

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Tese de doutorado

Polímeros depressores na flotação
de minério de ferro

Autor: Henrique Dias Gatti Turrer
Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Novembro/2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Henrique Dias Gatti Turrer

POLÍMEROS DEPRESSORES NA FLOTAÇÃO
DE MINÉRIO DE FERRO

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

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2007

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Martha Berenice Gatti Turrer
e Ari Dias Turrer (em memória),
e a minha irmã, Ana Beatriz Gatti Turrer,
que apesar da distância sempre estiveram por perto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram na condução e execução deste estudo e, em especial:

Antônio Eduardo Clark Peres, pela orientação, compreensão e incentivo.

Hélio Cardoso Pereira pela confiança e apoio.

Ailton Andreo e Roberto Carvalho em nome da Samarco Mineração S/A pelo incentivo e oportunidade de desenvolvimento pessoal e profissional.

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte financeiro na parte inicial do projeto.

A Adarlan Moreira e Silva, Alessandra Prata, Denilson Rodrigues de Araujo, Denísio Miranda Custódio, Diego Arenare de Souza, João Miranda, João Paulo Silva, Marcos Gomes, Ramiro Blacut e Tchalisson Ferreira Moreira pelo auxílio na condução e execução dos ensaios e análises.

Edgar Mantilla e Paulo Mapa pelas informações para elaboração do trabalho.

Colegas da Gerência Geral de Marketing pelo companheirismo e constante estímulo.

Aos membros das bancas examinadoras, Armando Corrêa de Araujo, Carlos Eduardo Pereira, Denilson Rodrigues de Araujo, Eliomar Evaristo Ferreira, Hélio Cardoso Pereira, Joaquim Donizetti Donda, Maury de Souza Junior, Paulo Mapa, Paulo Roberto Gomes Brandão e Rogério Contato Guimarães, pelas sugestões oferecidas nas defesas da proposta e da tese.

Aos professores do CPGEM/UFMG pelos ensinamentos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Minério de ferro	6
3.1.1. Aspectos geológicos	6
3.1.2. Reserva e produção brasileira	7
3.2. Flotação de minério de ferro	10
3.3. Flotação de minério de ferro na Samarco	25
3.4. Depressores	32
3.4.1. Amido	34
3.4.2. Carboximetilcelulose	46
3.4.3. Lignossulfonato	59
3.4.4. Goma de guar	65
3.4.5. Ácido Húmico	70
3.4.6. Poliacrilamida	82
4. METODOLOGIA	95
4.1. Materiais	95
4.1.1. Amostras minerais	95
4.1.1.1. Minério de ferro	95
4.1.1.2. Amostra de hematita	95
4.1.1.3. Amostra de quartzo	96
4.1.2. Reagentes	96
4.2. Métodos	98
4.2.1. Análise granulométrica	98

4.2.2. Análise química -----	98
4.2.3. Medidas de potencial zeta -----	99
4.2.4. Testes de flotação -----	99
4.2.4.1. Microflotação -----	99
4.2.4.2. Testes exploratórios -----	100
4.2.4.3. Testes com misturas de depressores -----	100
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	102
5.1. Análise granulométrica e química das amostras minerais -----	102
5.2. Medidas de potencial zeta -----	105
5.3. Testes de flotação -----	116
5.3.1. Microflotação -----	116
5.3.2. Flotação em bancada -----	121
6. CONCLUSÕES -----	140
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	143
8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS -----	144
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	145

LISTA DE FIGURAS

3.1 – Produção mundial e brasileira de finos -----	10
3.2 – Recuperação na floculação de sílica com ácido poliacrílico em função do pH na presença de diferentes cátions (DRZYMALA & FUERSTENAU, 1981) -----	14
3.3 – Aumento da área superficial devido à diminuição do tamanho da partícula -----	18
3.4 – Diagrama esquemático mostrando a relação entre as propriedades físicas e químicas de partículas finas e seu comportamento na flotação (KLASSEN, 1963) ---	19
3.5 – Efeito do percentual de lamas na flotação (RABELO, 1994) -----	20
3.6 – Fluxograma do processo prdutoivo da Samarco para produção de pellet feed -	26
3.7 – Circuito de deslamagem da Samarco -----	27
3.8 – Circuito da flotação convencional da Samarco -----	28
3.9 – Circuito da flotação em células mecânicas de grande capacidade da Samarco	29
3.10 – Circuito da flotação em colunas da Samarco -----	30
3.11– Circuito da flotação de finos da Samarco -----	31
3.12 – Percentual de desembolso por insumo da Samarco em 2006 -----	32
3.13 – Processo racional para seleção e otimização de reagente (setas indicam alta interatividade entre processos). Experimentação industrial consiste de vários estágios (adaptado NAGARAJ, 2005) -----	34
3.14 – Estrutura da amilose (PEARSE, 2005) -----	36
3.15 – Estrutura da amilopectina (PEARSE, 2005) -----	36
3.16 – Esquema de reação para os mecanismos de complexação de superfície ligação de hidrogênio (WEISSENBORN <i>et al</i> , 1995) -----	42

3.17 – Potencial zeta da dextrina e da pirita em função do pH na ausência e presença de vários valores iniciais de concentração de dextrina (VALDIVIESO <i>et al</i> , 2004) ----	44
3.18 – Diagrama esquemático da estrutura do CMC (LI <i>et al</i> , 2005) -----	47
3.19 – Flotabilidade de carvão mineral em função da dosagem de polímero em pH 7,0 – 7,5 (PAWLIK, 2005) -----	49
3.20 – Viscosidade reduzida versus concentração da solução de diferentes CMCs em 10^{-1} e 10^{-2} M de KNO_3 (SHORTRIDGE <i>et al</i> , 2000) -----	50
3.21 – Influência da dosagem de CMC no desempenho da flotação de minério de ferro (CASTRO <i>et al</i> , 2005) -----	54
3.22 – Reações entre os grupos carxila e hidroxila da molécula de CMC com cátions metálicos e hidroxí-complexos (LIU & LASKOWSKI, 1999) -----	55
3.23 – Representação das cargas do adsorvato, molécula de caboximetilcelulose, e adsorvente, superfície com radicais amina, em função do pH (FUJIMOTO & PETRI, 2001) -----	56
3.24 – Figuras esquemática do agregado de C14BE/Na-CMC em diferentes concentrações do surfatante -----	58
3.25 – Estrutura teórica do lignossulfonato (GARGULAK & LEBO, 2002) -----	60
3.26 – Estrutura monomérica da goma guar (LASKOWSKI <i>et al</i> , 2007) -----	66
3.27 – Efeito do pH na recuperação de biotita na presença de goma guar (RATH & SUBRAMANIAN, 1997) -----	67
3.28 – Efeito do pH na adsorção de dextrina e goma guar em pirita (RATH <i>et al</i> , 2000) -----	70
3.29 – Mecanismo de adsorção da goma guar na pirita (RATH <i>et al</i> , 2000) -----	70
3.30 – Estrutura de um ácido húmico (JONES & BRYAN, 1998) -----	72

3.31 – Espectro de infravermelho de alguns ácidos húmicos (BENITES <i>et al</i> , 2005) -----	73
3.32 – Variação da percentagem de hematita e quartzo flotado em função da concentração de AH na presença de 15 mg·l ⁻¹ de dodecilamina em pH 10,2 (SANTOS & OLIVEIRA, 2005) -----	74
3.33 – Isotermas de adsorção do ácido húmico em diferentes óxidos de ferro e argilominerais em solução ácida e temperatura ambiente (TOMBÁ CZ <i>et al</i> , 2004) --	77
3.34 – Quantidade relativa das frações de maior e menor peso molecular (HMW e LMW, respectivamente) em equilíbrio na solução de ácido húmico após adsorção em magnetita (ILLÉS & TOMBÁ CZ, 2004) -----	78
3.35 – Isotermas de adsorção para o ácido húmico (AH) e fulvico (AF) em hematita (10g/L) e caolinita (50g/L) em pH 7 e 0,1 M de NaCl (HUR & SCHLAUTMAN, 2003) -----	80
3.36 – Massa molar de ácido húmico e ácido fúvico remanescente na solução após adsorção em hematita e caolinita baseada em percentagem de carbono adsorvido; as linhas sólidas representam a massa molar média antes da adsorção (Hur & SCHLAUTMAN, 2003) -----	80
3.37 – Isoterma de adsorção do ácido húmico em hematita (PETTEYS & SCHIMPF, 1998) -----	81
3.38 – Agregação de suspensão de hematita em função do pH e dosagem de ácido húmico (RAMOS-TEJADA <i>et al</i> , 2003) -----	82
3.39 – Estrutura de moléculas de poliacrilamidas (adaptado de MOODY, 1992) -----	84
3.40 – Comparação entre a curva de dissociação de um ácido poliacrílico e a teórica de um ácido carboxílico simples de pKa = 5,5 (EDWARDS <i>et al</i> , 1996) -----	84

3.41 – Resultados de floculação para amostras com diferentes granulometrias (RAVISHANKAR <i>et al</i> , 1994) -----	89
3.42 – Flotabilidade do quartzo na presença de poliacrilamidas não-iônica (PAM), aniônica (PAMS), catiônica (PAMD), dodecilamina (DDA) e dodecilsulfonato (NaDDS) (SOMASUNDARAN & LEE, 1981) -----	93
4.1 – <i>Simplex centroid design</i> para três componentes -----	101
5.1 – Distribuição dos elementos por faixa granulométrica da amostra de minério de ferro -----	103
5.2 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com amido e amina -----	106
5.3 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com amido e amina -----	107
5.4 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com carboximetilceluloses -----	109
5.5 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com carboximetilceluloses -----	110
5.6 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com lignossulfonatos -----	111
5.7 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com lignossulfonatos -----	111
5.8 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com goma guar e ácido húmico -----	112
5.9 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com goma guar e ácido húmico -----	112
5.10 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com poliacrilamida -----	115
5.11 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com poliacrilamidas -----	115
5.12 – Flotabilidade da hematita em função do pH e dosagem de amina -----	116
5.13 – Flotabilidade do quartzo em função do pH e dosagem de amina -----	116

5.14 – Flotabilidade da hematita em função do pH condicionada com amina e com amina e amido	118
5.15 – Flotabilidade do quartzo em função do pH condicionada com amina e com amina e amido	118
5.16 – Flotabilidade da hematita em função da dosagem de carboximetilceluloses	119
5.17 – Flotabilidade do quartzto em função da dosagem de carboximetilceluloses -	119
5.18 – Flotabilidade da hematita em função da dosagem de lignossulfonatos, goma guar e ácido húmico	121
5.19 – Flotabilidade do quartzo em função da dosagem de lignossulfonatos, goma guar e ácido húmico	121
5.20 – Análise dos resíduos do experimento fatorial	123
5.21 – Curvas de isovalores das variáveis resposta do experimento fatorial	124
5.22 – Região de otimização da dosagem da amina para máxima recuperação e teores de sílica no concentrado menor que 1,1 %	124
5.23 – Teor de sílica no concentrado em função da dosagem de carboximetilcelulose	125
5.24 – Recuperação metalúrgica em função da dosagem de carboximetilcelulose -	126
5.25 – Teor de sílica no concentrado em função da dosagem de lignossulfonato --	128
5.26 – Recuperação metalúrgica em função da dosagem de lignossulfonato	129
5.27 – Teor de sílica no concentrado em função da dosagem de ácido húmico	129
5.28 – Recuperação metalúrgica em função da dosagem de ácido húmico	130
5.29 – Teor de sílica no concentrado em função da dosagem de goma guar	131
5.30 – Recuperação metalúrgica em função da dosagem de goma guar	131

5.31 – Efeito do condicionamento e dosagem de floculante na sílica no concentrado	133
5.32 – Efeito do condicionamento e dosagem de floculante na recuperação metalúrgica	133
5.33 – Recuperação metalúrgica em função do teor de sílica no concentrado para diferentes condições de flotação	135
5.34 – Efeito do pH no teor de sílica do concentrado	135
5.35 – Efeito do pH na recuperação metalúrgica	136
5.36 – Curvas de isovalores do teor de sílica no concentrado para o experimento com misturas	138
5.37 – Curvas de isovalores da recuperação metalúrgica para o experimento com misturas	138
5.38 – Região de maior recuperação metalúrgica e teores de sílica no concentrado menor que 1,1 % para diferentes proporções da mistura	139

LISTA DE TABELAS

3.1 – Tipos de depósitos de ferro e suas principais características (KLEMIC <i>et al</i> , 1973) -----	8
3.2 – Propriedades de alguns minerais portadores de ferro (adaptado de CRISTIE & BRATHWAITE, 1997) -----	9
3.3 – Influência da mineralogia na flotação de minério de ferro (adaptado de TORÍBIO, 2004) -----	17
3.4 – Especificações dos produtos do Concentrador da Samarco -----	27
3.5 – Fatores importantes que ditam a seleção de reagentes (Adaptado de NAGARAJ, 2005) -----	33
3.6 – Consumo médio mensal de amido em usinas brasileiras no tratamento de minério de ferro e fosfático -----	36
3.7 – Desempenho do amido como depressor de alguns minerais de ganga, na presença de três coletores (LEAL FILHO, 2002) -----	41
5.1 – Análise granulométrica do underflow dos ciclones deslamadores -----	102
5.2 – Análise granuloquímica, base seca, do <i>underflow</i> dos ciclones deslamadores	103
5.3 – Análise química, base seca, da hematita pura -----	104
5.4 – Análise química, base seca, do quartzo -----	104
5.5 – Análise química, base seca, do quartzo após fragmentação -----	105
5.6 – Experimento para determinação da dosagem de amina -----	122

RESUMO

A produção de concentrados de minérios de ferro tem fundamental importância na balança comercial brasileira. A flotação é responsável por parcela significativa da produção. Todas as instalações brasileiras que flutam esse minério utilizam o amido como depressor. Vários outros polímeros vêm sendo estudados e empregados com sucesso na flotação de outros bens minerais. É objetivo deste estudo avaliar a aplicação desses reagentes como depressores na flotação de minérios de ferro. Para isso, foi realizada revisão da literatura sobre minério de ferro, sua flotação e sobre aspectos relevantes desses reagentes para a indústria mineral. Foram avaliados dezesseis depressores alternativos, classificados como carboximetilcelulose, lignossulfonato, ácido húmico, goma de guar e poliacrilamida. Medidas de potencial zeta e microflotação foram usadas para avaliar a adsorção e a flotabilidade de hematita e quartzo. Testes de flotação em bancada indicaram que somente dois polímeros apresentaram desempenho semelhante quando comparados ao do amido, todos eles polímeros portadores de anel glucopiranosos. A goma de guar apresentou os melhores resultados, exibindo desempenho satisfatório mesmo em menores dosagens. A utilização de mistura desses reagentes também se mostrou uma alternativa interessante. Esses reagentes ainda tiveram efeito muito semelhante na flotabilidade e potencial zeta do quartzo e hematita, evidenciando semelhanças nos mecanismos de adsorção e atuação como depressor.

ABSTRACT

Iron ore export plays a relevant role in the Brazilian trade flow. A significant fraction of the production comes from flotation. All Brazilian concentrators use starch as depressant. Other polymers are being investigated and used in the flotation of other ores. This study evaluates the application of carboxymethylcellulose, lignosulfonate, humic acid, guar gum, and polyacrylamides in iron ore flotation. A literature review addressing iron ores, iron ores flotation, and relevant aspects regarding polymers use in the mineral industry was performed. Zeta potential determinations and microflotation experiments were the tools employed aiming at evaluating the polymers adsorption onto quartz and the floatability of both minerals. Results of laboratory flotation tests showed that only two polymers reach the same performance as starch. Both are polymers presenting the glucopiranosose ring. Guar gum yielded the best results, performing satisfactorily even at lower dosages. The use of polymer mixtures led to promising results, indicating that they could be used as an alternative. The reagents yielding the best performances present the same effect on hematite and quartz floatability and zeta potential, indicating similarity in the adsorption mechanism and action as depressant.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A extração e a transformação de minérios representam um segmento de grande significado econômico para o Brasil. Dentre os bens minerais que mais se destacam nesse cenário está o minério de ferro.

O minério de ferro possui grande importância na economia mundial, pois é o principal insumo para a indústria siderúrgica. Devido aos grandes volumes exportados e consumidos pelo mercado nacional, ocupa posição de destaque no panorama da mineração brasileira. A produção mundial de minério de ferro em 2006 foi de cerca de 1,7 bilhão de toneladas (15,4% pelo Brasil). Nesse ano, as exportações brasileiras de minério e pelotas atingiram 243,4 milhões de toneladas, com um valor de US\$ 11.526 milhões (aumento de 9,0% na quantidade e de 24,6% no valor das exportações em comparação com o ano anterior).

O crescente consumo, nos últimos anos, obrigou os produtores a aumentar sua produção e buscar novas reservas. O aumento de produção não deve impactar negativamente a qualidade do produto. O crescimento das reservas faz com que a alimentação de uma usina de concentração seja blendada por materiais mais complexos e mais pobres, conseqüentemente mais difíceis de se tratar. Para tornar a tarefa do tratamentista ainda mais desafiadora, a cada dia as exigências de qualidade dos consumidores de concentrados de minérios estão mais rígidas.

O necessário aumento da produção de concentrados de ferro implica em expansões das instalações de tratamento, reformulação de fluxogramas e/ou otimização dos processos de tratamento. A aplicação de novos reagentes que possam melhorar a performance daqueles em uso, pela sua troca total ou parcial, é um segmento que

deve ser devidamente estudado. Essa substituição pode resultar em vantagens econômicas, além de propiciar um aumento do leque de opções disponíveis.

A flotação é uma técnica presente em quase todas as instalações brasileiras de produção de concentrados de ferro.

Na flotação catiônica reversa de minério de ferro utiliza-se amido na depressão de óxidos e hidróxidos de ferro e por isso esse reagente impacta fortemente a recuperação metalúrgica do processo.

No Brasil são consumidas anualmente cerca 45 mil toneladas de amido na concentração de minérios de ferro.

A recuperação metalúrgica de um processo de concentração é um parâmetro de extrema importância. Deve-se sempre procurar maximizá-lo para aumentar a produção de carga metálica por unidade de minério alimentado, tal que seja traduzida em maior lucratividade. Contudo, isso deve ser feito com o devido planejamento para que não haja perda de qualidade do produto final. Outra importante consequência do aumento da recuperação metalúrgica é a diminuição do volume de material descartado como rejeito. O rejeito é descartado em bacias que possuem elevado custo de capital e operacional. Essas bacias, normalmente, possuem vida útil de muitos anos, logo, reduções na produção de rejeito são altamente significativas a longo prazo.

A qualidade final do concentrado é, sem dúvida, o parâmetro mais importante no tratamento mineral. A produção de concentrados, fora das especificações dos compradores, poderá acarretar em diminuição do preço de venda, baseado no percentual de ferro, aplicação de penalidades para o produtor e, além da quebra de confiança, perda de futuros contratos de compras.

LEJA (1982) suspeita que a intensidade de adsorção do amido em partículas minerais finas seja menor do que em partículas minerais grossas. Esse fato contribuiria, então, para o arraste de partículas de minerais de ferro para o flotado, tendo como conseqüência indesejável a diminuição tanto da recuperação metalúrgica quanto da área superficial específica do concentrado. Essa suspeita se basearia no fato de que partículas com maior área superficial exibiriam maior número de sítios para ancoramento da molécula do reagente, tornando a adsorção mais intensa. Contudo, essa observação é questionável se levarmos em consideração que, por menor que seja a área superficial de uma partícula numa flotação industrial, ainda assim, será muito maior que a molécula do depressor. LEJA (1982) ainda afirma que a ação floculante também é fundamental para a recuperação de partículas de menor granulometria no afundado, através da formação de flocos que são mais facilmente deprimidos. Nesse ponto deve-se destacar que o condicionamento de amido na polpa mineral é feito numa condição favorável para a estabilidade do sistema, pois o amido, gelatinizado com soda, aumenta drasticamente o pH da polpa, elevando a dispersão do sistema. Quanto menor a partícula, maior será esse efeito e, desse modo, mais difícil a recuperação delas no afundado.

A escolha do depressor não deve ser baseada somente em sua performance, mas também por fatores externos como, preço, disponibilidade, biodegradabilidade, toxicidade, além de variáveis de processo, como características do minério e do coletor, entre outras.

A utilização de outros polímeros naturais ou sintéticos — carboximetilcelulose, lignossulfonato, poliácridamidas, goma de guar e ácido húmico — na indústria mineral vem crescendo nos últimos anos. Vários estudos já comprovaram a eficácia da utilização desses reagentes para depressão de minerais em sistemas de flotação em

todo o mundo. Apesar das diferenças existentes entre eles, como estruturas e grupos funcionais, todos apresentam algumas características comuns que sugerem mecanismos de adsorção semelhantes, como: cadeia hidrocarbônica capaz de formar interações hidrofóbicas, grande número de grupos hidroxila capazes de ionização e formação de ligações de hidrogênio e grupos polares hidratados capazes de interagir especificamente.

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos da utilização desses reagentes na flotação de minérios de ferro.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

Investigar a viabilidade técnica e potencialidade de aplicação dos reagentes alternativos, carboximetilcelulose, lignossulfonato, poliacrilamida, goma de guar e ácido húmico na flotação catiônica reversa de minério de ferro estudando:

- efeito da presença desses reagentes no potencial zeta da hematita e quartzo;
- a ação depressora desses polímeros na hematita e quartzo por meio de ensaios de microflotação;
- seus desempenhos em ensaios de flotação em bancada com minério de ferro.

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Minério de ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Entre os metais só é superado pelo alumínio. Possui concentração na litosfera de 4,2 % (WALDE, 1986). É maleável e dúctil, tem densidade específica de 7,87. Comparativamente a outros metais é um fraco condutor de eletricidade. É facilmente magnetizável em temperaturas baixas, porém sua magnetização se torna mais difícil com seu aquecimento, até que a 790 °C ocorre o desaparecimento desta propriedade, graças à transformação de ferro- α em ferro- β (CRISTIE & BRATHWAITE, 1997).

3.1.1 Aspectos geológicos

A ocorrência de ferro nativo é rara, sendo encontrado somente em meteoritos, basaltos da ilha de Disko, a oeste da Groenlândia, e sedimentos carbonáceos do Missouri, EUA (CRISTIE & BRATHWAITE, 1997). Normalmente ocorre associado ao dióxido de carbono, oxigênio, enxofre ou silício formando carbonatos, óxidos, sulfetos e silicatos, respectivamente.

JAMES (1966) sugeriu uma classificação das jazidas de minérios de ferro em depósitos sedimentares acamadados, relacionados a atividades ígneas, formados por soluções hidrotermais e resultantes de alterações e acúmulo na superfície. A tabela 3.1 apresenta algumas características dos depósitos de ferro formados por esses mecanismos.

Os principais depósitos brasileiros são classificados como formações ferríferas do Proterozóico. São caracterizados por camadas alternadas de minerais de ferro com

sílica na forma de chert ou cristalizada na forma de quartzo. Esses foram formados pela precipitação de ferro e silício em ambientes marítimos. Em seguida, ocorreu o enriquecimento desses corpos mineralizados por processos metamórficos ou intempéricos (SCHOBENHAUS & COELHO, 1986).

De acordo com WALDE (1986), a maioria dos minérios de ferro brasileiros é formada predominantemente por óxidos e hidróxidos de ferro, principalmente hematita, e quartzo. ARAUJO & VIANA (2003) afirmaram que os minérios brasileiros apresentam-se sob a forma de minérios hematíticos compactos e friáveis e de itabiritos geralmente friáveis. As principais espécies minerais de ferro presentes são hematita, goethita (limonita), magnetita e hematita martítica, enquanto que os principais minerais de ganga são quartzo, caulinita, gibbsita e outros silicatos portadores de alumínio.

3.1.2 Reserva e produção brasileira

Estima-se que os recursos mundiais de minério de ferro excedam a 800 bilhões de toneladas, com mais de 230 bilhões de toneladas de ferro contido (KIRK, 2003).

O Brasil ocupa uma posição mundial de destaque tanto como detentor de reservas quanto como produtor. Essas reservas se caracterizam pelo elevado teor metálico e se encontram praticamente em três Estados, Minas Gerais, Pará e Mato Grosso do Sul (WALDE, 1986).

Tabela 3.1 – Tipos de depósitos de ferro e suas principais características (KLEMIC et al, 1973)

Tipos de depósitos		Principais minerais portadores de ferro	Teor de ferro	Local de ocorrência
Sedimentares	Formações ferríferas bandadas (BIF)	magnetita, hematita e siderita	30 %	Labrador/Canadá, Quadrilátero Ferrífero e Carajás
	<i>Ironstone</i>	goethita, hematita, siderita e chamoisita	30 %	Inglaterra, França, Luxemburgo e Chile
	Miscelâneos	areias pretas, goethita, siderita, magnetita e ilmenita	variável	-
Relacionados à atividades ígneas	Segregações magmáticas	magnetita	65 %	Kiruna/Suécia
	Processos pirometassomáticos	magnetita e hematita	45 %	Japão, Rússia e EUA
Hidrotermais	Substituição em rochas não-ferruginosas	magnetita, hematita e siderita	30 %	Buena Vista/EUA
	Enriquecimento em rochas ferruginosas	hematita e magnetita	68 %	Lago Superior/EUA
Resultantes de alteração superficial	Lateritas	goethita e hematita	45 %	Cuba e Filipinas
	Enriquecimento em depósitos com baixa concentração de ferro	goethita e hematita	55 %	Lago Superior/EUA, Quadrilátero Ferrífero, Carajás e Urucum

Na tabela 3.2 são apresentados os principais portadores de ferro.

A produção mundial de minério de ferro em 2006 foi de cerca de 1,7 bilhão de toneladas. A produção brasileira representou 15,4 % da produção mundial (CRU, 2007). As exportações brasileiras de bens primários de ferro (minério e pelotas) em 2006 atingiram 243.4 milhões de toneladas, atingindo a cifra de US\$ 11.526 milhões. Esses dados mostram um aumento de 9,0 % na quantidade e de 24,6 % no valor das exportações em comparação com o ano anterior (SINFERBASE, 2006). Os principais países de destino foram: China (33,0 %), Japão (13,0 %), Alemanha (9,0 %), Coreia do Sul e Espanha (5,0 % cada). Ainda nesse ano, o consumo interno de minério de

ferro foi de 46.2 milhões de toneladas, representando uma queda de 4.5 % ao registrado no ano anterior (CRU, 2007).

Tabela 3.2 – Propriedades de alguns minerais portadores de ferro (adaptado de CRISTIE & BRATHWAITE, 1997)

Nome, Fórmula	Cor	Dureza	Densidade	Brilho	Sistema cristalino	Transparência	Fratura
Ferro, Fe nativo	cinza	4-5	7,3-7,8	metálico	cúbico	opaco	dentilhada
Hematita, Fe ₂ O ₃	cinza a preto	5,5-6,5	4,9-5,3	metálico (terroso quando amorfo)	hexagonal	opaco	subconchoi-dal ou irregular
Magnetita, Fe ₃ O ₄	preto	6,0	5,2	metálico ou submetálico	cúbico	opaco	subconchoi-dal
Goethita, Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	preto amarronzado, amarelado ou avermelhado	5,0-5,5	4,0-4,4	adamantino	ortorrômbico	opaco	fibrosa, quebradiça
Siderita, FeCO ₃	amarelo pálido a amarelo amarronzado e preto a vermelho amarronzado	3,5-4,5	3,7-3,9	perláceo ou vítreo	hexagonal	opaco, raramente translúcido	Irregular, quebradiça

O Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro no mundo, ficando atrás da China. Entretanto, como a produção da China deve referir-se à produção sem tratamento, o Brasil é, provavelmente, o maior produtor de minério beneficiado. De todo o minério produzido no Brasil, cerca de 16 % são destinados à produção de granulados, 54 % de *sinter-feed* e 30 % de *pellet-feed* (QUARESMA, 2001). O esgotamento de jazidas mais ricas leva à lavra, e posterior beneficiamento, de minérios com maior proporção de minerais de ganga, exigindo, em muitos casos, a liberação desse material. Por isso é de se esperar que a proporção de produtos constituídos por material de menor granulometria aumente com o passar do tempo. Enquanto a produção mundial de lump aumentou somente 18 % desde 1998, a de finos aumentou 95 %, figura 3.1 (CRU, 2007).

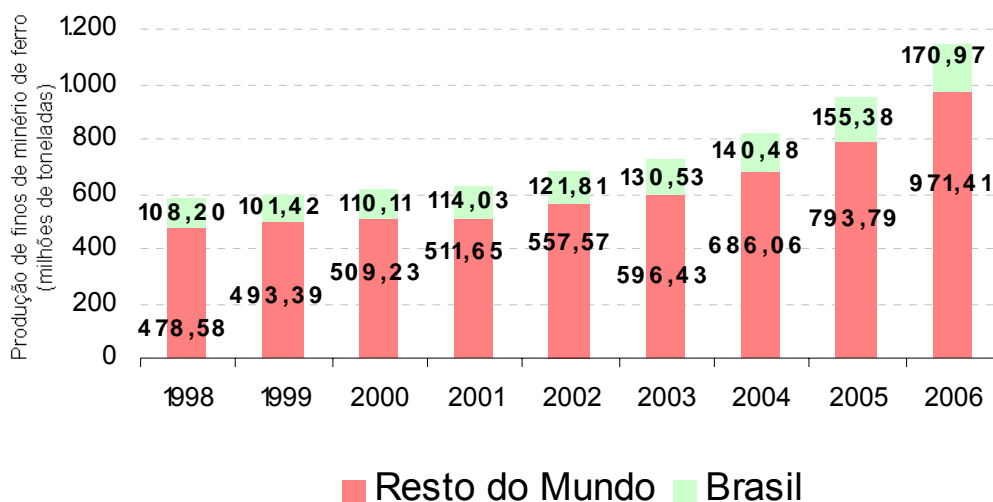


Figura 3.1 – Produção mundial e brasileira de finos.

A grande utilização do minério de ferro é para a fabricação de aço. Cerca de 99 % de todo minério de ferro explorado é usado na indústria siderúrgica. O restante é utilizado na indústria de ferro-ligas, cimento e, eventualmente, na construção de estradas (QUARESMA, 2001).

3.2 Flotação de minério de ferro

TAGGART (1921) definiu o termo flotação como sendo aquele utilizado em tecnologia mineral para designar o processo de separação de um dos constituintes do minério dos restantes, fazendo com aquele constituinte flutue acima da superfície da polpa que é formada por partículas minerais e água.

O tamanho máximo da alimentação para um sistema de flotação pode ser estabelecido em função do tamanho de liberação do mineral útil. Porém, em muitos casos, este tamanho é limitado pela força de adesão entre partícula e bolha (LEJA, 1982). Ou seja, o fluxo ascendente de bolhas não é capaz de levitar partículas muito grandes. O limite inferior da faixa granulométrica é fixado em função do tamanho em

que começam a ocorrer efeitos deletérios ao sistema, como o recobrimento de partículas maiores por lamas ou o consumo excessivo de reagentes devido à grande área superficial específica das partículas menores (MONTE & PERES, 2002).

A concentração de minérios de ferro por flotação é uma técnica já mundialmente consolidada para partículas minerais na faixa de 10 a 250 μm (HOUOT, 1983).

No Brasil, todas as grandes unidades produtoras de *pellet-feed* utilizam a flotação reversa, sendo o rejeito constituído predominantemente de quartzo e o concentrado de óxidos e hidróxidos de ferro. Os reagentes mais utilizados são amina e amido de milho, que atuam, respectivamente, como coletor/espumante e depressor (HOUOT, 1983; FLINT *et al*, 1992; ARAUJO & PERES, 1995; MONTE & PERES, 2002). Colunas de flotação são empregadas em combinação com células convencionais ou de forma isolada (ARAUJO & VIANA, 2003). Recentemente células tanque, de capacidade para 160m³, também estão sendo usadas (ARAUJO *et al*, 2005b). O Brasil possui a liderança mundial em números de usinas, 10, e em tonelagem tratada de minério de ferro por flotação, 80 milhões de toneladas por ano.

IWASAKI (1983) cita três fatores para o sucesso da flotação na concentração de minérios de ferro: apresenta melhor desempenho na concentração de minérios oxidados de baixos teores; possibilita a redução dos teores em sílica de concentrados magnetíticos obtidos por separação magnética; é o processo mais indicado para a produção de concentrados destinados aos processos metalúrgicos de redução direta. RABELO (1994) ainda aponta o forte impacto positivo da flotação nas questões ambientais, ao possibilitar a recuperação de grandes massas de frações finas de minérios de baixos teores em ferro, rejeitadas por processos destinados somente à produção de granulados e *sinter-feed*, ao longo de vários anos.

A flotação direta dos óxidos de ferro apresenta potencialidade de aplicação em minérios de baixo teor, minérios marginais que devem ser flotados para diminuir a relação estéril/minério, e na recuperação de material sedimentado em barragens. A flotação aniônica reversa do quartzo ativado foi objeto de muitos estudos e praticada industrialmente no passado (ARAUJO *et al*, 2005c).

DAS *et al* (2005) investigaram a flotação de dois rejeitos da deslamagem de minério de ferro, que diferiam, basicamente, na proporção dos minerais de ferro. No primeiro os minerais de ferro presentes, em ordem de abundância, eram goethita, hematita e magnetita, No segundo eram martita, hematita, magnetita, goethita e limonita. Enquanto o primeiro apresentou maior teor de Fe_2O_3 , o segundo apresentou maior perda ao fogo, variando, respectivamente, de 82,70 % para 75,28 % e 4,0 para 11,1 %. Concluíram que flotação reversa do quartzo com aminas era a melhor alternativa para a segunda amostra, enquanto flotação direta dos minerais de ferro com ácido oléico apresentou o melhor desempenho para a primeira amostra.

BALAJEE & IWASAKI (1969) concluíram, através de estudos de adsorção de amido, em minérios de ferro, que a flotação seletiva entre o quartzo e a hematita em pH 10,5, usando amido como depressor da hematita e amina como coletor do quartzo, é possível porque o amido adsorve-se preferencialmente sobre a superfície da hematita, em relação ao quartzo e a densidade de adsorção da amina sobre a superfície do quartzo é maior que a densidade de adsorção deste reagente sobre a superfície da hematita. Estudos semelhantes realizados por LIMA (1997) indicaram ainda que a quantidade de amina que se adsorve na superfície da hematita, contendo amido previamente adsorvido, é insuficiente para torná-la hidrofóbica e a quantidade de amido adsorvido sobre o quartzo, também, é insuficiente para manter o caráter hidrofílico do mineral, após adsorção da amina.

Segundo PARKS (1965), os pontos isoelétricos do quartzo e da hematita situam-se em pH próximo de 3 e entre 6 e 7, respectivamente. YUHUA & JIANWEI (2005) acharam valores de carga zero da magnetita, especularita e quartzo em pH 6,65, 5,82 e 2,21, respectivamente. CROMIÈRES *et al* (2002) caracterizaram as propriedades de superfície de uma hematita comercial e outra sintetizada por eles, com o objetivo de verificar possíveis causas de discrepância nos resultados de ponto isoelétrico obtidos comumente. A agitação por tempos inferiores a 24 horas fornecia menores valores de pontos isoelétricos. Esse resultado foi atribuído à cinética de liberação de íons H^+ , que eram incorporados a partícula durante a agitação em meio ácido. O aumento na força iônica causou diminuição do potencial zeta, devido à compressão da dupla camada elétrica pelos contra-íons. Hematita sintética apresentou ponto isoelétrico muito inferior ao da comercial devido à incorporação de íons durante a síntese.

Devida atenção deve ser dada à presença de íons dissolvidos na polpa, pois vários estudos comprovam os efeitos adversos causados pela presença destes em sistemas de flotação e floculação de minérios de ferro (IWASAKI *et al*, 1980; COELHO, 1980; ARAUJO, 1982; SUBRAMANIAN & NATARAJAN, 1989; CARVALHO, 2003). A ação negativa desses cátions pode ser prevenida pela utilização de reagentes químicos que complexem esses cátions ou que se adsorvam fortemente no mineral (DRZYMALA & FUERSTENAU, 1981). A figura 3.2 ilustra a influência de vários íons na ativação do quartzo. Essa ativação é causada pela adsorção de hidróxi-complexos, que causam reversão de carga do mineral.

A falta de seletividade no processo de flotação pode resultar em dois efeitos indesejáveis: perda de qualidade do produto e queda de recuperação do mineral útil.

Os principais contaminantes dos minérios de ferro brasileiros são sílica, fósforo e alumina.

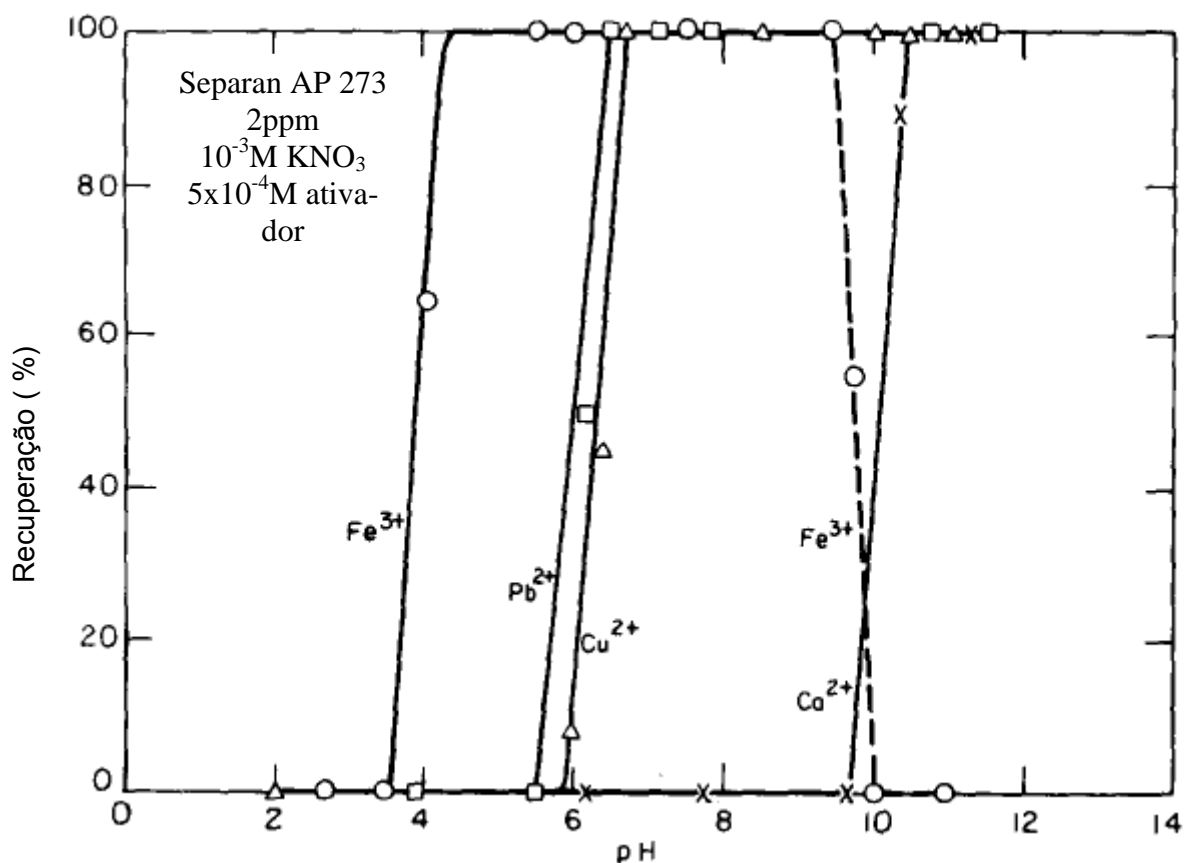


Figura 3.2 – Recuperação na floculação de sílica com ácido poliacrílico em função do pH na presença de diferentes cátions (DRZYMALA & FUERSTENAU, 1981).

A contaminação por sílica, na maioria dos casos, é devida à ineficiência na flotação do quartzo. Esta ineficiência ocorre, mesmo em sistemas devidamente liberados e deslamados, sendo evitada, assim, a possibilidade de presença de partículas mistas e lamas que causem o recobrimento do quartzo.

LEJA (1982) afirmou que na maioria dos casos o limite superior de tamanho flotável se situa abaixo de 300 μm . Em alguns casos, é possível encontrar valores bem diferentes desses. LINS & ADAMIAN (1988) concluíram, através de testes de flotação com minério de ouro, que o limite pode chegar a 710 μm . Testes de flotação em bancada, utilizando minério de ferro, feitos por FERREIRA (2002), indicaram que, para o quartzo, o limite superior é de 105 μm . MONTENEGRO (2001), estudando a flotação em coluna

de um minério proveniente da mesma região, obteve índices satisfatórios de flotabilidade para partículas de quartzo de até 177 μm . MEDEIROS *et al* (1996) também verificaram o comprometimento do desempenho na flotação de minério de ferro pela presença de partículas de quartzo maiores que 104 μm .

VIEIRA (2005) realizou testes com quartzo puro e observou que, tanto na flotação em célula de bancada como em coluna de laboratório, a presença de uma determinada proporção de partículas menores que 74 μm contribui na coleta de partículas maiores que 150 μm . A coluna e a eterdiamina apresentaram, respectivamente, melhores recuperações de quartzo grosso do que a célula mecânica e a eteramina. A flotação de quartzo grosso se mostrou ainda muito sensível ao pH da polpa e dosagem de coletor.

A contaminação por sílica pode ainda acontecer pela presença do elemento silício, encontrado na estrutura ou poros dos óxidos e hidróxidos de ferro (FERREIRA, 2002).

O fósforo se encontra intimamente associado aos minerais hidratados de ferro, principalmente a goethita, de tamanhos superiores a lamas (SOUZA JUNIOR, 1994). Uma pequena fração do fósforo ocorre na rede cristalina dos óxidos de ferro, enquanto, grande parte do fósforo está presente na rede ou adsorvido na superfície de minerais, possivelmente argilominerais, de tamanhos sub-micrométricos (FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI, 1988). Estudos conduzidos por RABELO (1994), em minério de ferro, concluíram que a eliminação do fósforo no processo de flotação, sem que ocorra perda de recuperação do elemento útil, se torna impraticável.

SILVA (1999), TURRER & RABELO (1999) e SANTOS *et al* (2001) verificaram que a origem da alumina no concentrado da flotação de minérios de ferro se deve à

presença dos minerais goethita, gibbsita e caolinita, que ocorrem como partículas individuais ou cimentando partículas de hematita. A goethita, apesar do baixo conteúdo de alumina, é importante, pois é uma fase abundante. Um bom desempenho da deslamagem é fundamental para a redução da alumina no concentrado.

LIMA (2001) estudou a influência do percentual de lama na flotação de minérios de ferro. Para algumas amostras esse valor afetou significativamente a seletividade, sendo irrelevante para o desempenho da flotação de outras. Nessas últimas ele afetou somente o teor de fósforo no concentrado. Com isso, concluiu que o comportamento na flotação está associado ao grau de dispersão das amostras, das características químicas, granulométricas e mineralógicas das respectivas lamas.

SANTOS & BRANDÃO (2003) afirmam que a goethita terrosa e a hematita martítica produzem uma grande quantidade de finos, prejudicando a reologia e outras propriedades das polpas, durante as etapas de concentração. Nas amostras estudadas, a goethita terrosa apresentou variações quanto a sua forma de ocorrência (intergranular e intragranular) e mostra teores de Al_2O_3 e SiO_2 variáveis, enquanto a hematita martítica apresentou porosidade variada, podendo conter goethita terrosa em seus poros.

TORÍBIO (2004) determinou a mineralogia de quatro diferentes minérios de ferro e estudou a influência de cada um nas etapas de tratamento às quais eram submetidos. Os resultados mostraram os impactos negativos da presença de goethita e hematita especular, respectivamente, na qualidade do concentrado e na recuperação metalúrgica da flotação, tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Influência da mineralogia na flotação de minério de ferro (adaptado de TORÍBIO, 2004)

<u>Mineralogia</u>	<u>Tipologia</u>			
	especularítico	martítico	goethítico	magnetítico
% hematita porosa	3,8	86,4	40,1	37,3
% hematita especular	93,7	4,1	14,2	12,3
% goethita	2,5	7,4	42,2	23,9
% magnetita	0	2,1	3,5	26,4
<u>Flotação</u>				
qualidade do concentrado	↑	↑	↓	↑
recuperação	↓	↑	↑	↑

A grande maioria do concentrado de ferro produzido se destina a fabricação de aço em alto-fornos. Nesse caso, os teores de CaO/SiO_2 , $\text{\%Al}_2\text{O}_3$ e \%MgO devem ser ideais para que ocorra remoção dos elementos deletérios do ferro-gusa, especialmente enxofre e álcalis (SOUZA NETO *et al*, 2001).

A menor recuperação do elemento útil está normalmente associada à presença de partículas de menor granulometria no sistema de flotação. Nos últimos anos, vários estudos vêm sendo realizados para elucidar os mecanismos pelos quais partículas hidrofílicas finas se dirigem para a região de espuma.

Com a diminuição do tamanho da partícula a superfície específica se torna maior e a massa da mesma se torna menor. A figura 3.3 ilustra esse aumento da área superficial.

A figura 3.4 apresenta um diagrama relacionando as propriedades físicas e químicas de partículas finas e seu comportamento na flotação. Da análise dessa figura, podem ser compreendidas algumas causas da perda de recuperação de partículas finas hidrofílicas no afundado.

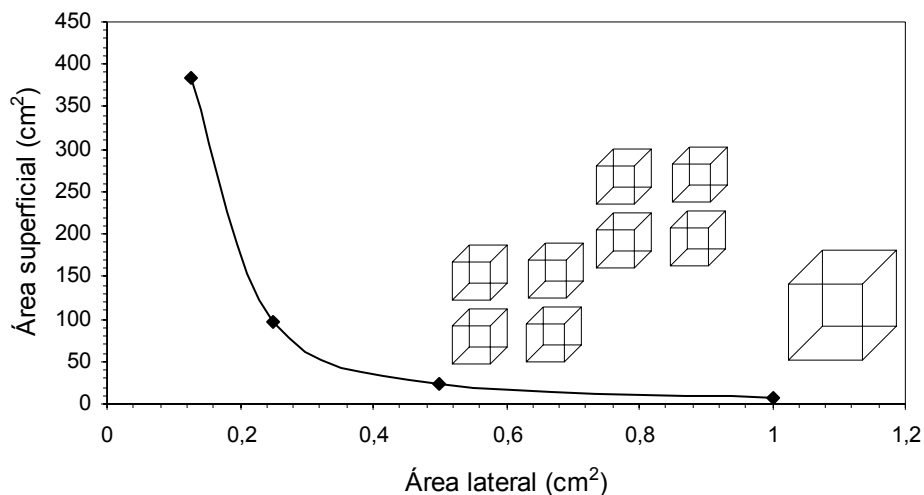


Figura 3.3 – Aumento da área superficial devido à diminuição do tamanho da partícula.

