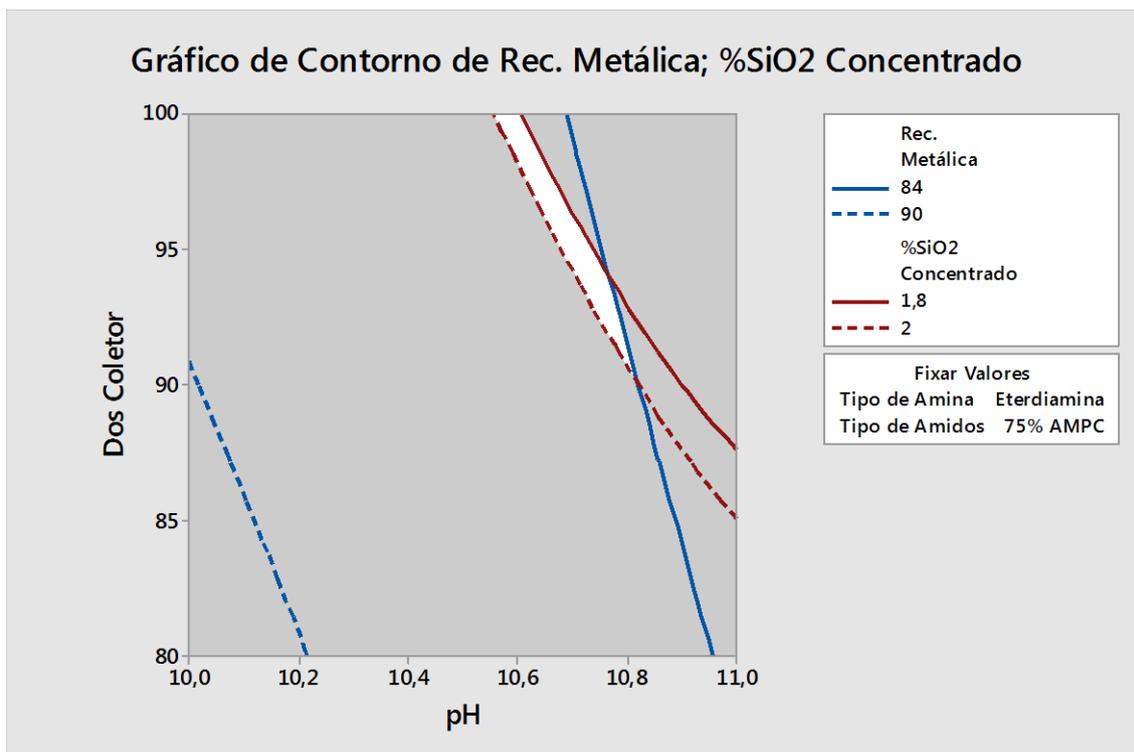


Figura 6. 33 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO₂ (>1,8 e <2,0%) para combinação eterdiamina e amido com 75% de amilopectina – Amostra de grossos.