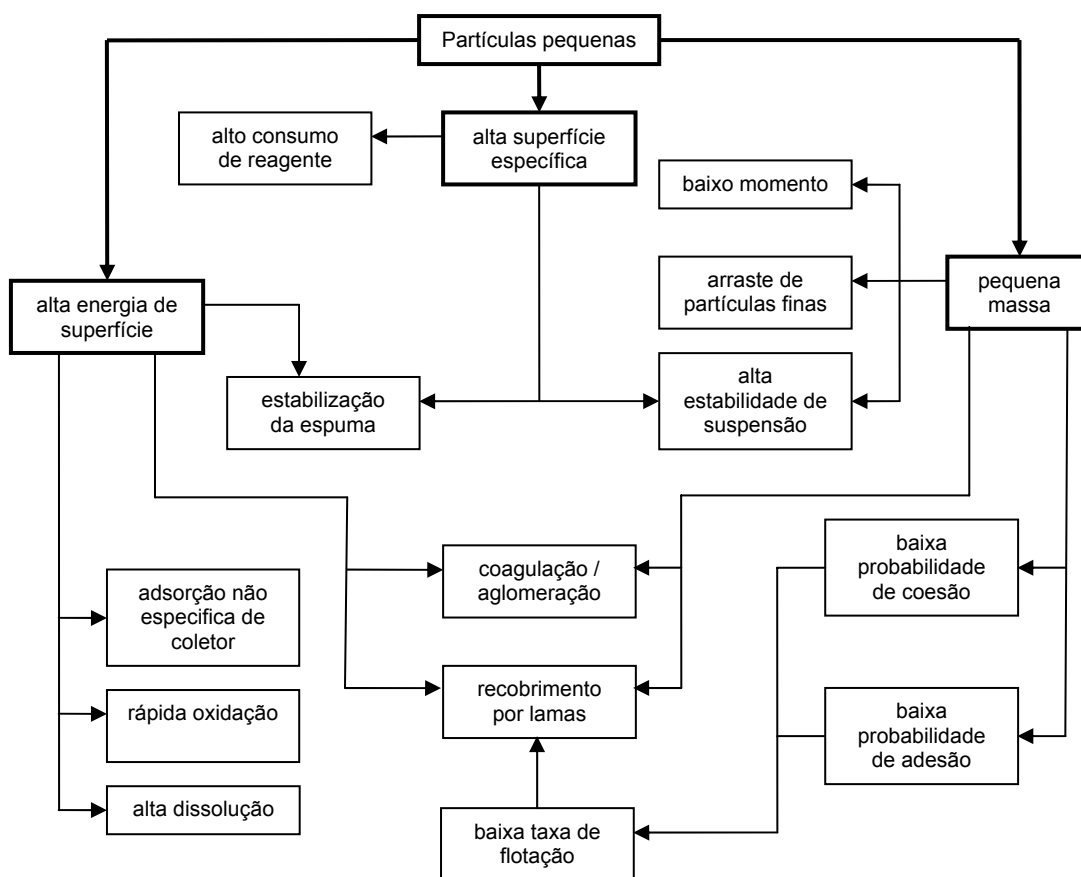


Figura 3.4 – Diagrama esquemático mostrando a relação entre as propriedades físicas e químicas de partículas finas e seu comportamento na flotação (KLASSEN & MOKROUSOV, 1963).

A alta energia de superfície específica das partículas finas, devido ao maior número de extremidades, cantos e imperfeições cristalográficas, pode causar um aumento da tendência de ocorrência de adsorção não específica do coletor, que acontece de forma a desconsiderar a natureza eletroquímica ou elétrica da dupla camada (FUERSTENAU, 1980).

Devido à baixa massa e momento das partículas finas, essas podem permitir arraste em líquidos ou aprisionamento em partículas flotadas (FUERSTENAU, 1980). HEMMINGS (1974) obteve indicações de que partículas finas tendem a se adsorver na interface líquido-ar. Sendo assim, partículas hidrofílicas poderiam ser transportadas para a região de espuma nessa interface.

SOMASUNDARAN (1981) já apontava para necessidade de desenvolvimento de novos reagentes que pudessem agir seletivamente melhorando o desempenho da flotação de finos.

RABELO (1994) quantificou o impacto negativo das lamas no processo de flotação, ilustrada na figura 3.5. Pequenas proporções de lamas na alimentação causam uma perda elevada de ferro no rejeito, enquanto que o efeito na sílica no concentrado só começa a ser significativo para maiores quantidades de lama.

MONTENEGRO (2001) modelou a flotabilidade, ou seja, a probabilidade de uma determinada partícula ser coletada de um sistema constituído de j elementos químicos e i faixas granulométricas. Os resultados obtidos em coluna piloto e industrial indicaram que, na flotação reversa de minério de ferro, a flotabilidade de minerais portadores de ferro liberados é maior para partículas finas e é proporcional à dosagem de coletor/espumante. Isso se deve a dois fenômenos que ocorrem simultaneamente. A flotabilidade aumenta devido ao arraste mecânico e à flotação verdadeira, pois o

transporte de água para o flotado é proporcional à dosagem de espuma e a adsorção não específica do coletor é proporcional à sua dosagem. O aumento na flotabilidade das partículas de maior granulometria se deve, muito provavelmente, à existência de partículas mistas.

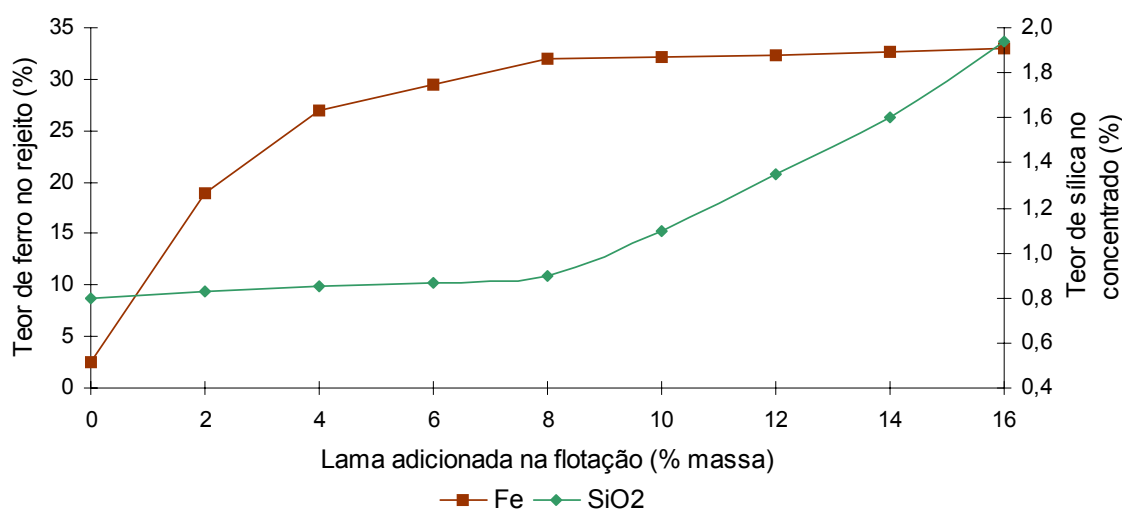


Figura 3.5 – Efeito do percentual de lamas na flotação (RABELO, 1994).

QUEIROZ (2003) observou em seus estudos que é possível obter-se uma diminuição dos teores de ferro no rejeito à medida que há o aumento do tempo de atrição da polpa. A atrição permitiu a remoção de agregados terrosos dos minerais de ferro e, por consequência, maior recuperação dos minerais de ferro com cristais compactos e porosos para o concentrado, com granulometrias maiores que $52\ \mu\text{m}$ e $60\ \mu\text{m}$, respectivamente.

CASTRO & CRUZ (2003) realizaram testes de flotação com material menor que $150\ \mu\text{m}$ e deslamado em ciclones industriais. Observaram que a divisão da amostra na malha de $38\ \mu\text{m}$ anteriormente à flotação favorecia o desempenho desse processo. Ainda observaram que as frações maiores e menores que $38\ \mu\text{m}$ respondiam de forma diferente às alterações nas variáveis do processo. Com isso, propuseram a divisão do circuito de flotação de acordo com a granulometria da alimentação.

CRUZ *et al* (2005) avaliaram a recuperação de minério de ferro descartado como lama e confirmaram a viabilidade técnica do tratamento de material descartado como lama. Apesar da flotação não ter se mostrado a mais promissora, ficou evidenciada a viabilidade técnica da utilização da flotação, posterior a uma etapa de deslamagem desse material. Foram conseguidos redução da sílica de 3 % para valores menores que 0,5 % e recuperações mássicas de 80 %.

MAPA (2006) afirmou, com base em dados bibliográficos e na prática industrial, que o limite inferior de tamanho no qual as partículas minerais de óxidos e hidróxidos de ferro presentes nos minérios de ferro brasileiros começam a se comportar como lama é de 38 μm . Também apresentou resultados de testes de flotação que mostram um decréscimo na recuperação com o aumento da participação de material de menor granulometria. Apesar das baixas recuperações, foram obtidos concentrados com baixo teor de SiO_2 mesmo para uma alimentação composta exclusivamente do material de menor granulometria. Esses resultados foram ainda confirmados em escala industrial. Os circuitos de flotação alimentados pelo *underflow* dos ciclones de 4" apresentaram teores de ferro no rejeito de 17 e 22 %, enquanto os circuitos alimentados pelo *underflow* dos ciclones de 4" e de 10" obtiveram rejeitos com 11 % de ferro. O teor de sílica no concentrado manteve-se em valores aceitáveis, variando de 6 até 8 %.

Com a diminuição do tamanho e da massa das partículas minerais, o efeito da força gravitacional se torna desprezível, ou seja, as forças hidrodinâmicas passam a controlar a aproximação entre partículas finas e bolhas (MATHUR *et al*, 2000). Desse modo, as partículas não se sedimentam, tornando-se cada vez mais parte da fase líquida. Logo, é de se esperar que exista uma correlação entre a recuperação de água no produto flotado e o arraste (TRAHAR, 1981; SUBRAHMANYAM & FORSSBERG, 1987; KERJAVAINEN, 1989). Essa afirmação foi constada por JOHNSON *et al* (1974)

e por ENGELBRECHT & WOODBURN (1975) para diferentes sistemas de flotação de sulfetos com ganga silicatada. ROBERTSON *et al* (2003) também observaram essa correlação. Eles ainda observaram que o aumento na depressão e na dispersão do meio levava a uma menor quantidade de água no flotado e, assim, menor arraste de partículas.

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 diminuíam 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 & 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.

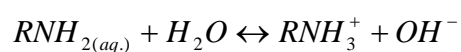
BORGES (1993), estudando o arraste na flotação catiônica reversa de minérios de ferro, concluiu que a recuperação no flotado, das partículas hidrofílicas, através da componente do arraste, não é proporcional à recuperação da água no flotado, como se acreditava. Contudo, a metodologia adotada pela autora, desenvolvida para o sistema mineral-minério/reagente composto por sulfetos, xantato (coletor) e agente espumante, não faz distinção entre arraste e flotação verdadeira causada por ineficiência do depressor num sistema composto por óxidos, amina (coletor e espumante) e amido (depressor).

Sabe-se que a adsorção de reagentes químicos na superfície de minerais em solução ocorre de forma diferenciada para partículas de tamanhos variados. Segundo LEJA (1982), a adsorção de reagentes na superfície de partículas menores é menos intensa do que em partículas maiores. Isso ocorre porque partículas maiores oferecem uma maior área superficial, criando uma condição ideal para a formação de interações em pontos múltiplos entre a superfície e polímeros espiralados.

SHIBATA & FUERSTENAU (2003) afirmaram, com base nos resultados de testes de floculação e flotação com oleato, que a taxa de flotação de flocos grandes de hematita é muito maior que do que a de partículas individuais.

A quantidade de material de pequena granulometria varia amplamente em função do tipo de minério de ferro. TRUDU et al (2004) caracterizaram amostras de depósitos australianos classificados como martítico-goethítico. Foi observado que cerca de 50 % dos minerais portadores de ferro estavam numa granulometria abaixo de 0,010mm e com teor de ferro maior que 65 %.

A amina, reagente utilizado como coletor e espumante, se ioniza em solução aquosa segundo a equação 1, apresentada abaixo. O pH em que começa a se ionizar depende da química do meio e do reagente. LEJA (1982) afirmou que em pH igual a 10,5, 50 % da amina ainda se encontra na forma iônica. SMITH & AKHATAR (1976) avaliaram a ionização da dodecilamina e concluíram que o início da diminuição da forma iônica ocorre em pH 10. ARI (2001), por sua vez, estudou a diamina de sebo e concluiu que a existência de frações ionizadas começa a diminuir em pH igual a 6.



①

Devido à presença da amina tanto na forma ionizada quanto na não-ionizada, não é necessária a adição de espumante.

Eteraminas ($R - O - (CH_2)_3 - NH_2$) são as mais usadas, pois apresentam grupo hidrofílico extra que confere ao reagente maior solubilidade, facilitando seu acesso à interface sólido-líquido e líquido-gás, aumenta a elasticidade do filme líquido em volta da bolha e afeta o momento de dipolo da cabeça polar, reduzindo o tempo de reorientação dos dipolos. A substituição parcial por diaminas é vantajosa em alguns casos. O aumento do grau de neutralização da amina causa uma maior solubilidade e piora no desempenho na flotação. Usualmente o grau de neutralização varia de 25 a 30 % (ARAUJO *et al*, 2005c).

YUHUA & JIANWEI (2005) investigaram a utilização de sal quaternário de amônia para a flotação de quartzo. Objetivaram, com isso, solucionar os problemas de baixa seletividade, formação de bolhas muito coesivas e baixa recuperação de quartzo no flotado ocasionadas pela utilização de dodecilamina em temperaturas mais baixas ($<20^\circ C$). Observaram que uma mistura de dodecil-dimetil-benzil cloreto de amônia e dodecil-trimetil cloreto de amônia, misturados na razão 2:1, apresentou a mesma flotabilidade que a dodecilamina para quartzo, magnetita e especularita. Baseando-se em medidas de potencial zeta, de ângulo de contato e de adsorção, afirmaram que a mistura apresentou melhor seletividade para o sistema estudado.

SILVA (2004) estudou a substituição parcial da amina por outros espumantes, surfatantes apolares de menor valor comercial. Os melhores resultados foram observados para os espumantes de cadeia linear e maior cadeia hidrocarbônica que a amina. Foi obtida uma melhora no desempenho da flotação para substituições de até 30 % do coletor. PEREIRA (2003), por sua vez, estudou a substituição parcial de amina por óleo diesel. Verificou que a emulsificação do óleo na solução de amina

influenciava fortemente o desempenho da flotação. Obteve uma redução no consumo de amina sem afetar a recuperação metalúrgica desse processo.

TURRER & RABELO (1998) realizaram testes de flotação em bancada utilizando técnicas estatísticas para avaliar a melhor proporção de misturas de aminas na flotação de minério de ferro. Os resultados obtidos ofereceram alternativas nas proporções dos coletores em função do minério alimentado no concentrador. A economia gerada com a utilização das novas proporções foi de 9 % e 15 % para, respectivamente, produção de concentrado com sílica baixa e normal.

O mecanismo atuante na adsorção de aminas em superfícies minerais é predominantemente eletrostático. O desenvolvimento de ligações hidrofóbicas entre as cadeias hidrocarbônicas das aminas, e a conseqüente formação de hemi-micelas em superfície, também é fundamental para atingir-se o grau de hidrofobicidade necessário à flotação com este reagente coletor (APLAN & FUERSTENAU, 1962; SMITH & SALIM, 1976; LEJA, 1982).

Resultados obtidos por PAVLOVIC (2002) indicam que o acetato de eteramina, derivado da amina, amplamente utilizado na flotação de minérios de ferro, interage mais fortemente com a componente amilose do amido. Essa interação ocorre com a formação de um complexo de inclusão, com o acetato de eteramina entrando na hélice da amilose.

3.3 Flotação de minério de ferro na Samarco

O concentrador da Samarco, apresentado de forma simplificada na figura 3.6, possui capacidade para produção anual de 16,5 milhões de toneladas de concentrado de minério de ferro. As especificações típicas dos produtos do concentrador, concentrado

CNS (*concentrate normal silica*) e CLS (*concentrate low silica*), são estão apresentadas na tabela 3.4.

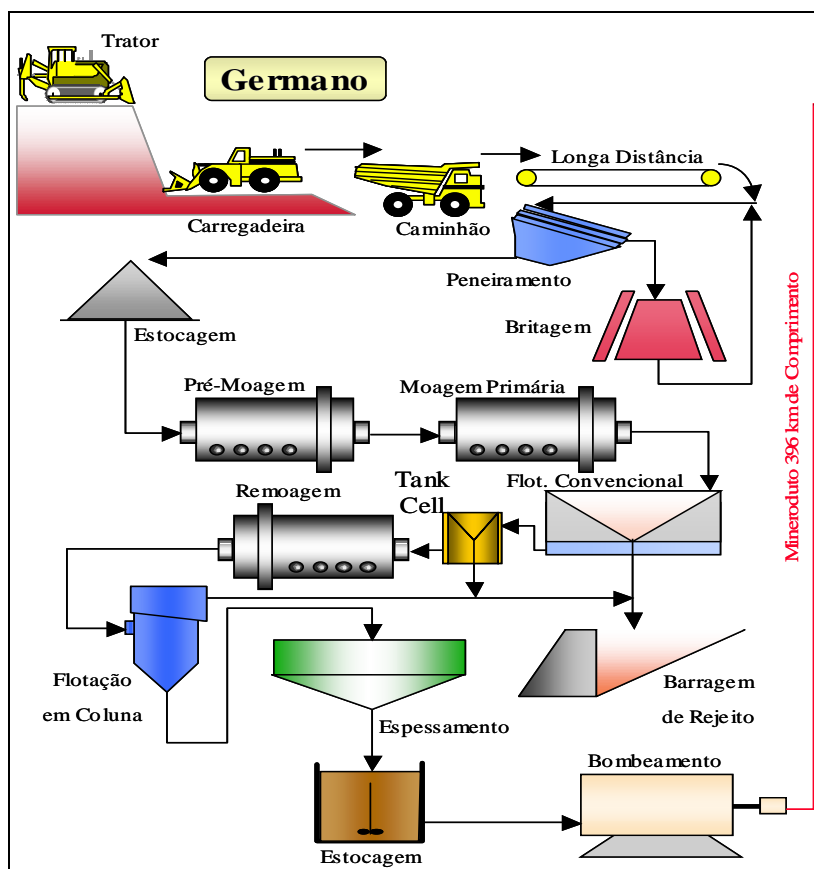


Figura 3.6 – Fluxograma do processo produtivo da Samarco para produção de pellet feed.

A alimentação é constituída por diversos tipos de minérios que são blendados de forma a garantir uma especificação constante.

A descrição atualizada e detalhada de todo processo de tratamento da Samarco foi feita por MAPA (2006) e BATISTELI (2007). A seguir são apresentadas, de forma resumida, as etapas de deslamagem e flotação.

Anteriormente à deslamagem o minério é fragmentado e classificado para adequação granulométrica. A deslamagem, figura 3.7, é realizada em três estágios com ciclones de 15" (raspadores), 10" (limpadores) e 4" (deslamadores) de diâmetro.

Tabela 3.4 – Especificações dos produtos do Concentrador da Samarco

	CLS	CNS	
Química (%)	Fe	67,17	66,79
	FeO	0,96	1,09
	SiO ₂	1,10	1,54
	Al ₂ O ₃	0,30	0,32
	CaO	0,10	0,12
	MgO	0,02	0,02
	P	0,040	0,043
	S	0,003	0,003
	Cu	0,006	0,005
	Na ₂ O	0,007	0,007
	K ₂ O	0,005	0,006
	Mn	0,033	0,038
PPC	2,37	2,43	
Granulometria (%)	-100#	99	99
	-325#	88	88
Superfície específica (cm ² /g)	1.800	1.800	

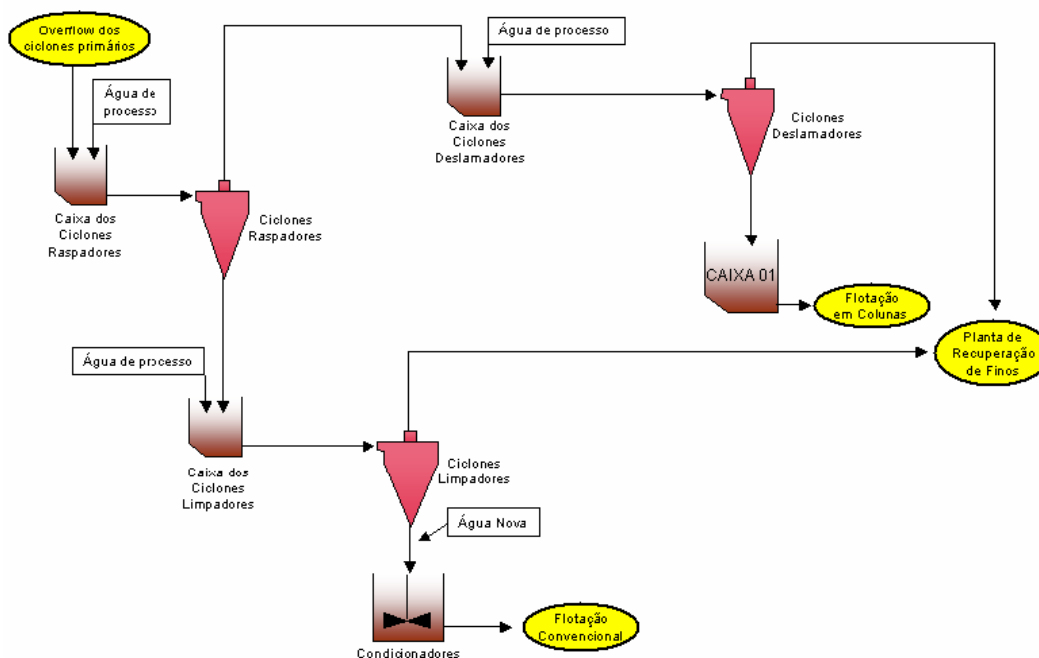


Figura 3.7 – Circuito de deslamagem da Samarco.

O processo de flotação pode ser dividido em quatro etapas: flotação convencional, em colunas, em tanques e de finos.

Para a primeira flotação, figura 3.8, o material é condicionado com uma solução de amido a 5,0 % (p/v), gelatinizada com uma solução de hidróxido de sódio a 1,0 % (p/v). A dosagem fica em torno de 640 g/t e o tempo de condicionamento é de aproximadamente 3,0 minutos. Amina a 3,5 % (p/v) é dosada a 60 g/t, na saída do condicionamento. O pH de flotação é igual 10 e é realizada em quatro linhas paralelas e idênticas. Cada linha é constituída por 14 células Wemco, de 14,16 m³. O rejeito final da flotação convencional possui teor de aproximadamente 12,0 %, enquanto o concentrado dessa etapa possui teor de ferro de sílica entre 3,0 e 6,0 %. As recuperações em peso e de ferro dessa etapa são de aproximadamente 67,0 % e 92,0 %, respectivamente.

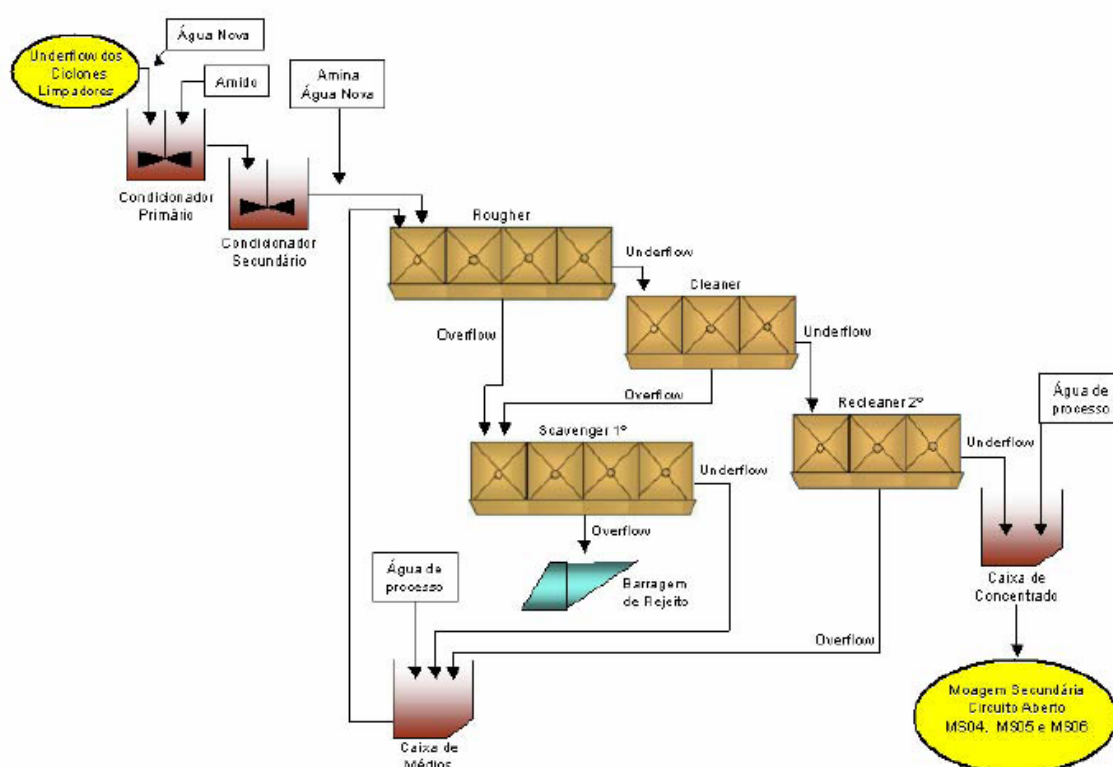


Figura 3.8 – Circuito da flotação convencional da Samarco.

alimentação das colunas varia entre 10,0 e 10,5. A alimentação do circuito possui um teor de sílica de 38,0 a 40,0 %. O rejeito possui um teor de ferro aproximado de 12,0 %. O concentrado final possui 1,06 % de sílica em campanha CLS e 1,68 % de sílica em campanha CNS. As recuperações em peso e de ferro obtidas nesse circuito são de aproximadamente 94,0 % e 98,0 %, respectivamente.

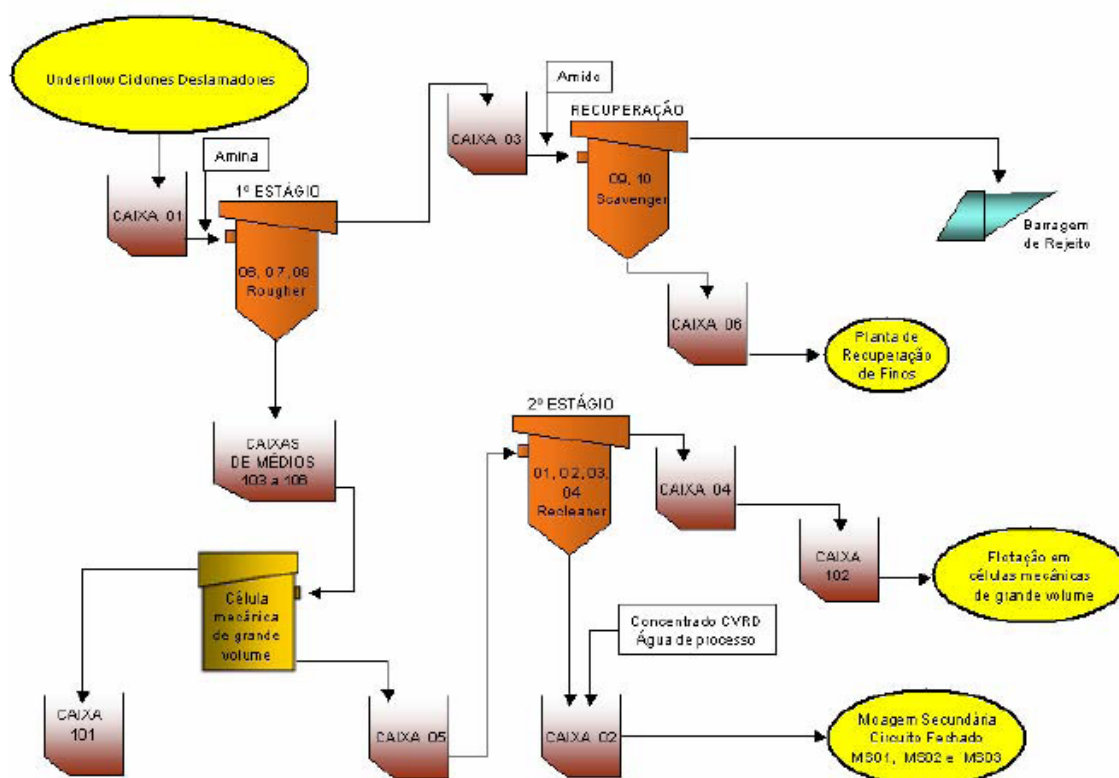


Figura 3.10 – Circuito da flotação em colunas da Samarco.

Parte do material, anteriormente descartado como lama e que não é processado pelas etapas de flotação descritas anteriormente, passa pelo circuito de flotação de finos, figura 3.11.

Esse circuito é equipado com duas colunas com as seguintes dimensões 4 x 3 x 12 metros e 3 x 2 x 12 metros. Nessa etapa são adicionados cerca de 60 g/t de amido e 5 g/t de amina. O rejeito final possui um teor de ferro de aproximadamente 20,0 %. As

recuperações em peso e de ferro da planta de recuperação de finos, incluindo a etapa de deslamagem, são aproximadamente 42,0 % e 70,0 %, respectivamente.

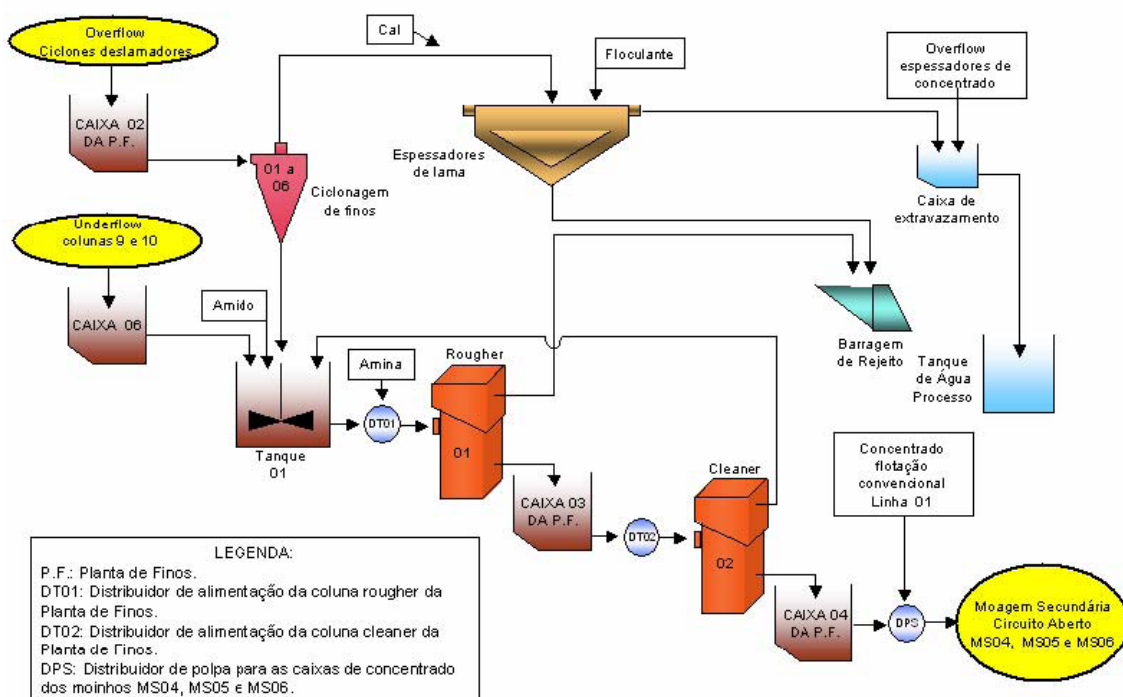


Figura 3.11 – Circuito da flotação de finos da Samarco.

A Samarco se destaca como empresa pioneira mundialmente em aspectos ligados a flotação de minério de ferro. Dentre os muitos desenvolvimentos iniciados por ela destacam-se: utilização de flotação para concentração de minérios itabiríticos em 1977, substituição do amido convencional, denominado comercialmente de Collamil, por griz de milho (VIANA & SOUZA, 1985), utilização de colunas de flotação (1991) e células de grande volume (2005) para etapa recleaner de flotação, instalação de circuito de flotação para tratamento do material fino que era descartado como rejeito (1996) e utilização de misturas de amina e diamina como coletor do quartzo (TURRER & RABELO, 1998), de amido de mandioca como depressor da hematita (MAPA *et al*, 2007).

Apesar do baixo custo do amido, o seu elevado consumo faz com que seja responsável por um grande desembolso. Em 2006, foi responsável por 30 % dos gastos com reagentes do concentrador, figura 3.12. Se considerarmos a soda utilizada para gelatinizar o amido, esse percentual sobe ainda mais.

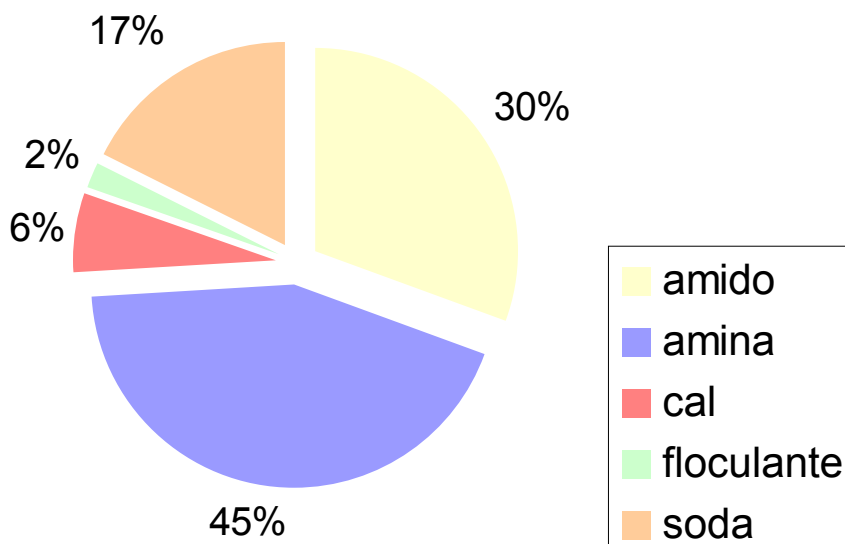


Figura 3.12 – Percentual de desembolso por insumo da Samarco em 2006.

3.4 Depressores

Reagentes depressores são utilizados na flotação para aumentar a seletividade do sistema. Devem agir impedindo, ou diminuindo, a adsorção do coletor na superfície dos minerais que não se deseja flotar. Para isso, devem possuir adsorção preferencial pelos minerais que se deseja deprimir (BEATTIE et al, 2005). Polissacarídeos são os depressores mais comumente utilizados na indústria mineral. Eles se adsorvem na interface mineral/água através de interações ácido-base, com o polissacarídeo agindo como ácido. Logo, superfícies minerais fortemente básicas, como a hematita, formarão fortes ligações ácido-base, enquanto superfícies fortemente ácidas, como o quartzo, formarão fracas ligações ácido-base, caracterizadas como ligação de hidrogênio. (LASKOWSKI et al, 2007).

PEARSE (2005) classificou os depressores orgânicos e naturais usados em flotação em polissacarídeos e polifênis (taninos). Fazem parte do primeiro grupo a goma de guar, amido, dextrina e a carboximetilcelulose. No segundo grupo estão o quebracho, a mimosa (casca da acácia) e o lignossulfonato de sódio.

Segundo NAGARAJ (2005), a escolha de um reagente de flotação deve ser feita considerando-se os fatores listados na tabela 3.5. Ele também propôs um esquema resumido, figura 3.13, para implementação de uma nova metodologia para seleção e otimização de reagentes. Esse processo compreende 4 fases principais: descoberta/definição, seleção de reagente, testes de laboratório e em escala industrial. O resultado consiste não só da implementação do reagente com sucesso, mas também da obtenção de uma significativa base de dados para melhor entendimento do processo.

Tabela 3.5 – Fatores importantes que ditam a seleção de reagentes (adaptado de NAGARAJ, 2005)

Fatores técnicos	Limitações
Química do reagente	Manuseio
Tipo de minério, mineralogia e química mineral	Logística
Características da espuma	Questões de toxicidade e ambientais
Química da água e minerais de ganga	Odor
Estabilidade	Manufaturador
Distribuição do tamanho de partícula	Custo
Efeitos em processos subseqüentes	Ajuste estratégico
Recuperação de minerais de valor secundário	
Circuito do concentrador, condições do processo	
Limitações do concentrador	
Compatibilidade com outros reagentes	

Espera-se que num futuro próximo o consumo de reagentes (polímeros agregantes, espumantes e coletores de sulfetos) cresça de 2 a 3 % por ano (PEARSE, 2005)

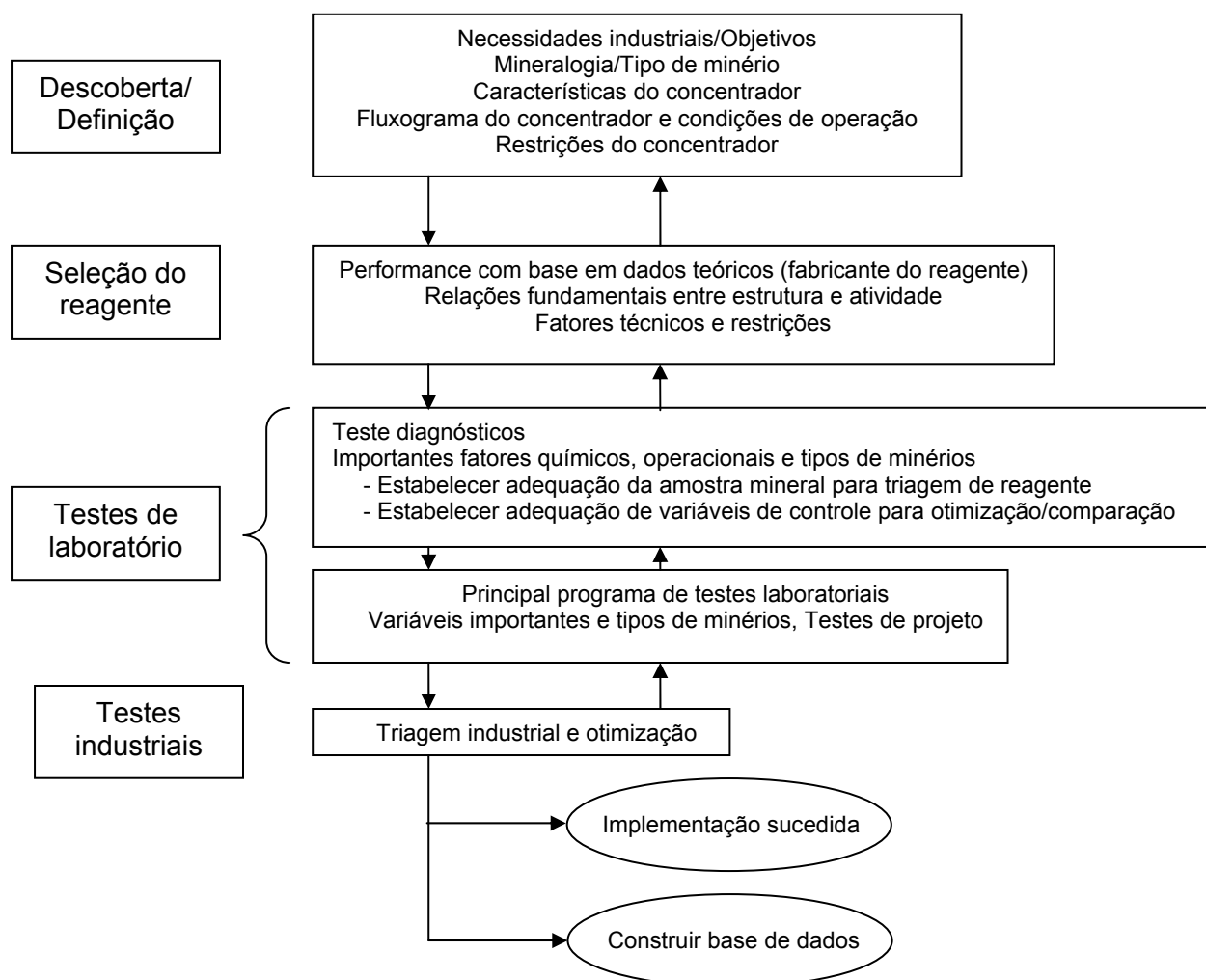


Figura 3.13 – Processo racional para seleção e otimização de reagente (setas indicam alta interatividade entre processos). Experimentação industrial consiste de vários estágios (adaptado de NAGARAJ, 2005).

3.4.1 Amido

A principal fonte comercial de amido é o milho. Outras fontes comuns são batata, trigo e mandioca (PUGH, 1989). O processo de extração do amido consiste na moagem da planta em água, filtragem da polpa para obtenção de grânulos de amido e posterior coleta por centrífugas e secagem dos grânulos. Amidos são usados principalmente na indústrias de papel, têxtil e alimento (RAVVE, 1995). Amido é usado amplamente no

processamento mineral como depressor na flotação e floculante (WEISSENBORN *et al*, 1995). A utilização de amido é atrativa graças ao seu custo e biodegradabilidade (SABLEVICIENE *et al*, 2005).

Atualmente, o custo de aquisição do amido utilizado para processamento mineral está em torno de R\$400/tonelada do produto.

No Brasil são consumidos cerca 55 mil toneladas de amido na concentração de minérios de ferro e fosfático. A tabela 3.6 apresenta esse número em maior detalhe.

O amido é um polímero natural, formado pela condensação de moléculas de glicose geradas por fotossíntese através de ligações α -1,4 e α -1,6. A fórmula química simplificada do amido é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o número de moléculas α -D(+) glicose que compõem a macromolécula de amido (LEJA, 1982). A maior parte dos amidos constitui-se, basicamente, de dois componentes principais, amilose e amilopectina, em proporções variáveis. Geralmente amilose e amilopectina possuem massa molecular variando de 40.00 a 65.000 Da e de 10.000 a 100.000 Da, respectivamente (PEARSE, 2005). As figuras 3.14 e 3.15 ilustram as estruturas das moléculas de amilose e de amilopectina.

O amido pode ser modificado por degradação térmica em condições ácidas em um produto constituído por moléculas menores e mais ramificadas, chamado dextrina. A esse processo de quebra das moléculas do amido dá-se o nome de dextrinização. A dextrina também é muito utilizada no processamento mineral (VALDIVIESO *et al*, 2004).

O caráter hidrofílico da molécula de amido é devido à presença de um grande número de radicais OH^- nas unidades α -D(+) glicose (PERES & CORRÊA, 1996).

Tabela 3.6 – Consumo médio mensal de amido em usinas brasileiras no tratamento de minério de ferro e fosfático

Industria mineral	Empresa	Consumo (toneladas/mês)
Ferro	Samarco	1.500
	Vale Conceição	500
	Vale Cauê	450
	Vale Timbopeba	300
	Vale Alegria	350
	Vale Pico	300
	Vale Vargem Grande	260
	CSN Casa de Pedra	160
Fosfato	Fosfértil Tapira	250
	Fosfértil Catalão	160
	Bunge Araxá	265
	Bunge Cajati	35
	Copebrás	75

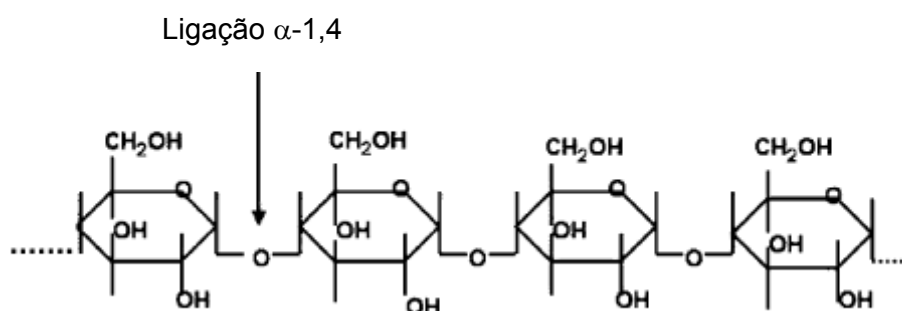


Figura 3.14 – Estrutura da amilose (PEARSE, 2005).

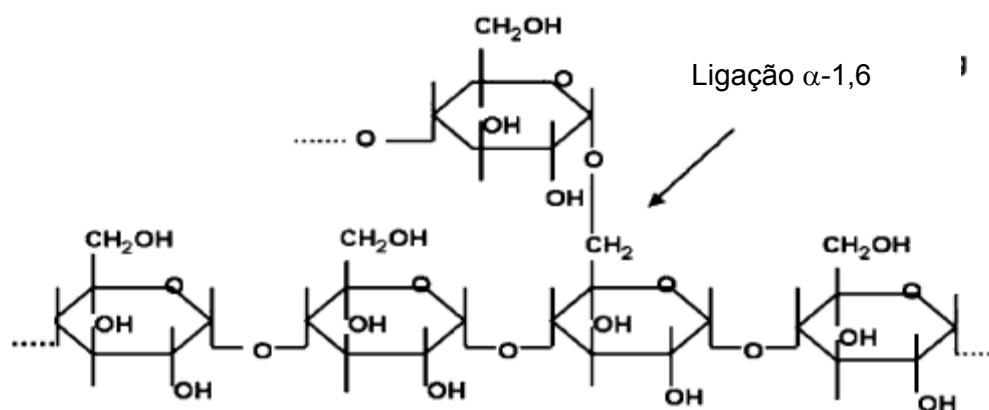


Figura 3.15 – Estrutura da amilopectina (PEARSE, 2005).

Apesar de serem considerados não-iônicos, BALAJEE & IWASAKI (1969) concluíram que a molécula de amido de milho apresenta carga negativa e esta aumenta com o pH, alcançando um máximo em valores de pH entre 9 e 10. Esse aparecimento de carga resulta da oxidação e hidrólise das macromoléculas. Alguns constituintes normalmente presentes no amido, como ácidos graxos e fosfatos, também produzem carga negativa. Ionização das hidroxilas dos amidos ($pK \sim 12$), especialmente nas posições C2 e C6 da unidade glicose, também contribuem para isso (PUGH, 1989). Derivados aniônicos e catiônicos são obtidos pela adição de grupos carboxil e amina, respectivamente (PEARSE, 2005).

Para solubilizar o amido é necessário submetê-lo a um processo de rompimento das ligações intragranulares chamado de gelatinização. Esse processo pode ser realizado pela elevação de temperatura ou adição de reagentes químicos.

A gelatinização térmica ocorre quando a temperatura aumenta na faixa de 60 a 70°C. Quando a suspensão do amido é aquecida, a intensidade das pontes de hidrogênio é reduzida, ocorre adsorção de água pelos grãos e, portanto, o intumescimento dos mesmos. Como resultado direto do intumescimento há um aumento na solubilidade do amido, formando uma goma clara e viscosa. Continuando a tumefação dos grãos, as moléculas de amido ficam completamente hidratadas e separadas, devido à fragmentação no entrelaçamento micelar. A temperatura de gelatinização é função do pH, bases orgânicas e vários agentes dispersantes, que são conhecidos por suas habilidades para quebrar ligações de hidrogênio. No processo químico de gelatinização mais utilizado emprega-se o hidróxido de sódio. As micelas adsorvem uma parte do álcali e a concentração de NaOH na solução é reduzida. Para que ocorra gelatinização do amido é necessário adicionar NaOH em quantidade tal que parte seja

adsorvida pelo amido e parte fique em solução em uma concentração adequada (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

Estudos com luz polarizada em grânulos de amido de trigo, realizados por GOUGH & PYBUS (1973), mostraram que a gelatinização pode começar no centro ou na periferia dos grânulos, dependendo da concentração de íons na solução.

Através do resfriamento da pasta do amido ocorre a retrogradação. Na retrogradação, moléculas de amilose se aproximam suficientemente para unirem-se e formarem zonas micelares cristalinas, ou seja, nos grãos de amido formam-se novamente partes cristalizadas como aquelas destruídas na formação do gel (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

PEARSE *et al* (2001) realizaram medidas de viscosidade em soluções de amido e concluíram que sua estrutura muda, conforme o pH da solução. BALDAUF & SCHUBERT (1980) observaram que a estrutura do depressor exerce papel fundamental na adsorção em superfícies minerais.

Testes de flotabilidade com amostras naturais puras de minerais realizados por PINTO (1989) e ARAUJO (1988) indicaram que amidos compostos por maiores participações de amilopectina proporcionam maior seletividade na depressão da hematita e da fluorapatita, respectivamente.

HENCHIRI (1993) constatou que adição de amido melhorou o desempenho da flotação de fosfatos sedimentares com ganga carbonatífica. O amido atuaria como depressor do fosfato na presença de misturas de ésteres como coletores dos carbonatos.

CORRÊA (1994) realizou testes de microflotação com o objetivo de investigar a ação depressora da amilose, amilopectina, zeína (principal proteína do milho), do colamil (amido convencional desprovido de proteínas), creme de milho (amido não convencional contendo 7 % de proteínas) e glúten (fração de milho contendo mais de 60 % em proteínas). Os resultados mostraram que a zeína era o depressor de hematita mais efetivo. Contudo, testes de flotação em bancada evidenciaram que, um teor maior que 10 % de zeína interferia na formação da espuma e levava a uma queda na seletividade.

ARAUJO *et al* (2005c) ressaltaram a ação de óleos, presentes nos amidos, como inibidores de espuma. Segundo os autores, amidos que possuam elevados teores de óleo levariam a completa supressão da espuma, ocasionando interrupção na produção concentrados por muitas horas. MAPA & VASCONCELOS (2004) realizaram testes de flotação com amidos de diferentes teores de óleos para tentar avaliar sua influência. Foi observado que, embora a formação de espuma ocorresse de modo semelhante, amidos com maiores teores de óleo conduziam a menores recuperações metalúrgicas e teores de sílica no concentrado. O amido com maior teor de óleo, 3,06 %, apresentou recuperação de 82 % e teor de sílica de 1,84 %.

LEAL FILHO (2002) estudou a flotabilidade de alguns minerais presentes nos minérios de fosfato brasileiros na presença de amido. Esses resultados estão ilustrados na tabela 3.8.

REIS (1987) estudou a flotação de minério de ferro com uso de griz de milho como depressor. Em seus estudos foi feita uma modificação física pela quebra das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, obtenção de suspensão constituída de moléculas de menor massa molecular. Isso resultou numa operação de flotação mais eficiente. Foi determinado que durante a modificação física, obtida através de agitação da

solução, a 4.000 rpm, ocorre aquecimento da suspensão a 50 °C. Nessa situação ocorre formação de estruturas altamente ramificadas, que são mais eficientes na depressão dos óxidos de ferro. Essas estruturas se formariam através da hidrólise do amido e subsequente recombinação dos fragmentos através de ligações α 1-6 glicosídeas.

A forma de adsorção do amido em partículas minerais tem sido objeto constante de estudos ao longo dos anos. Inicialmente acreditava-se que a principal responsável pela atração entre a molécula de amido e uma determinada superfície mineral seriam ligações de hidrogênio. Com o surgimento de novas técnicas analíticas, os estudos até então realizados sugerem a formação de uma ligação química entre esses dois componentes.

Resultados obtidos por LIU *et al* (1994), utilizando espectroscopia eletrônica de raios-X e Auger, indicaram interação química entre a dextrina e espécies de metal hidroxilado na superfície de óxidos de metal.

WEISSENBORN *et al* (1995) investigaram os mecanismos de adsorção de amido de trigo na hematita. Os resultados de espectroscopia indicaram que ocorria a formação de um complexo na superfície mineral. Evidências suportando esses resultados foram obtidas através de testes de dessorção e pela complexação de amilopectina em solução de Fe^{3+} . A existência de ligações de hidrogênio entre o amido e a superfície mineral não foi descartada. O método utilizado não era capaz de distinguir ligações de hidrogênio formadas durante a adsorção das intramoleculares existentes no amido. A presença de água e grupos hidroxila do mineral também complicava a detecção das ligações de hidrogênio entre amido e o mineral. Desse modo, os autores sugeriram o esquema de adsorção ilustrado na figura 3.16.

KHOSLA *et al* (1984) mostraram que amilopectina realiza ligações químicas com Fe^{3+} .

O amido se adsorve na hematita através de ligações de hidrogênio entre os grupos alcoólicos COH do anel glicose e do grupo metanol ligado ao anel com os grupos FeOH da superfície da hematita, enquanto a adsorção no quartzo ocorre através do metanol ligado ao anel de glicose (BALAJEE & IWASAKI, 1969; LIMA, 1997).

Tabela 3.7 – Desempenho do amido como depressor de alguns minerais de ganga, na presença de três coletores (LEAL FILHO, 2002)

Mineral	Coletor		
	Ácido graxo	Sulfossuccinato de alquila	Sarcosinato de alquila
Óxidos de ferro	Boa depressão.		
Óxido de titânio	Depressão deficiente para anatásio. Desempenho desconhecido para o mineral perovskita.		Desempenho não avaliado.
Barita	Desempenho insuficiente.		Desempenho não avaliado.
Dolomita	Depressão deficiente.		
Calcita	Razoável depressão.	Boa depressão.	
Silicatos	Baixo desempenho na depressão de quartzo e algumas micas (dependente do grau de alteração). Comportamento desconhecido para diopsídio e schorlomite.	Razoável depressão para o quartzo e vermiculita. Comportamento desconhecido para diopsídio e schorlomite.	

LIU *et al* (2000) afirmam que a adsorção de polissacarídeos em minerais se dá através do cátion metálico hidroxilizado da superfície mineral. Deste modo, a seletividade num sistema mineral seria governada por uma interação ácido/base, em que o mineral que possui o cátion metálico com menor acidez em sua rede cristalina exibe uma interação mais forte com o polissacarídeo.

MONTES-SOTOMAYOR *et al* (1998) observaram que o amido se adsorve especificamente tanto no quartzo quanto na hematita. Na ausência de amina, ele se adsorve mais no quartzo do que na hematita. Esse resultado difere dos encontrados por outros pesquisadores (LIMA, 1997; PAVLOVIC, 2002), possivelmente devido à diferença de pH dos testes de adsorção. Contudo, os autores constataram que o aumento da concentração de amina causa um aumento da adsorção desse reagente nos dois minerais e um decréscimo acentuado na adsorção do amido na quartzo. Concluíram, portanto, que ocorre adsorção competitiva entre o amido e amina na superfície do quartzo e que a adsorção do amido na superfície da hematita é muito mais intensa do que na do quartzo.

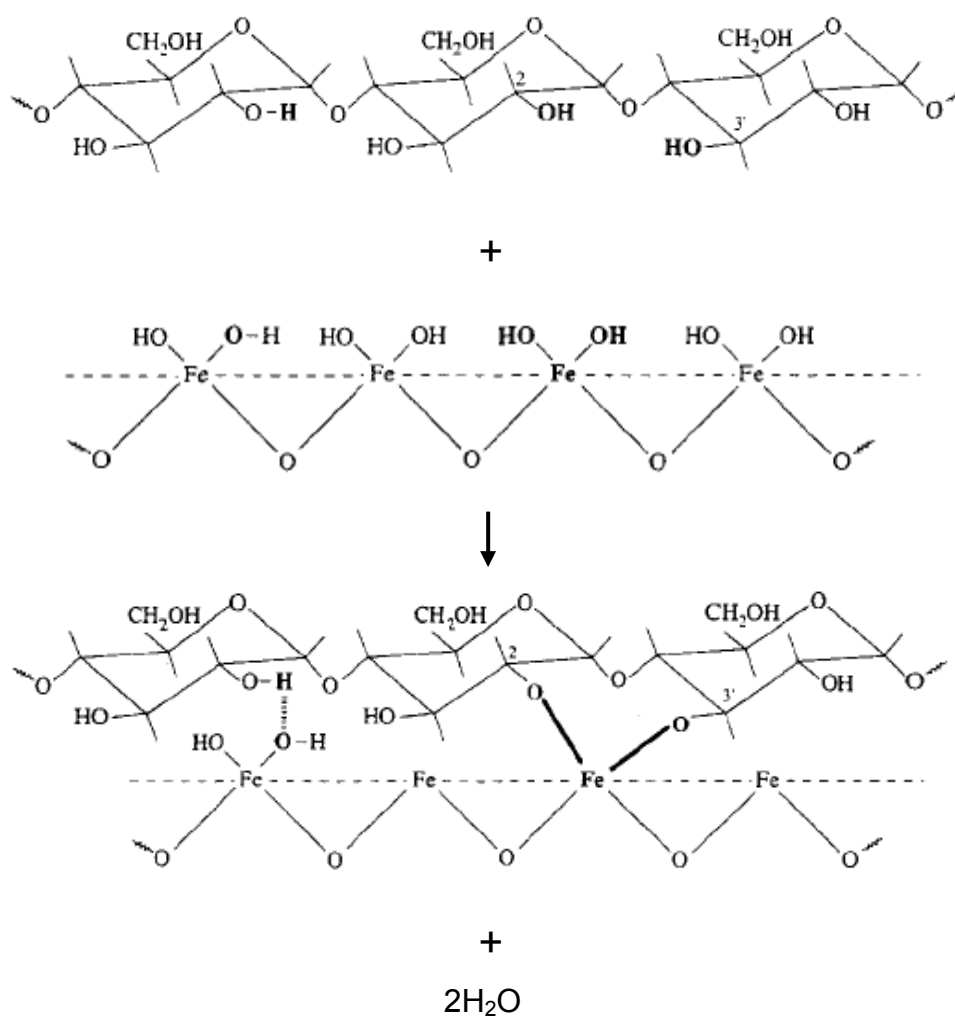


Figura 3.16 – Esquema de reação para os mecanismos de complexação de superfície ligação de hidrogênio (WEISSENBORN *et al*, 1995).

Estudos de adsorção realizados por PAVLOVIC (2002) indicam que a ligação da hematita com o amido ocorre através dos íons Fe^{3+} da superfície mineral.

PEARSE (2005) afirmou que traços de grupos fosfato presentes no amido de batata são responsáveis por sua afinidade na hematita.

VALDIVIESO *et al* (2004) concluíram que a dextrina altera o pH_{pie} da pirita, figura 3.17, indicando que a dextrina adsorve especificamente na superfície do mineral. Também encontraram evidências de adsorção específica, devido a um forte aumento da adsorção na região de pH entre os pH_{pie} s da pirita e da dextrina.

NEIS & KIEFHABER (1980) observaram, em estudos de adsorção de amido em hematita e quartzo, a influência positiva da componente eletrostática na adsorção do amido catiônico e a influência negativa do amido anionicamente substituído. Observaram também que a magnitude da componente de adsorção devida às ligações de hidrogênio é cerca de quatro vezes superior à da componente eletrostática.

SHEN *et al* (2002) estimaram a densidade e a cinética de adsorção do amido em quartzo. Quando o amido se adsorve na superfície mineral, a massa do quartzo aumenta, diminuindo a frequência de oscilação do mesmo, a qual era medida com auxílio de um sensor piezoelétrico. Eles observaram que a adsorção era reversível pela simples diluição do meio, o pH pouco influenciou a taxa de adsorção, o aumento da força iônica aumentou a taxa de adsorção e dessorção, mas diminuiu a constante de equilíbrio e densidade da adsorção. Além disso, concluíram que a adsorção era otimizada em pH 10.

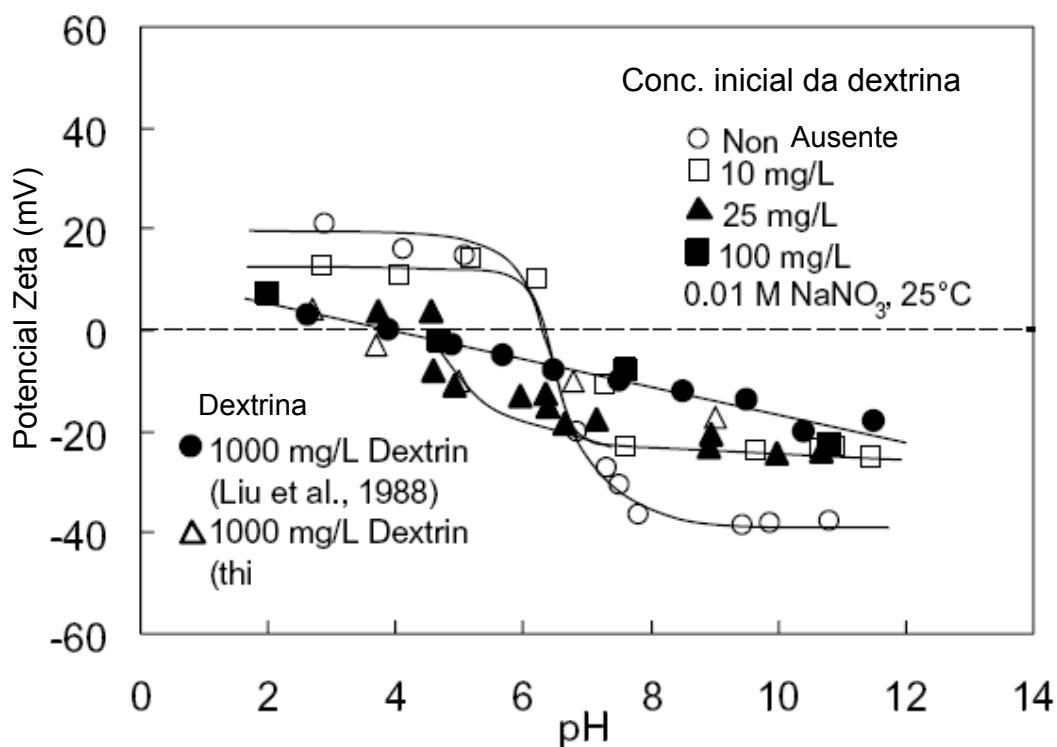


Figura 3.17 – Potencial zeta da dextrina e da pirita em função do pH na ausência e presença de vários valores iniciais de concentração de dextrina (VALDIVIESO *et al*, 2004).

SOMASUNDARAN (1969) e ARAUJO & POLING (1987) propuseram que a adsorção de amido sobre minerais tipo-sal ocorre por uma interação química forte entre as moléculas de amido e os sítios Ca da superfície da calcita, especialmente acima de pH 9. Isso porque em pH ácido ocorre o estiramento das macromoléculas de amido, devido à ionização dos grupos hidroxilados.

LEAL FILHO *et al* (2000) concluíram que amido deprime mais fortemente a apatita do que a calcita. As distâncias entre os cátions Ca²⁺ das orientações cristalográficas mais comuns dos dois minerais, assim como entre os grupos OH da molécula do reagente, foram medidas. Foi observado que essas distâncias entre o amido e apatita eram mais distantes do que entre o amido e a calcita.

NYSTRÖM *et al* (2003) afirmaram que a adsorção de amido em calcita, ambos carregados positivamente, é favorecida pela diminuição do índice de substituição, aumento do peso molecular do amido e da força iônica do meio. Essas ações causariam ainda a diminuição da solubilidade do amido em água.

MARTINS *et al* (2005) propuseram que a depressão de calcita e apatita seria influenciada por outros fenômenos além da densidade de adsorção. Foi verificado que afinidade estereoquímica entre a superfície mineral e o amido exerce papel fundamental na adsorção do mesmo. O aumento da concentração do reagente influenciou na flotabilidade dos minerais, apesar de não ter afetado significativamente o grau de hidrofobicidade dos dois minerais. Desse modo, propuseram que a depressão da apatita seria influenciada por outras variáveis como, por exemplo, tamanho de partícula, tamanho da bolha, velocidade de agitação e viscosidade da polpa. Nesse estudo, identificaram que a viscosidade da solução de amido influenciava a viscosidade da polpa.

BEATTIE *et al* (2005) compararam o desempenho de amido e dextrina na depressão de uma mistura mineral composta de talco e sulfetos (calcopirita e pentanditla). Testes de microflotação mostraram que o polímero de maior peso molecular era melhor depressor do talco, enquanto o de menor exibia melhor seletividade, graças a uma menor adsorção da dextrina na superfície dos sulfetos. Também observaram que a ordem de adição dos reagentes, depressor e coletor, não influenciava no resultado.

Vários pesquisadores estudaram os efeitos do amido na floculação seletiva de minérios de ferro (COOKE & SCHULZ, 1952; FROMMER, 1968; GURURAJ *et al*, 1983; RAO & NARASIMHAN, 1985).

WEISSENBORN (1996) estudou o comportamento das frações amilose e amilopectina na floculação seletiva de partículas finas de ferro e concluiu que a amilopectina é a responsável pela habilidade de floculação do amido. Quando combinados, a amilose suprime a habilidade da amilopectina de flocular todas as partículas do minério de ferro e aumenta levemente a floculação seletiva da hematita. A superior floculação e adsorção da amilopectina são atribuídas a seu maior peso molecular e sua não linearidade.

Segundo CUHADAROGLU *et al* (2001), os amidos são melhores floculantes que dextrinas na floculação seletiva de minério de ferro. As dextrinas, produto da dextrinização do amido, causam um alto grau de dispersão das partículas na polpa (MONTE & PERES, 2002).

3.4.2 Carboximetilcelulose

Celulose é o polímero mais abundante mundialmente, é não tóxico, biodegradável e, por isso, seus derivados têm uma ampla aplicação (HOOGENDAM *et al*, 1998b). As principais fontes são madeira e algodão (PEARSE, 2005).

A celulose é um polímero natural formado durante a fotossíntese. Na cadeia da celulose, as unidades glicosídeas são anéis de seis átomos. Elas estão ligadas por átomos de oxigênio entre os carbonos C1 e C4 dois anéis de glicose formando um composto linear. As unidades de glicose são comumente chamadas de anidroglicose.

A carboximetilcelulose, chamada comumente de CMC e ilustrada na figura 3.18, é obtida pela substituição de radicais hidroxila da celulose por grupos carboximetil. Esses grupos distribuídos ao longo da cadeia de celulose fazem o polímero significativamente aniônico. O grau de substituição, DS, média do número de grupos

carboximetil por unidade de anidroglicose, pode ser no máximo igual a três, contudo nas amostras utilizadas comercialmente esse número varia entre 0,5 e 1,5 (KHRAISHEH *et al*, 2005). A preparação de NaCMC com alto grau de substituição possui alto custo, contudo, a maioria das aplicações não requer valores muito maiores que 1 (HOOGENDAM *et al*, 1998b).

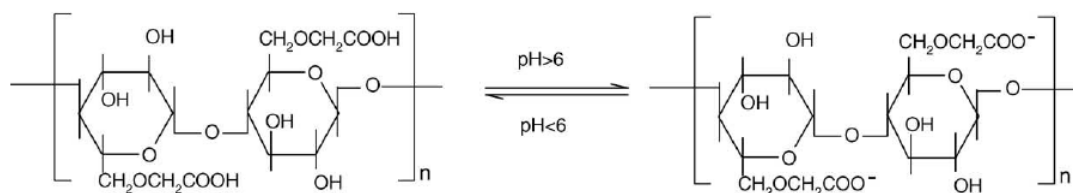


Figura 3.18 – Diagrama esquemático da estrutura do CMC (LI *et al*, 2005).

A molécula de CMC se encontra dissociada em 25 % e 50 % em pH 3 e 4, respectivamente (HOOGENDAM *et al*, 1998a).

Geralmente, a forma do sal da carboximetilcelulose, ou seja, sua forma solúvel, pode ser obtida através da reação em batelada com uma resina que funciona como agente quelante (PORSCH & WITTGREN, 2005). CMC de sódio é preparada pela ação de hidróxido de sódio e ácido mono-cloracético na celulose (PEARSE, 2005).

Metil, hidroximetil, carboximetil, aminoetil e benzil celulose são formas típicas de éteres comerciais. São preparados pela reação de álcali celulose com um aquil halido ou com um epóxido (RAVVE, 1995).

CMC é usada como aditivo nas indústrias de papel, farmacêutica, de cosméticos e alimentícia. É também aplicado como aditivo em polpas de perfuração em profundidade e limpeza de máquinas. Tem sido usada com sucesso como aglutinante orgânico alternativo no processo de pelotização (HOOGENDAM *et al*, 1998b). CMC

empregada na indústria mineral está sendo comercializada por cerca de R\$3,10/tonelada.

O desempenho da CMC na depressão de hematita é um assunto ainda pouco estudado. Contudo ela vem sendo usada com sucesso em outros sistemas de flotação.

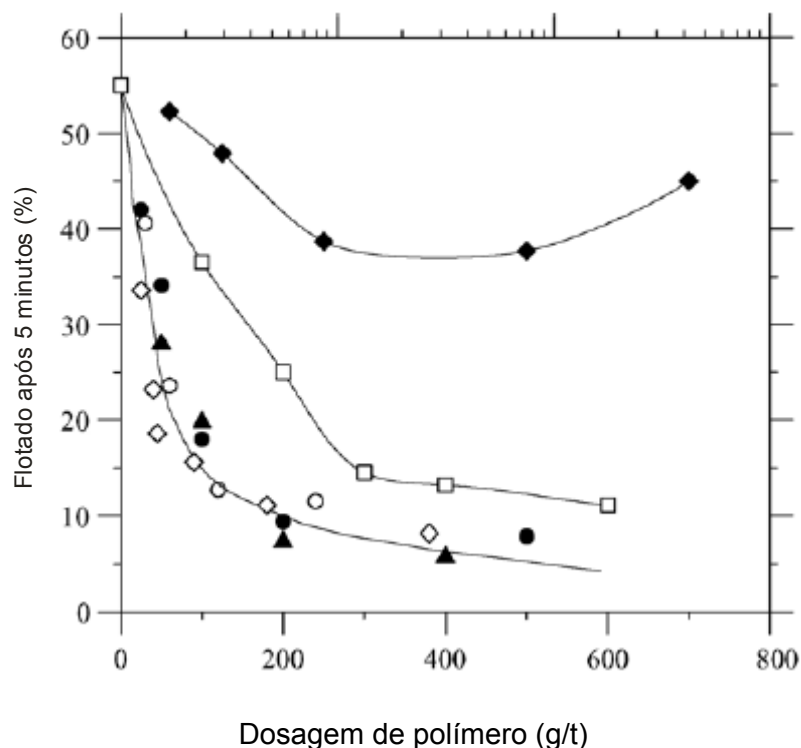
De uma forma geral, três fatores determinam o desempenho da CMC de sódio. São eles: a pureza (alguns produtos apresentam cloreto de sódio residual da reação), massa molecular e grau de substituição (PEARSE, 2005).

SHORTRIDGE *et al* (2000) realizaram testes de microflotação com talco e concluíram que a CMC é ineficiente na depressão do talco. Foi observada uma pequena diminuição na depressão do talco com o aumento da concentração de CMC. Nenhuma alteração foi constatada com a variação do peso molecular da CMC. Por sua vez a goma de guar se mostrou um ótimo depressor desse mineral, em pequenas concentrações.

Por sua vez, estudos da influência da massa molecular da CMC na depressão do talco, conduzidos por KHRAISHEH *et al* (2004), mostraram que o aumento na massa molecular acarreta uma maior depressão do mineral.

PAWLIK (2005) estudou a flotabilidade de carvão mineral na presença de diferentes polímeros orgânicos, entre eles uma CMC e as hidroxipropil e hidroxietil celulosas, com pesos moleculares de 80.000, 60.000 e de 24.000 à 27.000, respectivamente. As duas primeiras eram polímeros aniônicos a última era não-iônico. Os resultados, figura 3.19, mostraram que a flotabilidade do mineral reduzia sensivelmente para dosagens maiores que 100 g/t de CMC e hidroxipropil celulose. A hidroxitel não apresentou bons resultados. O depressor mais eficiente foi a dextrina. O autor acredita que a adsorção

desses reagentes na superfície mineral ocorre através de complexação com metais de impurezas presentes na superfície mineral, apesar do processo intensificar-se com aumento da hidrofobicidade da superfície.



- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| ◇ Carboximetilcelulose | ▲ Dextrina |
| □ Ácido Húmico | ◆ Hidroxietil celulose |
| ○ Sulfonato de poliestireno | ● Hidroxipropil celulose |

Figura 3.19 – Flotabilidade de carvão mineral em função da dosagem de polímero em pH 7,0 – 7,5 (PAWLIK, 2005).

A diferença de resultados encontrada nesses estudos pode ser atribuída à força iônica do meio. Enquanto SHORTRIDGE *et al* (2000) não estudaram o efeito dessa variável nos testes de microflotação, fixando-a em um valor baixo, SHORTRIDGE *et al* (1999) e KHRAISHEH *et al* (2004) realizaram ensaios em diferentes concentrações de íons e notaram o efeito positivo da presença de cátions na depressão do talco com CMC, sendo essa mais influenciada por cátions divalentes do que monovalentes. SHORTRIDGE *et al* (1999) ainda observaram que baixas dosagens eram requeridas

para a cobertura necessária da superfície do talco, acima da qual o aumento da dosagem não acarretava redução significativa na recuperação do talco. Além disso, não foram observadas diferenças nas performances dos dois reagentes testados, de viscosidades intrínsecas de 1.958 e 5.017 cp.

Medidas de viscosidade realizadas por SHORTRIDGE *et al* (2000), ilustradas na figura 3.20, indicam uma mudança na conformação da molécula de CMC em função da força iônica. Isso porque, em alta força iônica, as moléculas de CMC se enrolam com mais intensidade, devido a uma diminuição da repulsão eletrostática intermolecular. Ou seja, o aumento da força iônica leva ao aumento da interação polímero/polímero e conseqüente diminuição do volume hidrodinâmico ocupado pela molécula de CMC.

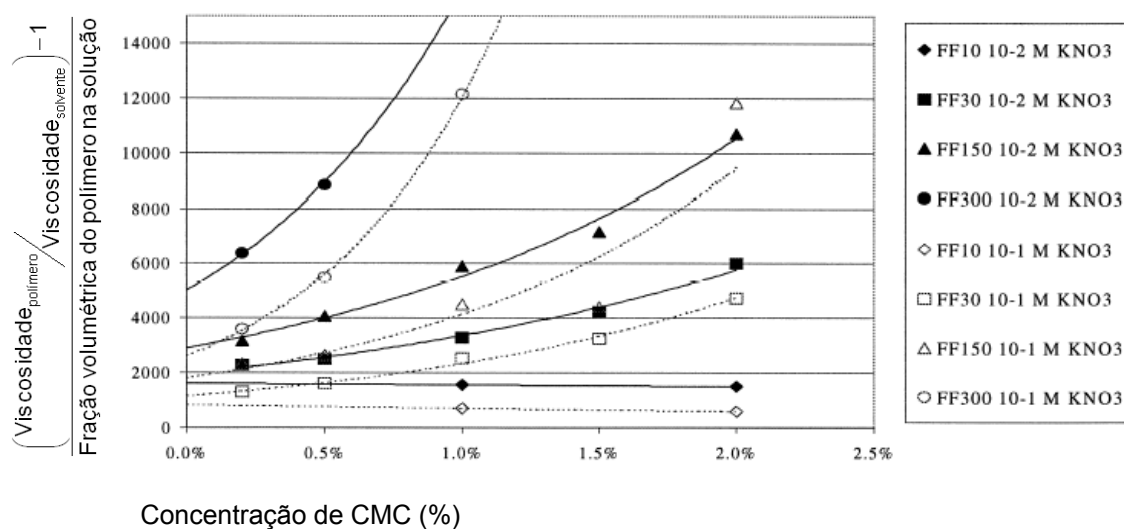


Figura 3.20 – Viscosidade reduzida versus concentração da solução de diferentes CMCs em 10^{-1} e 10^{-2} M de KNO_3 (SHORTRIDGE *et al*, 2000).

GEFFROY *et al* (2000) observaram que, na presença de baixas concentrações de sais, a adsorção de moléculas de cadeias pequenas prevalece à de macromoléculas carregadas, como carboximetilceluloses e poliácridatos de sódio, devido à baixa difusão dessas últimas. Contudo, numa situação de alta força iônica, macromoléculas

altamente carregadas conseguem alcançar a superfície mineral com a mesma facilidade das de menor cadeia e, com isso, competir com elas pelos sítios de adsorção (RAMACHANDRAN & SOMASUNDARAN, 1987).

BULATOVIC *et al* (2001) propuseram a utilização de uma nova mistura de reagentes para a depressão de minerais secundários de cobre num concentrador de minério de cobre-zinco-chumbo. Esse novo reagente é formado por mistura de CMC, fosfato de sódio (Na_2HPO_4) e dicromato. Os resultados mostraram um aumento na recuperação metalúrgica devido à maior depressão da galena obtida com a utilização da mistura.

Alguns concentradores que fazem a flotação *bulk* de sulfetos contendo os metais de interesse utilizam a CMC como depressor do mineral de ganga talco. Nesses circuitos são normalmente utilizados xantatos, isobutil ou propil, como coletores. Em alguns casos também se utiliza um ditiofosfato. Sulfato de cobre é usado como ativador (XIAO & LAPLANTE, 2004).

CMC, além de ser muito utilizada na depressão do talco (HEINRICH *et al*, 2003), também possui aplicabilidade na depressão de silicatos de magnésio, especialmente em circuitos de flotação cobre/níquel (Clariant Division Functional Chemicals BU III, 1997) e na depressão de argilas na flotação de potássio (PEARSE, 2005).

Testes com CMC em minérios de níquel com baixo teor indicaram que o posicionamento dos grupos carboxílicos, que independe do grau de substituição, possui grande influência no desempenho desse reagente como depressor. Foi sugerido um mecanismo de adsorção alternativo, onde a depressão ocorreria pelo encapsulamento das regiões hidrofóbicas da superfície mineral pelos grupos carboxilato (PUGH, 1989).

ZHENG & SMITH (1997) avaliaram a eficiência de diversos reagentes na separação de dolomita, de apatita e fluorapatita. Os melhores resultados foram obtidos para utilização de carboximetilcelulose de sódio como depressor da dolomita. Os outros depressores testados foram carbonato de sódio (Na_2CO_3), bicarbonato de sódio (NaHCO_3), ácido cítrico, ácido etileno-diamina-tetracético (EDTA), hidroxietilcelulose, ácidos nafitil, anitil e sulfônico. Os autores atribuíram a ineficiência de depressão da apatita e da fluorapatita pela CMC à presença insuficiente de grupos carbonato na estrutura dos minerais.

Esses mesmos autores ainda sugerem a substituição do amido pela hidroxietilcelulose na depressão da hematita em sistemas de flotação com amina.

PAWLIK *et al* (2003) realizaram medidas de viscosidade e adsorção para estudar a adsorção de uma carboximetilcelulose de sódio, com peso molecular de 250.000 u.m.a., em ilita, $\text{K}_{0,6}(\text{H}_3\text{O})_{0,4}\text{Al}_{1,3}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}^{2+}_{0,1}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, e dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. A força iônica da solução aquosa foi variada de 0 até 50 % de NaCl/KCl. A mudança de água destilada para uma salmoura de 1 % aumentou a adsorção em ilita em 5 vezes. Passando-se para 25 % de sais, obteve-se outro aumento de 10 vezes na densidade de adsorção. Contudo, um novo aumento na concentração da salmoura para 50 % causou somente um pequeno aumento na adsorção. A adsorção na dolomita também aumenta com a concentração da salmoura, mas não tão intensamente quanto na ilita. Os autores também observaram que intensas mudanças ocorrem na conformação da molécula de CMC por volta de 20 a 25 % de concentração da salmoura. A falta de um número suficiente de moléculas de água livre faz com que as macromoléculas de CMC comecem a formar uma estrutura tipo gel.

O complexo de Bushveld na África do Sul é uma importante fonte de elementos do grupo da platina. No tratamento do minério, que contém cromita como principal

contaminante, às vezes perfazendo 70 % do total da massa, são usados depressores como CMC e goma de guar para melhorar o teor do concentrado (EKMEKÇI *et al*, 2003).

KANGAL *et al* (2005b) estudaram a concentração de um minério carbonatado pouco comum e verificaram a viabilidade técnica da depressão da huntita, $Mg_3Ca(CO_3)_4$, com CMC e flotação da magnesita, $MgCO_3$, com oleato de potássio. A flotabilidade da huntita diminuiu de 80 % para 25 % com uso de CMC. KANGAL *et al* (2005a) verificaram que a CMC, por sua vez, não foi eficiente na depressão da hidromagnesita, outro sal de carbonato de fórmula química $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$.

PENA (2005) estudou o desempenho de várias CMC's na flotação aniônica direta de fosfato ígneo. Testes de flotação em bancada mostraram que com a utilização de amido obteve-se menores teores de contaminantes no concentrado. Algumas das amostras de CMC obtiveram recuperações metalúrgicas semelhantes às conseguidas com amido.

CASTRO *et al* (2005) compararam o desempenho de CMC e amido como depressor na flotação de minério de ferro. Foram realizados testes em bancada com seis amostras de CMC e duas de amido. Bons desempenhos foram alcançados somente para dosagens cima de 500 g/t. Com uso de CMC foram obtidas boas seletividades, de uma forma geral, e bons resultados de recuperação, somente para duas amostras. A figura 3.21 ilustra os resultados dos principais testes.

Segundo ARAUJO *et al* (2005c), a substituição do amido pela CMC só será competitiva, em termos de custo operacional, se a dosagem de CMC for 5 vezes menor do que a do amido. PENA (2005) considera um preço médio de mercado para a CMC cerca de 7 vezes maior do que o amido.

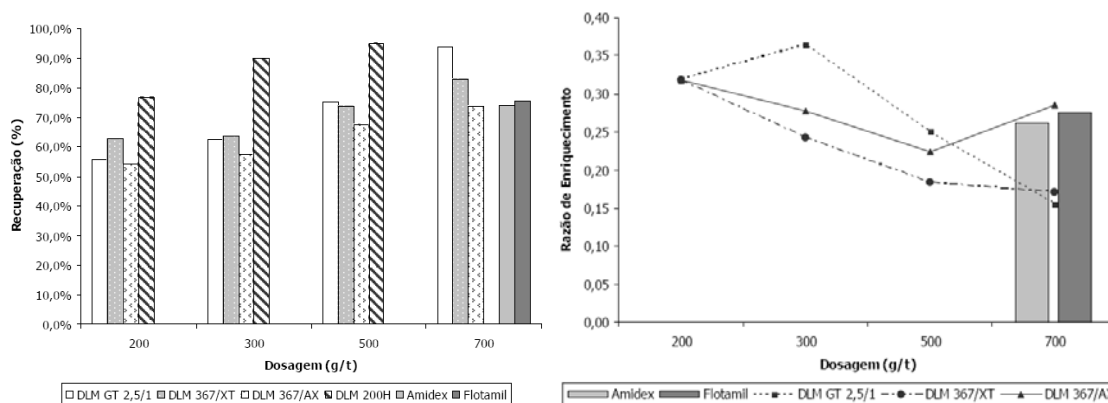


Figura 3.21 – Influência da dosagem de CMC no desempenho da flotação de minério de ferro (CASTRO *et al*, 2005).

Assim como na adsorção do amido em superfícies minerais, a adsorção de CMC foi inicialmente atribuída à formação de ligações de hidrogênio entre os minerais e esse reagente (STEENBERG & HARRIS, 1984) e, mais recentemente, essa teoria vem sendo contestada. LIU *et al* (2000) sugerem que o rompimento das ligações de hidrogênio formadas a priori entre polímero/água e mineral/água seria fundamental para a adsorção por ligações de hidrogênio da CMC na superfície mineral. Contudo, esse rompimento parece ser pouco provável.

LIU & LASKOWSKI (1999) estudaram o papel de grupos hidroxila e carboxila na adsorção de carboximetilceluloses em superfícies minerais. Observaram que CMC não se adsorve fortemente em quartzo natural ou hidrofobizado, contudo, a situação se inverte na presença de íons metálicos na solução. De acordo com os resultados experimentais encontrados, os autores afirmaram que três fundamentais reações governam a adsorção entre esse polímero e minerais em solução aquosa, representadas na figura 3.22. Os grupos carboxila são capazes de reagir com os cátions metálicos e hidroxí-complexos (reações I e III), enquanto os grupos hidroxila interagem somente com os últimos (reação II). Isso ocorre devido a diferença de pKa entre esses grupos. Grupos hidroxila têm pKa perto de 12, ou seja, nos valores de pH

em que a flotação é usualmente feita, eles não estarão completamente ionizados. Por sua vez, grupos carboxila têm pKa de 4,4. Desse modo a molécula se tornará carregada negativamente a partir de pH 4,4, sendo a densidade de carga função do grau de substituição.

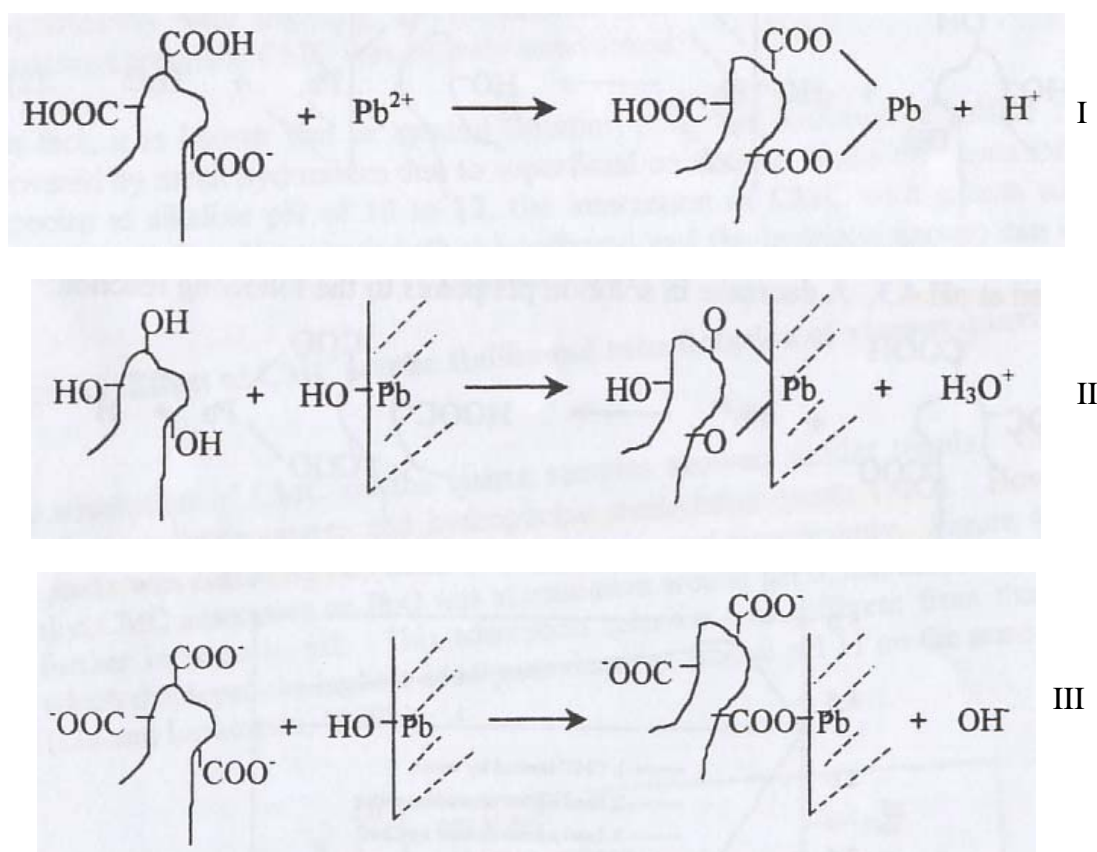


Figura 3.22 – Reações entre os grupos carboxila e hidroxila da molécula de CMC com cátions metálicos e hidroxí-complexos (LIU & LASKOWSKI, 1999).

BICAK et al (2007) afirmaram com base em medidas de adsorção, potencial zeta e flotabilidade que as componentes eletrostática e química, tanto por ligação de hidrogênio, quanto por ligação ácido-base, fazem parte do mecanismo de adsorção da CMC.

FUJIMOTO & PETRI (2001) estudaram a adsorção de CMC numa superfície com radicais amina. Em pH 3, a carga está distribuída ao longo do polímero, conferindo uma conformação entrelaçada composta de monômeros sem carga. Em pH 4, o

polímero está mais eletricamente carregado, enquanto a superfície está menos. Desse modo, o polímero se adsorve numa conformação mais plana, minimizando a repulsão eletrostática. Em pH 5, a superfície está menos carregada ainda. O polímero se adsorve fracamente e mantém a conformação plana. Em pH 7, o substrato está neutro enquanto o polímero está fortemente carregado. Nesse ponto não ocorre adsorção e o polímero volta a exibir forma entrelaçada. Isso está resumido na figura 3.23.

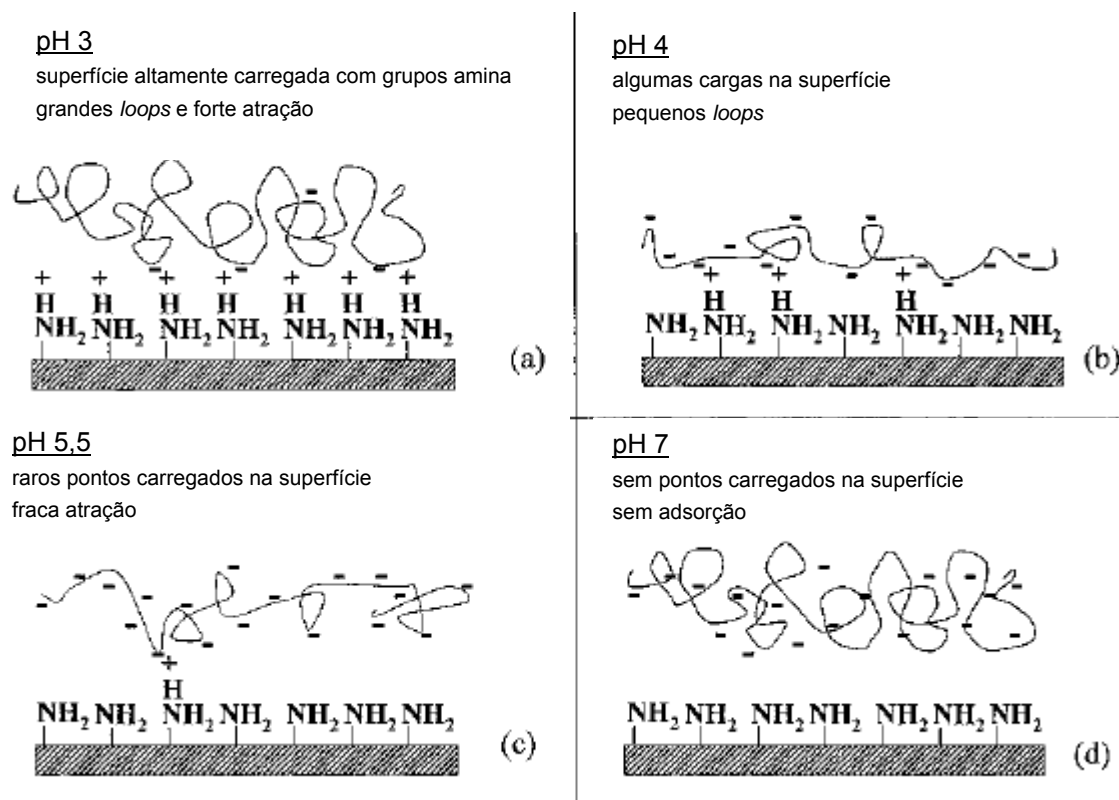


Figura 3.23 – Representação das cargas do adsorvato, molécula de carboximetilcelulose, e adsorvente, superfície com radicais amina, em função do pH (FUJIMOTO & PETRI, 2001).

Esses autores ainda afirmaram que a cinética de adsorção da CMC nessa superfície pode ser dividida em 3 estágios. No primeiro, o polímero se espalha sobre a superfície exposta num processo rápido. Depois desse estágio, as poucas cadeias adsorvidas devem obter uma conformação que possibilite a adsorção de novas cadeias. Esse processo, por sua vez, é lento. Inicialmente ocorre a barreira eletrostática que deve ser

vencida. O rearranjo do polímero é, então, especialmente lento em um meio com alta força iônica e pH ácido. Em seguida, a repulsão estérica entre os laços dos segmentos não carregados da CMC deve ser vencida até a completa cobertura da superfície.

HOOGENDAM *et al* (1998b) obtiveram evidências que mostram que a cinética de adsorção da CMC em TiO_2 e Fe_2O_3 ocorre da mesma forma. Também observaram que a quantidade adsorvida aumenta com a concentração de sal, diminui com pH, indicando contribuição eletrostática na adsorção, e não se altera com o grau de substituição.