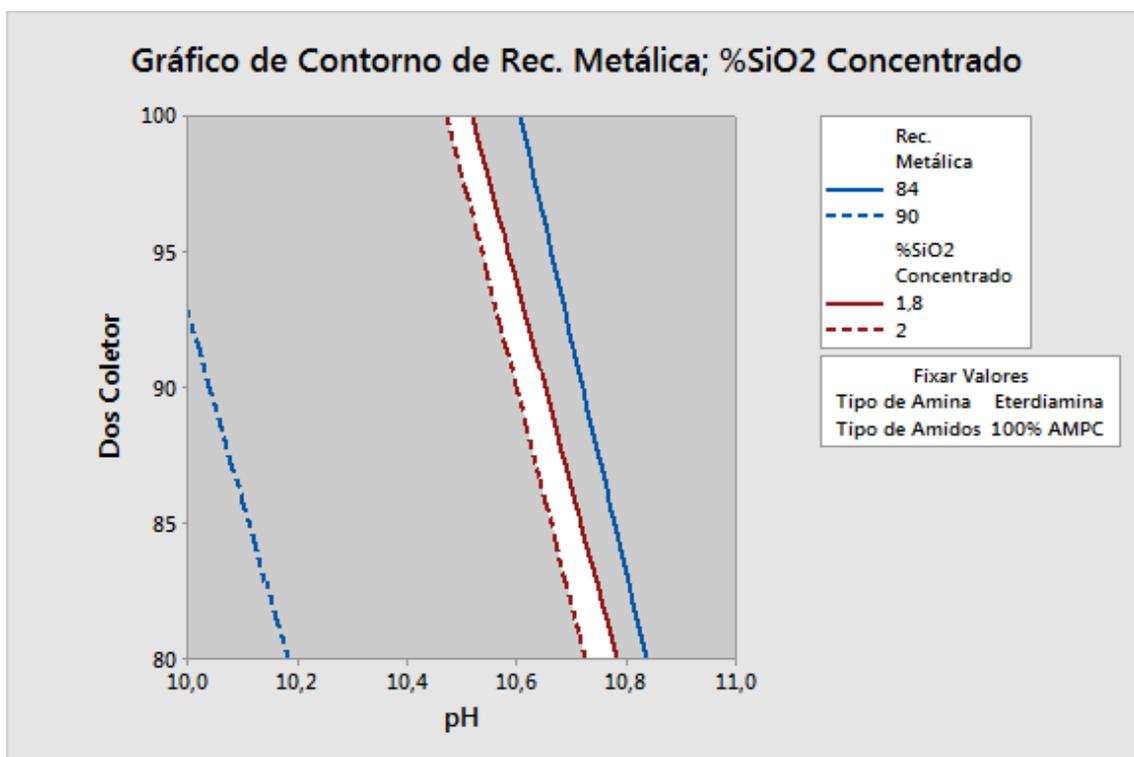


Figura 6. 34 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO₂ (>1,8 e <2,0%) para combinação eterdiamina e amido com 100% de amilopectina – Amostra de grossos.