LAGERGE *et al* (2002) determinaram o mecanismo de adsorção de uma carboximetilcelulose de sódio (NaCMC) em uma suspensão de carbonato de cálcio através de isotermas de calorimetria e medidas de adsorção. Foi concluído que a adsorção ocorria pela formação de uma reação ácido/base endotérmica, a qual se originava da atração dos grupos de ácidos carboxílicos do polímero pelos sítios com cálcio hidratado da superfície do carbonato. Foi observada a formação de complexos NaCMC-Ca^{2+} no seio da solução. Também notaram que adição de poliacrilato de sódio diminuía significativamente a adsorção de NaCMC, sugerindo uma competição entre esses dois reagentes pelos mesmos sítios do carbonato.

Resultados obtidos por STEENBERG (1982) mostram que a molécula de CMC se adsorve numa conformação bi-dimensional horizontal à superfície do talco.

KHRAISHEH *et al* (2005) concluíram em seus estudos que a adsorção da CMC no talco ocorre principalmente por interações eletrostáticas e em multicamadas e, por isso, sua adsorção ocorre preferencialmente nos planos do talco para depois se dirigir para as bordas do mineral.

STUART *et al* (1998) estudaram a adsorção de uma CMC numa superfície hidrofóbica de poliestireno. CMC alterada pela introdução de grupos de dodecil se adsorveu na superfície pela formação de interações hidrofóbicas, enquanto CMC não alterada não se adsorveu. Sua adsorção era favorecida pela adição de sais e em pH maior que 6.

A utilização de superdosagens pode causar interação de moléculas de CMC, que não se adsorveram na superfície mineral e se encontram carregadas negativamente, com amina catiônica (NAGARAJ *et al*, 1987; BARCK & STENIUS, 1994).

LI *et al* (2005) utilizaram um método de simulação para prever a interação de tetradecil dimetil de betaína ($C_{14}BE$) com carboximetilcelulose de sódio. Os resultados indicaram que agregados em pH maior que 5 (ponto isoelétrico do surfatante) não se formavam, enquanto foi observada formação de agregados em pH igual a 2. Além disso, eles propuseram uma representação esquemática, ilustrada na figura 3.24, da interação entre esses dois reagentes em função da concentração do surfatante.

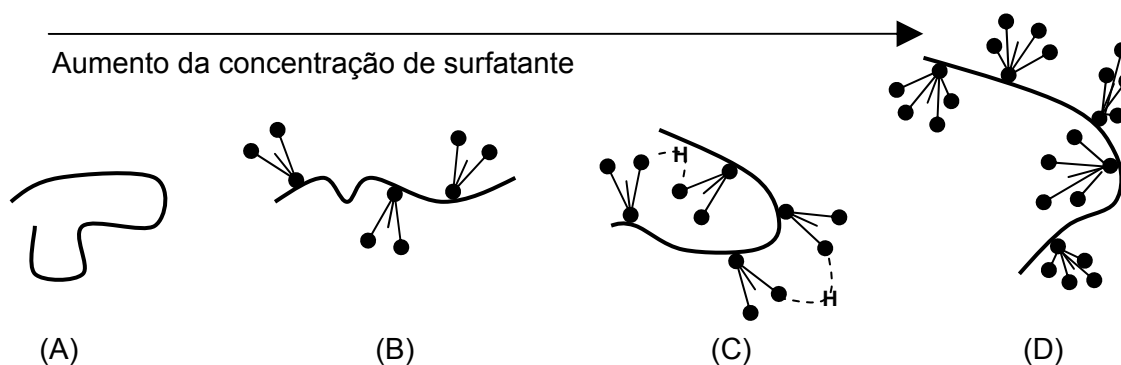


Figura 3.24 – Figura esquemática do agregado de $C_{14}BE/Na-CMC$ em diferentes concentrações do surfatante.

3.4.3 Lignossulfonato

Lignossulfonato é um polímero natural originado da madeira e é um produto do processo em que a lignina reage com o sulfito. O lignossulfonato tem peso molecular de aproximadamente 5.000 a 60.000 g/mol e consiste de cadeias ligadas de monômeros fenilpropanóide. Acredita-se que forme uma estrutura esférica com grupos sulfônicos carregados negativamente na superfície (RICHARDSON *et al*, 2004).

A lignina, por sua vez, é, no meio da lamela da madeira, um polímero tridimensional aleatório formado por monômeros de fenilpropano ligados entre si de diferentes maneiras. Na parede secundária é um polímero bidimensional não aleatório. A estrutura química dos monômeros e ligações que constituem essa rede difere morfologicamente em diferentes regiões (meio da lamela versus parede secundária), diferentes tipos de célula (vasos versus fibras) e diferentes tipos de madeira (macias versus duras). Quando a madeira é delignificada, as propriedades da rede das macromoléculas das quais elas derivam refletem nas propriedades da solução resultante (GORING, 1988).

Como exemplo dessa variedade de formas que a lignina pode exibir, que fazem com que as ligninas possuam características variadas, podem-se citar os monômeros de lignina provenientes de madeira macia e dura. No primeiro, o monômero é um 2-metoxi-4-propil-fenol e no segundo é uma mistura de 2-metoxi-4-propil-fenol e 1,5-dimetoxi-4-propil-fenol. O mecanismo de polimerização é por radicais livres e existem pelo menos 10 diferentes tipos de ligações entre cada unidade monomérica (BERNT & MYRVOLD, 2000). A figura 3.25 ilustra a estrutura teórica do lignossulfonato.

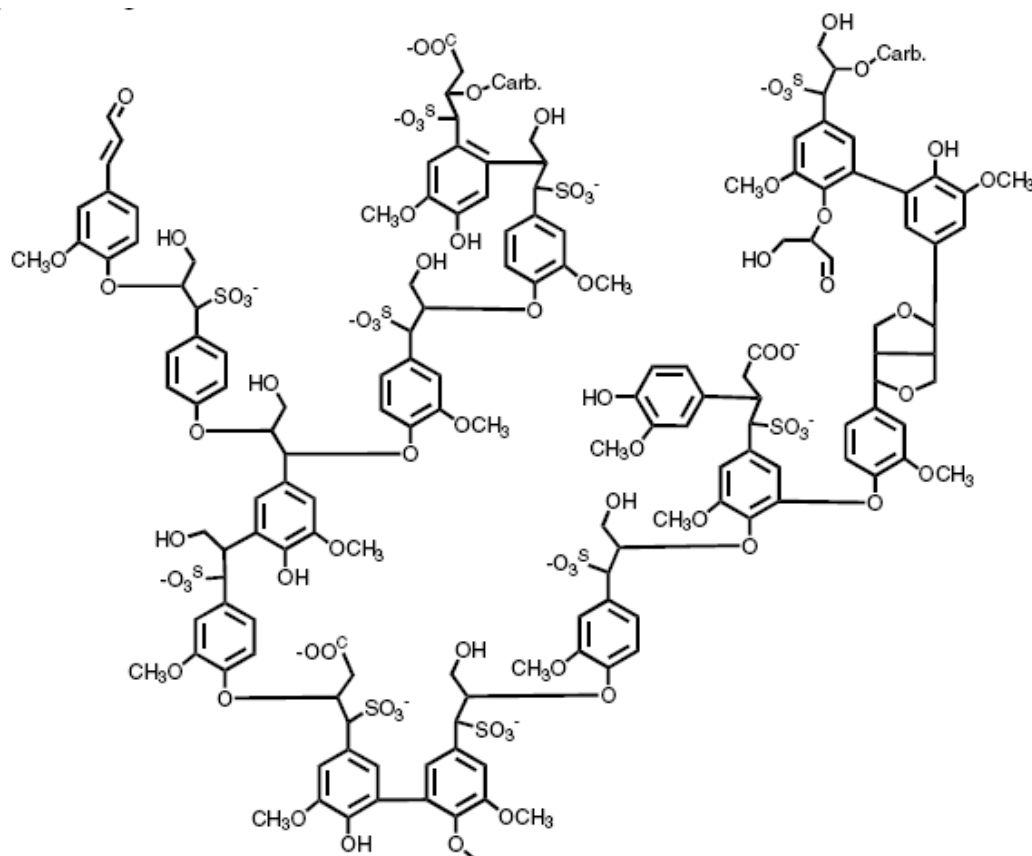


Figura 3.25 – Estrutura teórica do lignossulfonato (GARGULAK & LEBO, 2002).

A lignina é obtida das plantas como um subproduto ou como resíduo. Pode ser modificada quimicamente para exibir grande número de grupos ativos, como carboxil, amino e hidroxil, aptos para complexação com metais (GARCIA-VALLS & HATTON, 2003).

Lignossulfonato comercial é obtido de licores do polpeamento de sulfito ou da posterior sulfonação de lignina *kraft*. Para a grande maioria das aplicações, contudo, impurezas impactam negativamente o desempenho e, por isso, purificação e/ou modificação do reagente se fazem necessárias. Um método de purificação bastante usado é a remoção de açúcar por fermentação ou destruição química. Ultrafiltração ou precipitação química também são usados comercialmente para produzir

lignossulfonatos de alta pureza. Modificações químicas incluem sulfonatação, sulfoalquilação, dessulfonação, formulação, oxidação, carboxilação, aminação, *crosslinking*, despolimerização, polimerização *kraft* e combinações dessas. Em 2002, a capacidade de produção instalada dos principais fabricantes era de 1 milhão de toneladas sólidas de lignossulfonato por ano. Entre os países de maior produção estavam África do Sul, Noruega e EUA (GARGULAK & LEBO, 2002).

Os grupos sulfonato são os principais responsáveis pela solubilidade e forte comportamento de polieletrólito dos compostos de lignossulfonato em solução aquosa, contudo os grupos carboxilato e hidroxil-fenol também influenciam o comportamento polieletrólítico em alto pH (RATINAC *et al*, 2004).

KOSHIJIMA *et al* (1988) afirmaram que carboidratos de lignina exibem uma forte tendência de formar micelas em água devido a interações hidrofóbicas e eletrostáticas.

RICHARDSON *et al* (2004) estimaram, por microscopia de transmissão de elétrons, o tamanho de uma molécula de lignossulfonato em água como sendo por volta de 50 a 60nm.

Lignossulfonatos têm estrutura muito compacta, normalmente exibem viscosidades intrínsecas variando de 6 a 15 ml/g, mesmo para amostras de alto peso molecular. São comercializados numa grande faixa de pesos moleculares, com grau de substituição variando de 0,4 a 0,7 grupos sulfato por resíduo de fenilpropano (FREDHEIM *et al*, 2002).

Lignossulfonato é um dispersante/agregante usado amplamente na indústria cerâmica (RATINAC, 2004).

Lignina, o segundo mais abundante polímero natural e subproduto da indústria do papel, é acessível em um grande número de formas desde 1940. Possui uso crescente devido à demanda em aplicações tradicionais. A utilização em processamento mineral é um exemplo de aplicação recente que também contribuiu para o aumento de sua demanda. Aproximadamente 50 % do lignossulfonato produzido mundialmente é usado em misturas de concreto. Suas funções no concreto incluem dispersão, desenvolvimento rápido de força e melhoria na maleabilidade. Na indústria de nutrição animal, é usado principalmente como aglutinante. Sais de lignossulfonato de cromo e ferro-cromo são produtos bem estabelecidos no mercado de lamas para perfuração de poços de água. Nesse caso, funcionam como dispersantes, condicionadores de argilas, agentes controladores de viscosidade e aditivos de perda de fluido. Também são muito utilizados em aplicações em controle de poeiras em estradas ou no manuseio de minérios. Além disso, lignossulfonatos foram, e vêm sendo, implementados com sucesso em muitas instalações de flotação como depressores de vários minerais de ganga nos EUA. Possivelmente, a aplicação como depressor mais importante é para a barita no tratamento de bastnaesita (mineral de terras-raras de fluorcarbonato) da *Molycorp* em *Mountain Pass*, Califórnia, onde o coletor usado é um ácido graxo. Outros exemplos de aplicação são na depressão de: barita, intensificando a recuperação de fluorita; de minerais de ganga na flotação de cloreto de potássio e de talco na flotação de molibdênio (GARGULAK & LEBO, 2002). PEARSE (2005) cita o uso de lignossulfonato de sódio como depressor de sulfetos de cobre e ferro na flotação de molibdênio.

PRADIP & FUERSTENAU (1991) também afirmaram que a utilização de lignossulfonato é condição essencial para a flotação do minério de terras-raras, contendo barita/celestita e calcita como minerais de ganga em presença de ácidos graxos ou hidroxamato. Ainda observaram que a adição de lignossulfonato tornava a

polpa mais ácida, sugerindo que em altas dosagens desse reagente o consumo de soda seria acentuado para manutenção do pH de flotação.

SINGH (1998) estudou a separação por flotação de cloreto de polivinil (PVC) e poliacetato (POM), através de medidas de molhabilidade e testes em tubo de Hallimond. Os resultados mostraram que lignossulfonato é um ótimo depressor para o PVC, sendo capaz de reduzir o ângulo de contato para 35°.

GUERN *et al* (2000) estudaram os mecanismos de ação do lignossulfonato usado na flotação de PVC e PET (poli etileno tereftalato) de resíduos de garrafas para reciclagem. Foi usado com o objetivo de seletivamente hidrofiliar a superfície do PET. Os resultados, baseados em testes de flotabilidade e molhabilidade, medidas de potencial zeta e análises de espectroscopia de raios-x, demonstraram que cátions bivalentes, através de interações eletrostáticas, funcionam como pontes entre a superfície do PET e do lignossulfonato, ambos carregados negativamente. Contudo, os autores sugerem que somente interações eletrostáticas não podem explicar todo o mecanismo dessa adsorção. Outras interações, como ácido-base, devem ocorrer.

RATINAC *et al* (2004) investigaram a adsorção de um lignossulfonato em um pó de titanato-zirconato de chumbo modificado em suspensão aquosa. Os pesquisadores concluíram que a adsorção do reagente no sólido era, predominantemente, específica em toda a faixa de pH. Isso se deve à natureza complexa e à grande variedade de grupos funcionais do lignossulfonato que proporcionam uma grande variedade de mecanismos para interações específicas, como por interações de van der Waals e hidrofóbicas envolvendo grupos não polares, além de interações dipolares, ligações de hidrogênio, formação de ligações coordenadas e interações ácido-base. Adsorção eletrostática contribuiu significativamente em pH 6, mas diminuiu em pH mais ácido, devido à ionização do lignossulfonato, e em pH mais básico, em razão da redução de

sítios positivos na superfície do sólido. Também propuseram que acima de pH 6 ocorre adsorção eletrostática por cátions em solução, entre os grupos funcionais negativos, sulfonato e carboxilato do reagente e os sítios negativos do sólido. Ainda afirmaram que a molécula de lignossulfonato é aproximadamente esférica em solução aquosa e se adsorve numa configuração plana em forma de disco.

GRIGG & BAI (2004) estudaram a adsorção e dessorção de lignossulfonato de cálcio em um arenito, composto predominantemente por quartzo com traços de feldspato e sem presença de argilas. Foi concluído que a densidade de adsorção é diretamente proporcional à concentração do reagente e salinidade do meio e inversamente proporcional à temperatura e à vazão de adição do reagente. A salinidade do meio tem grande impacto na dessorção, enquanto temperatura e pH pouco a influenciam. Os processos de adsorção e dessorção não são completamente reversíveis. Os resultados indicaram que interação física é o principal mecanismo controlador da adsorção de lignossulfonato na amostra mineral estudada. Os autores ainda sugerem que existem diferentes mecanismos de adsorção para faixas básicas e ácidas de pH, que seriam resultantes da adsorção em monocamada ou multicamada.

MAXIMOVA *et al* (2003) propõem que interações eletrostáticas levariam à formação de complexos de lignina e amido catiônico na indústria de papel. Os autores ainda defendem a associação entre lignina e polímeros não-iônicos e polímeros catiônicos altamente carregados. Seus estudos concluíram que complexos de lignina e polieletrólito catiônico não são tão efetivos na hidrofobização como lignina pura adsorvida em superfície coberta previamente por polieletrólitos. Lignina adsorve em mica como filme fino ou bolhas grandes, dependendo das propriedades do polímero catiônico pré-adsorvido.

3.4.4 Goma de guar

Guar é obtida da semente de uma leguminosa, *Cyamopsis tetragonolobus*, cultivado no Paquistão, Índia e África do Sul. É muito sensível a mudanças climáticas e por isso seu preço flutua em função das épocas de chuva (PEARSE, 2005).

Goma de guar tem uso intensivo na indústria farmacêutica, de cosmético, têxtil, de alimentação e mineral (WANG *et al*, 2005). Normalmente é usada como modificadora de viscosidade e de propriedades da solução (SHARMA *et al*, 2004).

Guar é usado extensivamente no tratamento mineral nas mesmas aplicações da CMC, como depressor de argilas na flotação de potássio (MA & PAWLIK, 2005; PEARSE, 2005) e de talco na flotação de níquel e circuitos de tratamento de minérios do grupo da platina (PEARSE, 2005; WANG *et al*, 2005). Também é usada na depressão de micas, principalmente biotita, no tratamento de minérios de sulfetos metálicos (RATH & SUBRAMANIAN, 1997). O custo de aquisição desse produto gira em torno de R\$3.70/tonelada.

A intensidade da cominuição determina a massa molecular, que pode variar de 100.000 até 2.000.000 Da, contudo usualmente é da ordem de 250.000 Da com cerca de 450 unidades monoméricas. É um polímero não-iônico com uma longa, rígida e reta cadeia de unidades de mannose com ligações β -1,4. Cadeias simples de galactose se ligam à cadeia de mannose por ligações α -1,6. Possuem uma razão teórica de mannose/galactose de 2:1, como ilustrado na figura 3.26 (PEARSE, 2005; WANG *et al*, 2005; LASKOWSKI *et al*, 2007). ROBERTSON *et al* (2003) afirmaram, por sua vez, que a molécula de goma de guar encontra-se fracamente carregada em solução.

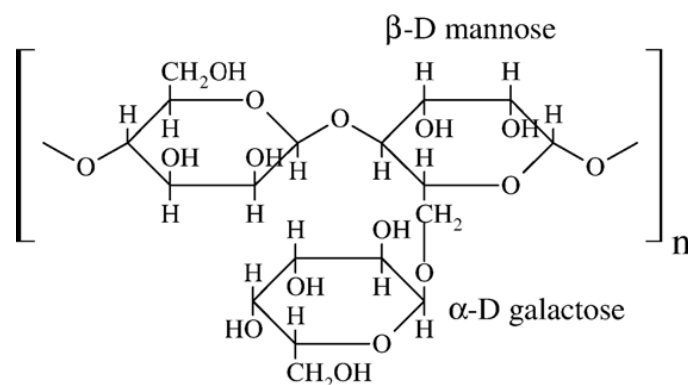


Figura 3.26 – Estrutura monomérica da goma de guar (LASKOWSKI *et al*, 2007).

SENIOR *et al* (1995) realizaram testes de flotação em minério de sulfeto de níquel contendo os minerais pentlandita, sulfeto de ferro e níquel de fórmula $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$, pirrotita e talco. Foi verificado que uma dosagem excessiva de goma de guar, depressor do talco, causava a perda de recuperação de pentlandita no flotado. Esse efeito foi atribuído ao aumento na depressão de partículas mistas e de sulfetos.

RATH & SUBRAMANIAN (1997) estudaram a flotação de biotita na presença de goma de guar. Os resultados, ilustrados na figura 3.27, mostraram que goma de guar apresentou bom desempenho na depressão de biotita para uma faixa de pH mais básica. O condicionamento com EDTA causou ineficiência na depressão pela complexação dos íons metálicos da superfície mineral e conseqüente diminuição na adsorção do polímero.

SHORTRIDGE *et al* (2000) realizaram testes de microflotação em talco e concluíram que goma de guar era melhor depressor do que a CMC. Observaram que o aumento na força iônica do meio não alterou o desempenho da microflotação, levando à conclusão de que o efeito da carga das amostras de goma de guar não era significativo. Baixa concentração de goma de guar, 20 mg/l, resultou em boa depressão do talco, enquanto altas concentrações não melhoram a performance, indicando que a máxima cobertura da superfície mineral fora alcançada em baixa

concentração do reagente. O aumento no peso molecular das moléculas ocasionava uma maior depressão. Os autores ainda afirmaram que molécula de guar, diferentemente da molécula de CMC, se adsorve na superfície do talco numa conformação tridimensional com cauda estendida e laços.

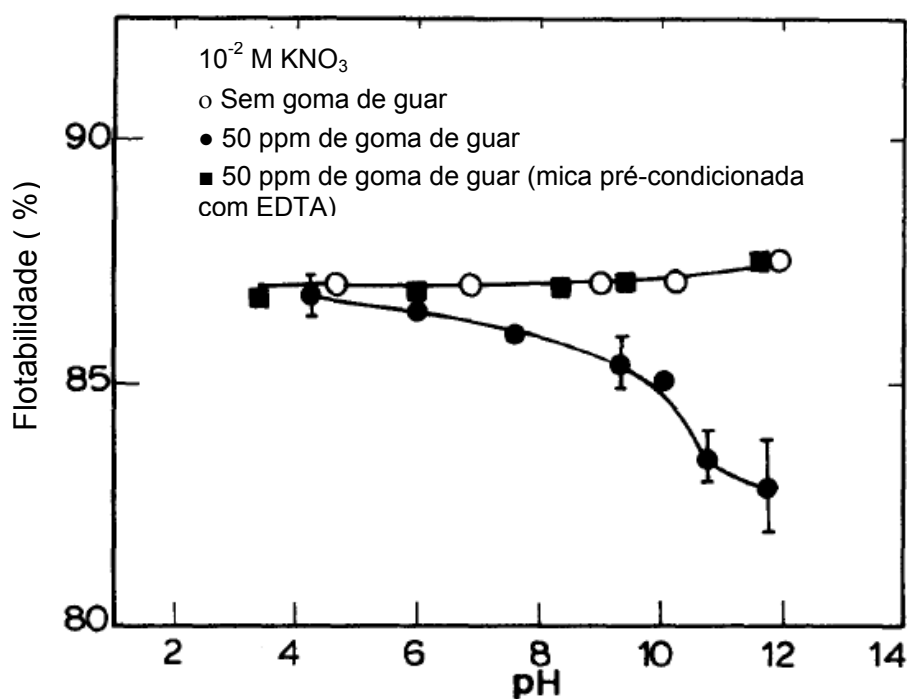


Figura 3.27 – Efeito do pH na recuperação de biotita na presença de goma de guar (RATH & SUBRAMANIAN, 1997).

BICAK *et al* (2007) concluíram que, em baixas dosagens, a goma de guar é um depressor da pirita muito mais eficiente do que a CMC. Em pH ácido, a adsorção era feita através de pontes de hidrogênio. EM pH alcalino o mecanismo principal de adsorção seria por interações ácido/base entre o reagente e sítios hidroxil da superfície mineral.

MA & PAWLIK (2005) investigaram a adsorção de goma de guar em quartzo. Foi observado que a adsorção não era influenciada significativamente pela mudança no pH do meio. Com isso, conclui-se que ligações de hidrogênio eram as forças

responsáveis pela interação do polímero no mineral. MA & PAWLIK (2007) realizaram novo estudo da adsorção de goma de guar em diferentes minerais (rutilo, hematita, quartzo e caolinita) em função do pH e força iônica. Observaram que a densidade de adsorção do polímero não depende do pH, sendo a ligação de hidrogênio identificada como principal mecanismo de adsorção. Concluíram que, diferentemente da hematita, o quartzo possui camada hidroxilizada na interface sólido/líquido suficientemente estável para inibir adsorção da goma de guar.

RATH & SUBRAMANIAN (1997) realizaram medidas de adsorção de goma de guar em biotita. Foi observado o aumento da densidade de adsorção com elevação do pH. Esse efeito foi atribuído a maior hidroxilação dos metais da superfície mineral em pH básico. Também observaram que a adsorção em partículas minerais maiores, com maior proporção de face/extremidade e, conseqüentemente, maior quantidade de pontos metálicos, foi maior do que em partículas menores. Testes de precipitação confirmaram a formação de complexos entre íons metálicos e goma de guar. Com isso, concluíram que a adsorção da goma de guar na superfície da biotita ocorria da seguinte forma: em pH alcalino, principalmente, pontes de hidrogênio são formadas entre o polímero e pontos específicos da superfície mineral: hidroxí-complexos e precipitado de hidróxido de metal; em pH ácido, interações químicas entre os íons de metal e o polímero predominam.

RATH *et al* (2000) investigaram a adsorção de goma de guar e dextrina em pirita. Ensaio de adsorção, figura 3.28, mostraram que goma de guar possui uma região de maior adsorção no intervalo de pH de 7,5 a 11, exibindo um pico próximo de pH 10. Goma de guar apresentou maiores densidades de adsorção do que dextrina. A maior adsorção em pH alcalino foi atribuída às espécies hidroxilizadas e óxidos hidratados. Em pH ácido existe pouca quantidade de óxido hidratado precipitado e acima de pH 11 ocorre completa precipitação do óxido hidratado, levando a baixa densidade de

adsorção. Acima de pH 11, repulsão eletrostática também pode influenciar na diminuição da adsorção entre o polímero e a superfície, ambos carregados negativamente. A adição dos polímeros causou diminuição na magnitude da mobilidade eletroforética em toda faixa de pH, evidenciando o fato de que as moléculas dos reagentes causavam o deslocamento do plano de cisalhamento. Segundo os autores, esses resultados sugerem a ocorrência de rearranjos conformacionais das macromoléculas com aumento da extensão do entrelaçamento das cadeias, que é proporcional à concentração do polímero. Testes de precipitação confirmaram a interação entre polímeros e espécies de ferro na solução, especialmente em pH entre 5,5 e 8,5. Resultados de espectroscopia de infravermelho corroboraram essa interação pelo desaparecimento da banda de 930 cm^{-1} e diminuição do pico de 770 cm^{-1} , ambas atribuídas ao alongamento e deformação das ligações β -1,4 α -1,6 do anel. Dos resultados encontrados, os autores sugeriram um mecanismo de adsorção entre goma de guar e pirita como o ilustrado na figura 3.29.

WANG *et al* (2005) estudaram a adsorção de goma de guar em talco. Os resultados mostraram que a adsorção desse polímero em talco não era afetada significativamente por mudanças de pH e força iônica da solução, a dessorção do reagente não ocorria, o pré-condicionamento com urea causava diminuição da adsorção de goma de guar e que a adsorção causava hidrofilição do mineral. Com isso, foi concluído que a adsorção da goma de guar em talco é governada por ligações de hidrogênio.

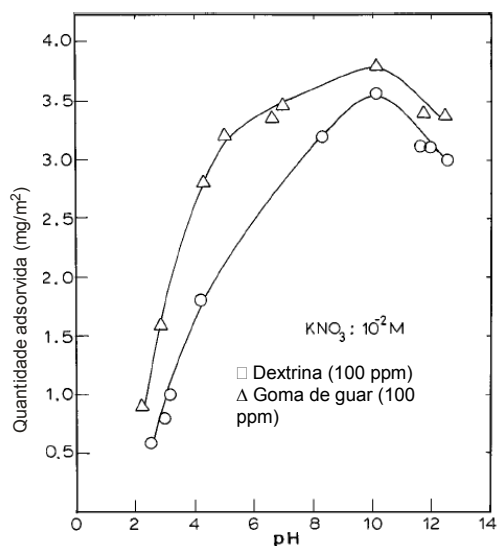


Figura 3.28 – Efeito do pH na adsorção de dextrina e goma de guar em pirita (RATH *et al*, 2000).

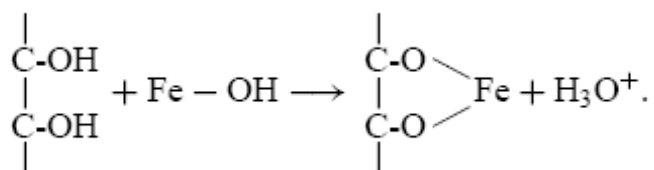


Figura 3.29 – Mecanismo de adsorção da goma de guar na pirita (RATH *et al*, 2000).

3.4.5 Ácido Húmico

As substâncias húmicas constituem a maior fração (60-70 %) da matéria orgânica natural em solos e 30-50 % da matéria orgânica aquática e são possivelmente as macromoléculas orgânicas de ocorrência natural mais abundantes na crosta terrestre (SANTOS & OLIVEIRA, 2005). Essas substâncias são produto da decomposição incompleta de matéria orgânica no solo e na água. Em águas naturais as substâncias húmicas se comportam como ligantes aniônicos e são subdivididas em humina, ácido fúlvico e ácido húmico (BRUM & OLIVEIRA, 2005).

São usadas na indústria agrícola como auxiliares na transferência de micro nutrientes do solo para a planta, na retenção de água, no aumento da taxa de germinação de sementes, no desenvolvimento de microflora nos solos, entre outros (Bio Ag Technologies International, 1999).

O ácido húmico (AH) é constituído por uma mistura de vários compostos orgânicos com moléculas de diferentes tamanhos e grandes diferenças do ponto de vista químico. A fração de menor tamanho é composta por moléculas com maior número de agrupamentos aromáticos e ácidos do que a fração de maior tamanho (ILLÉS & TOMBÁ CZ, 2004).

Sua estrutura ainda não se encontra perfeitamente estabelecida. No entanto, sua estrutura pode ser descrita como uma associação de ligações covalentes, constituída por cadeias alifáticas e aromáticas, contendo vários grupos funcionais, dos quais podemos destacar os fenólicos e os carboxílicos (JONES & BRYAN, 1998, e SANTOS & OLIVEIRA, 2005). Sua estrutura ainda não foi completamente definida até o presente. A figura 3.30 ilustra uma estrutura proposta por SCHULTEN & SCHNITZER (1993) com massa molecular de aproximadamente 5.500, enquanto a figura 3.31 exhibe alguns grupos químicos encontrados em diferentes tipos de lignossulfatos. A dissociação desse grupos, principalmente os carboxílicos e fenóis hidroxílicos, em água leva ao aparecimento de cargas negativas ligadas à cadeia carbônica da macromolécula. A elevação do pH e da força iônica leva ao aumento dessa dissociação e, conseqüentemente, aumento da carga negativa da molécula (ILLÉS & TOMBÁ CZ, 2004). Ocorre predominantemente na forma de sal, porém, o tratamento com HCl converte à forma de ácido comercializada usualmente.

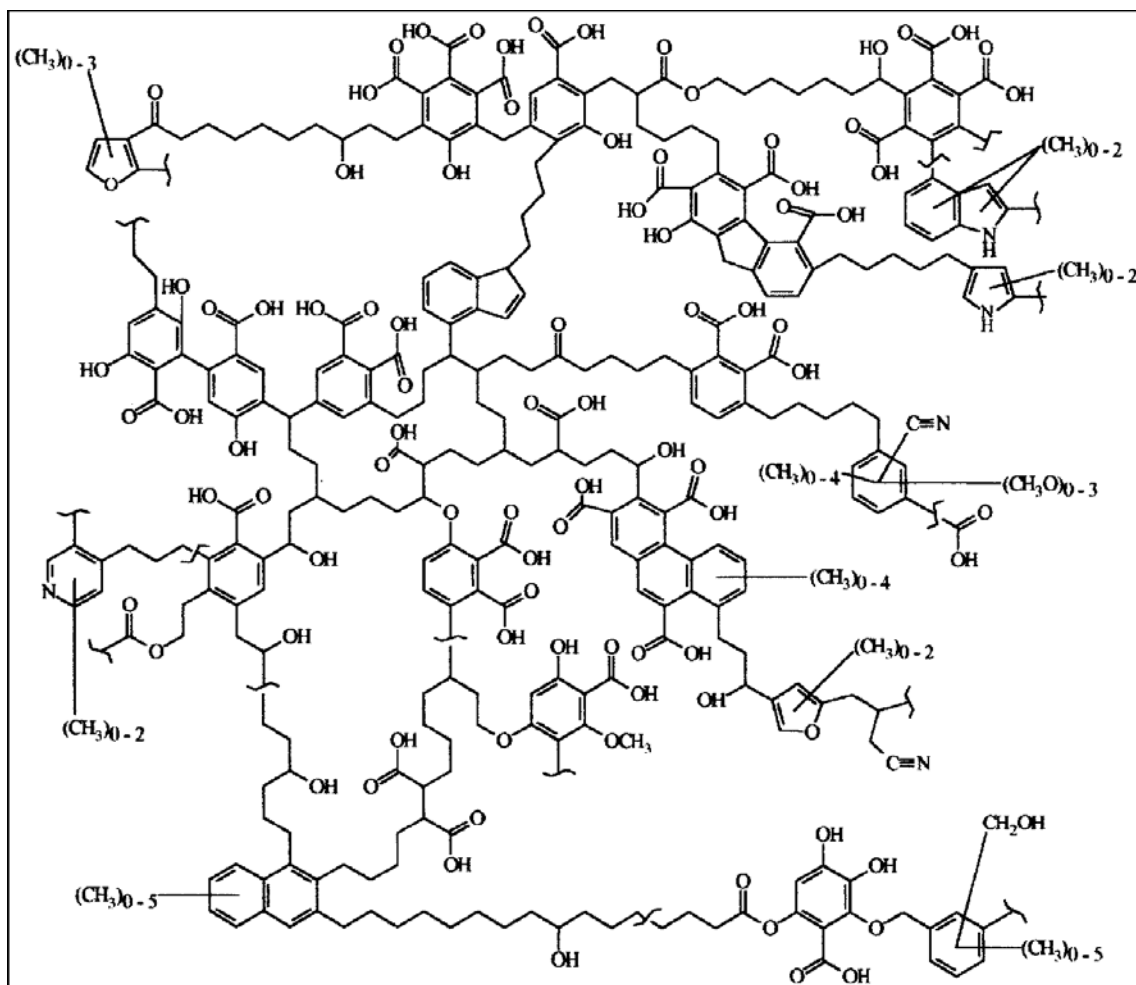


Figura 3.30 – Estrutura de um ácido húmico (JONES & BRYAN, 1998).

Apresenta solubilidade elevada em água para valores de pH > 2 e a coloração da solução varia de amarelo escuro ao preto em função da sua concentração. Apesar da complexidade da estrutura do AH, com seu elevado teor de aromáticos, alifáticos e muitos grupamentos carboxílicos, não se trata de uma substância tóxica (BRUM & OLIVEIRA, 2005).

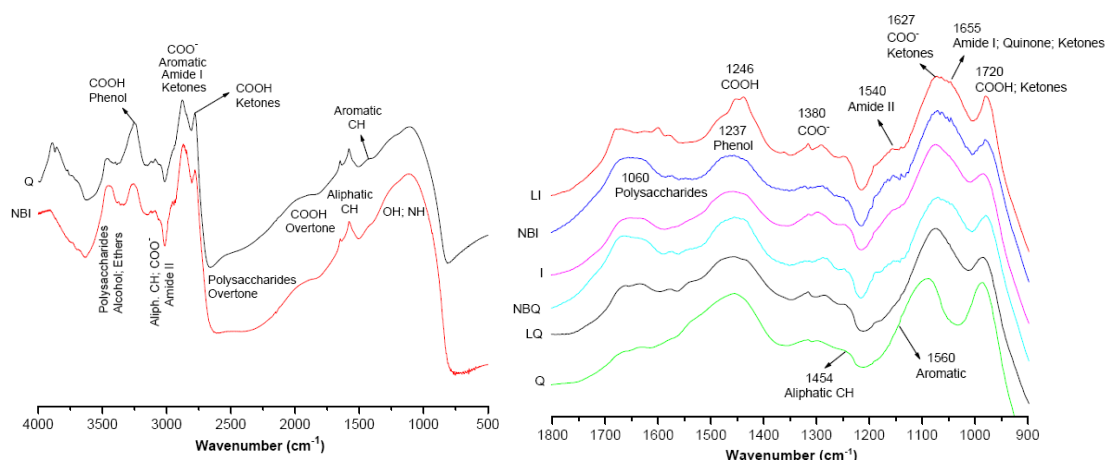


Figura 3.31 – Espectro de infravermelho de alguns ácidos húmicos (BENITES *et al*, 2005).

AVENA *et al* (1999) determinaram o ponto de carga zero de 8 diferentes amostras de ácidos húmicos como sendo próximo ao pH 3. Nesse trabalho foram investigadas as influências da concentração de ácido húmico, pH e força iônica da solução na conformação da molécula através de medidas de viscosidade. Conclui-se que o volume hidrodinâmico das moléculas do reagente diminui com aumento da concentração de eletrólito e redução do pH. Além disso, quanto maior a concentração de eletrólito, menor a influência do pH. As causas desses efeitos foram atribuídas à repulsão eletrostática entre os grupos carregados negativamente que tendem a expandir a molécula, blindagem das cargas elétricas por íons em solução diminuindo o efeito repulsivo e flexibilidade da molécula.

PAWLIK (2005) realizou testes de microflotação com carvão mineral e concluiu que o ácido húmico é um bom depressor. Os resultados estão ilustrados na figura 3.19.

SANTOS & OLIVEIRA (2005) indicaram, através de medidas de ângulo de contato e testes de flotabilidade, a possibilidade de utilização do ácido húmico como depressor da hematita. Foram obtidos menores ângulo de contato da hematita na presença

desse reagente do que na presença de amido. A hematita também apresentou um ângulo de contato bem menor que o observado para o quartzo quando condicionados com ácido húmico. Ensaio de microflotação, figura 3.32, comprovam a eficiência do ácido húmico como depressor da hematita.

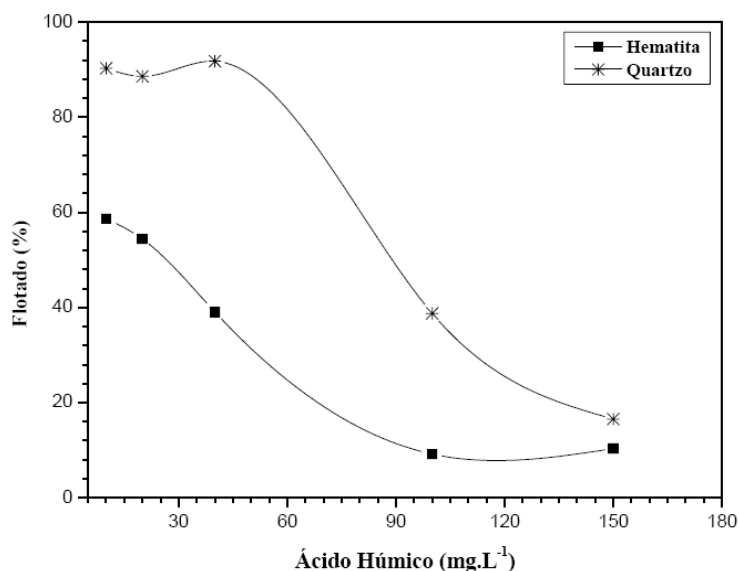
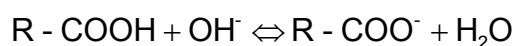


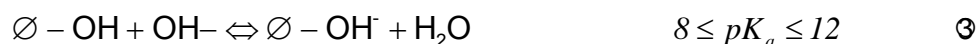
Figura 3.32 – Variação da porcentagem de hematita e quartzo flotado em função da concentração de AH na presença de 15 mg·l⁻¹ de dodecilamina em pH 10,2 (SANTOS & OLIVEIRA, 2005).

EDWARDS *et al* (1996) estudaram a influência dos grupos carboxílicos e fenóis na adsorção de matéria orgânica natural, rica em ácido húmico, em superfície de óxido de ferro. Os autores concluíram que a adsorção é governada principalmente pelos grupos carboxílicos. Apesar dos ácidos carboxílicos serem considerados como ácidos fortes e os grupos fenóis como ácidos fracos, de acordo com as equações 2 e 3, os autores afirmaram que em polímeros de alto peso molecular a constante de acidez tende a ser menor do que em monômeros. Desse modo, é razoável supor que grupos carboxílicos são responsáveis pela baixa acidez ao invés de grupos fenóis.



$$3 \leq pK_a \leq 6$$

∅



Tipping (1990) sugeriu que apesar das moléculas orgânicas exibirem grande quantidade de grupos funcionais capazes de interagir com um grande número de pontos de uma dada superfície, moléculas de ácido húmico formam não mais que algumas ligações.

PAWLIK (2005) afirmou que apesar de ácido húmico, carregado anionicamente, se adsorver em menor quantidade na superfície do carvão mineral, ele é um depressor mais efetivo do que a dextrina não-iônica.

VERMEER *et al.* (1998) realizaram um estudo detalhado da adsorção de ácido húmico na hematita. Concluiu-se a quantidade adsorvida é determinada por duas forças opostas, compensação de carga e interação específica favorecem a adsorção, enquanto repulsão eletrostática e perda da entropia a inibem. Foi observado que em pH básico e baixa concentração de sais a adsorção é menor com as moléculas se adsorvendo numa forma plana na superfície. Em pH ácido, parte substancial das moléculas adsorvidas não estão em contato direto com a superfície, o que resulta em uma alta quantidade adsorvida e alargamento da dupla camada elétrica. Também notaram que o diâmetro hidrodinâmico das moléculas de ácido húmico sofre pequeno aumento com elevação do pH. Adsorção só se mostrou reversível num tempo de dezoito horas para mudanças no pH na ordem de duas unidades.

VERMEER & KOOPAL (1999) utilizando-se de cálculos com modelos matemáticos e medidas de titulação comprovaram a adsorção de ácido húmico em hematita.

Com base em medidas de eletromobilidade e adsorção, RAMOS-TEJADA *et al* (2003) afirmaram que ácido húmico se adsorvia na superfície de hematita através de interações eletrostáticas e interações coordenativas com formação de complexos entre a molécula orgânica e pontos Fe^{3+} ou Fe-OH da superfície mineral. Por isso a adsorção foi maior em pH ácido. Medidas de ângulo de contato mostraram que o reagente aumentava a hidrofilição da superfície mineral. Ainda observaram que aumento na concentração do reagente levava à diminuição no tamanho dos flocos formados.

TOMBÁCZ *et al* (2004) estudaram a adsorção de ácido húmico em hematita, magnetita e argilo minerais. Afirmaram que a adsorção ocorria por reações de complexação em pontos de maior reatividade dos minerais, Al-OH ou Fe-OH . No caso das argilas, esses pontos se localizariam somente nos cantos das lamelas. Desse modo a adsorção nos argilo-minerais seria menor. Medidas de quantidade adsorvida comprovam esse fato, figura 3.33. A maior adsorção na magnetita ($10\mu\text{m}$) se deve à sua menor granulometria quando comparada com a amostra de hematita ($50\mu\text{m}$).

Em seus estudos, ILLÉS & TOMBÁCZ (2004) observaram que a componente eletrostática desempenha papel significativo na adsorção de AH na superfície de magnetita somente em pH ácido. Em pH básico, reações de complexação, ilustradas nas equações 5 e 7, governariam o mecanismo de adsorção. A equação 5 ocorre em menor quantidade já que somente 10 % dos hidroxí-complexos não se encontram ionizados. Essa protonação da superfície mineral é mostrada na equação 6 (LAI *et al*, 2002).

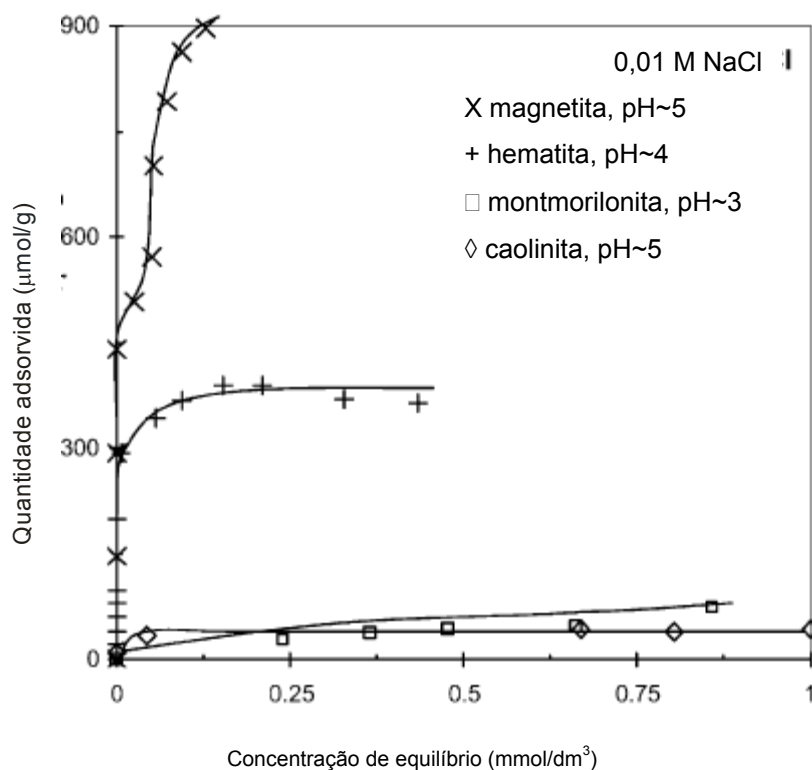
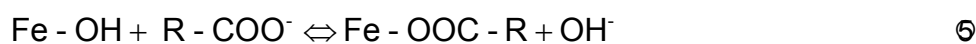


Figura 3.33 – Isotermas de adsorção do ácido húmico em diferentes óxidos de ferro e argilominerais em solução ácida e temperatura ambiente (TOMBÁ CZ *et al*, 2004).



NAYAK *et al* (1990) constataram a importância da componente eletrostática na adsorção do AH em hematita. Observaram uma diminuição da adsorção com o aumento do caráter ácido do polímero e atribuíram esse efeito ao aumento da anionicidade das moléculas do reagente que, por sua vez, ocasionava em maior repulsão eletrostática com a superfície mineral.

ILLÉS & TOMBÁ CZ (2004) ainda concluíram que o aumento da força iônica leva a uma maior adsorção do AH na superfície da magnetita. Faixas mais básicas de pH resultavam numa menor adsorção e menor efeito da variação da força iônica.

Resultados, ilustrados na figura 3.34, mostraram que as moléculas maiores e menores do ácido húmico competiam pelos pontos ativos da superfície mineral. Observaram que as moléculas menores, mais aromáticas e com mais grupos funcionais ácido, têm maior afinidade pela superfície mineral do que as maiores, por sua vez, mais alifáticas. As menores têm a capacidade de desorver as maiores da superfície.

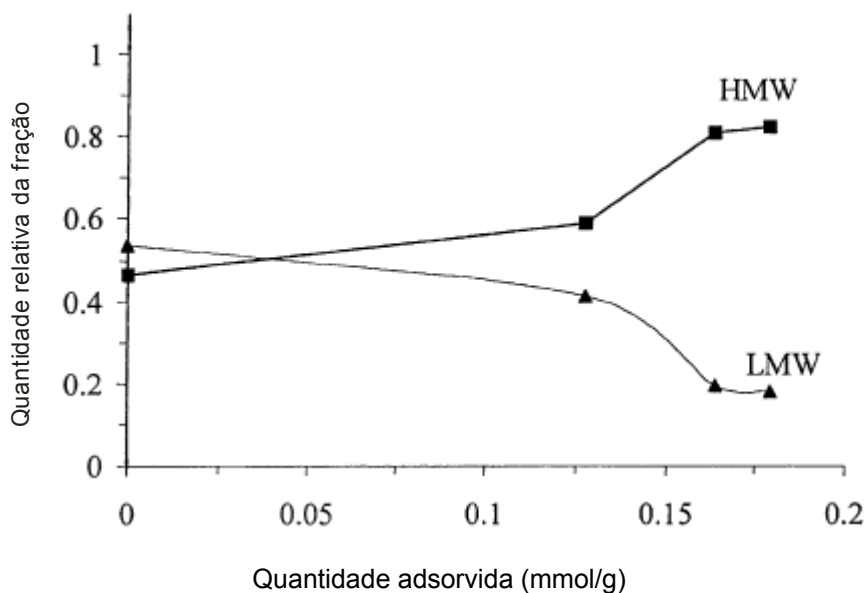


Figura 3.34 – Quantidade relativa das frações de maior e menor peso molecular (HMW e LMW, respectivamente) em equilíbrio na solução de ácido húmico após adsorção em magnetita (ILLÉS & TOMBÁ CZ, 2004).

VERMEER & KOOPAL (1998), por sua vez, concluíram que moléculas maiores de ácido húmico têm maior afinidade pela hematita e por isso desorvem as menores. Essa observação prática foi validada por cálculos matemáticos que apontaram ainda que quanto maior a dosagem do polímero maior esse efeito de adsorção preferencial.

Essa discrepância nos resultados desses dois trabalhos deve ser atribuída a diferenças nas amostras de polímeros. Enquanto VERMEER & KOOPAL (1998) utilizaram duas amostras caracterizadas antes dos ensaios de adsorção como constituídas por moléculas maiores (ácido húmico) e moléculas menores (ácido

fúlvico), ILLÉS & TOMBÁCZ (2004) utilizaram apenas uma amostra de ácido húmico que teve a fração residual caracterizada após os ensaios de adsorção. Com isso é de se esperar que as amostras utilizadas sejam diferentes em sua composição e estrutura química. Ácidos húmicos são ácidos mais fortes que os fúlvicos devido a diferenças no peso molecular e quantidade de grupos carboxil (ABATE & MASINI, 2003). Nos dois trabalhos foram utilizadas metodologias semelhantes.

HUR & SCHLAUTMAN (2003) investigaram a adsorção de ácido húmico, de origem terrestre e massa molar média de aproximadamente 4.890, e fúlvico, de origem aquática e com massa molar média próxima de 2.180, em hematita e caolinita. Foi utilizada cromatografia de exclusão por tamanho para caracterizar as soluções após ensaios de adsorção. Resultados ilustrados na figura 3.35 mostraram que a adsorção do ácido húmico é maior do que a do fúlvico e que a adsorção na hematita é maior que na caolinita. A maior adsorção do ácido húmico foi atribuída à importância das interações hidrofóbicas no processo de adsorção, enquanto a maior adsorção na hematita ocorreu graças à diferença de distribuição e de concentração de pontos reativos dos dois minerais. Com a análise dos resultados de adsorção de moléculas por massa molar, figura 3.36, observou-se que as moléculas de ácido húmico de menor massa se adsorvem preferencialmente na hematita. Ao contrário, na caolinita as moléculas de maior massa exibiram maior afinidade. Esse comportamento contraditório nos dois sistemas minerais foi atribuído a diferenças nas características físico-químicas dos minerais e mudanças estruturais.

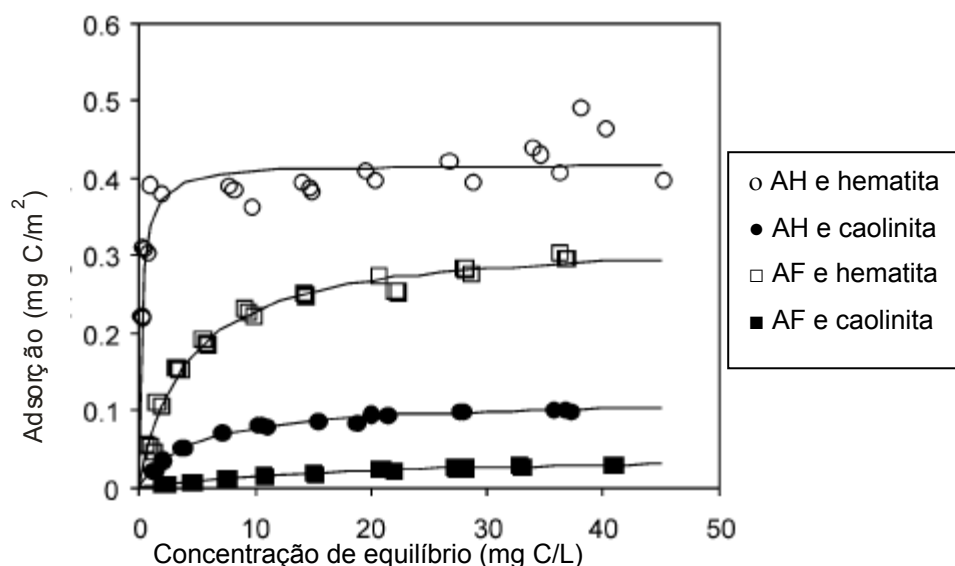


Figura 3.35 – Isotermas de adsorção para o ácido húmico (AH) e fúlvico (AF) em hematita (10 g/l) e caolinita (50 g/l) em pH 7 e 0,1 M de NaCl (HUR & SCHLAUTMAN, 2003).

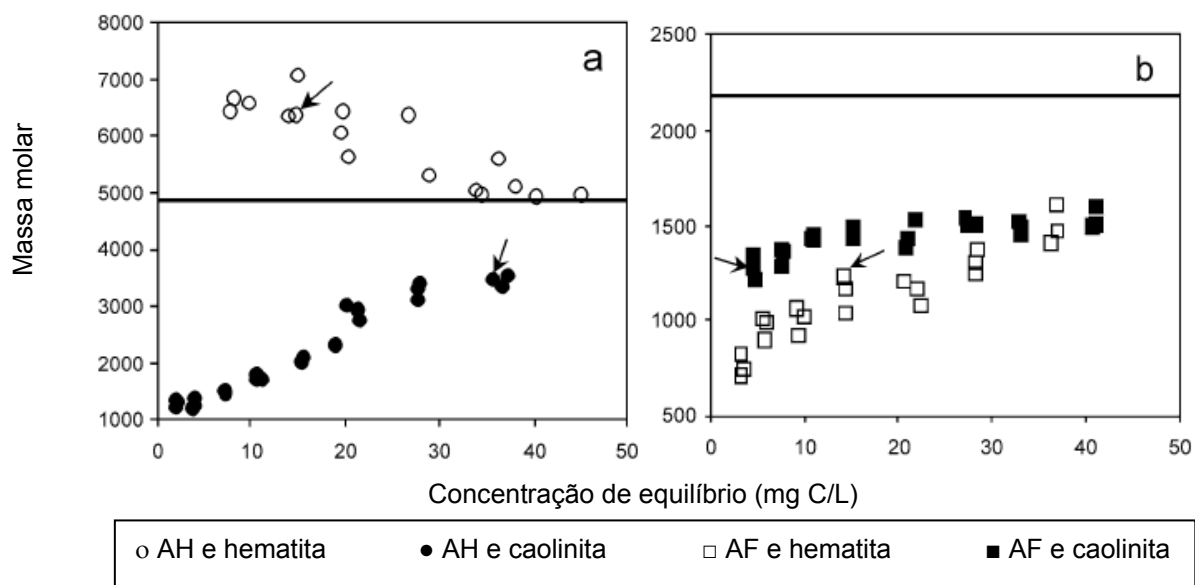


Figura 3.36 – Massa molar de ácido húmico e ácido fúlvico remanescente na solução após adsorção em hematita e caolinita baseada em porcentagem de carbono adsorvido; as linhas sólidas representam a massa molar média antes da adsorção (HUR & SCHLAUTMAN, 2003).

PETTEYS & SCHIMPF (1998) estudaram a adsorção de um ácido húmico de 1.630 g/mol em hematita sintética de aproximadamente 40 nm. Os autores concluíram que a adsorção do AH ocorre em poucos minutos. A taxa de adsorção é muito alta até 5 minutos. Após isso ainda ocorre uma pequena adsorção que os autores atribuíram ao rearranjo das moléculas de HA. Também constataram a formação de múltiplas camadas devido à forma exibida pela isoterma de adsorção ilustrada na figura 3.37. É possível observar a formação da primeira camada quando a adsorção atinge valor próximo a $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

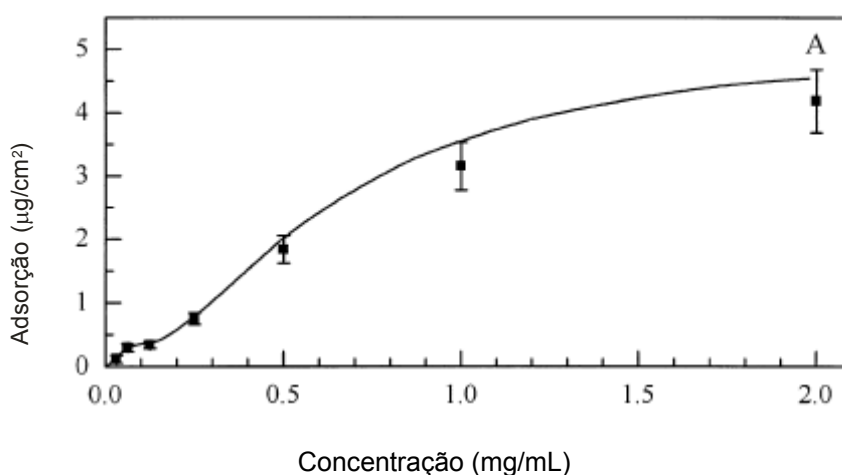


Figura 3.37 – Isoterma de adsorção do ácido húmico em hematita (PETTEYS & SCHIMPF, 1998).

ABATE & MASINI (2003) estudaram adsorção de ácido húmico em vermiculita e chegaram a conclusões semelhantes às já apresentadas para os minerais de ferro.

RAMOS-TEJADA *et al.* (2003) comprovaram que o aumento da concentração de ácido húmico em solução causava uma maior agregação da suspensão de hematita, devido à formação de agregados de maior diâmetro. Determinaram ainda a influência do pH no estado de agregação do sistema, figura 3.38.

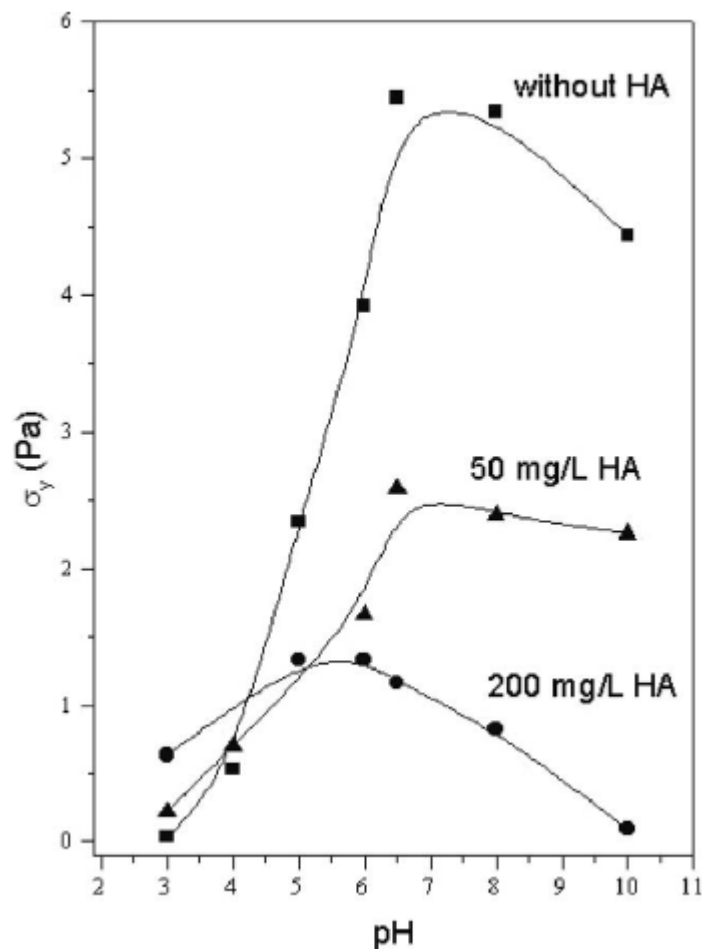


Figura 3.38 – Agregação de suspensão de hematita em função do pH e dosagem de ácido húmico (RAMOS-TEJADA *et al*, 2003).

3.4.6 Poliacrilamida

Segundo MOSS & DYMOND (1978), NAGARAJ *et al* (1987) e GONG *et al* (1999), as principais desvantagens do uso de polímeros naturais para floculação são necessidade de altas dosagens, formação de soluções instáveis, variabilidade na qualidade, perda da coesão do floco em polpas estocadas, menor facilidade de modificação na estrutura, além de estarem sujeitos a fracassos de colheitas. O entendimento dos mecanismos de adsorção do reagente, aliado à facilidade de modificação de sua estrutura, é um ponto de extrema importância na fabricação de reagentes que possam ser manipulados para executarem ações específicas,

melhorando o seu rendimento. Contudo muitas dessas vantagens que reagentes sintéticos apresentam sobre os naturais não se traduzem na prática, pois os fabricantes na maioria das vezes não fornecem informações essenciais que possibilitem um melhor entendimento da aplicação desses reagentes para o usuário, que é o grande conhecedor do processo onde será aplicado o reagente. Geralmente nem a classe química do princípio ativo e sua proporção no reagente são informados.

A maioria dos floculantes sintéticos, usados industrialmente, são polímeros de alto peso molecular baseados na repetição de unidades do ácido acrílico e seus derivados (YONG, 1995; KISSA 1999). Segundo VREUGDE & POLING (1975), a adsorção desses floculantes na superfície mineral pode ocorrer por ligações de hidrogênio através dos grupos amida de poliacrilamidas neutras ou não-iônicas ou por reações químicas (formação de sais) de grupos carregados das poliacrilamidas iônicas. A adsorção por ligações de hidrogênio não é seletiva. A figura 3.39 ilustra monômeros típicos de poliacrilamidas.

EDWARDS *et al* (1996) apresentaram, figura 3.40, a curva de dissociação de um ácido poliacrílico com peso molar de 10.000.

Acrilamida é formada comercialmente pela reação de acrilonitrila com água. Acrilamida polimeriza-se por um mecanismo de polimerização de radicais livres (RAVVE, 1995).

Devido à sua alta complexidade química, as poliacrilamidas interagem com superfícies minerais através de vários mecanismos, que podem ser eletrostáticos, interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e/ou químicas. As interações hidrofóbicas só irão ocorrer com minerais hidrofóbicos ou após a adsorção de surfatantes (BOULTON *et al*, 2001).

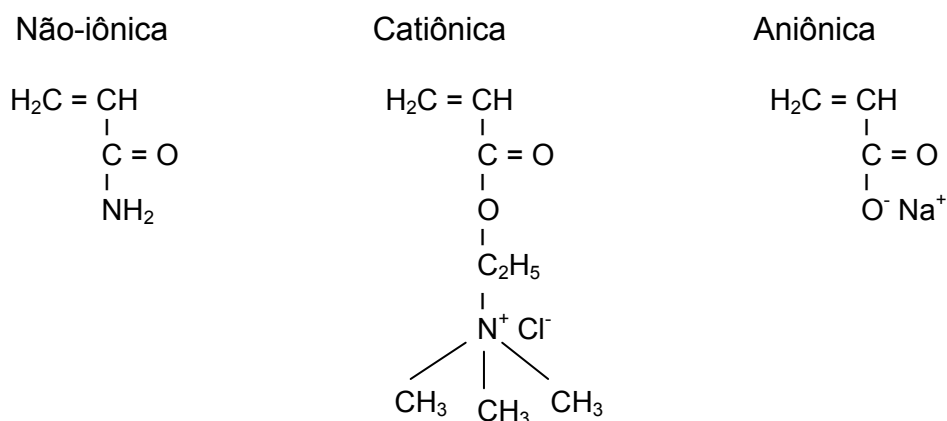


Figura 3.39 – Estrutura de moléculas de poliacrilamidas (adaptado de MOODY, 1992).

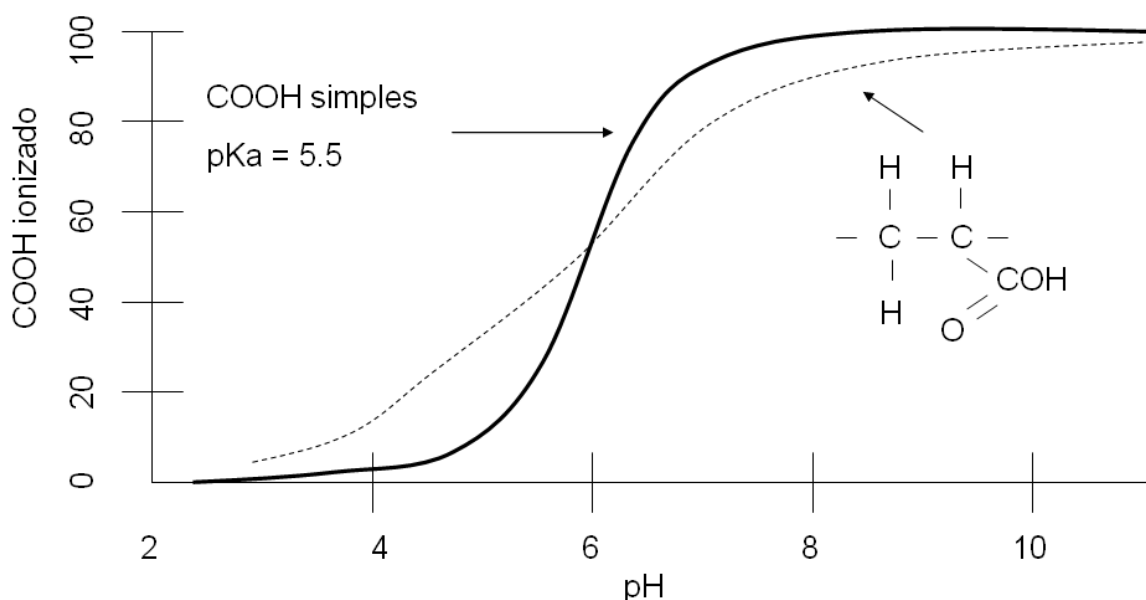


Figura 3.40 – Comparação entre a curva de dissociação de um ácido poliacrílico e a teórica de um ácido carboxílico simples de $pK_a = 5,5$ (EDWARDS *et al*, 1996).

JIN *et al* (1987a) afirmam que poliacrilamidas adsorvem-se fortemente na hematita através da formação de ligações químicas com os átomos de ferro da superfície mineral, enquanto se adsorvem na superfície do quartzo por mecanismos eletrostáticos.

O mecanismo eletrostático tende a predominar em poliacrilamidas com grande número de unidades iônicas. As ligações de hidrogênio se formam pela presença de grupos NH_2 e OH^- nas moléculas de poliacrilamidas (SOMASUNDARAM, 1980).

KHANGAONKAR & SUBRAMANI (1993) estudaram a adsorção de poliacrilamidas aniônicas, com grupos funcionais carboxílico e amido, em partículas de minério de ferro menores que $10\mu\text{m}$. Medidas de potencial zeta e espectrometria no infravermelho indicaram adsorção específica dos polímeros. Ainda observaram que a adsorção era maior em pH ácido, sendo a ligação via $-\text{COOH}$ mais forte do que a via $-\text{CONH}_2$, devido à maior eletronegatividade dos átomos de oxigênio. Obtiveram floculação seletiva da hematita com as três poliacrilamidas testadas com ajuda do uso de silicato de sódio como dispersante da sílica.

CHIBOWSKI & WISNIEWSKA (2002) observaram que o número e a distribuição dos grupos $-\text{COOH}$ nas moléculas de poliacrilamida e ácido poliacrílico governam a conformação da cadeia do polímero na interface e influenciam diretamente a quantidade adsorvida. Verificaram que o aumento no peso molecular gerava maior adsorção do polímero devido ao maior número de segmentos em forma de laço e cauda. Por sua vez, a elevação do pH do meio ocasionava diminuição da quantidade adsorvida, em virtude da repulsão eletrostática entre o polímero e a partícula mineral. Também notaram que o ácido poliacrílico adsorveu-se em maior quantidade na superfície da hematita do que na da poliacrilamida, devido ao menor número de grupos $-\text{COOH}$ desse último reagente.

PRADIP & YA (1980) investigaram a adsorção de poliacrilamidas em flourapatitas e hidroxiapatitas. Os resultados mostraram que poliacrilamida fracamente aniônica se adsorveu na superfície mineral pela formação de pontes de hidrogênio entre os grupos

-OH da apatita e os grupos -CONH₂ das poliacrilamidas. Também foi verificada a existência de uma componente eletrostática na adsorção.

BELTON & STUPP (1983) pesquisaram a adsorção de ácido poliacrílico na superfície de um fosfato de cálcio. Concluíram que adsorção era afetada pelo potencial eletrostático do substrato assim como pela conformação e associação intermolecular da solução.

NAGARAJ *et al* (1987) avaliaram o desempenho de vários polímeros como depressores da apatita na flotação catiônica do quartzo. Os resultados sugerem a utilização de poliacrilamida de baixo peso molecular com grupos hidroxila e carboxila como melhores depressores. Também observaram que altas dosagens de poliacrilamidas hidrofílicas ou com grande quantidade de grupos carboxila ativaram a flotação do fosfato. Polímeros em que os grupos OH e COOH estavam ligados diretamente à cadeia principal foram menos seletivos.

BAJPAI & BAJPAI (1995) estudaram a adsorção de poliacrilamida em hematita e concluíram que a taxa inicial de adsorção decresce com o aumento do pH, pela adição de ânions e moléculas de uréia e com o aumento do peso molecular do polímero.

Em seus estudos, tanto CHIBOWSKI & WISNIEWSKA (2002) e BAJPAI & BAJPAI (1995) concluíram que, apesar da existência de interações eletrostáticas, as ligações de hidrogênio eram as principais responsáveis pela adsorção dos polímeros na hematita.

GEBHARDT & FUERSTENAU (1983) obtiveram resultados que mostram a importância da componente eletrostática na adsorção de um ácido poliacrílico na superfície da hematita. O ácido poliacrílico é um floculante aniônico que contém

grupos carboxilato capazes de formar quelatos com o Fe da superfície mineral. Pontes de hidrogênio também auxiliam na adsorção desse reagente.

MORRIS *et al* (1999) e GONG *et al* (1999) estudaram a adsorção de poliacrilamidas em talco e concluíram que interações hidrofóbicas governavam esse fenômeno. MORRIS *et al* (1999) verificaram uma fraca repulsão eletrostática entre as bordas do mineral e os polímeros aniônicos. Em ambos estudos foi detectada a importância da existência dos grupos carboxila e hidroxila no polímero para formação de pontes de hidrogênio com a água.

PRADIP *et al* (1993b) sintetizaram duas poliacrilamidas com grupos funcionais $-\text{CO}-\text{NH}-\text{HCOH}-\text{COOH}$ e $\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$, respectivamente chamadas de PAMG e HPVP, e testaram na floculação de apatita, calcita, dolomita e quartzo. Observaram que a PAMG floculava seletivamente a apatita numa mistura apatita/quartzo em pH ácido. HPVP se mostrou eficiente na separação de calcita de apatita e dolomita em testes com minerais puros. Contudo em testes com misturas desses minerais ele não se mostrou seletivo. O mau desempenho foi atribuído a heterocoagulação.

WEISSENBORN *et al* (1994) estudaram o desempenho de diferentes amidos e poliacrilamidas na floculação de minério de ferro. Amido de trigo apresentou os melhores resultados. A melhor performance dos amidos foi atribuída a uma menor sensibilidade a íons em solução. As poliacrilamidas apresentaram bons resultados em sistemas compostos por misturas sintéticas de hematita e quartzo em água deionizada. Estudos realizados por JIN *et al* (1987b) indicaram que as poliacrilamidas não agiram seletivamente em sistemas reais. Os autores sugerem a utilização de agentes complexantes, que reagiriam com os íons em suspensão, melhorando a seletividade. Por sua vez, PRADIP *et al* (1993a) sugerem que o uso de poliacrilamidas de alto peso

molecular e contendo altas proporções de grupos funcionais hidroxamato levaria a uma melhora na seletividade das mesmas.

RAVISHANKAR *et al* (1994) compararam o desempenho do amido e do ácido poliacrílico na floculação seletiva de minerais de ferro em presença de argilas. Os resultados encontrados indicaram que o amido é mais seletivo, forma flocos menores e requer maiores dosagens. A figura 3.41 mostra que o amido promove uma melhor eficiência de floculação para a amostra de menor granulometria (I), enquanto o ácido poliacrílico apresenta melhores resultados para a amostra de maior granulometria (II).

BOULTON *et al* (2001) pesquisaram a utilização de poliacrilamidas de baixos pesos moleculares e diferentes grupos funcionais na separação por flotação da esfalerita e pirita com isobutil xantato. Concluíram que poliacrilamidas melhoram a depressão da pirita sem alterar significativamente a recuperação no flotado da esfalerita. Maior depressão da pirita foi obtida quando o coletor era adicionado à polpa, após condicionamento da poliacrilamida e para partículas de maior granulometria. A seletividade foi obtida devido a interações específicas desses polímeros com os íons e hidróxidos de ferro da superfície mineral.

Industrialmente, poliacrilamidas são utilizadas na flotação reversa da halita para flocular o mineral de ganga silvita, que contém minerais insolúveis (argilas e dolomita) de alta superfície específica, formando flocos com menor área superficial disponível, reduzindo o consumo de coletor, amina, sem impactar a qualidade do concentrado DING & LASKOWSKI (2006).

YAN *et al* (2004) investigaram a eficiência de três ácidos poliacrílicos de diferentes pesos moleculares em amostras de alumina coloidal. Em seus estudos foram usadas

quatro soluções, uma com cada floculante e uma com uma mistura dos floculantes de maior e menor peso molecular de forma a resultar numa mistura de peso molecular médio igual ao do floculante não usado na mesma. Eles concluíram que floculantes com maior peso molecular formam flocos pelo mecanismo de formação de pontes entre as partículas e, conseqüentemente, geram flocos maiores e menos resistentes. Por sua vez, floculantes de menor peso molecular formam flocos por neutralização das cargas superficiais das partículas, formando flocos mais compactos e mais resistentes. Também observaram que a utilização da mistura confere uma maior resistência ao floco sem que haja perda de eficiência na clarificação da água. Outro resultado foi a constatação da importância da ordem de adição dos floculantes na mistura, que influenciavam a distribuição e a média dos tamanhos dos flocos.

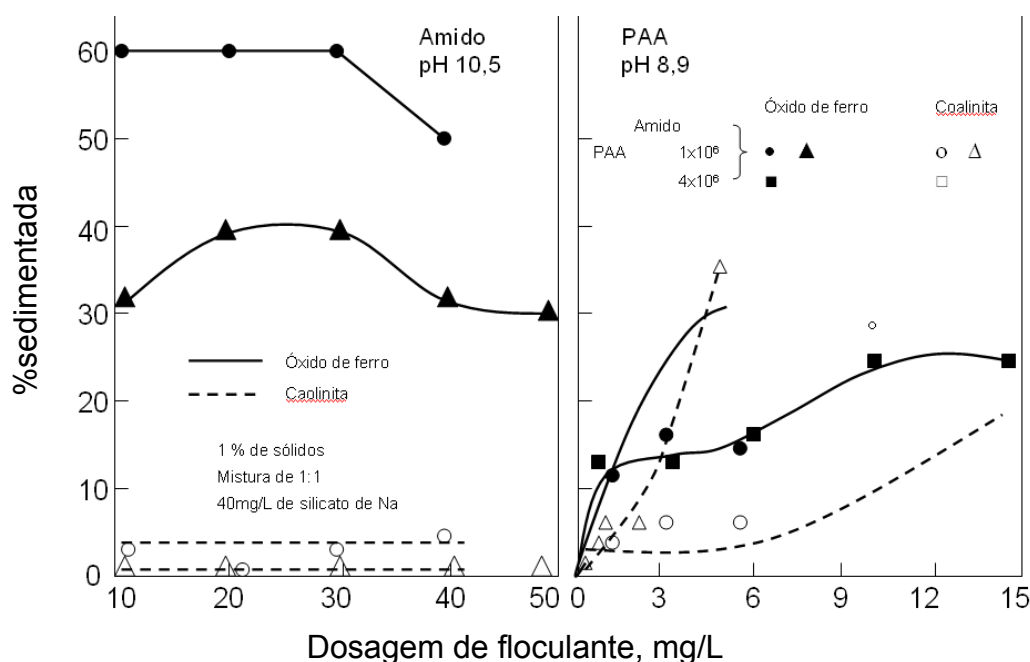


Figura 3.41 – Resultados de floculação para amostras com diferentes granulometrias (RAVISHANKAR *et al*, 1994).

ALIFEROVA *et al* (2005) estudaram a influência da anionicidade e peso molecular de poliacrilamidas de massa molecular de 15 milhões e número aniônico de 1 a 3 na flotabilidade de carbonatos (calcita e dolomita) e silicatos (mica, clorita, quartzo e feldspato) comuns na flotação de potássio. Os autores observaram que a introdução de grupos aniônicos prevenia a conformação globular da molécula do polímero e, por isso, melhorava a eficiência como floculante. Contudo, um grande aumento no caráter aniônico da molécula levava a repulsão eletrostática com as lamas. Portanto concluíram que existia um grau de anionicidade ótimo para o polímero. Também afirmaram que o aumento no peso molecular levava a uma melhor eficiência e seletividade da flotação de lamas.

Testes de floculação seletiva com hematita e quartzo realizados por SRESTY & SOMASUNDARAN (1980) indicaram que se consegue uma melhora na seletividade das poliacrilamidas com a introdução de grupos funcionais adequados. Testes semelhantes realizados por BAGSTER & McILVENNY (1985) apontaram que a utilização conjunta de floculantes de maiores cargas e pesos moleculares e de dispersantes também aumenta a seletividade das poliacrilamidas.

TURRER (2004) estudou a utilização de poliacrilamidas de alto peso molecular na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Foi observado que o condicionamento com poliacrilamidas antes da adição do amido ocasionava um ganho na recuperação metalúrgica da flotação com pequeno aumento no teor de sílica no concentrado. Poliacrilamida não-iônica apresentou os melhores resultados.

YUEHUE *et al* (2004) estudaram o uso de poliacrilamida na flotação direta de caulinita. Eles concluíram que a poliacrilamida aniônica aumentou a recuperação do processo, através da adsorção por ligações de hidrogênio desse reagente em planos da superfície mineral que exibiam baixa interação com o coletor. Desse modo, flocos

eram formados em que somente os planos de maior interação com o coletor ficavam expostos para adsorção do mesmo.

SADOWSKI & POLOWCZYK (2004) investigaram a agregação e flotação de óxidos de zinco e magnésio com uso de coletores convencionais (oleato de sódio, dodecil sulfato de sódio e brometo de cetiltrimetilamonia) e poliacrilamidas de alto peso molecular. Objetivaram a aglomeração, pela adição de poliacrilamidas com carga oposta, ao surfatante pré-adsorvido. Tal mecanismo de aglomeração seria uma combinação de interações eletrostáticas com hidrofóbicas. Concluíram que o tamanho dos flocos não influenciou significativamente a flotação. Boa recuperação de flocos foi obtida com o uso de coletores aniônicos na presença de floculantes catiônico e não-iônicos.

DING & LASKOWSKI (2006) observaram que a adição de poliacrilamida na flotação reversa de carvão resulta na obtenção concentrados com menor percentual de cinzas. Somente poliacrilamidas de menor anionicidade, que resultaram em menor agregação da polpa, promoveram a flotação da ganga. A agitação durante o condicionamento deve ser suficiente para romper os flocos maiores, formados pela ação não seletiva das poliacrilamidas, de forma que os flocos remanescentes sejam compostos somente por minerais de ganga. Diferenças nas condições de dispersão das polpas após condicionamento com poliacrilamidas de mesma ionicidade e posterior agitação indica que a estrutura do polímero é de fundamental importância nos mecanismos de floculação.

TURRER (2004) estudou a flotação de minério de ferro na presença de poliacrilamidas de diferentes ionicidades e observou que o condicionamento com baixas dosagens de poliacrilamida não-iônica, anterior ao do amido, causou um significativo aumento na recuperação metalúrgica e pequena elevação do teor de sílica no concentrado, apesar de inibirem a adsorção do amido.

Outro ponto de interesse muito estudado é a interação entre poliacrilamidas e surfatantes.

SOMASUNDARAN & LEE (1981) estudaram a influência da adição de poliacrilamidas de alto peso molecular na flotação do quartzo com ocloroto de dodecilamina e dodecilsulfonato de sódio. Concluíram que: i) poliacrilamida não-iônica aumenta um pouco a flotabilidade somente em altas concentrações de polímero e surfatante, devido à tomada de moléculas de água para hidratação do polímero e conseqüente aumento efetivo da concentração do surfatante; ii) poliacrilamida aniônica aumenta a flotabilidade graças principalmente à ocorrência do fenômeno citado anteriormente, porém com a aniônica a flotabilidade é maior do que com a não-iônica devido à sua maior tendência de hidratação; iii) poliacrilamida catiônica deprime o quartzo devido a interação competitiva entre as moléculas de polímero e surfatante; iv) poliacrilamida catiônica e dodecilsulfonato isolados não causam flotação do quartzo, porém usados em conjunto conseguem flotá-lo graças à ativação pela adsorção não específica do polímero em sua superfície. Esses resultados podem ser observados na figura 3.42.

SOMASUNDARAN & MOUDGIL (1982) investigaram o efeito da adição de hidrocloreto de dodecilamina e dodecilsulfonato de sódio na viscosidade relativa, condutividade e tensão superficial de soluções de poliacrilamidas de diferentes ionicidades. Só foram observadas alterações nas propriedades das soluções de misturas de reagentes com carga oposta. Nessas também observou-se a formação de precipitados. No caso da mistura de poliacrilamida aniônica e dodecilamina, esses precipitados poderiam ser dissolvidos mediante aumento da concentração de surfatante.

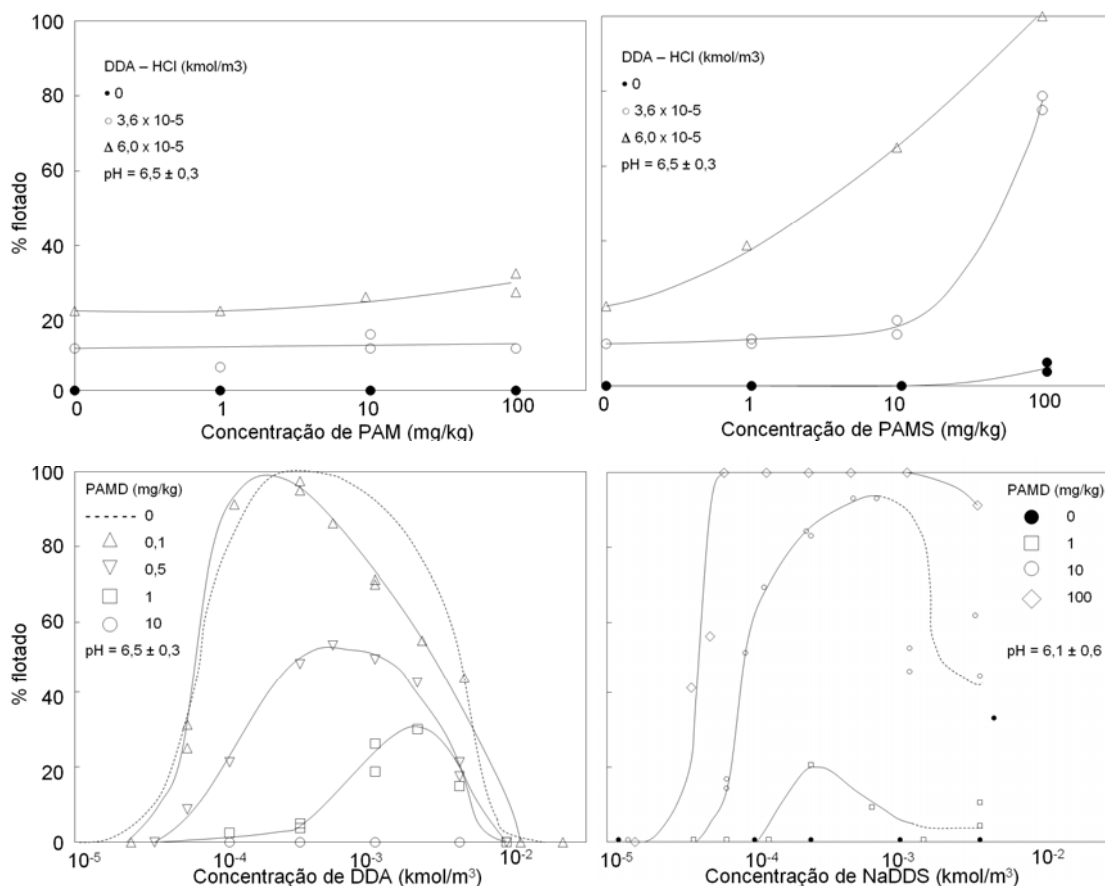


Figura 3.42 – Flotabilidade do quartzo na presença de poliacrilamidas não-iônica (PAM), aniônica (PAMS), catiônica (PAMD), dodecilamina (DDA) e dodecilsulfonato (NaDDS) (SOMASUNDARAN & LEE, 1981).

MOUDGIL & SOMASUNDARAN (1982) observaram em seus estudos que a ordem de adição do dodecilsulfonato de sódio e de poliacrilamida aniônica de alto peso molecular influenciou a adsorção na hematita em pH neutro. A ordem de adição não alterou a adsorção do surfatante. Isso porque o polímero pré-adsorvido deve ter adquirido conformação que não impediu a adsorção do surfatante. Contudo, a ordem de adição alterou a adsorção do polímero. Seja adicionado junto, antes ou depois do surfatante, a adsorção do polímero diminui quando comparada a adsorção na ausência do surfatante. A adição prévia de surfatante causa diminuição na área disponível para adsorção do polímero. Quando adicionados juntos, devido a diferença na difusão para a interface sólido/líquido entre as moléculas dos dois reagentes, o

resultado é o mesmo da adição prévia do surfatante. No caso da adição prévia do polímero, os autores concluíram que, apesar da adsorção do polímero ter sido comprovada como irreversível, é possível que, apesar da molécula como um todo manter-se adsorvida ao longo do tempo, segmentos individuais da mesma não se mantêm. Se a cinética de adsorção do surfatante é maior do que a cinética de adsorção/dessorção dos segmentos de polímeros, moléculas de surfatante iriam tomar o lugar dos segmentos ocasionando a dessorção do polímero. Este efeito seria mais pronunciado em altas densidades de adsorção do polímero, pois nessas condições o número de segmentos por molécula de polímero com a superfície deve ser menor do que em baixa densidade de adsorção. Medidas de adsorção feitas pelos autores em dosagens variadas o comprovam.

Por sua vez, BEATTIE *et al* (2005) não verificaram influência da mudança na ordem de adição de poliacrilamida e coletor na separação por flotação de sulfetos e talco. Poliacrilamida de alto peso molecular apresentou resultados intermediários, exibindo maior recuperação no afundando do que a dextrina e maior seletividade que o amido.

CAPÍTULO 4 - METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados durante a realização da parte experimental deste trabalho.

4.1 Materiais

4.1.1 Amostras minerais

4.1.1.1 Minério de ferro

As amostras foram coletadas no *underflow* das quatro linhas dos ciclones deslamadores da usina de concentração da Samarco durante momentos de produção de concentrado com baixa sílica em que a usina estava em condições usuais de operação. Foram realizadas duas amostragens por dia, durante 15 dias, com quinze minutos de duração cada e coleta de incrementos a cada cinco minutos.

Cada incremento foi filtrado utilizando-se filtro prensa, secado em estufa a 110°C e desagregado. A homogeneização do material foi feita em pilhas cônicas. Amostras na quantidade necessária para os testes de flotação foram obtidas por quarteamento em divisor de rifles.

4.1.1.2 Amostra de hematita

Foram coletados cerca de 5 kg de hematita, proveniente da mina do Pico, localizada no município de Itabirito - MG. Foi realizado peneiramento na malha de 74 µm e o retido foi utilizado nos testes de microflotação. A fragmentação, necessária para as medidas de potencial zeta, foi realizada em moinho de panela de laboratório. Após

quarteamento em pilha cônica, com auxílio de divisor de fendas Jones, essa amostra foi dividida em alíquotas menores. Foi utilizado ímã de mão para identificação de magnetita da amostra, contudo a mesma não foi encontrada.

4.1.1.3 Amostra de quartzo

O quartzo é proveniente da região de Jaboticatubas, MG. A amostra coletada foi cominuída em laboratório em britadores de mandíbulas secundário e de rolos e peneirada a seco nas malhas de 297, 150 e 74 μm . Os produtos desse peneiramento foram submetidos a sucessivos estágios de homogeneização e quarteamento, pelo método de pilhas alongadas e com divisor de fendas Jones. Foi reservado material compreendido entre 150 e 74 μm para os testes de microflotação. A amostra para as medidas de potencial zeta foram fragmentadas em gral de porcelana para evitar contaminação.

4.1.2 Reagentes

Nos ensaios foram utilizados os seguintes reagentes:

- Alquileteramina, $[\text{R-O}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_3]^+\text{CH}_3\text{COO}^-$, neutralizada parcialmente com ácido acético com 28 a 32 % de grau de neutralização fornecida pela Clariant do Brasil (Flotigam EDA-3B);
- Amido de milho fornecido pela Cargill (Amilogill2100);
- Carboximetilceluloses fornecidas pela Lamberti, com grau de substituição e viscosidade medida variadas:

- 65 % e 300 cP à solução de 2%(DLM367);
 - 55 % e 10 cP à solução de 5% (DLMAB).

- Carboximetilceluloses fornecidas pela Denver, com grau de substituição e viscosidade, medida em viscosímetro Brookfield LVF a 30rpm em solução aquosa de 1 %, variadas:
 - 98 % e 2120 cP (CMC1);
 - 83 % e 2240 cP (CMC2);
 - 79 % e 3800 cP (CMC3);
 - 84 % e 16 cP (CMC4).

- Lignossulfonatos aniônicos fornecidos pela Borregaard LignoTech com peso molecular e grau de substituição variados:
 - 3.000 u.m.a. e médio grau de substituição (LS478);
 - 27.000 u.m.a. e alto grau de substituição (LS648);
 - 55.000 u.m.a. e baixo grau de substituição (LS784).

- Goma de guar: fornecida pela Doce Aroma Comercial com viscosidade de 5.000 a 5.500 cps em solução aquosa de 1 % a 25°C

- Ácido húmico fornecido pela Sigma-Aldrich do Brasil (Fluka) e pela Embrapa (AH DAG, HM C2 e HMC1) e de alto peso molecular, entre 20.000-50.000u.m.a.

- Poliacrilamidas fornecidas pela Cytec, de alto peso molecular, cerca de 1.500.000 u.m.a., e grau de ionicidade variado:
 - < 2 % (N100);
 - < 1 % (N300).

Quando não especificado, foram utilizadas soluções de amido e amina, lignossulfonato, carboximetilcelulose, goma de guar e ácido húmico a 1 % e poliacrilamida a 0,01 %. O amido foi gelatinizado na proporção amido/soda de 5:1.

Ainda foram utilizadas soluções de NaOH a 3 % e HCl a 1 %, como moduladores de pH, e KCl, como eletrólito indiferente.

Todas as soluções foram preparadas com água destilada a temperatura ambiente.

4.2 Métodos

4.2.1 Análise granulométrica

Foram utilizadas peneiras com aberturas de 150 μm , 105 μm , 75 μm , 53 μm , 44 μm e 37 μm .

O peneiramento na faixa de 150 μm a 44 μm foi feito a seco durante 15 minutos em um vibrador suspenso de laboratório. O peneiramento em 37 μm foi realizado manualmente a úmido.

A distribuição granulométrica da fração passante em 37 μm das amostras foi determinada em um granulômetro a laser Mastersizer Micro, da Malvern Instruments. Foi utilizada uma solução de hexametáfosfato de sódio (0,05 % p/v).

4.2.2 Análise química

As análises químicas foram realizadas em laboratório da Samarco. O teor de ferro foi determinado por via úmida, através de dicrometria, ou seja, titulação usando-se cloreto

de titânio em solução preparada por digestão ácida da amostra. O teor de PPC foi determinado por calcinação em forno mufla a 1000 °C. Os demais teores foram determinados por um espectrômetro de absorção atômica com plasma acoplado indutivamente, da marca SPECTRO, modelo Ciro, através da digestão da amostra em ácido clorídrico.

4.2.3 Medidas de potencial zeta

Medidas de potencial zeta das amostras puras de hematita e quartzo foram realizadas em medidor Zeta Meter system 3.0+, modelo ZM3D-G, de propriedade do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. As amostras foram cominuídas em equipamento apropriado, descrito anteriormente, até atingir tamanho adequado. Inicialmente, foram feitas medidas do potencial zeta desses minerais em água antes e após condicionamento com os reagentes. Foi utilizado como eletrólito indiferente solução de KCl a 10^{-3} M.

4.2.4 Testes de flotação

Os testes de flotação foram realizados em três etapas: testes de microflotação com minerais puros, de flotação em bancada com minérios e depressores puros e com misturas de polímeros.