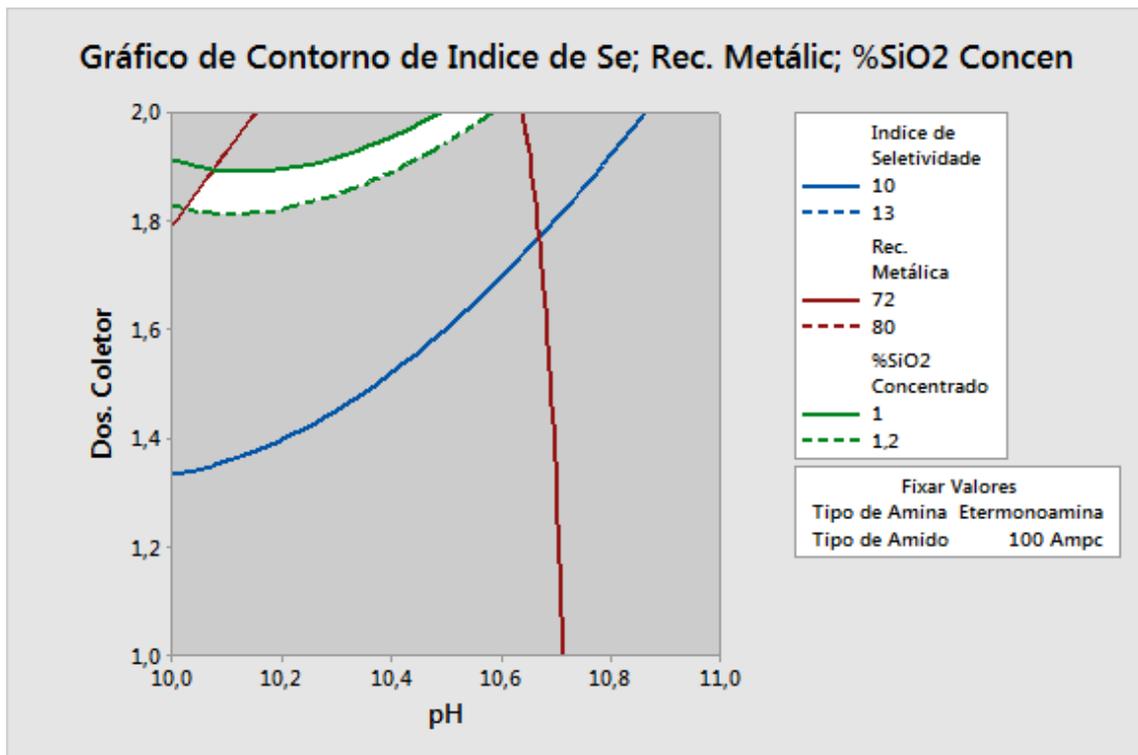


Figura 6. 35 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO₂ (>1,0 e <1,2%) para combinação etermonoamina e amido com 100% de amilopectina – Amostra de finos.

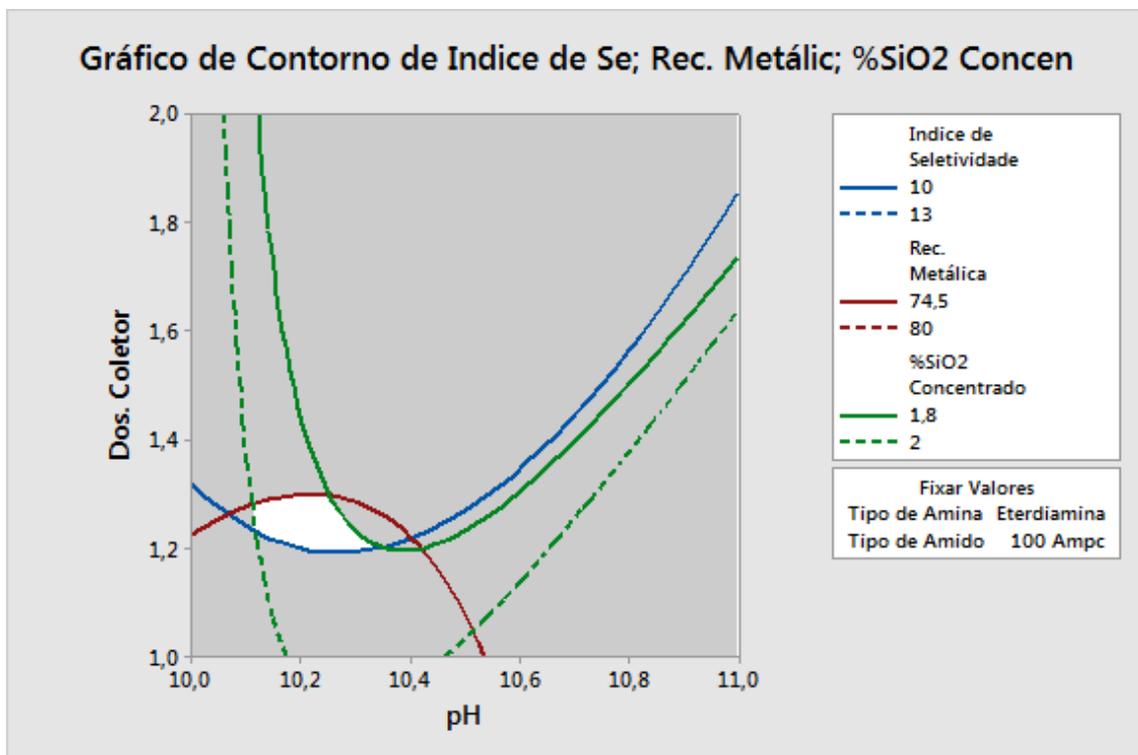


Figura 6. 36 - Gráfico de contornos sobrepostos de recuperação metálica e %SiO₂ (>1,8 e <2,0%) para combinação eterdiamina e amido com 100% de amilopectina – Amostra de finos.

Essa metodologia apresentada permite também a simulação para determinação dos parâmetros de processo mais adequados à obtenção de especificações mais amplas relacionadas a etapas intermediárias de concentração dos circuitos de flotação.