4.2.4.1 Microflotação

Os testes de microflotação foram feitos em tubo de Hallimond modificado de 180ml. Foram usados 1 g das amostras puras descritas anteriormente. A aeração foi realizada sob agitação magnética e com nitrogênio gasoso. O tempo de condicionamento de 1 minuto para os coletores e 5 minutos para os polímeros. Os

polímeros foram condicionados anteriormente à adição do coletor. O condicionamento foi feito no pH de flotação, conforme metodologia sugerida por ARAUJO et al (2005a). O tempo de flotação foi de 1 minuto e a vazão do gás de 20 cm³/min. O material flotado foi secado em filtro a vácuo, colocado em estufa a 105 °C e pesado para cálculo da flotabilidade.

4.2.4.2 Testes exploratórios

Os ensaios de flotação foram feitos em célula de laboratório Denver, modelo 5202, com cubas de 2,5 litros. O condicionamento do depressor foi realizado numa polpa com 60 % de sólidos por 5 minutos. O tempo de condicionamento da amina e dos polímeros foi de 1 e 5 minutos, respectivamente. A flotação ocorreu com polpa de 40 % de sólidos em peso até a exaustão da espuma.

4.2.4.3 Testes com misturas de depressores

O procedimento experimental utilizado foi o de projeto de experimentos de misturas e fatorial. Trata-se do projeto híbrido mistura-variável de processo. Nesse tipo de experimento assume-se que a resposta é função das proporções dos reagentes e avalia-se a influência da mudança de níveis dos fatores na resposta (CORNELL, 1990a; CORNELL, 1990b).

Foi utilizado o software estatístico Minitab para o planejamento e análise dos resultados dos ensaios. Foi realizado um *simplex centroid design*, ilustrado na figura 4.1, com três componentes (três polímeros escolhidos com base em suas performances nos demais testes de flotação) e uma variável de processo (pH) com replicação de pontos selecionados para checagem da confiança estatística.

No mistura-variável-quantidade analisa-se ainda a influência de diferentes quantidades das componentes. Contudo, espera-se chegar a uma quantidade a ideal com os testes exploratórios.

As proporções para um dado componente na mistura variaram de 0, 33, 50 e 100 %, conforme apresentado na figura 4.1. O pH de flotação foi analisado em dois níveis. Demais parâmetros, por exemplo, dosagem de amina, foram fixados num único valor. Os valores para todas essas variáveis foram definidos com base nos resultados obtidos nos testes exploratórios. Os resultados permitiram identificar qual a melhor proporção dos componentes que otimize as respostas.

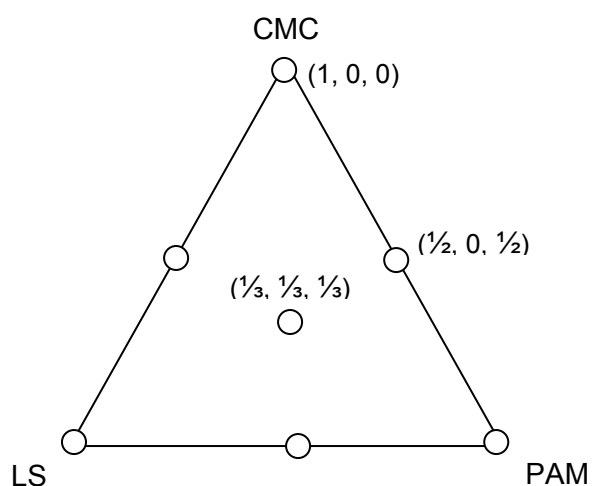


Figura 4.1 – *Simplex centroid design* para três componentes.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise granulométrica e química das amostras minerais

Os resultados de granulometria da amostra utilizada nos testes de flotação, tabela 5.1, mostraram que havia uma pequena fração de finos, material menor que 0,010 mm. Esse material corresponde a cerca de 6 %. Essa quantidade se deve à ineficiência dos ciclones industriais, contudo não é suficiente para impactar o desempenho do processo em relação ao percentual de sílica no concentrado (RABELO, 1994).

Tabela 5.1 – Análise granulométrica do *underflow* dos ciclones deslamadores

Tyler (#)	Abertura (µm)	% Passante acumulada
48	297	100
65	210	99,94
100	149	99,67
150	105	98,12
200	74	92,25
270	53	76,69
325	44	71,87
400	37	64,01
	35	61,27
	30	52,91
	25	42,35
	20	29,84
	15	16,75
	10	6,32
	5	2,22
	1	0,44

Os resultados das análises químicas da amostra utilizada nos testes de flotação, tabela 5.2 e figura 5.1, mostraram que o material apresenta um percentual elevado de quartzo na fração maior que 0,037 mm enquanto o ferro se concentra na fração de menor granulometria. Contudo, somente uma pequena quantidade de material, menos que 1 %, se encontra acima de 0,150 mm, fração acima da qual, o quartzo começa a

afetar significativamente o percentual de sílica no concentrado (VIEIRA & PERES, 2007).

Tabela 5.2 – Análise granuloquímica, base seca, do *underflow* dos ciclones deslamadores

Fração	Teores (%)					
	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	PPC	MnO ₂
+105 µm	10,12	83,16	1,12	0,004	1,23	0,010
-105+74 µm	5,52	91,50	0,22	0,004	0,37	0,010
74+53 µm	10,38	84,42	0,17	0,004	0,55	0,010
-53+44 µm	21,44	68,12	0,23	0,014	0,96	0,010
-44+37 µm	29,58	56,22	0,27	0,021	1,16	0,010
-37 µm	57,65	15,58	0,37	0,025	1,55	0,020
Global analisada	39,46	42,00	0,28	0,024	1,24	0,010

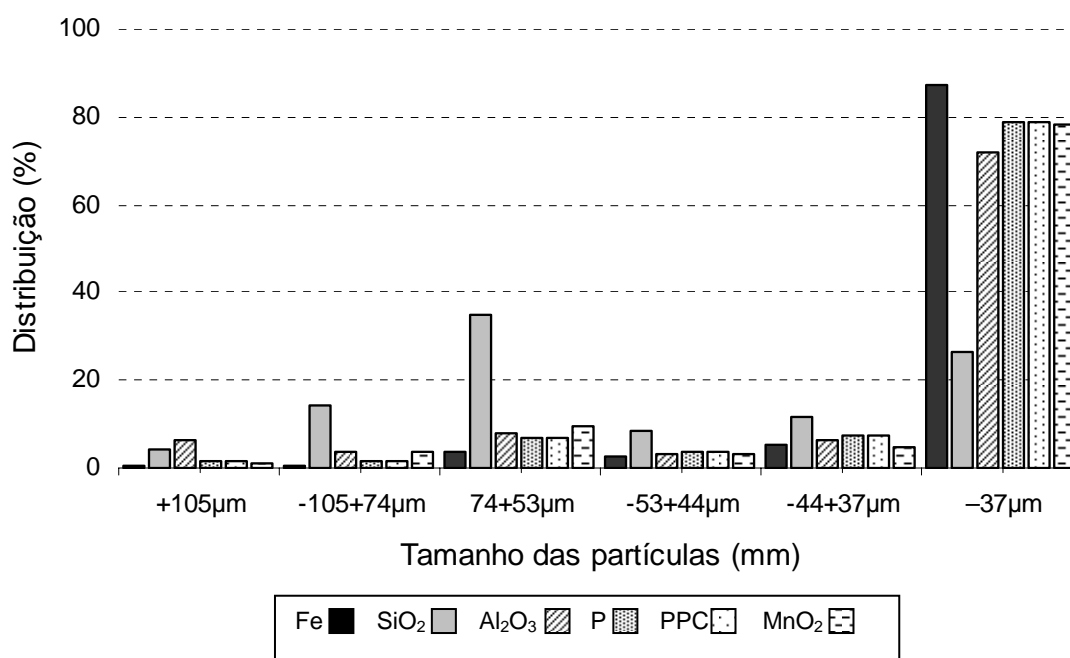


Figura 5.1 – Distribuição dos elementos por faixa granulométrica da amostra de minério de ferro.

As amostras de minerais foram adequadas para realização dos ensaios de microflotação conforme descrito na metodologia. A granulometria da amostra de hematita está numa faixa granulométrica menor do que a utilizada em outros estudos (PINTO, 1989; PERES & CORRÊA, 1996; SANTOS & OLIVEIRA, 2007). Contudo resultados obtidos por PAVLOVIC (2002) constataram que, apesar do arraste ser mais pronunciado nessa granulometria, as conclusões obtidas para amostras em duas faixas distintas, -0,105 mm e -210+105 mm, eram as mesmas.

As amostras minerais apresentaram alto grau de pureza, tabela 5.3 e 5.4. A fragmentação da amostra de quartzo, para as medidas de potencial zeta, teve que ser realizadas em gral de porcelana para evitar contaminação. Com intuito de checar uma possível contaminação, foi realizada nova análise química do produto dessa cominuição. O resultado, tabela 5.5, evidenciou que o teor de contaminantes continuava em níveis aceitáveis.

Tabela 5.3 – Análise química, base seca, da hematita pura

Elemento	Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	Cu	K ₂ O	TiO ₂	Mn	Cr	PPC
%	69,59	0,09	0,32	0,05	0,02	0,01	0,008	0,002	<0,001	0,008	0,013	0,01	0,05

Tabela 5.4 – Análise química, base seca, do quartzo

	-150mm +74mm (%)
SiO ₂	99,63
Fe	0,043
P	< 0,001
Al ₂ O ₃	0,059
MnO ₂	0,002
CaO	0,002
MgO	0,005
Na ₂ O	0,001
K ₂ O	0,006

Tabela 5.5 – Análise química, base seca, do quartzo após fragmentação

Elemento	%
Fe	0,57
SiO ₂	99,06
Al ₂ O ₃	0,51
CaO	0,10
MgO	0,01

5.2 Medidas de potencial zeta

Foi avaliado o efeito do condicionamento por 5 minutos no potencial zeta em algumas situações e não foi verificada nenhuma alteração significativa do potencial, indicando que o tempo de condicionamento desde o início de contato do mineral com as soluções até início das leituras era suficiente para que a adsorção atingisse o ponto de equilíbrio. Além disso, o desvio padrão de cada medição, cerca de 15 leituras, está dentro de limites aceitáveis, conforme apresentado nos anexos.

A concentração do condicionamento foi de 10 mg/l, excetuando-se nas situações em que ocorreu agregação das partículas impossibilitando a medida do potencial zeta. Nas figuras onde os resultados são apresentados, 5.2 a 5.10, há indicação da dosagem e tempo de condicionamento utilizado.

Observa-se, figura 5.2, que o PIE da hematita utilizada é por volta de 6,5. Valores obtidos em outros estudos foram 8,5 (HAN *et al*, 1973), 8 (RAMOS-TEJADA *et al*, 2003) e 7,0 (VALDIVIESO *et al*, 2004). Foi observada uma forte diminuição do potencial zeta da hematita em pH ácido após condicionamento com amido. Nesse pH as cargas do mineral e reagente são opostas, logo, a componente eletrostática tem um efeito positivo para adsorção, ao contrario do pH básico. Essa ação foi verificada por

NEIS & KIEFHABER (1980). Com elevação do pH, o potencial continua a diminuir, indicando que outro tipo de interação entre o mineral e o reagente, proposta por WEISSENBORN *et al* (1995) e LASKOWSKI *et al* (2007), passa a acontecer para compensar o aumento da repulsão eletrostática, até que o mínimo é atingido em pH 10. Já para o condicionamento com amina não foi observada alteração significativa. Caso houvesse uma adsorção, era de se esperar uma variação do potencial zeta.

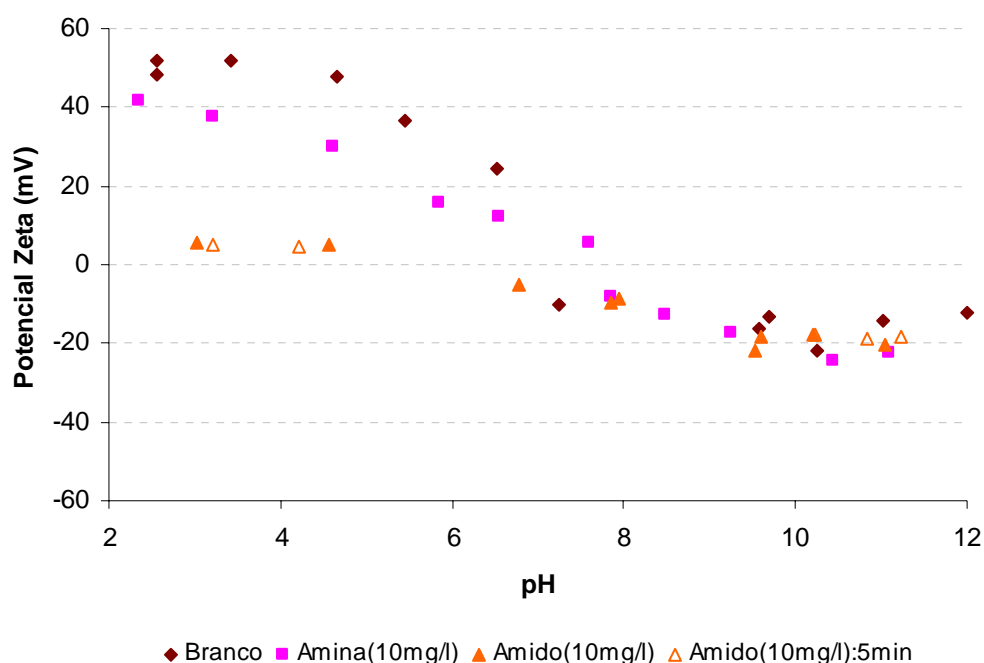


Figura 5.2 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com amido e amina.

Para o quartzo, figura 5.3, observa-se um comportamento oposto ao da hematita. Enquanto a amido não alterou significativamente o potencial zeta do quartzo a amina alterou fortemente. O PIE do quartzo ocorreu em pH 3. Amina começou a se adsorver em pH 4, quando a carga superficial do quartzo era suficientemente negativa, cerca de -15 mV. A diminuição do pH resulta na diminuição da carga superficial, o que leva ao aumento da atração eletrostática entre reagente e mineral, ocasionando aumento da adsorção e manutenção do potencial zeta do agregado até que, em pH 10, a predominância de amina na forma molecular faz com que o potencial caia rapidamente até atingir os valores obtidos sem adição de reagente.

FUERSTENAU & PRADIP (2005) apresentaram resultados semelhantes. Apesar do ponto de reversão de carga ocorrer em pH 3, o potencial zeta continua decrescente até valores por volta de 9, quando começa a subir para um ponto de máximo em pH 10,5 e volta a cair.

VIANA (2006) também mediu o potencial zeta de um quartzo e obteve o PIE em pH 2,5. Ele ainda atribuiu a diferença encontrada em diversos estudos aos equipamentos de utilizados para as medições. Contudo, a diferença devido à natureza das amostras minerais também deve ser considerada. Essa diferença fica evidente quando comparamos o resultado obtido por VIANA (2006), 2,5, com aquele obtido neste estudo, 3, ambos realizados no mesmo aparelho com amostras diferentes. O aumento do potencial zeta, devido a adsorção de amina, também começou a ocorrer em pH mais ácido, igual a 5, no experimento de VIANA (2006), certamente devido às diferentes químicas entre os coletores.

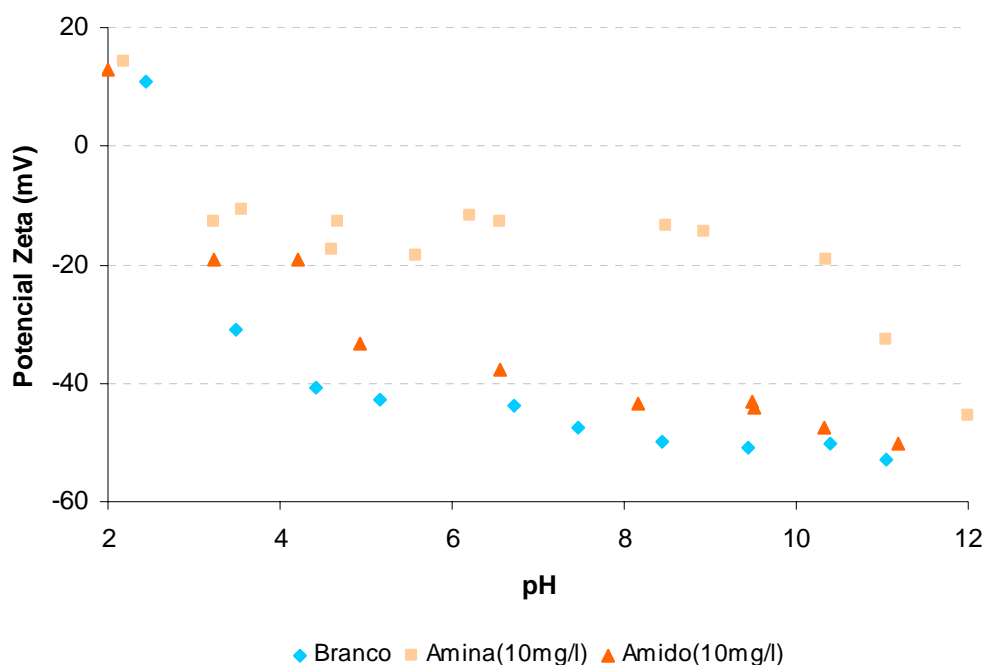


Figura 5.3 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com amido e amina.

Os resultados ilustrados nas figuras 5.2 e 5.3 confirmam a seletividade dos minerais/reagentes: quartzo/amina e hematita/amido. Raciocínio similar foi usado com os demais reagentes para checar a adsorção e seletividade em concentrações que não fossem superiores às utilizadas para o amido.

Foram testadas duas carboximetilceluloses da Denver, a com maior grau de substituição, CMC1, e a com menor, CMC3, e uma da Lamberti, DMLAB, que apresentou resultados mais promissores nos testes de flotação.

Todas causaram uma diminuição acentuada do potencial zeta da hematita, figura 5.4, na região de pH ácido. Com elevação do pH a CMC3 foi a que afetou mais fortemente o potencial da hematita, apesar da CMC1 apresentar maior grau de substituição. Apesar da pequena diferença, cerca de 10 mV, esse efeito pode ser atribuído a uma maior adsorção da CMC3, que possui maior viscosidade. Essa observação é contrária à obtida por SHORTRIDGE *et al* (1999). Contudo, esse autor utilizou baixas dosagens e outro mineral, o talco, que apresenta um mecanismo diferente de adsorção (KHRAISHEH *et al*, 2004) do proposto para a hematita (LIU & LASKOWSKI, 1999). HOOGENDAM *et al* (1998b) obtiveram resultados semelhantes para hematita sintética aos obtidos neste estudo, onde, atribuíram à componente eletrostática o papel principal no mecanismo de adsorção desses polímeros e afirmaram que o grau de substituição não afeta a adsorção. Ainda foi observado que a CMC DLMAB ocasionou uma fraca floculação das partículas de hematita para valores de pH abaixo de 8.

Os resultados de potencial zeta após condicionamento com as carboximetilceluloses indicaram que não houve adsorção significativa do reagente no quartzo na faixa de pH básico, indicando que esses reagentes adsorvem mais fortemente na hematita do que no quartzo. Em pH ácido, menor que 3, ocorreu diminuição do potencial zeta, evidenciando adsorção por atração eletrostática. A carga superficial do quartzo é muito

mais negativa do que a da hematita em pH básico, o que impossibilita uma conclusão definitiva da seletividade desses reagentes em relação a hematita, que poderia ocorrer por uma menor repulsão eletrostática ou maior afinidade química entre os sítios ativos. O mecanismo de adsorção desses reagentes ainda é muito controverso, porém a maioria dos estudos afirma que esses dois fatores teriam efeito na adsorção (LIU *et al*, 2000; FUJIMOTO & PETRI, 2001; LAGERGE *et al*, 2002).

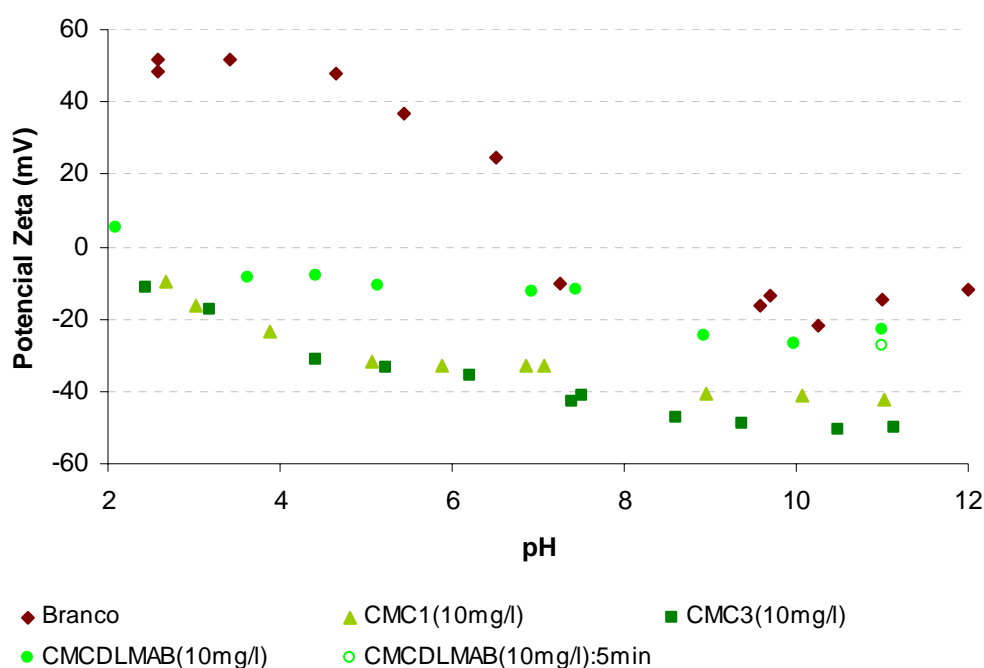


Figura 5.4 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com carboximetilceluloses.

As medidas de potencial zeta após adsorção de lignossulfonatos, figuras 5.6 e 5.7, levaram a conclusões semelhantes às obtidas com as carboximetilceluloses. Todos os três reagentes testados apresentaram comportamento muito semelhante, indicando que a massa molecular não possui influência na densidade de adsorção para o intervalo testado, de 3.000 a 55.000 u.m.a. Além disso, o valor do pH não teve efeito sobre o potencial zeta da hematita após adsorção dos lignossulfonatos. RATINAC *et al* (2004) atribuíram essa observação a dois efeitos que contribuem para diminuição da intensidade da componente eletrostática: em pH ácido ocorre ionização do

lignossulfonato, enquanto em pH básico ocorreria redução de sítios positivos na superfície do sólido. GRIGG & BAI (2004) atribuíram à componente eletrostática a adsorção desse tipo de reagente em quartzo, conforme evidenciado na região de pH ácido, da figura 5.7.

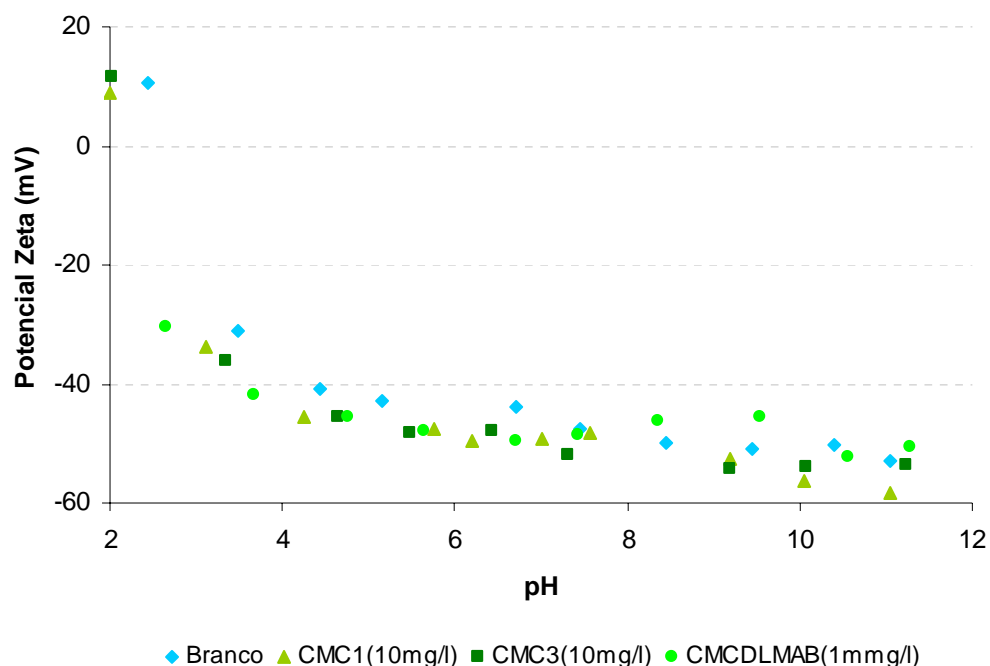


Figura 5.5 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com carboximetilceluloses.

A goma de guar atuou como forte agregante da hematita, fazendo com que a leitura do potencial zeta não fosse possível para as concentrações de 10 e 1 mg/l. Por isso foram realizadas medidas com amostras minerais condicionadas em solução a 0,1 mg/l desse reagente. No quartzo ficou evidente a influência da concentração no potencial zeta e, conseqüentemente, na adsorção da goma de guar em quartzo.

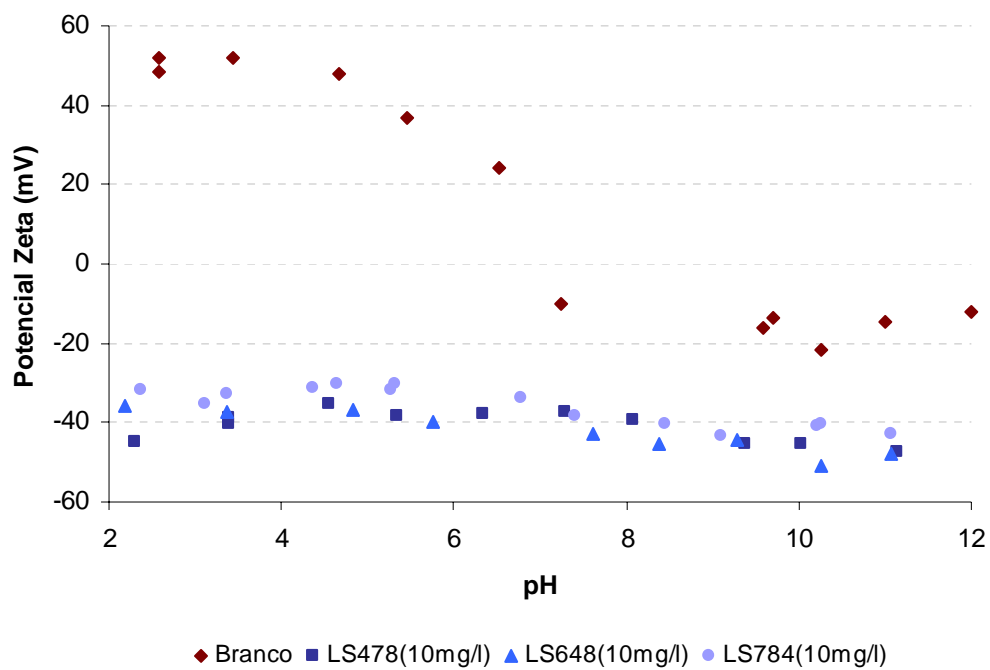


Figura 5.6 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com lignossulfonatos.

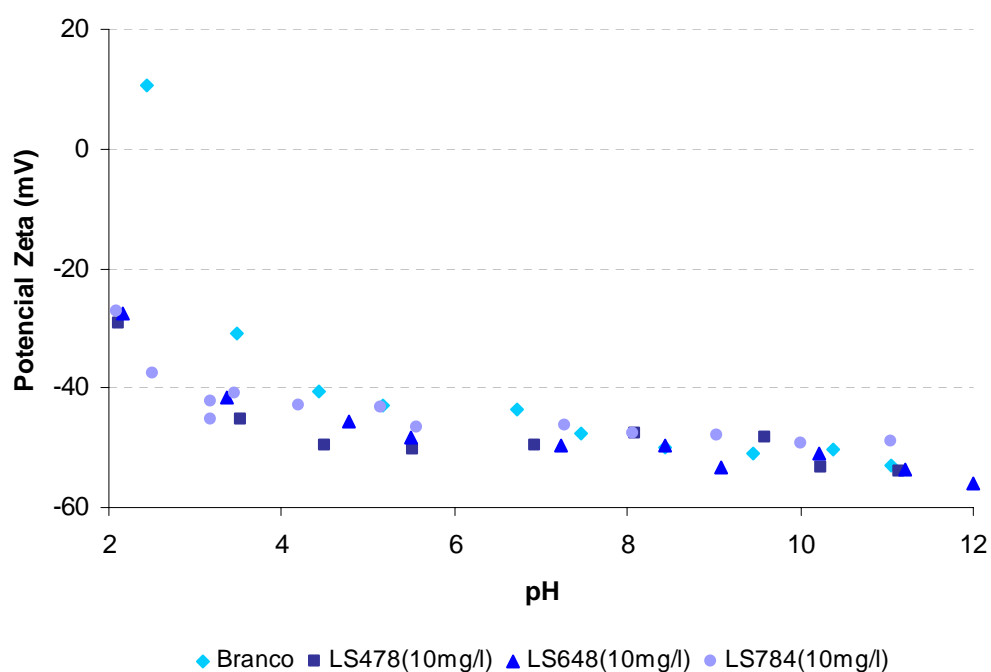


Figura 5.7 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com lignossulfonatos.

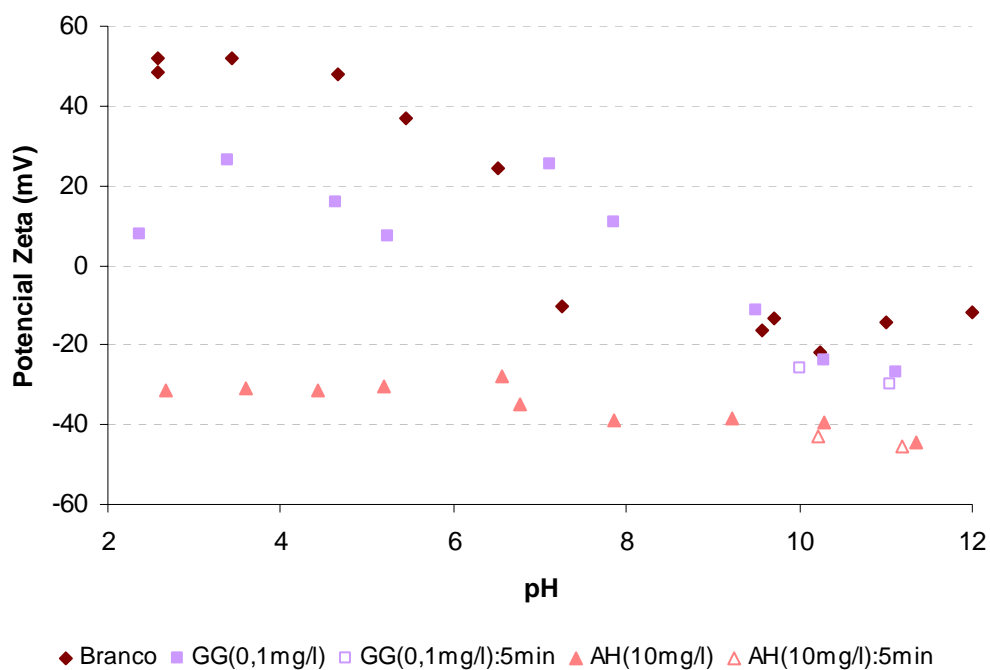


Figura 5.8 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com goma de guar e ácido húmico.

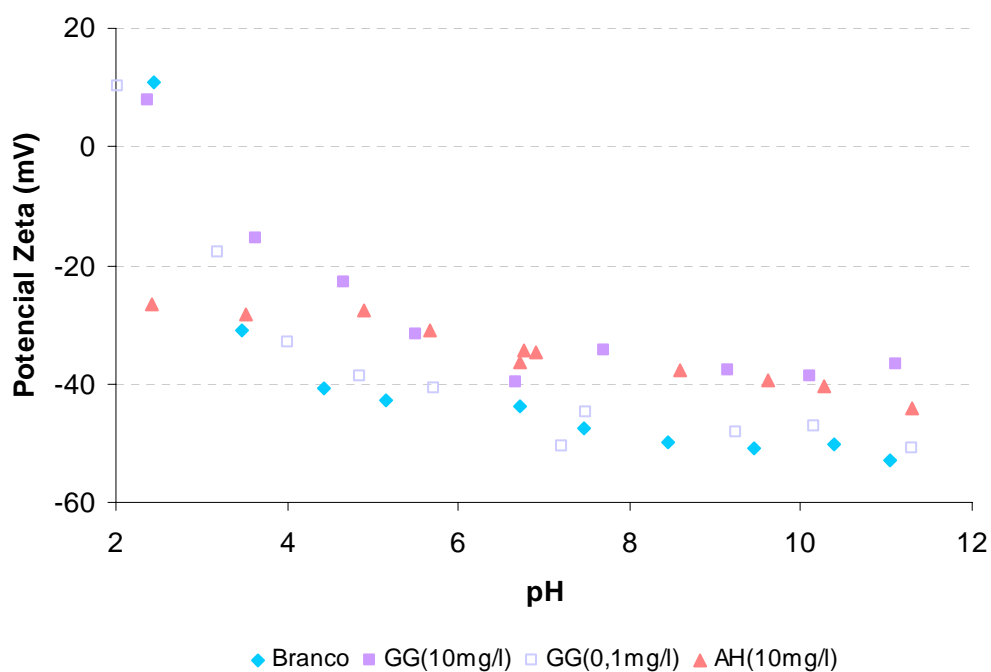


Figura 5.9 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com goma de guar e ácido húmico.

Em ambos minerais, após condicionamento com goma de guar, houve a diminuição do potencial zeta, conforme relatado por BICAK *et al* (2007). Outra afirmação desses autores, observado para o quartzo, é que o aumento da concentração desse reagente diminuiu o potencial zeta desse mineral. Esse efeito se deve ao rearranjo das macromoléculas do reagente com extensão dos “*loops*” da cadeia hidrocarbônica a medida que a concentração é aumentada, causando deslocamento do plano de cisalhamento e aumento da dupla camada elétrica. Os resultados, apresentados nas figuras 5.8 e 5.9, foram característicos de adsorção com componente predominantemente química. Ausência da componente eletrostática pode ser atribuída a fraca carga exibida pela molécula em água (ROBERTSON *et al*, 2003). A determinação da ação seletiva da goma de guar fica comprometida somente com a análise das medidas de potencial zeta. Contudo, o efeito floculante e a nítida influência do condicionamento, mesmo com solução em baixas concentrações, ambos somente exibidos para hematita, indicam a maior adsorção desse reagente por esse mineral. Além disso, MA & PAWLIK (2007) afirmaram que ela se adsorve preferencialmente em hematita através de ligações de hidrogênio. Esse mecanismo também foi relatado por RATH & SUBRAMANIAN (1997) e RATH *et al* (2000). Em regiões de pH alcalino, a repulsão eletrostática entre as moléculas do reagente e a superfície mineral começa a inibir a adsorção.

O condicionamento com ácido húmico teve efeito diferente nos minerais testados. Enquanto ele diminuiu enormemente o potencial zeta da hematita, principalmente em pH ácido, no quartzo essa diminuição só se manifestou abaixo do PIE desse mineral. Isso evidencia o efeito da componente eletrostática na adsorção desse reagente. Acima do ponto de reversão de carga, apesar de menos significativa, ainda ocorre alteração do potencial zeta de uma maneira muito semelhante à apresentada pelo condicionamento com amido. Comparativamente ao amido, o ácido húmico modificou mais fortemente a carga superficial dos minerais. Esse fato pode ser um indicativo da

maior adsorção desse último reagente em ambos minerais, desde que ambos reagentes tenham cargas superficiais semelhantes. Isso o caracterizaria como menos seletivo para esse sistema. Diversos autores também atribuíram a adsorção do ácido húmico em óxidos de ferro às interações eletrostáticas em pH ácido, e a interações químicas (formação de complexos e interações de hidrogênio), em pH básico (NAYAK *et al*, 1990; VERMEER & KOOPAL, 1998; HUR & SCHLAUTMAN, 2003; RAMOS-TEJADA *et al*, 2003; ILLÉS & TOMBÁ CZ, 2004; TOMBÁ CZ *et al*, 2004).

De acordo com as figuras 5.10 e 5.11, observou-se que a poliacrilamida N300 causou um efeito floculante nas partículas de hematita e em pH inferior a 8 para o quartzo que impossibilitou a leitura do potencial zeta na concentração testada. A N100, por sua vez, não exibiu esse efeito. Mais uma vez a condicionamento com esse reagente teve um efeito mais pronunciado na alteração do potencial zeta da hematita do que na do quartzo, aproximando o valor medido do potencial zeta de 0, em ambos os casos, devido ao baixo grau de ionicidade do reagente. Conforme já discutido anteriormente para o amido, goma de guar e ácido húmico, a poliacrilamida exibe uma característica típica de reagente com adsorção química. Assim como o ácido húmico e goma de guar, esse reagente, aparentemente, possui maior afinidade pelo quartzo do que o amido, ou seja, atua com menor seletividade no sistema estudado. Outros estudos também atribuíram a adsorção de poliacrilamidas em hematita, principalmente, a interações químicas (KHANGAONKAR & SUBRAMANI, 1993; BAJPAI & BAJPAI, 1995; CHIBOWSKI & WISNIEWSKA, 2002), enquanto outros atribuíram à componente eletrostática (GEBHARDT & FUERSTENAU; 1983). Essa diferença de comportamento deve ser atribuída a diferenças nas moléculas de poliacrilamidas. Por serem polímeros com grandes estruturas, pequenas variações como, por exemplo, no grau de ionicidade, substituição e/ou conformação da molécula, podem resultar em modificações que irão afetar sobremaneira os mecanismos de adsorção.

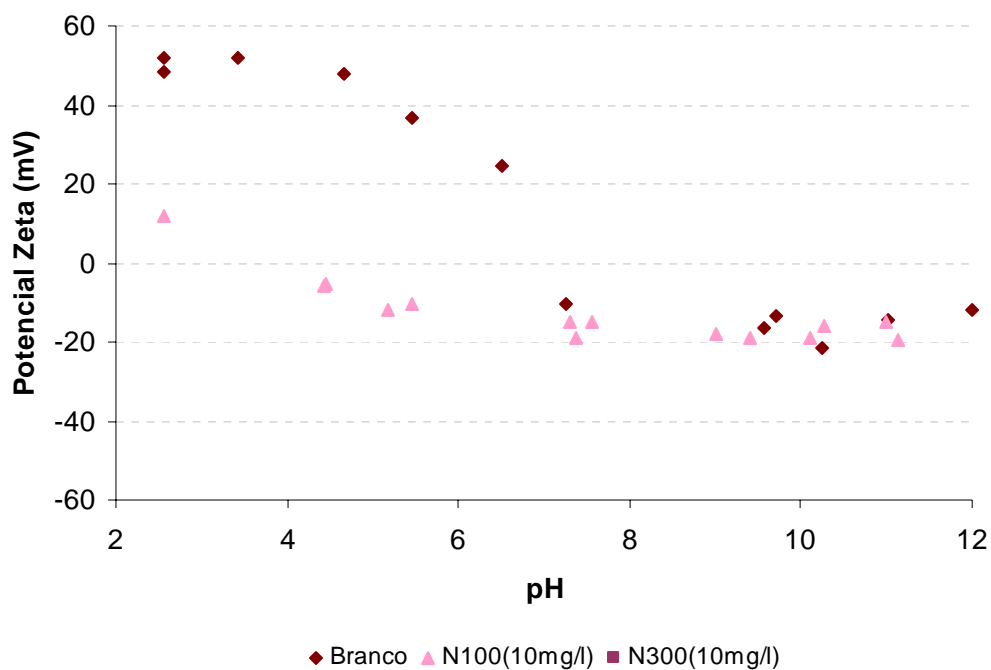


Figura 5.10 – Potencial zeta natural da hematita e após adsorção com poliacrilamida.

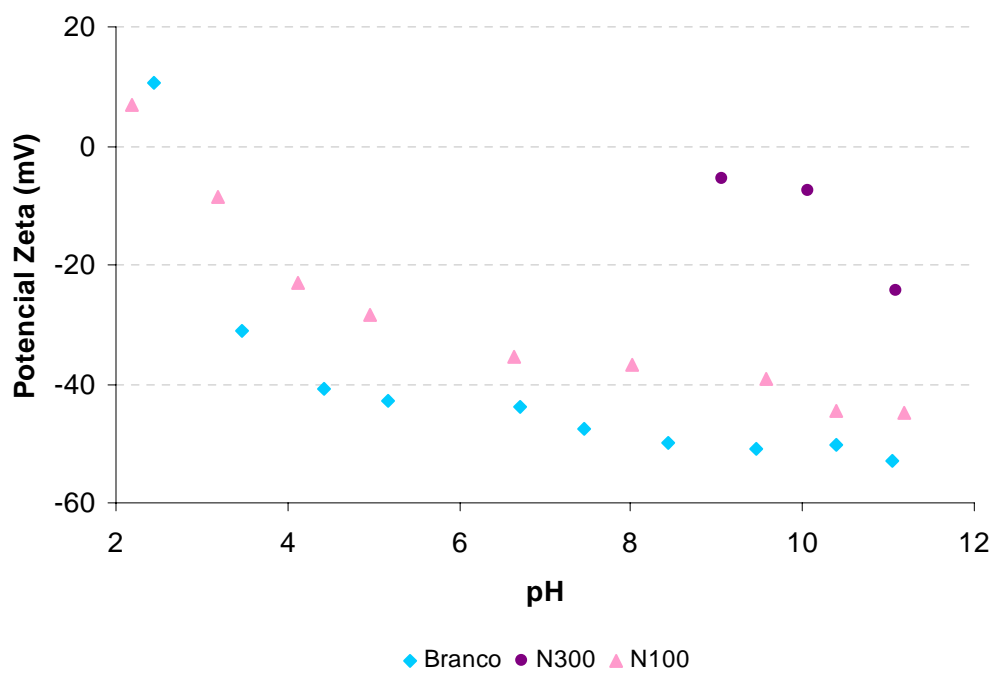


Figura 5.11 – Potencial zeta natural do quartzo e após adsorção com poliacrilamidas.

5.3 Testes de flotação

5.3.1 Microflotação

Os testes de microflotação foram realizados inicialmente em diferentes dosagens de amina, sem adição de depressores, para determinar a concentração ideal de coletor/espumante. Os resultados com hematita, figura 5.12, e quartzo, figura 5.13, são apresentados a seguir.

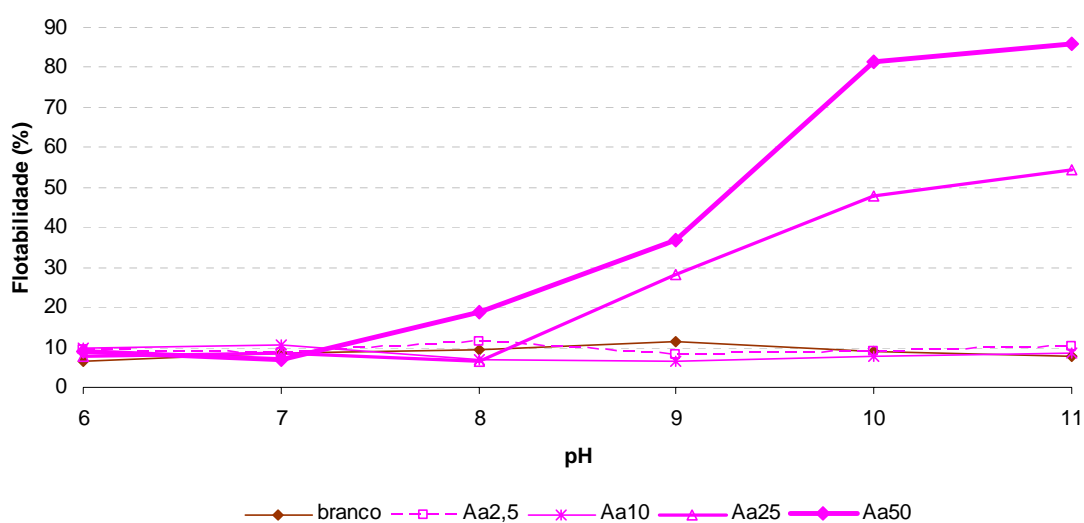


Figura 5.12 – Flotabilidade da hematita em função do pH e dosagem de amina.

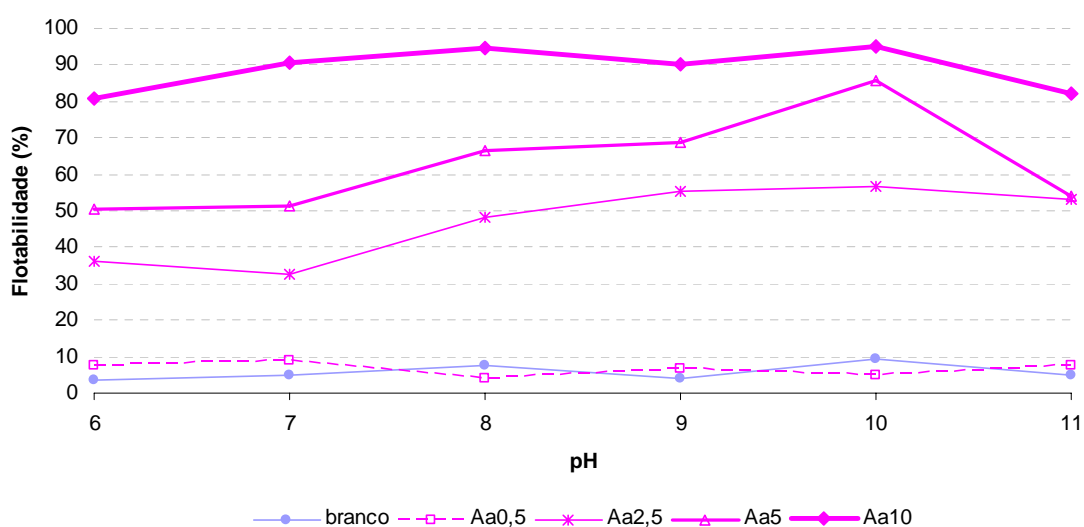


Figura 5.13 – Flotabilidade do quartzo em função do pH e dosagem de amina.

A hematita apresentou um arraste ligeiramente maior do que o quartzo. Contribuíram para o arraste o percentual de finos, no caso da hematita, e a menor densidade do quartzo. A influência do percentual de finos na flotabilidade da hematita foi identificada por PAVLOVIC (2002).