Uma vez que os reagentes testados têm custos diferentes, a escolha do tipo de coletor e depressor a ser utilizado deve levar em consideração uma análise de custo benefício equalizando a produtividade do processo com os consumos específicos de cada reagente (inclusive soda caustica) e os respectivos preços em relação ao preço atualizado do minério no mercado. De modo geral a eterdiamina é mais cara que a etermonoamina e o amido com conteúdo mais elevado de amilopectina tem custos mais elevados do que os amidos tradicionalmente utilizados na flotação de minério de ferro.

7 – CONCLUSÕES

Grossos e finos apresentam seletividades distintas na flotação catiônica reversa de minérios de ferro em relação aos tipos de reagentes testados. A amostra de grossos apresentou melhores resultados em todos os parâmetros avaliados (índice de seletividade, eficiência de separação, teor de ferro no concentrado, recuperação em peso e recuperação metálica mais elevados, com teor de SiO₂ no concentrado e teor de ferro no rejeito reduzidos) comparados aos obtidos com a amostra de finos.

O desempenho da etermonoamina na flotação prioriza os resultados de parâmetros de qualidade do concentrado (facilidade de obtenção de teor de SiO₂ reduzido) enquanto a eterdiamina oferece melhor performance para a produtividade (valores mais elevados de recuperação) tanto para a amostra de grossos quanto para finos.

Os resultados mostraram que de maneira geral a eterdiamina é mais seletiva na flotação para a amostra de grossos e a etermonoamina é mais seletiva para a amostra de finos.

A relação entre as dosagens de depressor e coletor requeridas no processo para as amostra de finos e grossos, na obtenção de índices de seletividade satisfatórios, é completamente distinta dependendo do tipo de coletor utilizado. Nos testes realizados foram necessárias, para finos, relações depressor:coletor da ordem de 2,00 a 2,67 para a eterdiamina enquanto para a etermonoamina esta relação estaria entre 7,00 e 14,00. Já para grossos a relação estaria entre 5,00 e 6,25 para ambas as eteraminas utilizadas.

A seletividade das eteraminas no processo de flotação é influenciada pelo pH. Os máximos valores de índice de seletividade da eterdiamina são obtidos em faixas de pH mais elevadas em relação àqueles obtidos quando se utiliza a etermonoamina. Para finos as etermonoaminas são mais seletivas na faixa de pH entre 9,5 e 10,0 enquanto a eterdiamina é mais seletiva na faixa de pH entre 10,0 e 10,5. Para grossos as eterdiaminas são mais seletivas na faixa de pH entre 10,5 e 11,0 enquanto a etermonoamina é mais seletiva na faixa de pH entre 10,0 e 10,5.

A seletividade da flotação com a etermonoamina foi totalmente perdida em pH 11,5 enquanto a eterdiamina ainda apresentou bom desempenho apesar do excesso de

espumação. Isso mostra que eterdiamina e etermonoamina possuem diferenças significativas em relação à dissociação de suas espécies moleculares e iônicas, sendo este um fator de extrema importância para o desempenho dos surfatantes na flotação.

Amidos com maior teor de amilopectina apresentam melhores resultados de seletividade na flotação de grossos e finos. Resultados superiores de recuperação metálica para uma determinada faixa de teor de SiO_2 no concentrado foram obtidos somente com a utilização do amido com 100% de amilopectina.

Resultados de simulação utilizando análise estatística dos testes realizados com planejamento fatorial de experimentos mostraram que a escolha da melhor combinação de reagentes para a obtenção de resultados específicos de qualidade com a máxima recuperação metalúrgica é função do tipo de minério e da faixa de teor de SiO_2 no concentrado requerida. As análises realizadas neste trabalho mostraram que para finos a obtenção de um concentrado CLS ($1,0\% \leq \% \text{SiO}_2 \leq 1,2\%$) seria possível com a utilização de etermonoamina com o amido contendo 100% de amilopectina, enquanto para o concentrado CNS ($1,8\% \leq \% \text{SiO}_2 \leq 2,0\%$) a melhor escolha seria o uso da eterdiamina com este mesmo amido. Já para a amostra de grossos, em ambos os casos (concentrado CLS ou CNS) a melhor escolha seria a utilização de eterdiamina como coletor e amidos contendo 100% amilopectina como depressor.

8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Refazer diagramas de concentrações de fases de etermonoamina e eterdiamina em função do pH.
- Estudar a seletividade de reagentes coletores e depressores na flotação de minerais com características mineralógicas específicas e frações granulométricas inferiores (lamas).
- Estudar a combinação de reagentes coletores na flotação catiônica reversa de minério de ferro e o uso de poliaminas.
- Estudar a combinação de reagentes depressores na flotação catiônica reversa minério de ferro.
- Avaliar o desempenho de amidos naturais de fontes distintas, e de outros tipos de polímeros na presença de etermonoamina e eterdiamina para diferentes minérios.
- Estudar a influência de diferentes tipos de amilopectinas.
- Ampliar o estudo para a utilização de espumantes e dispersantes na flotação.
- Avaliar o efeito da adição estagiada de reagentes coletores distintos (etermonoamina e eterdiamina) em etapas distintas do processo de flotação.
- Realizar uma avaliação econômico-financeira do custo benefício dos usos dos reagentes propostos neste em relação ao desempenho dos mesmos para os parâmetros requeridos.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-KALEK, N. A.; YASSIN, K. E.; SELIN, K. A.; RAO, K. H.; KANDEL, A.H.; ***Effect of starch type on selectivity of cationic flotation of iron ore.*** In: Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C), vol. 121, n2. p. 98-102, 2012.

AGUIAR, M. A. M.; ***Clatratos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro.*** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2014.

ANDRADE, M. C., BARBATO, C. N., FRANÇA, S. C., LUZ, A. B.; ***Adsorção e quantificação de aminas em efluentes de mineração.*** Série Anais da XII Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2004.

ARAUJO, A. C. ***Introdução.*** In: VALADÃO, G. E. S. (Org.); ARAUJO, A. C. (Org.). Introdução ao tratamento de minérios. Belo Horizonte: Editora UFMG, Cáp. 1, p. 11-15, 2007.

ARAUJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C.; ***Reagents in iron ores flotation.*** In: Minerals Engineering, vol. 8, p. 219-224, 2005.

ARI, V.; ***Flotation of silicate minerals: physical-chemical studies in the presence of alkyl amines and mixed (cationic/anionic/non-ionic) collectors.*** 59p. Doctoral Thesis – Lulea University of Technology, Lulea, 2001.

BALAJEE, S. R.; IWASAKI, I.; ***Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores.*** In: Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (AIME transactions), 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, 118p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2007.

BELLO´PÉREZ, L. A.; PAREDES-LÓPEZ, O.; ROGER, P.; COLONNA, P. ***Amylopectin - properties and fine structure***. In: Food Chemistry, Elsevier Science Publishers vol. 56, n2. p. 171-176, 1996.

BeMILLER, J. N., ***Starch Amylose, from: Industrial Gums, Polysaccharides and their Derivatives***, 2nd. ed., Academic Press, 545-565, (1973). Liu Press, p. 545-565, 1973.

BeMILLER, J.N. ***Starch modification: challenges and prospects***. Starch/Stärke, vol. 49, n 4, p. 31-127, 1997.

CASTRO, E. F. ***Produção de pellet feed a partir de lamas***. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 92p. (Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Tecnologia Mineral), 2012.

COELHO, E. M. ***Separação de minerais de rochas fosfáticas e de minério de ferro por flotação e por agregação seletiva***. Tese (Concurso para professor titular do Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1984.

COOKE, S .R. B., SCHULTZ, N. F., LINDROOS, E. W.; ***The effect of certain starches on quartz and hematite suspensions***. Trans. AIME 193, p. 697–698, 1952.

CRAWFORD, R., RALSTON, J., ***The influence of particle size and contact angle in mineral flotation***. International Journal of Mineral Processing vol. 23, p.1–24, 1988.

DIAZ-PENAFIEL, P., SOTO, H., ***Modelling of negative bias column for particles flotation. Minerals Engineering*** n.7 (4), 465–478, 1994.

DRZYMALA, J., ***Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 2: maximum size of floating particles and contact angle***. International Journal of Mineral Processing n.42, p. 153–167, 1994.

FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V; FILIPPOVA, I. V. ***Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles.*** International Journal of Mineral Processing n. 123, p. 120–128, 2013.

FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V; FILIPPOVA, I. V. ***An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation.*** International Journal of Mineral Processing, n.127, p. 62–69, 2014.

FUERSTENAU, D. W.; SOMASUNDARAN, P.; HEALY, T. W. ***The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation,*** In: Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (AIME transactions), p. 1-20, 1964.

GALERY, R., VALADÃO, G. E. S., VALADÃO, G. E. S., MONTENEGRO, L. C. M. ***Separação por Tamanho.*** In: VALADÃO, G. E. S. (Org.); ARAUJO, A. C. (Org.). Introdução ao tratamento de minérios. Belo Horizonte: Editora UFMG, Cap. 4, p. 61-84, 2007(a).

GALERY, R., VALADÃO, G. E. S., VIANA, P. R. M, ARAUJO, A. C. ***Fragmentação.*** In: VALADÃO, G. E. S. (Org.); ARAUJO, A. C. (Org.). Introdução ao tratamento de minérios. Belo Horizonte: Editora UFMG, Cap. 5, p. 85-104, 2007(b).

GAUDIN, A. M. ***Principles of mineral dressing.*** New Delhi: Tata McGraw-Hill, 1939.

GONTIJO, C. F. ***Aumento da seletividade da flotação reversa de minério de ferro com a utilização de polieletrólitos.*** 11º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro - ABM. Belo Horizonte, p.119-132, 2010.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. STARCH. In: ***The polysaccharides,*** v. 3, p. 209-273, 1985.

HOUOT, R.; ***Beneficiation of iron ore by flotation - review of industrial and potencial applications.*** International Journal of Mineral Processing. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, n.10, p. 183-204, 1983.

IWASAKI, I., LAI, R. W., **Starches and starch products as depressants in soap flotation of activated silica from iron ores**. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. n. 232, p. 364–371, 1965.

JONHED, A., **Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper**. 89p. Dissertation - Faculty of Technology and Science Chemical Engineering – Karlstad University Studies, Suécia, 2006.

KAR, B.; SAHOO, H.; RATH, S. S.; DAS, B.; **Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation**. In: Minerals Engineering, Elsevier Science Publishers n.49. p. 1-6, 2013.

KHOSLA, N. K.; BHAOAT R. P.; GANDHI, K. S.; BISWAS A. K.; **Calorimetric and other interaction studies on mineral-starch adsorption systems**. In: Colloids and Surfaces, vol. 8, p. 321—336, 1985.

LAITINEN, O.; KEMPPAINEN, K.; AMMALA, A.; SIRVIO, J. A. LIIMATAINEN, H.; NIINIMAKI, J.; **Use of Chemically Modified Nanocelluloses in Flotation of Hematite and Quartz**. In: Industrial & Engineering Chemistry Research, ACS Publications n53. p. 20092-20098, 2014.

LEJA, J.; **Surface Chemistry of Froth Flotation**. New York: Plenum Press, 758p., 1982.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. **Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol. 22, n. 1, p. 65-69, 2002.

LIMA, N. P.; VALADÃO, G. E. S.; PERES, A. E. C.; **Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of iron ore**. In: Minerals Engineering, Elsevier Science Publishers n. 45. p. 180-184, 2013.

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

LIU, Q., WANNAS, D., PENG, Y., ***Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation.*** International Journal of Mineral Processing vol. 80, p. 244–254; 2006.

LOURDIN, D.; VALLE, G. D.; COLONNA, P.; ***Influence of amylose content on starch films and foams.*** In: Carbohydrate Polymers, Elsevier Science Limited n, 27. p. 261-270, 1995.

MA, X.; BRUCKARD, W. J.; ***The effect of pH and ionic strength on starch-kaolinite interaction.*** In: Int. J. Miner. Process., Elsevier Science Publishers n.94. p. 111-114, 2010.

MA, X., MARQUES, M., GONTIJO, C., ***Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore.*** Int. J. Miner. Process. n. 100 (1–2), p. 179–183, 2011.