Com os resultados, foi evidenciada a maior densidade de adsorção da amina no quartzo, onde, mesmo em baixas concentrações a flotabilidade foi elevada. A flotabilidade do quartzo ocorreu em toda faixa de pH testada, enquanto da hematita somente em uma faixa mais básica, onde a carga superficial desse último mineral era suficiente para que não ocorresse a repulsão eletrostática. O quartzo exibiu flotabilidade máxima em pH igual a 10, enquanto para hematita foi em pH 11. A diminuição da flotabilidade do quartzo se deve à conversão de amina ionizada (coletora) em molecular (espumante). O aumento do pH, apesar de ter um efeito negativo na flotabilidade, também contribui positivamente pela diminuição da carga superficial do mineral. No caso da hematita, que possui carga superficial muito menor do que a do quartzo, essa influência positiva tem efeito mais forte até valores mais elevados de pH. CORRÊA (1994) identificou que essa elevação ocorre somente até pH 11.

A adição de amido, figuras 5.14 e 5.15, ocasionou a depressão de ambos os minerais, sendo muito mais pronunciada para a hematita.

Com base nesses resultados, definiu-se que a investigação da flotabilidade, na presença dos reagentes alternativos, seria estudada em pH 10 e concentrações de amina de 50 mg/L, quando utilizada hematita, e 5 mg/L, quando utilizado quartzo. Foram, então, realizados testes de microflotação com condicionamento de depressores alternativos em diferentes dosagens. Os resultados são apresentados nas figuras 5.16 até 5.19.

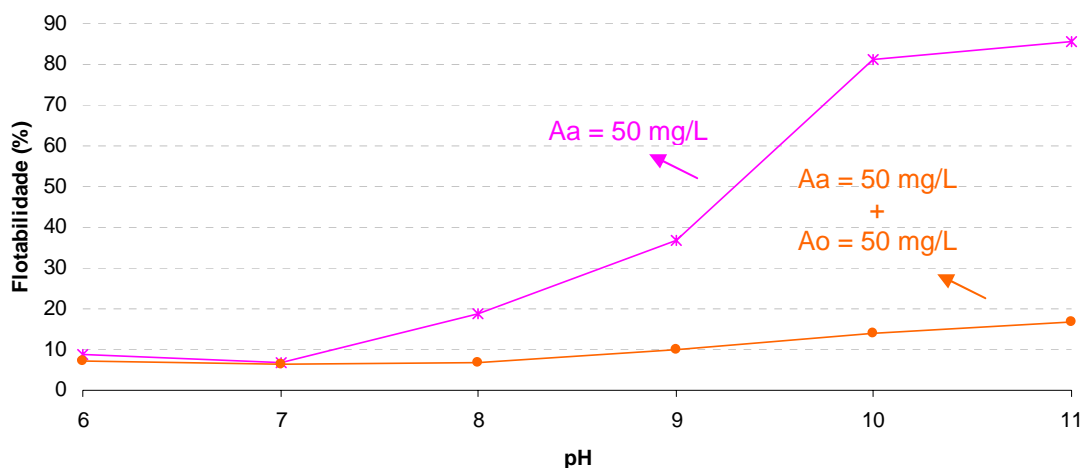


Figura 5.14 – Flotabilidade da hematita em função do pH condicionada com amina e com amina e amido.

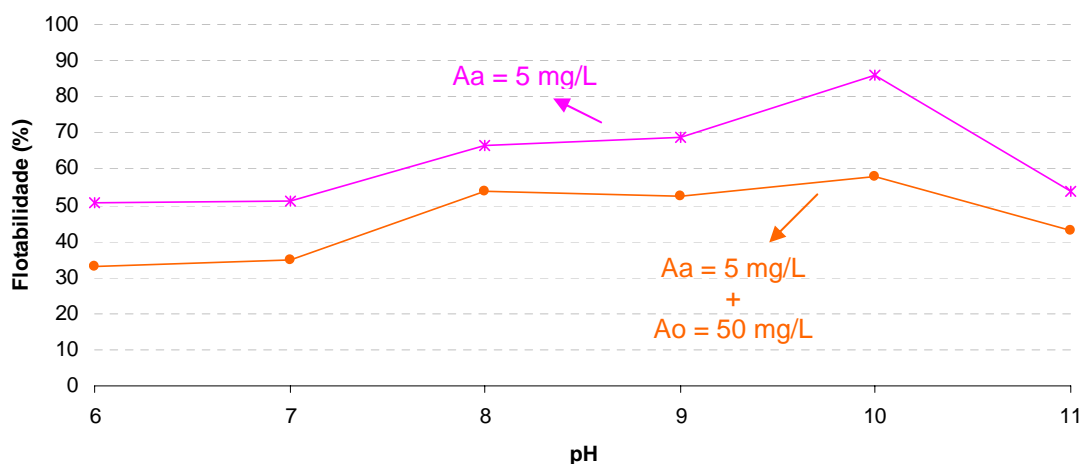


Figura 5.15 – Flotabilidade do quartzo em função do pH condicionada com amina e com amina e amido.

As carboximetilceluloses, de uma forma geral, tiveram pequeno efeito na flotabilidade de ambos os minerais quando comparados com amido. A única que se destacou foi a DLMAB, a qual, em concentrações mais elevadas deprimiu fortemente a hematita e teve pouca influência na flotabilidade do quartzo. Todas as outras

carboximetilceluloses não afetaram significativamente a flotabilidade do quartzo e da hematita, mesmo em dosagens mais elevadas.

FERREIRA *et al* (2007) não identificou nenhum efeito da adição de CMC, até 500 g/t, na depressão de nove tipos de minério de ferro. O amido, por sua vez, teve forte influência. Os resultados apresentados neste estudo, nos de CASTRO *et al* (2005) e ARAUJO *et al* (2005c) indicam a necessidade de uma investigação com um maior número de CMC's, pois somente alguns dos reagentes testados exibiram desempenho satisfatório.

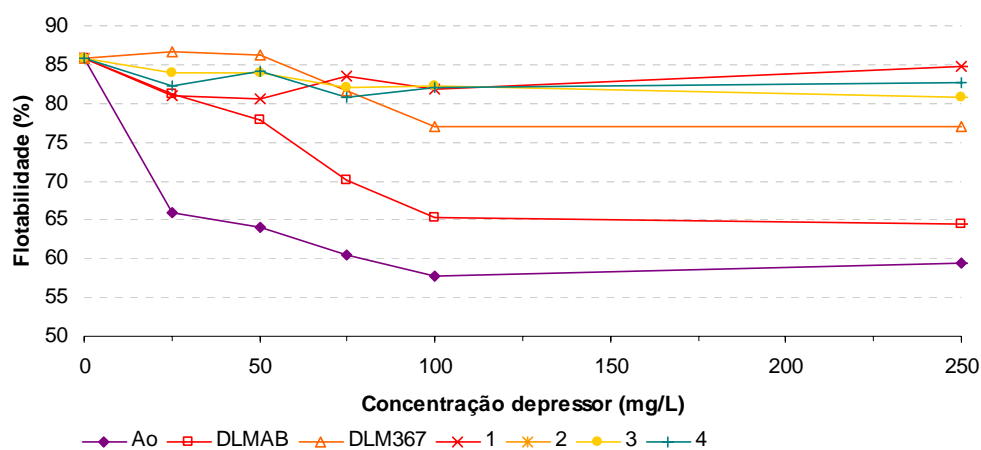


Figura 5.16 – Flotabilidade da hematita em função da dosagem de carboximetilceluloses.

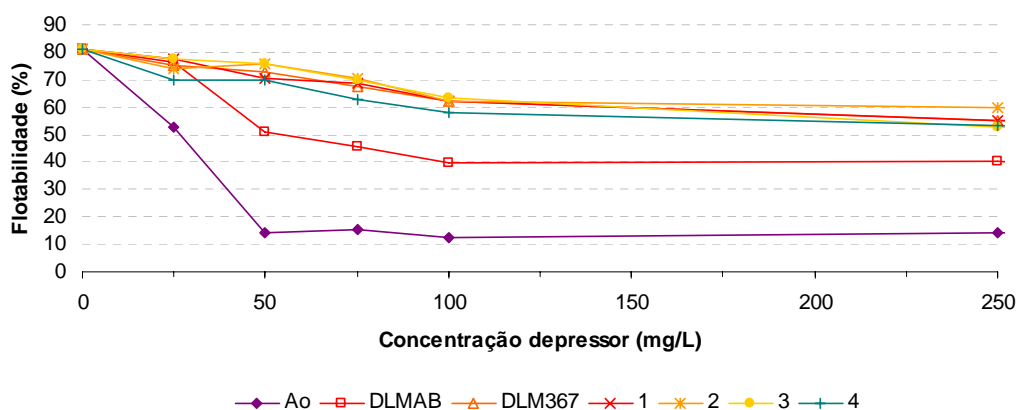


Figura 5.17 – Flotabilidade do quartzo em função da dosagem de carboximetilceluloses.

Os lignossulfonatos testados, semelhantemente à maioria das CMC's, não afetaram a flotabilidade dos minerais. Foi detectada uma diminuição desse parâmetro com aumento da concentração, porém, mesmo em dosagens mais elevadas os valores de flotabilidade da hematita ainda foram muito elevados. Esse fato indica que apesar desses reagentes agirem como depressores dos minerais, possuem desempenho muito aquém do obtido com o amido.

A goma de guar, assim como amido, deprimiu significativamente os minerais. A hematita foi mais fortemente afetada.

O ácido húmico exibiu valores de flotabilidade intermediários aos melhores resultados, obtidos com amido e goma de guar, e demais resultados. Em altas dosagens, maior que 50 g/t, o ácido húmico apresentou resultados que apontam para a possibilidade de sua utilização como depressor da hematita na flotação de minério de ferro. Apesar de ter tido efeito na depressão de ambos minerais, foi mais significativo na redução da flotabilidade da hematita.

Testes realizados por SANTOS & OLIVEIRA (2005 e 2007) utilizando ácido húmico foram efetivos na separação da hematita do quartzo na faixa de pH de 9,5 a 11,5. o aumento na concentração do reagente diminuía a flotabilidade de ambos minerais. Quartzo só foi significativamente deprimido para concentrações acima de 60 mg/L.

Com os resultados obtidos nos testes de microflotação, foram obtidos indícios de que amido e goma de guar são os reagentes mais aconselháveis para a separação da hematita do quartzo durante a flotação. Ácido húmico e uma carboximetilcelulose exibiram comportamento intermediário, enquanto todos os outros reagentes exibiram baixo desempenho.

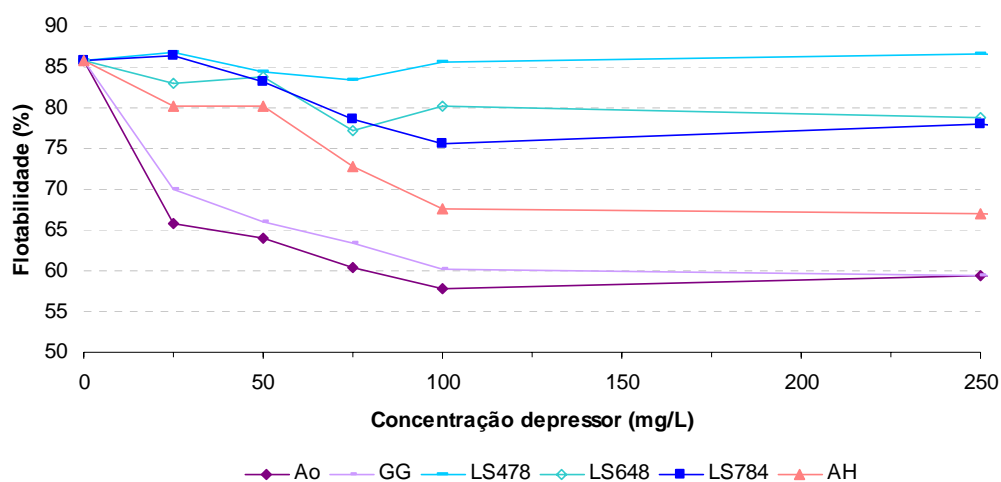


Figura 5.18 – Flotabilidade da hematita em função da dosagem de lignossulfonatos, goma de guar e ácido húmico.

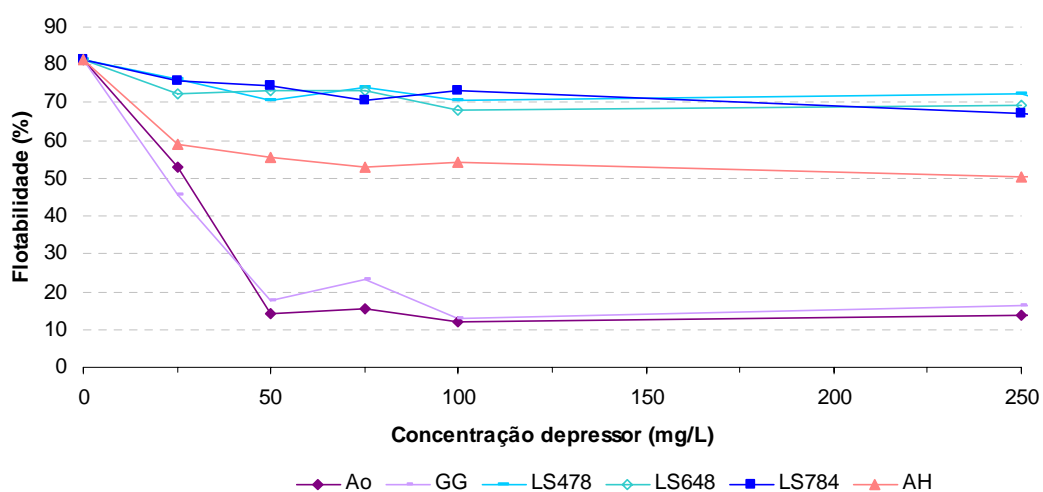


Figura 5.19 – Flotabilidade do quartzo em função da dosagem de lignossulfonatos, goma de guar e ácido húmico.

5.3.2 Flotação em bancada

Inicialmente foi realizado um experimento fatorial, tabela 5.8, com duas variáveis, dosagem de amina e de amido, em dois níveis, com duas replicatas e em pH 10,5, para se estabelecer a dosagem de amina ótima de trabalho para o minério utilizado.

Teores de sílica no concentrado menores que 1,1 % e máxima recuperação metalúrgica foram buscados como meta.

Tabela 5.6 – Experimento para determinação da dosagem de amina

Fatores		Respostas	
Aa (g/t)	Ao (g/t)	SiO _{2c} (%)	RFe (%)
40	300	1,70	55,89
40	600	0,98	64,01
60	300	1,05	57,39
60	600	0,78	62,34
40	300	1,73	60,18
40	600	1,30	69,23
60	300	1,69	56,99
60	600	1,01	62,79

Os resultados indicam que é possível obter baixos valores de sílica no concentrado. Contudo, a recuperação metalúrgica no concentrado ficou abaixo de valores praticados industrialmente. MAPA (2006) obteve maiores recuperações, por volta de 70 %, para um minério semelhante ao estudado através da substituição de eteramina por eterdiamina. Outro minério com granulometria um pouco maior apresentou recuperações muito mais elevadas, por volta de 85-90 %, e maior teor de sílica no concentrado, cerca de 1,0 % a mais. A utilização de coluna de flotação também influenciou positivamente a recuperação metalúrgica.

Todas as checagens (gráficos, tabelas, etc.) que atestam a veracidade das premissas básicas (aleatorização dos erros, independência de populações, igualdade de variâncias, etc.) para uma aceitação confiável dos modelos utilizados são apresentadas nos anexos.

Os coeficientes de determinação dos modelos do experimento foram, para as respostas sílica no concentrado e recuperação metalúrgica, respectivamente, de 72 e

83 %. Análise dos resíduos, figura 5.20, mostra que as maiores variações estão para valores intermediários de sílica no concentrado e maiores valores de recuperação.

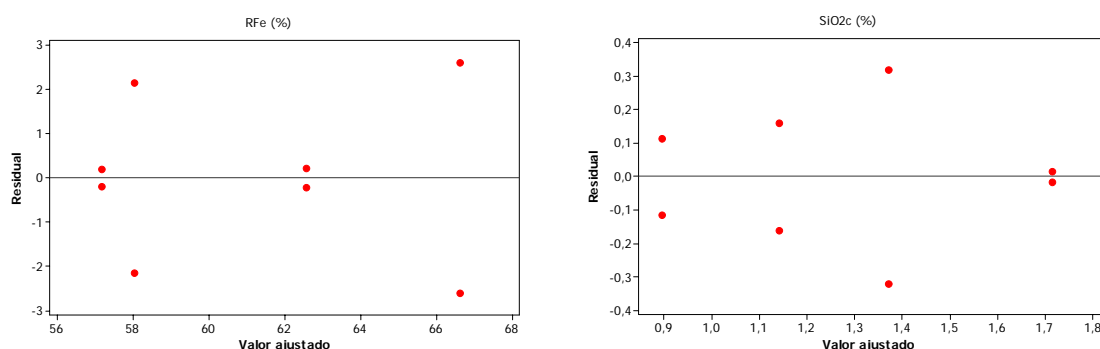


Figura 5.20 – Análise dos resíduos do experimento fatorial.

Com isso foi possível traçar curvas de isovalores, figura 5.21, para determinação da região de obtenção de baixa sílica e alta recuperação metalúrgica. Observa-se que os menores teores de sílica são obtidos em regiões de alta dosagem de amido e amina, enquanto a maximização da recuperação metalúrgica ocorre em altas dosagens de amido e baixas dosagens de amina. É de se esperar que o aumento excessivo da dosagem de amido comece, a partir de um determinado ponto, causar o aumento do teor de sílica no concentrado devido ao excesso desse reagente que passaria atuar também na depressão do quartzo. A dosagem excessiva de amina, conforme verificado na figura 5.21, causa diminuição da recuperação metalúrgica devido a flotação da hematita. Esse comportamento é condizente com a prática industrial.

A interpolação da figura 5.21 gerou a figura 5.22 que indicou a dosagem ótima de amina, em torno de 45g/t.

Em seguida, foi realizada uma série de testes de flotação com as variáveis dosagem de amina e pH mantidas constantes em 45 g/t e 10,5. Foram utilizados diferentes reagentes como depressores dos minerais de ferro e em dosagens variadas. A tabela com o planejamento e resultados dos testes está apresentada no anexo.

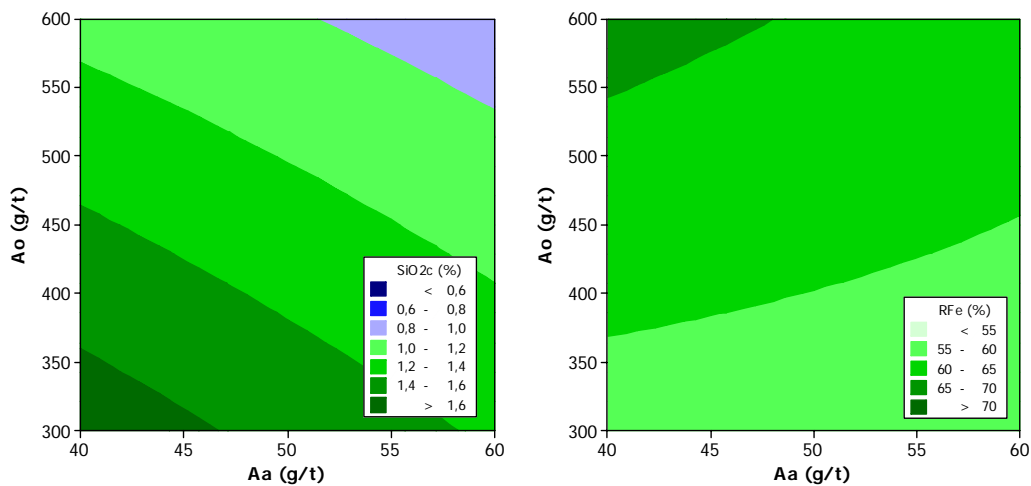


Figura 5.21 – Curvas de isovalores das variáveis resposta do experimento fatorial.

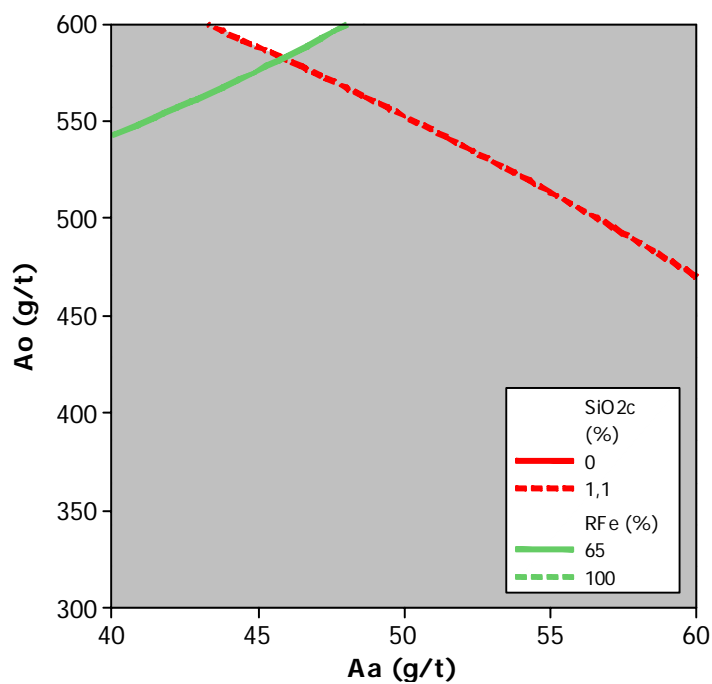


Figura 5.22 – Região de otimização da dosagem da amina para máxima recuperação e teores de sílica no concentrado menor que 1,1 %.

O desempenho da flotação com as carboximetilceluloses, figuras 5.23 e 5.24, só foi satisfatório no caso da DLMAB, apresentando teores de sílica no concentrado similares aos obtidos com amido e uma menor recuperação metalúrgica. Observa-se que a obtenção de baixos valores de sílica no concentrado, menor que 1,1 %, só foi

possível com alta dosagem de depressores. A utilização de qualquer carboximetilcelulose em dosagens mais baixas, inferiores a 100 g/t, resultou em concentrados com menor percentual de sílica, devido ao menor efeito dos mesmos como agente depressor, conforme os resultados de microflotação com amostras puras de mineral. A recuperação metalúrgica só foi influenciada pelo aumento da dosagem da CMC DLMAB. As demais CMC's, além de não afetarem a recuperação, resultaram em baixos valores, na ordem de 20 %, para qualquer dosagem. O aumento da dosagem das carboximetilceluloses 1, 2 e 3 ainda resultou num maior teor de sílica do concentrado, devido ao aumento da depressão de quartzo.

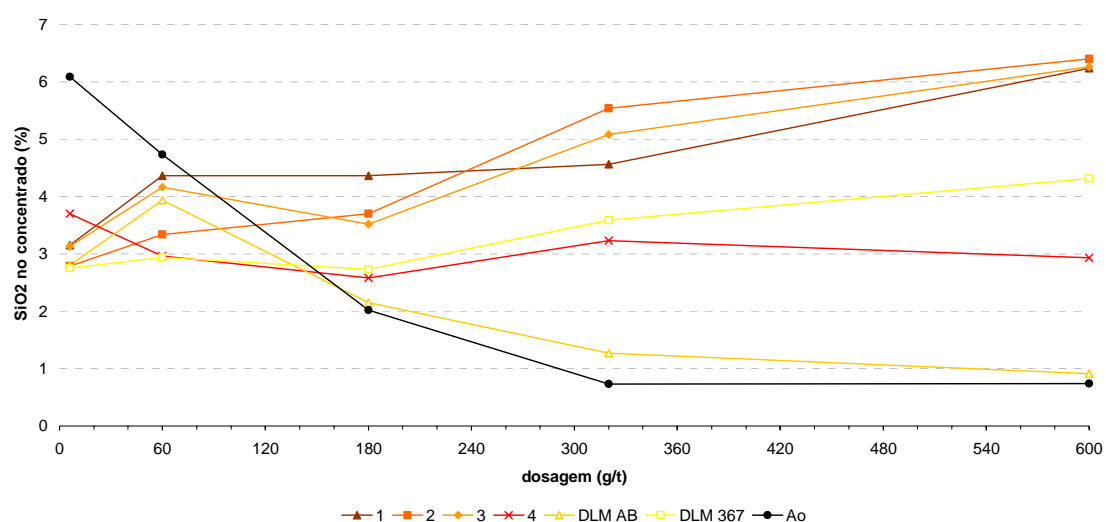


Figura 5.23 – Teor de sílica no concentrado em função da dosagem de carboximetilcelulose.

Esse resultado está de acordo com o obtido nos testes de microflotação, ou seja, a carboximetilcelulose que alterou mais fortemente a flotabilidade da hematita foi aquela que apresentou melhor desempenho na flotação. Analisando as medidas de potencial zeta também observamos que a DLMAB, em pH 10, foi a que tornou a superfície da hematita menos carregada negativamente. Como nenhuma CMC afetou o potencial zeta do quartzo, a utilização da DLMAB resulta em dois efeitos com conseqüências contrárias na flotação: diminuição da repulsão eletrostática entre a hematita, com

polímero adsorvido e o quartzo e aumento da agregação entre as partículas de hematita. Os valores de baixa sílica no concentrado indicam que o primeiro efeito não foi significativo.

Os resultados da figura 5.23 indicam que a massa molecular, nos valores do intervalo das carboximetilceluloses testadas, possui efeito significativo na recuperação metalúrgica, enquanto o grau de substituição não afeta os resultados.

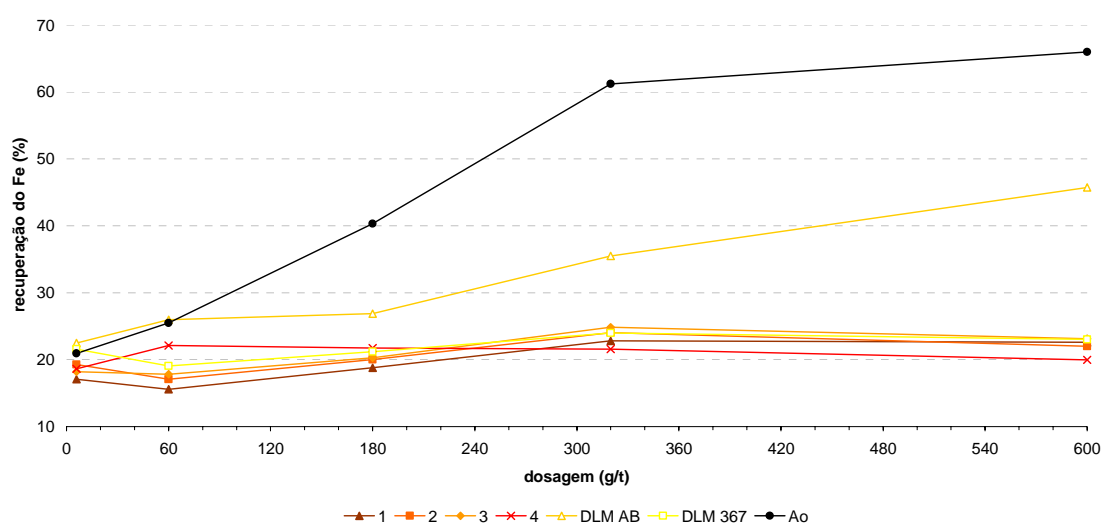


Figura 5.24 – Recuperação metalúrgica em função da dosagem de carboximetilcelulose.

Resultado contrário foi obtido por BICAK *et al* (2007), onde a massa molecular não influenciou na flotabilidade, porém a CMC com menor grau de substituição foi mais efetiva na depressão de pirita. Os autores atribuíram esse efeito à menor repulsão eletrostática entre mineral e reagente e, conseqüente, maior adsorção. Contudo as dosagens em que o efeito da CMC passou a ser significativo eram cem vezes maiores do que as dosagens que se mostraram eficientes com outro reagente, a goma de guar.

Resultados obtidos por CASTRO (2005) também apontaram o comportamento diferenciado na flotação catiônica reversa de minério de ferro de seis tipos de carboximetilcelulose de um mesmo fabricante. Os melhores resultados, em relação à recuperação metalúrgica e teor de sílica no concentrado, foram obtidos para dosagens elevadas, superiores a 500 g/t. Os resultados apontaram a viabilidade técnica de pelo menos duas amostras na substituição dos reagentes convencionais, flotamil e amidex.

Recuperações metalúrgicas superiores a 90 % também foram obtidas por ARAUJO *et al* (2005c), com utilização de três carboximetilceluloses, de diferentes massas moleculares e graus de substituição. Dosagens praticadas variaram de 50 a 200 g/t. Tanto a recuperação quanto o teor de sílica no concentrado foram proporcionais à dosagem de depressor. Teores de sílica, menores do que os obtidos com amido, 4 %, só foram obtidos para a dosagem de 50 g/t. Assim como no estudo de CASTRO (2005), foi utilizado um minério essencialmente hematítico e foi objetivado concentrados com teor de sílica entre 2,2 e 1,8 %.

MAPA (2006) verificou que a utilização isolada de carboximetilcelulose não trouxe melhorias no desempenho da flotação de dois diferentes minérios de ferro, com grande proporção de goethita e martita. Contudo, somente uma amostra desse reagente foi estudada.

SOUZA *et al* (2007a) obteve resultados semelhantes ao deste estudo. Foram testados sete tipos diferentes de depressores. Três carboximetilceluloses apresentaram desempenho ruim, enquanto uma apresentou resultados melhores dos que os amidos estudados, concentrado de 1,02 % de sílica e recuperação metalúrgica de 95,8 %. Contudo as dosagens de carboximetilcelulose foram elevadas, variando de 800 a 940 g/t.

Com base em todas essas observações, pode-se concluir que carboximetilcelulose possui grande potencialidade de utilização na depressão de hematita na flotação catiônica reversa de minério de ferro e o desempenho será fortemente afetado pelas características da polpa, principalmente mineralógicas, e propriedades químicas do depressor.

Os lignossulfonatos obtiveram resultados semelhantes às piores carboximetilceluloses, ou seja, produção de concentrados com elevados teores de contaminação, especialmente em dosagens mais elevadas, e baixa recuperação, figuras 5.25 e 5.26.

MAPA (2006) não avaliou o efeito isolado de lignossulfonato como depressor na flotação, contudo verificou que a adição de pequenas dosagens, 5 g/t, poderia gerar um ganho na recuperação metalúrgica, sem afetar a pureza do concentrado, dependendo das características do minério utilizado.

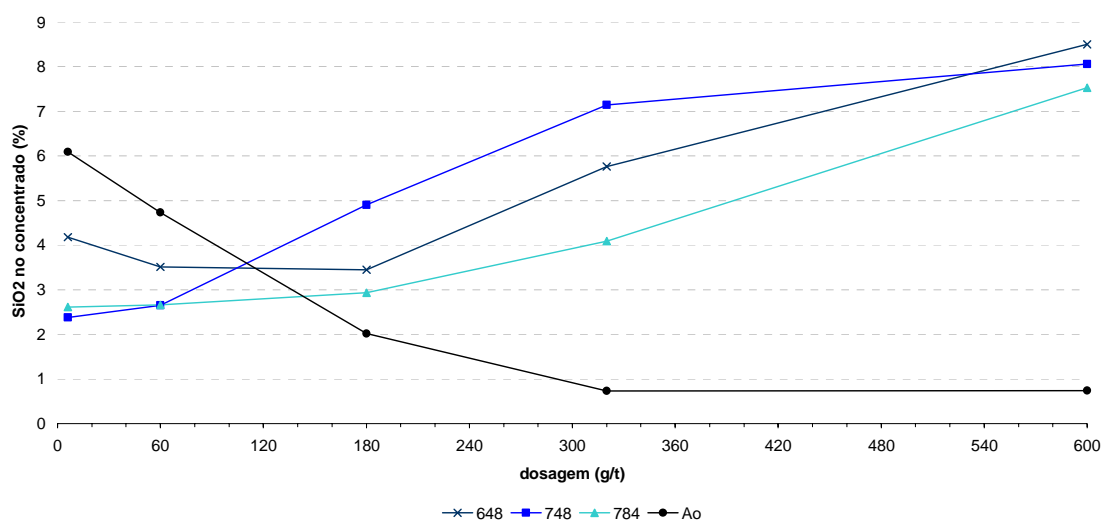


Figura 5.25 – Teor de sílica no concentrado em função da dosagem de lignossulfonato.

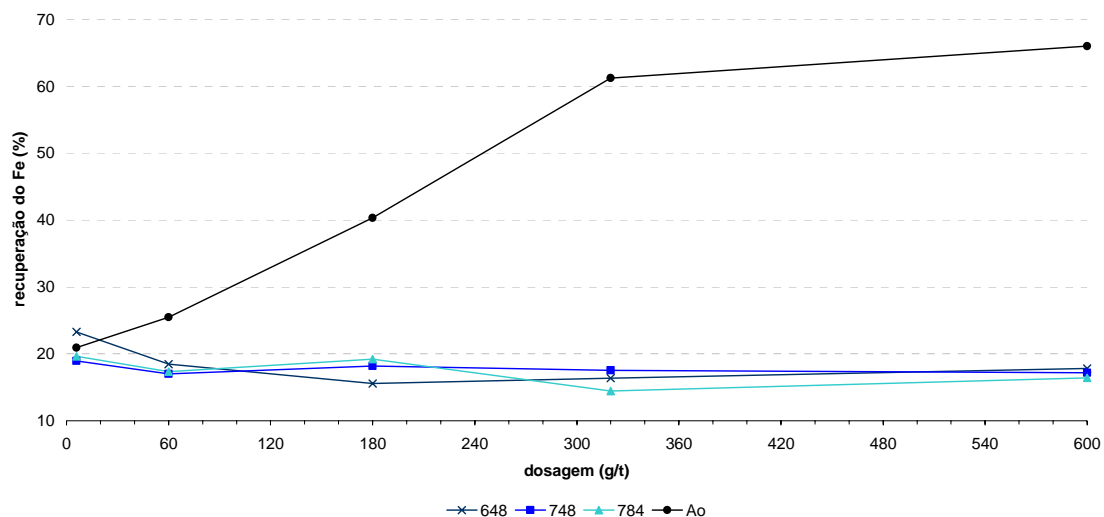


Figura 5.26 – Recuperação metálgica em função da dosagem de lignossulfonato.

O aumento da dosagem dos ácidos húmicos fornecidos pela Embrapa não afetou significativamente a recuperação metálgica nem o teor de sílica no concentrado, figuras 5.27 e 5.28. O aumento da dosagem do reagente fornecido pela Fluka, diferentemente dos demais depressores testados, resultou num forte aumento do teor de sílica no concentrado, indicando que ele não agiu seletivamente.

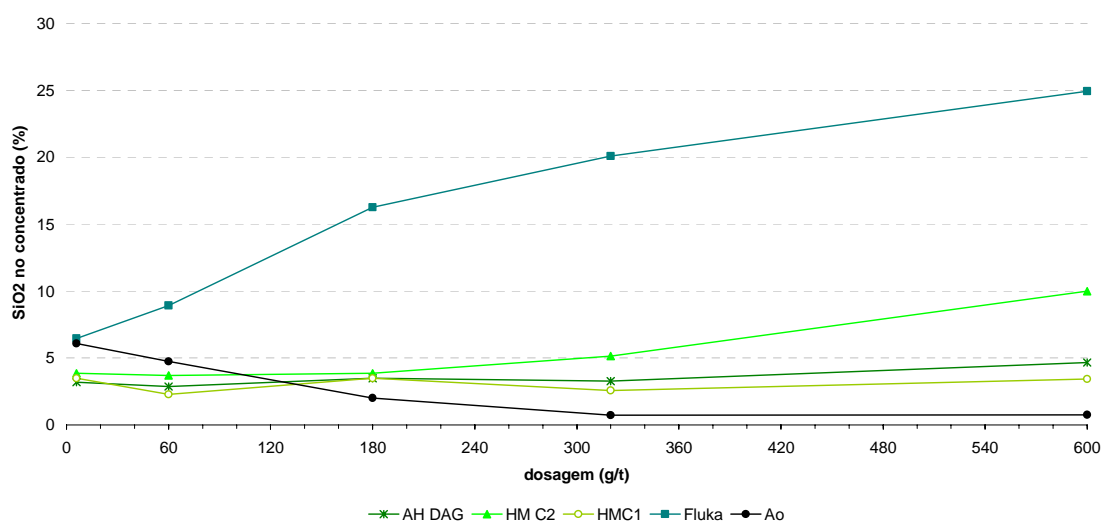


Figura 5.27 – Teor de sílica no concentrado em função da dosagem de ácido húmico.

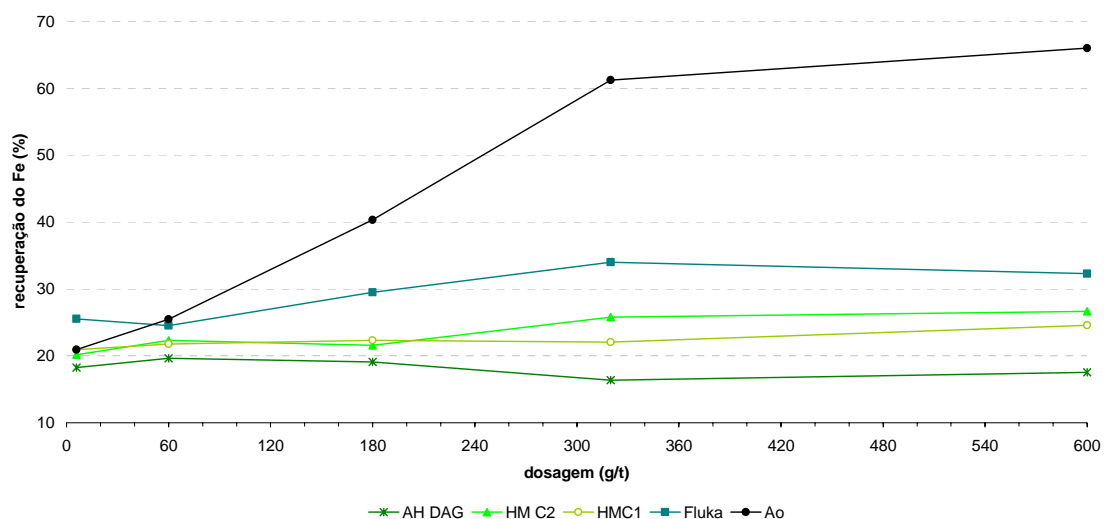


Figura 5.28 – Recuperação metalúrgica em função da dosagem de ácido húmico.

A interação entre moléculas de aminas carregadas, de carboximetilcelulose (NAGARAJ *et al*,1987; BARCK & STENIUS, 1994) e ácido húmico (ISHIGURO *et al*; 2007) já foi comprovada. Enquanto para as CMC's ela ocorreu somente em altas dosagens do polímero, com ácido húmico foi identificada em baixas concentrações. Essa interação poderia ter causado a depressão excessiva de quartzo, contudo esse fato só seria razoável caso a dosagem de coletor fosse suficiente para causar a formação de dupla camada. Os resultados obtidos no experimento fatorial indicam que a dosagem utilizada nesses testes, 45 g/t, ainda está longe de uma superdosagem, situação em que a recuperação metalúrgica se reduziria drasticamente devido à flotação da hematita. Esse resultado, provavelmente, se deve a adsorção não seletiva do ácido húmico.

A goma de guar apresentou os melhores resultados dentre todos os reagentes utilizados isoladamente, figuras 5.29 e 5.30. Comparativamente ao amido, a goma de guar resultou, já em menores dosagens, 60 g/t, numa sílica no concentrado pouco superior a 1,0 %. A ação da goma de guar foi superior à do amido até a dosagem de 320 g/t, quando passou a exibir comportamento ligeiramente inferior.

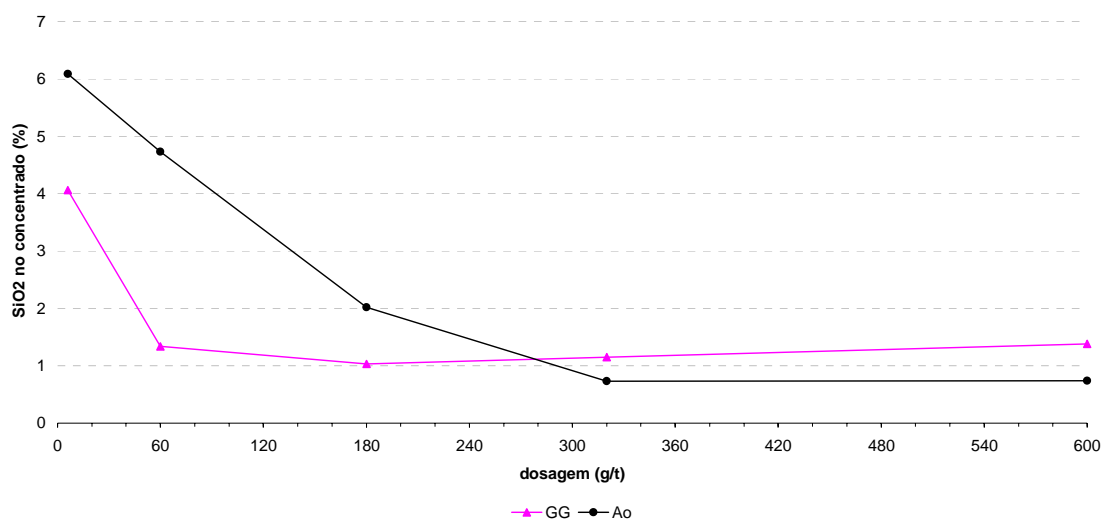


Figura 5.29 – Teor de sílica no concentrado em função da dosagem de goma de guar.

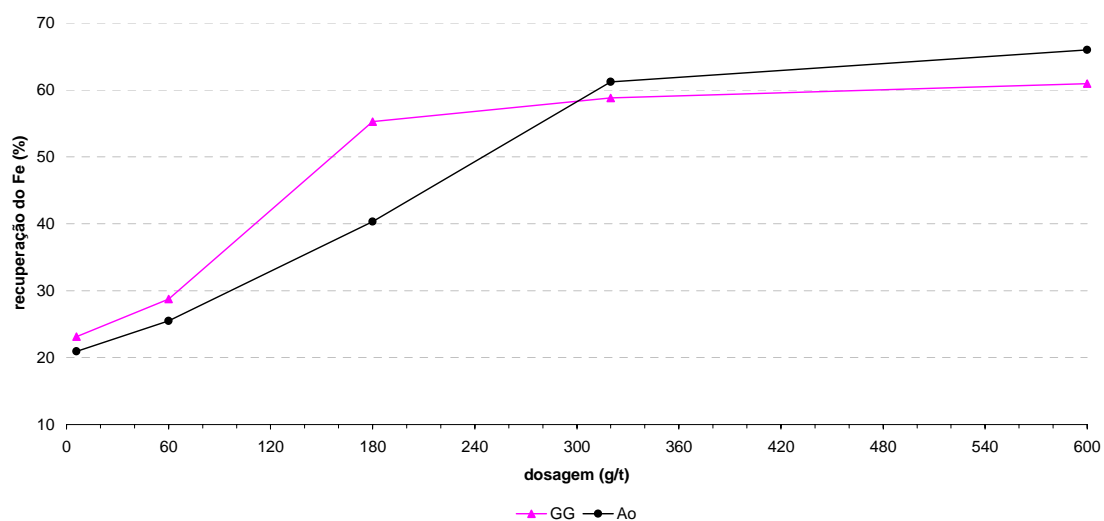


Figura 5.30 – Recuperação metalúrgica em função da dosagem de goma de guar.

Os reagentes que exibiram os melhores resultados, goma de guar, amido e CMC DLMAB, apresentaram uma semelhança já discutida anteriormente: foram bons depressores da hematita nos testes de microflotação e, em pH 10, não diminuiram drasticamente o potencial zeta da hematita, mantendo-o próximo de -20 mV. Ao contrário, o ácido húmico, apesar de ter apresentado desempenho satisfatório nos testes de microflotação, diminuiu o potencial zeta da hematita e, mais importante, não

teve resultados satisfatórios no teste de flotação. Esse é um indicativo da importância do grau de dispersão/agregação de um sistema de flotação. Outro fator que pode contribuir para a diferença de resultados encontrados seria a forma de adsorção desses dois reagentes, enquanto a goma de guar interage com a superfície mineral através de grupos hidroxil (RAMOS *et al*, 2003), a adsorção do ácido húmico (EDWARDS *et al*, 1996) é governada principalmente pelos grupos carboxílicos, ou seja, o primeiro grupo seria mais seletivo à hematita. Fica ainda evidenciada a afinidade entre os grupos glucopiranosose, comuns aos reagentes que apresentaram desempenho satisfatório, e a superfície da hematita.

Também foi investigada utilização de poliacrilamidas antes da adição de amido. Objetivou-se avaliar o efeito do grau de agitação da polpa na flotação em presença de poliacrilamidas.

DING & LASKOWSKI (2006) observaram a importância desse parâmetro e concluíram que o desempenho da flotação era maximizado pela formação, destruição e reformação dos flocos numa estrutura mais favorável para a adsorção de outro reagente na superfície mineral, no caso, amina em cinzas de carvão.

No presente estudo, foram realizados testes em diferentes concentrações de poliacrilamidas e diferentes velocidades de agitação da polpa durante o condicionamento e flotação. Foram testadas duas poliacrilamidas não-iônicas, classe que se mostrou mais promissora em estudos anteriores (TURRER, 2004). A dosagem de amido e os tempos de condicionamento foram mantidos constantes. Os resultados são comparados com o obtido sem adição de floculante, figuras 5.31 e 5.32. Não foram testadas poliacrilamidas isoladamente, pois, nessas condições, a sua ineficiência como depressor seletivo do óxido de ferro na flotação já foi comprovada (TURRER, 2004).