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

MAPA, P. S., RESENDE, A. J. C., VIEIRA, M. G. ***Utilização do amido de mandioca na flotação da Samarco Mineração S.A.*** In: VIII Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro da ABM - 18 a 21 de setembro de 2007– Salvador – BA – Brasil.

MATOS, V. E., PERES, A. E. C., BRANDÃO, P. R. G.; ***Estado de agregação e dispersão de um minério de ferro na presença de diferentes tipos de amidos.*** In: Anais do XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Poços de Caldas, MG, 2015.

MIKHAILOVA, N. S. ***Research of interaction of starch with some oxides and silicates.*** Obogashenie rud n.6, p. 20–23 (in Russian), 1972.

MOREIRA, W. R. ***Fontes de amido aplicáveis à flotação de minério de ferro.*** [Dissertação de Mestrado] (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2012.

NAGARAJ, R. D. **Reagent selection and optimization—the case for a holistic approach.** In: Minerals Engineering, Elsevier Science Publishers n.18. p. 151-158, 2005.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. S.; **Uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros.** In: Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN, vol.1, p-395-404, 2005.

PAPINI, R. M.; PERES, A. E. C.; BRANDÃO, P.R.G.; **Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance.** In: Minerals and Metallurgical Processing, Littleton, vol.17, n.2, p.5-9, 2001.

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

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

PEREIRA, S. R. N. ; **O uso de óleos apolares na flotação catiônica reversa de um minério de ferro.** Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2003.

PERES, A. E. C., ARAUJO, A. C.; **A flotação como operação unitária no tratamento de minérios.** In: CHAVES, A.P. Flotação o estado da arte no Brasil. vol. 4. São Paulo, cap. 1, p.1-29, 2006.

PERES, A. E. C., COELHO, E. M., ARAUJO, A. C.; **Flotação, espessamento, deslamagem e floculação seletiva.** In: COELHO, E. M. Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia; In Memoriam Prof. Paulo Abib Andery. Recife: ITEP-CNPq, p. 205-286, 1980.

PERES, A. E. C., SALUM, M. J. G, VALADÃO, G. E. S., ARAUJO, A. C. **Métodos de concentração.** In: VALADÃO, G. E. S. (Org.); ARAUJO, A. C. (Org.). Introdução ao tratamento de minérios. Belo Horizonte: Editora UFMG, Cap. 6, p. 105-139, 2007.

PINTO, C. L.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C.; ***The effect of starch, amylose and amylopectin on the depression of oxide-minerals.*** In: Minerals Engineering, Great Britain, vol..5, n-3-5, p.469-478, 1992.

QUEIROZ, L. A., ***Use of attrition in the desliming: effects on the reverse flotation of itabirite ores.*** M.Sc. thesis, CPGEM-UFMG, p. 165 (in Portuguese), 2003.

RAJU, G. B., HOLMGREN, A., FORSLING, W., 1997. ***Adsorption of dextrin at mineral/water interface.*** J. Colloid Interface Sci. n.193, p.215–222, 1997.

ROCHA, J. M. P., BRANDÃO, P. R. G. ***Goethitas da mina de Alegria, MG: ênfase na cristalinidade e na hidroxilação.*** In: I Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro: Caracterização, Beneficiamento e Pelotização, Ouro Preto, Associação Brasileira Metalurgia e Materiais (ABM), p. 383-402, 1996.

ROCHA, J. M. P., BRANDÃO, P. R. G., CANÇADO, R. Z. L. ***Microestruturas de minerais de ferro típicos de itabiritos anfíbolíticos alterados do Quadrilátero Ferrífero (Brasil).*** In: Memórias e Notícias de Geociências no Espaço Lusófono, Volume 1: Para Conhecer a Terra, Imprensa da Universidade de Coimbra, Portugal, p. 309-319, 2012.

RODRIGUES, R. S. ***Grau de Liberação de Diferentes Tipos de Minério de Ferro das Minas de Alegria (Mariana-MG) e sua Influência nas Etapas de Cominuição e Concentração.*** Dissertação de mestrado do Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2016.

SALES, C. G. ***Rotas de beneficiamento para recuperação de minerais portadores de ferro do underflow do espessador de lamas da usina de Brucutu.*** Dissertação de mestrado do Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2012.

SANTOS, F. S.; ***Potencial de uso do amido de inhame (Colocasia esculenta (L.) Schott) na indústria de mineração.*** Dissertação (Mestrado do Curso de Pós Graduação em Fitotecnia) Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2001.

SCHULZE, H. J. **Dimensionless number and approximate calculation of the upper particle size of floatability in flotation machines.** International Journal of Mineral Processing n.9, p.321–328, 1982.

SHAPIRO, S. H. **Commercial nitrogen derivatives of fatty acids.** In: Patisson, E.S. (Ed.), **Fatty Acids and their Industrial Applications.** Marcel Dekker, New York, p. 77–154, 1968.

SILVA, G. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; FRANCO, C. M. L.; LEONEL, M., SARMENTO, S. B. S.; DEMIATE, I. M. **Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil.** In: Ciênc. Tecnol. Alimentos, n.26 (1), p. 188-197, Campinas, 2006.

SILVA, L. N. S.; Siderurgia. Belém: IFPA/ Santa Maria: UFSM: e-Tec Brasil, 110p., 2011.

SILVA, R. R. R. **Interação entre Surfatantes na Flotação de Minérios de Ferro.** Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, (Tese de Doutorado), 2008.

SMITH, R. W., AKHTAR, S. **Cationic flotation of oxides and silicates.** In: FUERSTENAU, M. C. Flotation - A. M. Gaudin Memorial Volume. New York: AIME, c.5, p.87-116, 1976.

SOMASUNDARAN, P.; **Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions.** In: Journal of Colloid and Interface Science, vol.31, p.557-565, 1969.

SOMASUNDARAN, P.; **Principles of Flocculation, Dispersion, and Selective Flocculation.** In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, vol.II, c.48, p.947-976. SOMASUNDARAN, P., RAMACHANDRAN, R. (1988) Surfactants in flotation. In: Surfactants in chemicals, New York: Marcel Dekker, vol.28, p.195-235, 1980.

TAKAGI, T.; ISEMURA, T.; **Interaction of surface active agents with amilose.** Chemical Society of Japan, vol. 33, p. 437-441, 1960.

TAKEHARA, L.; **Caracterização geometalúrgica dos principais minérios de ferro brasileiros – fração Sinter Feed**. Tese de doutorado, Programa de Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

TRAHAR, W.J., **A rational interpretation of the role of particle size in flotation**. International Journal of Mineral Processing n.8, p.289– 327, 1981.

TURRER, H. D. G.; **Polímeros depressores na flotação de minério de ferro**. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 174p, 2007.

VALADÃO, G. E. S., MONTENEGRO, L. C.M., GALERY, R.. **Balanço de Materiais**. In: VALADÃO, G. E. S. (Org.); ARAUJO, A. C. (Org.). Introdução ao tratamento de minérios. Belo Horizonte: Editora UFMG, Cap. 2, p. 17-26, 2007.

VALADÃO, G. E. S. **Separação Sólido-Líquido**. In: VALADÃO, G. E. S. (Org.); ARAUJO, A. C. (Org.). Introdução ao tratamento de minérios. Belo Horizonte: Editora UFMG, Cap. 7, p. 141-162, 2007.

VIEIRA, A. M.; PERES, A. E. C. **The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz**. In: Minerals Engineering, Elsevier Science Publishers n.20. p.1008-1013, 2007.

VIEIRA, M. G. **Produção de um pellet feed a partir da concentração do rejeito da flotação mecânica da SAMARCO**. Dissertação, (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 90p., 2008.

VIEIRA, M. G. **Efeitos da reologia de polpa e avaliação de dispersantes como aditivos de moagem na remoagem de um concentrado de minério de ferro**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. 151p. (Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Tecnologia Mineral), 2011.

WEISSENBORN, P. K.; WARREN, L. J.; DUNN J.G.; **Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite**. In : Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol.99, p.11-27, 1995.

WURZBURG, O.B. ***Modified starches: properties and uses.*** Boca Raton, CRC Press, 277 p., 1986.

YOON, R. H., LUTTRELL, G. H., ***The effect of bubble size on fine particle flotation.*** Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review vol.5, p.101–122, 1989.