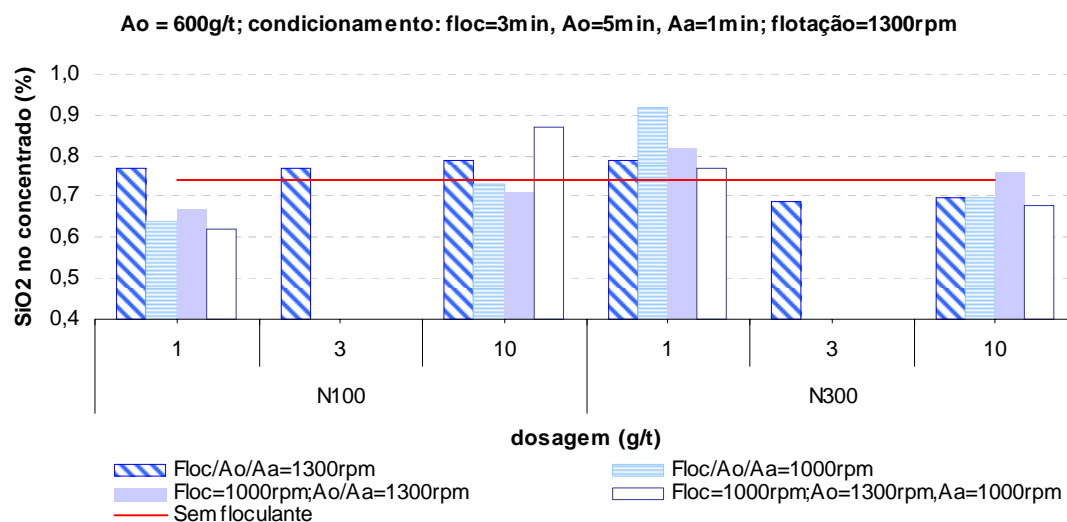


Figura 5.31 – Efeito do condicionamento e dosagem de flocculante na sílica no concentrado.

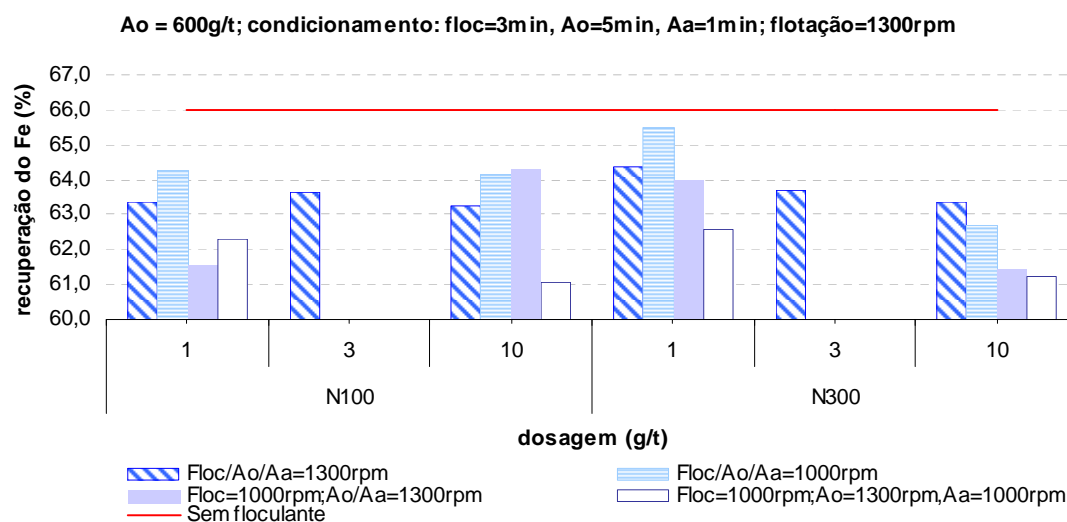


Figura 5.32 – Efeito do condicionamento e dosagem de flocculante na recuperação metalúrgica.

As condições de agitação durante e após o condicionamento da poliacrilamida afetaram os resultados dos testes de flotação. Contudo em nenhuma das condições testadas os resultados foram satisfatórios. As condições/dosagens que exibiram as maiores recuperações metalúrgicas foram as mesmas que obtiveram os maiores teores de sílica no concentrado. Além disso, nenhum resultado foi melhor do que o obtido somente sem a utilização do amido. A dosagem de poliacrilamida só exibiu

alteração significativa nos resultados quando o condicionamento foi efetuado em condições menos severas. O condicionamento em condições mais turbulentas pode causar a ruptura da cadeia do polímero, o que certamente atuou no efeito desse reagente.

Diferentemente dos resultados reportados por TURRER (2004) e MAPA (2006), a utilização de poliacrilamida possibilitou a obtenção, em algumas condições, de menor teor de sílica no concentrado e, em nenhuma situação, foi observado aumento da recuperação metalúrgica. Algumas diferenças que podem ter influência nos resultados são o equipamento de flotação, minério, tipo de amido e dosagem do floculante. As condições de menor contaminação do concentrado foram obtidas para dosagens de poliacrilamidas de 1 g/t. TURRER (2004) testou dosagens entre 2 e 10 g/t, enquanto MAPA (2006) usou de 5 a 100 g/t. Ambos utilizaram amido convencional com menores quantidades de amilose e amilopectina. Somente a alteração na razão entre essas duas substâncias já é suficiente para alterar o desempenho da agregação da hematita (WEISSENBORN, 1996). Em todos esses estudos ficou evidenciado o efeito mais significativo e positivo da utilização de poliacrilamida na flotação de minérios de menor granulometria.

Com base nos resultados dos testes discutidos anteriormente e resumidos na figura 5.33, optou-se por eliminar os reagentes que se mostraram pouco promissores nas próximas etapas do estudo, verificação do efeito do pH de flotação e utilização de misturas. É possível identificar na figura 5.34 testes realizados em condições (tipo e dosagem do reagente) que resultaram num bom ou mau desempenho da flotação. Os maus desempenhos podem ainda ser divididos em ruins devido somente à baixa recuperação metalúrgica ou a esse fato e o alto teor de sílica no concentrado. Grande parcela dos resultados foi classificada no último grupo. Com isso, foram escolhidos,

além do amido, a goma de guar e a carboximetilcelulose DLMAB como reagentes mais promissores.

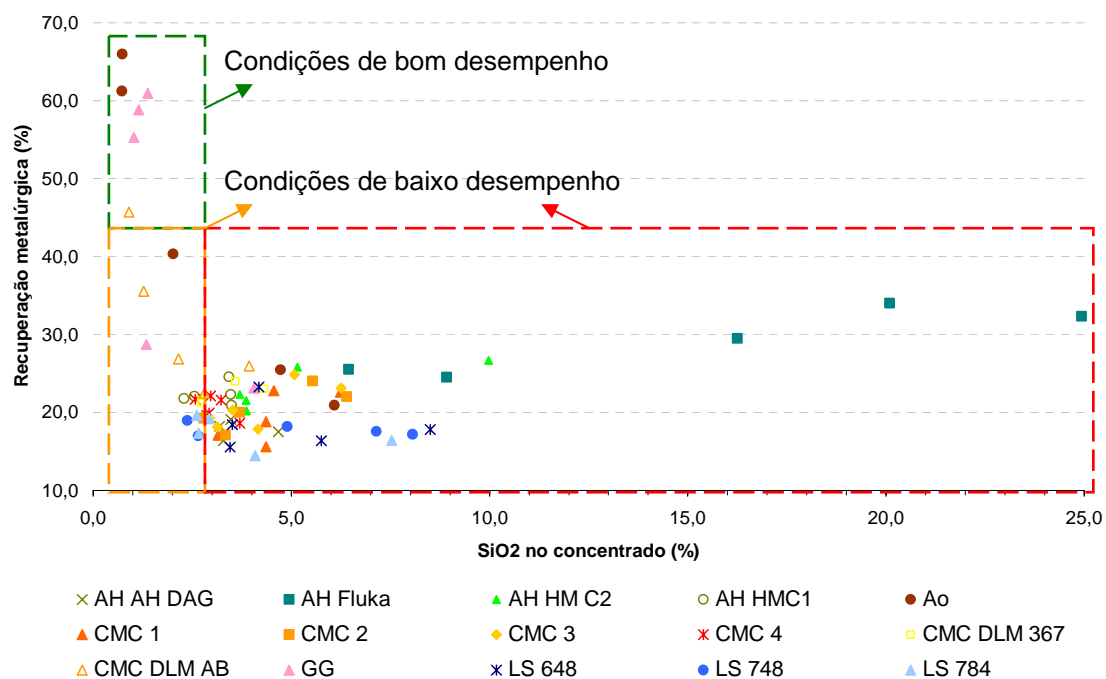


Figura 5.33 – Recuperação metalúrgica em função do teor de sílica no concentrado para diferentes condições de flotação.

O pH de flotação dos testes variou entre 10,5 e 9,5. Os resultados estão apresentados no anexo e podem ser visualizados nas figuras 5.34 e 5.35.

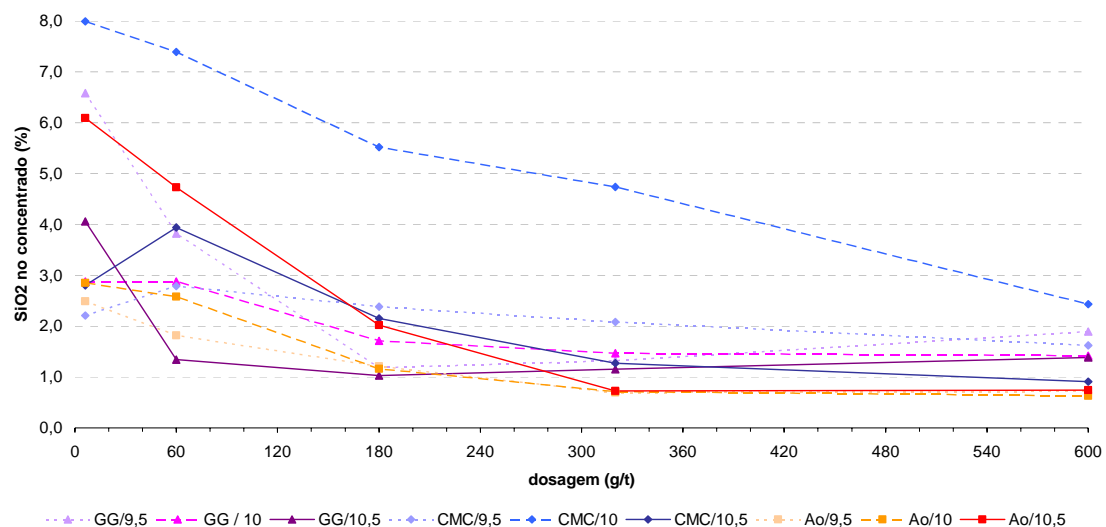


Figura 5.34 – Efeito do pH no teor de sílica do concentrado.

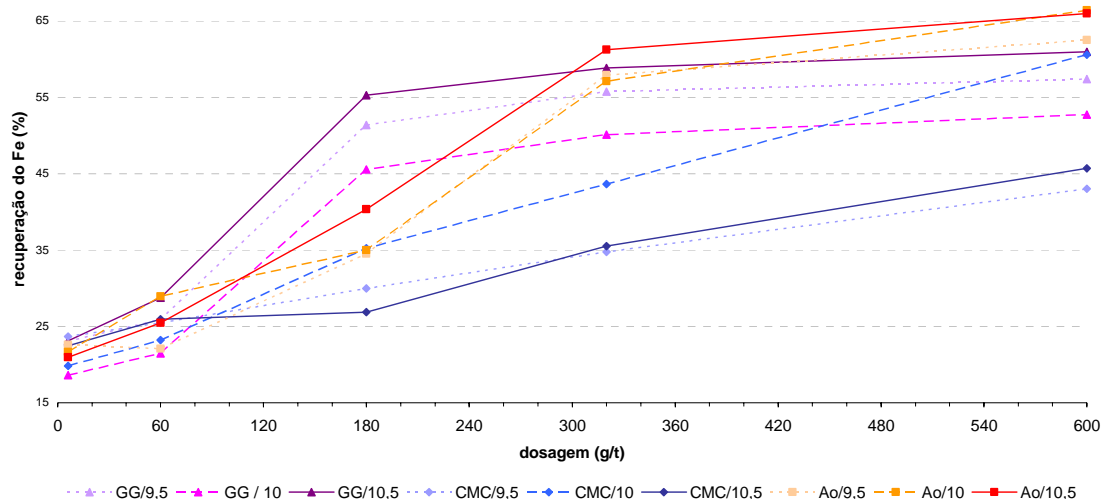


Figura 5.35 – Efeito do pH na recuperação metalúrgica.

Em relação ao amido, nota-se que, mesmo em dosagens muito inferiores às praticadas, foi possível obter concentrados mais puros numa faixa de pH inferior a 10. Em dosagens mais elevadas, foram obtidos teores de sílica no concentrado semelhantes em todo o intervalo de pH testado, contudo a recuperação metalúrgica foi maximizada em pH 10.

A carboximetilcelulose, por sua vez, apresentou um bom desempenho em se tratando de recuperação metalúrgica, em pH 10 e dosagem de 600 g/t, porém resultou em concentrado de alta sílica, 2,4 %. Em pH 10,5 resultou em concentrado com menos de 1,0 %, mas a recuperação metalúrgica não foi satisfatória. Em pH 9,5 exibiu resultados ligeiramente inferiores aos em pH 10.

A goma de guar apresentou bom desempenho em toda a faixa de pH para dosagens superiores a 180 g/t. Quanto maior o pH, melhor foi o desempenho da flotação com esse reagente.

Esses resultados demonstram a importância do pH de flotação para o processo. Diferentemente, SOUZA *et al* (2007b) não identificou nenhum efeito do pH de flotação na recuperação metalúrgica e teor de sílica no concentrado. A faixa de pH analisada, de 9,1 a 11,2, e as dosagens dos reagentes eram similares as utilizadas nesse estudo, contudo, a mineralogia e granulometria dos minérios eram completamente diferentes.

Os reagentes que apresentaram os melhores resultados nos testes exploratórios, amido de milho, goma de guar e uma das carboximetilceluloses (CMC DLMAB), também foram utilizados nos testes com misturas. Foi fixada a dosagem de amina em 45 g/t. Os resultados estão apresentados no anexo.

Assim como no experimento fatorial, todas as checagens que atestam a veracidade das premissas básicas para uma aceitação confiável dos modelos utilizados são apresentadas nos anexos.

Os coeficientes de determinação dos modelos do experimento são, para as respostas sílica no concentrado e recuperação metalúrgica, respectivamente, de 99,6 e 99,9 %. O resultado da análise de experimento é apresentada nas figuras 5.36 e 5.37. As condições ideais de flotação, como pH e proporção dos depressores, depende do objetivo final. Por exemplo, maiores recuperações metalúrgicas são obtidas em pH 10,5, além da possibilidade de se trabalhar com uma maior quantidade de proporções dos reagentes para se obter melhores resultados. Porém em pH 9,5 foi possível obter concentrados com os menores teores de sílica, inferior a 0,8 %.

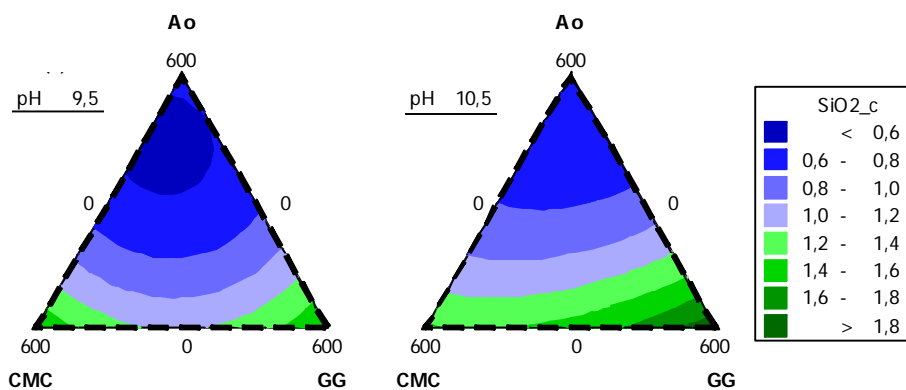


Figura 5.36 – Curvas de isovalores do teor de sílica no concentrado para o experimento com misturas.

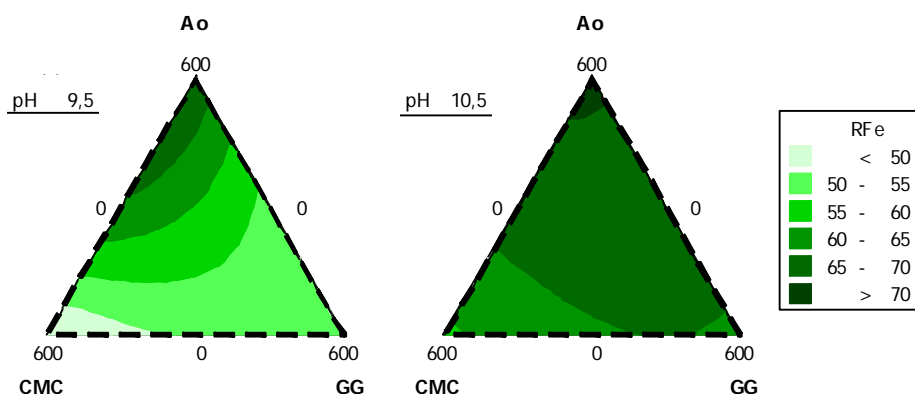


Figura 5.37 – Curvas de isovalores da recuperação metalúrgica para o experimento com misturas.

Os valores mais baixos de sílica obtidos neste estudo estão de acordo com reportados por FERREIRA (2002), onde foram obtidos concentrados de até 0,68 % de sílica. Foi constatado que grande parte da origem dessa sílica residual se deva à presença do elemento silício encontrado na rede das goethitas e pela presença de lama, nos poros da hematita porosa, impossibilitando a sua retirada somente com uso de flotação.

MAPA (2006), estudando a utilização de mistura de amido e carboximetilcelulose, obteve resultado semelhante ao obtido aqui. A adição gradativa do reagente alternativo, fixando-se a dosagem do amido, resultou num pequeno aumento da

recuperação metalúrgica, menor que 2 %, e manutenção dos níveis de sílica no concentrado.

Com o intuito de determinar quais seriam as condições possíveis para se obter recuperações superiores a 65 % e teores de sílica inferiores a 1,1 %, foram sobrepostas as figuras 5.36 e 5.37, resultando na figura 5.38, onde a região em branco representa as diferentes proporções onde foi obtido esse desempenho. Fica evidente, assim, que é preferível trabalhar com pH mais elevado, onde haverá uma maior flexibilidade nas proporções dos depressores, mantendo-se o desempenho do processo. Apesar do número de proporções viáveis ser infinito, dentro da região em branco, pode-se observar que a substituição de até 50 % do amido por carboximetilcelulose ou goma de guar garante o desempenho desejado, podendo até ser utilizada uma misturas com 1/3 de cada reagente. Outra importante observação é que, no limite inferior de pH, 9,5, a utilização de pequenas quantidades de goma de guar na mistura acarretará em desempenhos abaixo do desejado.

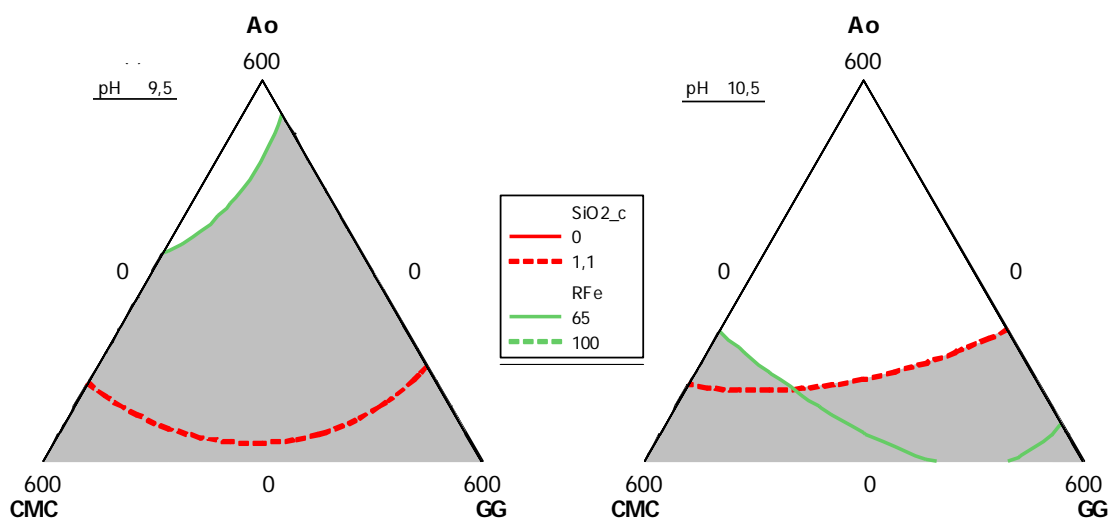


Figura 5.38 – Região de maior recuperação metalúrgica e teores de sílica no concentrado menor que 1,1 % para diferentes proporções da mistura.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Foi verificado que a ação depressora de polímeros na flotação catiônica reversa de minério de ferro é fortemente influenciada pelo estado de agregação do sistema, este, por sua vez, é função da carga superficial das partículas minerais após adsorção do reagente. A substituição parcial ou total do amido por reagentes, como a goma de guar e a carboximetilcelulose DLMAB, resultou na obtenção de concentrados com baixo teor de SiO₂ no concentrado, menor que 1,1 %, e manutenção das recuperações metalúrgicas, entre 65 e 70 %. O mecanismo essencial de adsorção desses carboidratos na hematita não é eletrostático, mas sim químico, por isso a adsorção continua, mesmo acima do PIE da hematita. A adsorção se dá entre os íons Fe³⁺ e o anel glucopiranosose.

Outras conclusões obtidas foram:

1. Potencial zeta:

- a. Na faixa ácida de pH o componente eletrostático desempenha papel fundamental na adsorção dos polímeros.
- b. O peso molecular da carboximetilcelulose teve efeito na densidade de adsorção em hematita, enquanto o grau de substituição não apresentou efeito significativo.
- c. A carboximetilcelulose DLMAB apresentou maior poder flocculante de todas carboximetilceluloses testadas.
- d. As carboximetilceluloses e lignossulfonatos diminuíram o potencial zeta da hematita em toda a faixa de pH e não alteraram o do quartzo na região de pH acima do ponto de reversão de carga.
- e. A massa molecular dos lignossulfonatos não apresentou efeito no potencial zeta da hematita.
- f. A goma de guar foi o polímero natural que afetou mais fortemente o estado de agregação da suspensão com hematita.
- g. Poliácridamida com maior grau de ionicidade foi mais efetiva como flocculante em ambos os minerais.

2. Microflotação:

- a. Nenhuma carboximetilcelulose teve o efeito do amido na flotabilidade dos minerais. A carboximetilcelulose DLMAB deprimiu significativamente os minerais para dosagens mais elevadas.
- b. Lignossulfonatos tiveram pequeno efeito na flotabilidade dos minerais. A flotabilidade é inversamente proporcional à dosagem.
- c. Goma de guar apresentou efeito semelhante ao amido na flotabilidade dos minerais.
- d. Ácido húmico exibiu efeito na flotabilidade dos minerais semelhante à CMC DLMAB.

3. Flotação em bancada:

- a. A recuperação metalúrgica dos testes de flotação foi influenciada positivamente pela dosagem de amido e negativamente pela dosagem de amina. Sílica no concentrado foi influenciada negativamente pelas dosagens dos dois reagentes.
- b. A dosagem de amina ideal para se obter teores de sílica no concentrado menor que 1,1 % e máxima recuperação foi de 45 g/t.
- c. Os lignossulfonatos e as carboximetilceluloses, excetuando-se a DLMAB, apresentaram baixas recuperações metalúrgicas, menor que 30 %, para dosagens de até 600 g/t. O aumento da dosagem desses reagentes apresentou forte impacto positivo no teor de sílica do concentrado. A utilização de DLMAB resultou em níveis desejáveis de sílica no concentrado, menor que 1,1 %.
- d. A maioria dos ácidos húmicos não afetou o desempenho da flotação. Aquele que exibiu efeito não agiu seletivamente.
- e. Goma de guar apresentou resultados melhores do que os do amido. Resultou em desempenho superior ao do amido e satisfatório até a dosagem de 320 g/t.
- f. Os reagentes que apresentaram os melhores desempenhos nos testes de flotação, amido, goma de guar e uma das carboximetilceluloses, foram os que menos alteraram o potencial zeta da hematita após adsorção, principalmente, em pH igual a 10, mantendo-o em valores de -20 mV,.

- g. A utilização de poliacrilamidas não ocasionou melhoria no desempenho da flotação.
- h. Amido apresentou o melhor desempenho nos testes de flotação na faixa de pH estudada, 9,5 – 10,5;
- i. A carboximetilcelulose DLMAB apresentou sílica no concentrado menor que 1,1 % em pH 10,5, contudo recuperação metalúrgica satisfatória só foi obtida em pH 9,5. Goma de guar apresentou desempenho satisfatório em toda faixa de pH estudada, 9,5 até 10,5.
- j. Foi possível obter resultados satisfatórios com a utilização de misturas de reagentes, em diferentes proporções. A proporção de cada componente da mistura deve ser definida com base nas metas de recuperação e teor de sílica no concentrado.

CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar a flotação na presença de poliacrilamidas em coluna e o efeito da granulometria no desempenho desse processo.
2. Avaliar a viabilidade econômica da substituição parcial ou total do amido.
3. Investigar a utilização da mistura de depressores em minérios com diferentes características mineralógicas e granulométricas.
4. Estudar o efeito da adição de NaOH no desempenho das carboximetilceluloses.
5. Estudar o efeito da utilização de misturas de coletores em conjunto com misturas de depressores.
6. Estudar o efeito da substituição de amina por espumantes no desempenho da flotação com misturas de depressores.

CAPÍTULO 8 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos indicam a viabilidade técnica para a aplicação de outros reagentes em substituição ao amido na flotação industrial reversa de minério de ferro mantendo-se os mesmos níveis de recuperação metalúrgica e teor de sílica no concentrado. Como impacto positivo disso pode-se destacar a criação de alternativas de fornecedores para o insumo a ser utilizado como depressor. A criação dessas alternativas pode ser um importante fator durante negociação de fornecimento do insumo.

Como fator negativo a essa substituição, pode-se destacar os atuais custos de aquisição, mais elevados, dos outros depressores. Contudo, também foi verificada a viabilidade da substituição parcial do amido, o que, certamente, diminuiria esse impacto. Além disso, a crescente utilização desses reagentes pode ocasionar a diminuição dos preços.

CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G., MASINI, J. C. (2003) Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v.226, p.25–34.
- ALIFEROVA, S., TITKOV, S., SABIROV, R., NOVOSELOV, V., PANTELEEVA, N. (2005) Application of nonionic surface-active substances in combination with acrylamide flocculants for silicate and carbonate mineral flotation. *Minerals Engineering*, v.18, p.1020-1023.
- APLAN, F. F., FUERSTENAU, D. W. (1962) Principles of Nonmetallic Mineral Flotation. In: FUERSTENAU, D. W. *Froth Flotation - 50th Anniversary Volume*. New York: AIME, c.7, p.170-214.
- ARAUJO, A. C. (1982) Influência de íons de alumínio e caolinita na flotação catiônica reversa de quartzo e hematita. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- ARAUJO, A. C. (1988) Starch Modifications of the Flocculation and Flotation of Apatite. PhD Thesis apresentada para University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- ARAUJO, A. C., GALERY, R., VIANA, P. R. M., ARENARE, D. S. (2005a) Revisitando as técnicas de avaliação de flotabilidade: uma visão crítica. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN.
- ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. (1995) Froth flotation: relevant facts and the Brazilian case. *Série Tecnologia Mineral*, 70. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.
- ARAUJO, A. C., POLING, G. W. (1987) Estudo da floculação da apatita com amidos. In: XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Rio de Janeiro, p.215-233.
- ARAUJO, A. C., VIANA, P. R. M. (2003) Minérios de ferro e seus métodos de concentração In: IV Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. p.750-758.

- ARAUJO, A. C., VIANA, P. R. M., PERES, A. E. C. (2005b) Flotation machines in Brazil — columns versus mechanical cells. In: Proceedings of Centenary of Flotation Symposium, Brisbane, Australia, p.187-192.
- ARAUJO, A. C., VIANA, P. R. M., PERES, A.E.C. (2005c) Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*, v.18, p.219-224.
- ARI, V. (2001) Flotation of silicate minerals: physical-chemical studies in the presence of alkyl amines and mixed (cationic/anionic/non-ionic) collectors. Doctoral Thesis – Lulea University of Technology, Lulea.
- AVENA, M. J., VERMEER, A. W. P., KOOPAL, L. K. (1999) Volume and structure of humic acids studied by viscometry pH and electrolyte concentration effects. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.151, p. 213–224.
- BAGSTER, D. F., McILVENNY, J. D. (1985) Studies in the Selective Flocculation of Hematite from Gangue Using High Molecular Weight Polymers. Part 1: Chemical Factors / Part 2: Physical Factors. *International Journal of Mineral Processing*, v.14, p.1-32.
- BAJPAI, A. K., BAJPAI, S. K. (1995) Kinetics of polyacrylamide adsorption at the iron oxide – solution interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.101, p.21-28.
- BALAJEE, S. R., IWASAKI, I. (1969) Adsorption Mechanism of Starches in Flotation and Flocculation of Iron Ores. *Transactions AIME*, v.244, p.401-406 apud PAVLOVIC, S. (2002) Adsorção de carboidratos na superfície dos minerais hematita e quartzo. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- BALDAUF, H., SCHUBERT, H. (1980) Correlations between structure and adsorption for organic depressants in flotation. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.I, c.39, p.767-785. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York.

- BARCK, M., STENIUS, P. (1994) Interactions between carboxymethyl cellulose and cationic surfactants 1. Phase equilibria and surface tensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.89, p.59-69.
- BATISTELI, G. M. B. (2007). Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro Dissertação de mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- BEATTIE, D. A., HUYNH, L., KAGGWA, G. B. N., RALSTON, J. (2005) The effect of polysaccharides and polyacrylamides on the depression of talc and the flotation of sulfide minerals. In: *Proceedings of Centenary of Flotation Symposium*, Brisbane, Australia, p.709-717.
- BELTON, D. STUPP, S. I. (1983) Adsorption of ionizable polymers on ionic surfaces: poly(acrylic acid). *Macromolecules*, v.16, p.1143-1150.
- BENITES, V. M.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVOTNY, E. H.; REIS, E. L.; K., (2005) Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma*, v.127, p.104-113.
- BERNT, O., MYRVOLD, D. P. (2000) Multivariate analysis for characterization of expanders. *Journal of Power Sources*, v.85, p.92-101.
- BICAK, O.; EKMEKCI, Z.; BRADSHAW, D.J.; HARRIS, P.J. (2007) Adsorption of guar gum and CMC on pyrite. *Minerals Engineering*, v.20, p.996–1002.
- Bio Ag Technologies International (1999) *Humic Acid Structure and Properties*.
- BOBBIO, P. A, BOBBIO, F. O. (1995). *Química do processamento de alimentos*. Editora Varela, 2ª edição, São Paulo, 151p.
- BORGES, A. M. B. (1993) Arraste na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.

- BOULTON, A., FORNASIERO, D., RALSTON, J. (2001) Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers. *International Journal of Mineral Processing*, v.61, p.13-22.
- BRUM, M. C., OLIVEIRA, J. F. (2005) Interação de ácido húmico com surfatantes catiônicos e sua remoção por flotação. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN, p,357-364.
- BULATOVIC, S., WYSOUZIL, D. M., BERMEJO, F. C. (2001) Development and introduction of a new copper/lead separation method in the Raura plant (Peru). *Minerals Engineering*, v.14, p.1483-1491.
- CARVALHO, M. R. (2003) Interferência de cátions Ca^{2+} nas etapas de deslamagem e flotação de minério de ferro. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral). Escola de Minas da UFOP, Ouro Preto.
- CASTRO, E. B., CRUZ, M. R. (2003) Modificação do circuito de flotação da planta de beneficiamento de Vargem Grande. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO. Ouro Preto.
- CASTRO, E. B., FELIPE, E. A., RIBEIRO, F. S. (2005) Avaliação da aplicação de reagentes “CMC” na flotação catiônica de minério de ferro. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN, 6p.
- CHIBOWSKI, S., WISNIEWSKA, M. (2002) Study of electrokinetic properties and structure of adsorbed layers of polyacrylic acid and polyacrylamide at Fe_2O_3 – polymer solution interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.208, p.131-145.
- Clariant Division Functional Chemicals BU III (1997) Mining Chemicals. Germany.
- COELHO, E. M. (1980) Estudos de dispersão e de floculação seletiva dos “finos” da usina de concentração de itabirito da Samarco. Relatório de Pesquisa. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- COOKE, S. R. B., SCHULZ, N. F. (1952) The effect of certain starches on quartz and hematite suspensions. *Transactions AIME, Mining Engineering*, p.697-698.

- CORNELL, J. A. (1990a) Experiments with mixtures. Designs, models, and the analysis of mixture data. John Wiley & Sons, Inc., New York, p.12-13.
- CORNELL, J. A. (1990b) How to run mixture experiments for product quality. ASQC, Wisconsin, 96p.
- CORRÊA, M. I. (1994) Ação depressora de polissacarídeos orgânicos naturais na flotação reversa de minérios de ferro. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- CRISTIE, T., BRATHWAITE, B. (1997) Mineral commodity report 15 – iron. New Zealand: Institute of Geological and Nuclear Sciences Ltd.
- CROMIÈRES, L., MOULIN, V., FOUREST, B., GIFFAUT, E. (2002) Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: experimentation and modelling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.202, p.101–115.
- CRU Analysis (2007). The iron ore market service: Main report 2007. CRU International Limited. Londres.
- CRUZ, M. R.; BORGES, A. A. M.; AMARANTE, S. C.; SOUZA, C. C. (2005) Aproveitamento de rejeitos de deslamagem das usinas do Pico e Vargem Grande da MBR. In: Anais do VI Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, v.2, p.663-667.
- CUHADAROGLU, D., KIZGUT, S., BACAK, L.K. (2001) Beneficiation of complex iron oxides by flocculation-flotation. *Journal of Ore Dressing*, Issue 6.
- DAS, B., PRAKASH, S., BISWAL, S. K., REDDY, P. S. R., MISRA, V. N. (2005) Studies on the beneficiation of Indian iron ore slimes using the flotation technique. In: Proceedings of Centenary of Flotation Symposium, Brisbane, Australia, p.737-742.

- DING, K., LASKOWSKI, J. S. (2006) Effect of conditioning on selective flocculation with polyacrylamide in the coal reverse flotation. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Manuscript Draft Number: MPEM39, 22p.
- DRZYMALA, J., FUERSTENAU, D. W. (1981) Selective flocculation of hematite in the hematite – quartz – ferric ion – polyacrylic acid system. Part 1: activation and deactivation of quartz. International Journal of Mineral Processing, v.8, p.265-277.
- EDWARDS, M., BENJAMIN, M. M., RYAN, J. N. (1996) Role of organic acidity in sorption of natural organic matter (NOM) to oxide surfaces. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects , v. 107, p. 297-307.
- EKMEKÇI, Z., BRADSHAW, D. J., ALLISON, S. A., HARRIS, P. J. (2003) Effects of frother type and froth height on the flotation behaviour of chromite in UG2 ore. Minerals Engineering, v.16, p.941-949.
- ENGELBRECHT, J. A., WOODBURN, E. T. (1975) The effects of froth height, aeration rate and gas precipitation on flotation. Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy, p.125-132 apud BORGES, A. M. B., 1993. Arraste na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- FERREIRA, A. D.; LEAL FILHO, L. S.; MARTINS, M. LIMA, N. P. (2007) Depressão de minerais de ferro: influência da mineralogia. Morfologia e pH de condicionamento. In: Anais do VII Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, v.2, p.589-597.
- FERREIRA, V. M. (2002) Avaliação da produção de um superconcentrado de minério de ferro. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mineral). Escola de Minas da UFOP, Ouro Preto.
- FLINT, I. M., WYSLOUZIL, H. E., ANDRADE, V. L. L., MURDOCK, D. J. (1992) Column flotation of iron ore. Minerals Engineering, v.5, p.1185-1194.

- FREDHEIM, G. E., BRAATEN, S. M., CHRISTENSEN, B. E. (2002) Molecular weight determination of lignosulfonates by size-exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering. *Journal of Chromatography A*, v.942, p.191-199.
- FROMMER, D. W. (1968) Preparation of nonmagnetic taconites for flotation by selective flocculation. 8th International Mineral Processing Congress, Leningrad, preprint D-9, 8p.
- FUERSTENAU, D. W. (1980) Fine particles flotation. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.I, c.35, p.669-705. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York.
- FUERSTENAU, D. W.; PRADIP, T. (2005) Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v114-115, p.9-26.
- FUJIMOTO, J., PETRI, D. F. S. (2001) Adsorption behavior of carboxymethyl cellulose on amino-terminated surfaces. *Langmuir*, v.17, p.56-60.
- FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI (1988) Estudo do fósforo no minério de ferro da mina de Alegria. Relatório final de projeto. Belo Horizonte.
- GARCIA-VALLS, R., HATTON, T.A. (2003) Metal ion complexation with lignin derivatives. *Chemical Engineering Journal*, v.94, p.525-527.
- GARGULAK, J. D., LEBO, S. L. (2002) Bi-product utilization. Lignins, lignosulfonates and their many applications. In: SME Annual Meeting, Phoenix, Arizona, Preprint 02-030, 5p.
- GEBHARDT, J. E., FUERSTENAU, D. W. (1983) Adsorption of polyacrylic acid at oxide/water interface. *Colloids and Surfaces*, v.7, p.221-231.
- GEFFROY, C., PERSELLO, J., FOISSY, A., LIXON, P., TOURNILHAC, F., CABANE, B. (2000) Molar mass selectivity in the adsorption of polyacrylates on calcite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.162, p.107-121.

- GONG, W. Q, JENKINS, P. RALSTON, J. SCHUMANN, R. (1999) Poly(acrylamides) at the talc-aqueous solution interface. In: LASKOWSKI, J. S. *Polymers in Mineral Processing*, Montreal. p.203-216.
- GORING, D. A. I. (1988) The Lignin Paradigm. In: GLASSER, W. G., SARKANEN, S. *Lignin – properties and materials*. American Chemical Society. Cellulose, Paper and Textile Division. Third Chemical Congress of North America, c.1, p.2-10, Canadá.
- GOUGH, B. M., PYBUS, J. N. (1973). Effect of metal cations on the swelling and gelatinization behaviour of large wheat starch granules. *Starch/Stärke*, v.25, p.123–130 apud RICHARDSON, G., SUN, Y., LANGTON, M., HERMANSSON, A. M. (2004) Effects of Ca- and Na-lignosulfonate on starch gelatinization and network formation *Carbohydrate Polymers*, v.57, p.369–377.
- GRIGG, R. R., BAI, B. (2004) Calcium lignosulfonate adsorption and desorption on Berea sandstone. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.279, p.36-45.
- GUERN, C. L., CONIL, P., HOUOT, R. (2000) Role of calcium ions in the mechanism of action of a lignosulphonate used to modify the wettability of plastics for their separation by flotation. *Mineral Engineering*, v.13, p.53-63.
- GURURAJ, B., SHARMA, J. P., BALDAWA, A., ARORA, S. C. D., PRASAD, N., BISWAS, A. K. (1983) Dispersion-flocculation studies on hematite-clay systems. *International Journal of Mineral Processing*, v.11, p.285-302.
- HAN, K. N.; HEALY, T. W.; FUERSTENAU, D. W. (1973). The mechanism of adsorption of fatty acids and other surfactants at the oxide-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.44, p 407-414.
- HEINRICH, G. S., BURDUKOVA, L., BRADSHAW, D. J., HARRIS, P. J. (2003) The development of an improved method for comparing depressant behavior in flotation using machine vision. In: XXII International Mineral Processing Congress, Cape Town, South Africa, p.955-961.
- HEMMINGS, C. E. (1974) Flotation rate interdependence of different size particles. *Australian Mining*, v.66, p.62 apud FUERSTENAU, D. W. (1980) Fine particles

flotation. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.I, c.35, p.675. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York.

HENCHIRI, A. (1993) A contribution to carbonates-phosphate separation by flotation technique. In: EL-SHALL H., MOUDGIL, B. M., WIEGEL, R. Beneficiation of phosphate: theory and practice. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., c.22, p.224-230, Colorado.

HOOGENDAM, C. W., DE KEIZER, A., COHEN STUART, M. A., BIJSTERBOSCH, B. H., SMIT, J. A. M., VAN DIJK, J. A. P. P., VAN DER HORST, P. M., BATELAAN, J. G. (1998a) Persistence length of carboxymethyl cellulose as evaluated from size exclusion chromatography and potentiometric titrations. *Macromolecules*, v.31, p.6297-6309.

HOOGENDAM, C. W.; DE KEIZER, A.; COHEN STUART, M. A.; BIJSTERBOSCH, B. H.; BATELAAN, J. G.; VAN DER HORST, P. M. (1998b) Adsorption Mechanisms of Carboxymethyl Cellulose on Mineral Surfaces; *Langmuir*, v.14, p.3825-3839.

HOUOT, R. (1983). Beneficiation of iron ore by flotation – review of industrial and potential applications. *International Journal of Mineral Processing*, v.10, p.183-204.

HUR, J., SCHLAUTMAN, M. A. (2003) Molecular weight fractionation of humic substances by adsorption onto minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.264, p.313–321.

ILLÉS, E., TOMBÁCZ, E. (2004) The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v.230, p.99–109.

ISHIGURO, M.; TAN, W.; KOOPAL, L. K. (2007) Binding of cationic surfactants to humic substances. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.306, p.29-39.

- IWASAKI, I. (1983) Iron ore flotation, theory and practice. Mining Engineering, p.622-63 apud MAPA, P. S. (2006) 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.
- IWASAKI, I., SMITH, K. A., LIPP, R. J., SATO, H. (1980) Effect of calcium and magnesium ions on selective desliming and cationic flotation of quartz from iron ores. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.II, c.54, p.1057-1082. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York.
- JAMES, H. L. (1966) Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks. In: United States Geological Survey Professional Paper 440-W. Washington: United States Government Printing Office, p.61.
- JIN, R., HU, W., HOU, X. (1987a) Mechanism of selective flocculation of hematite from quartz with hydrolysed polyacrylamide. Colloids Surface, vol.26, p.317-331 apud WEISSENBORN, P. K., WARREN, L. J., DUNN, J. G. (1994) Optimization of selective flocculation of ultrafine iron ore. International Journal of Mineral Processing, v.42, p.191-213.
- JIN, R., HU, W., HOU, X. (1987b) Research status of selective flocculation using HPAM in China. In: ATTIA, Y. A. Flocculation in Biotechnology and Separation Systems. Elsevier, Amsterdam, p.639-657 apud WEISSENBORN, P. K., WARREN, L. J., DUNN, J. G. (1994) Optimization of selective flocculation of ultrafine iron ore. International Journal of Mineral Processing, v.42, p.191-213.
- JOHNSON, N. M., MCKEE, D. J., LYNCH, A. J. (1974) Flotation rates of nonsulfide minerals in chalcopyrite flotation processes. Society of Mining Engineers, AIME, vol.256, p.204-209 apud BORGES, A. M. B. (1993) Arraste na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- JONES, M. N., BRYAN, N. D. (1998) Colloidal properties of humic substances. Advances in Colloid and Interface Science, v. 78, p. 1-48.

- KANGAL, O., FİRAT, C., GÜNEY, A. (2005a) Flotation properties of unusual carbonates: huntite and hydromagnesite. *Minerals Engineering*, v.18, p.631–634.
- KANGAL, O., SIRKECI, A.A., GÜNEY, A. (2005b) Flotation behaviour of huntite ($Mg_3Ca(CO_3)_4$) with anionic collectors. *International Journal of Mineral Processing*, v.75, p.31-39.
- KERJAVAINEN, V. M. (1989) Application of a probability model for the entrainment of hydrophilic particles in froth flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v.27, p.63-74.
- KHANGAONKAR, P. R., SUBRAMANI, K. J. B. (1993) Flocculation of hematite fines by anionic polyacrylamide polymers. *Minerals Engineering*, v.6, p.765-774.
- KHOSLA, N.K., BHAGAT, R.P., GANDHI, K.S., BISWAS, A.K. (1984) Calorimetric and other interactions studies on mineral-starch adsorption systems. *Colloids and Surfaces* v.8, p.321–336.
- KHRAISHEH, M., HOLLAND, C., CREANY, C., HARRIS, P., PAROLIS, L. (2005) Effect of molecular weight and concentration on the adsorption of CMC onto talc at different ionic strengths. *International Journal of Mineral Processing*, v.75, p.197-206.
- KIRK, W. S. (2003) Mineral commodity summaries. U. S. Geological Survey. Washington: p.86-87.
- KISSA, E. (1999) Dispersions – characterization, testing, and measurement. *Surfactant Science Series*, v. 84, Marcel Dekker Inc., New York, c.8, p.282-344.
- KLASSEN, V. I., MOKROUSOV, V. A. (1963) An Introduction to the theory of flotation. London, Butterworths, c.18, p.403.
- KLEMIC, H., JAMES, H. L., EBERLEIN, D. H. (1973) United States mineral resources, iron. In: *United States Geological Survey Professional Paper n^o 820*. Washington: United States Government Printing Office, p.291-306 apud WALDE, D. H. G. *Geologia do ferro*. In: SCHOBENHAUS, C., COELHO, C. E.

- S. (1986) Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, v.II, c.1, p.3-6.
- KOSHIJIMA, T., WATANABE, T., YAKU, F. (1988) Structure and properties of the lignin – carbohydrate complex polymer as a amphipatic substance. In: GLASSER, W. G., SARKANEN, S. Lignin – properties and materials. American Chemical Society. Cellulose, Paper and Textile Division. Third Chemical Congress of North America, c.2, p.11-28, Canadá.
- LAGERGE, K. B., SERGE, R., JARL B., EKLUND, D. (2002) Aspects on the interaction between sodium carboxymethyl cellulose and calcium carbonate and the relationship to specific site adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* v.248, p.5-12.
- LAI, C. H., CHEN, C. Y, WEI, B. L., YEH, S. H. (2002) Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid. *Water Research*, v.36, p.4943-4950.
- LASKOWSKI, J. S.; LIU, Q.; O'CONNOR, C. T. (2007) Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. *International Journal of Mineral Processing*, in press.
- LEAL FILHO, L. S. (2002) Estudos de mecanismos geradores de seletividade na separação apatita/silicatos e apatitas/óxidos por flotação aniônica. Relatório final apresentado à Fapesp. São Paulo apud BARROS, L. A. F. (2004) Caracterização tecnológica de minério fosfático de Salitre. Proposta de doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- LEAL FILHO, L. S., SEIDL, P. R., CORREIA, J. C. G., CERQUEIRA, L. C. K. (2000).Molecular modelling of reagents for flotation processes. *Minerals Engineering*, v.13, p.1495–1503.
- LEJA, J. (1982) *Surface Chemistry of Froth Flotation*. New York: Plenum Press, 758p.
- LI, Y., XU, G., LUAN, Y., YUAN, S., ZHANG, Z. (2005) Studies on the interaction between tetradecyl dimethyl betaine and sodium carboxymethyl cellulose by

DPD simulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 257-258, p. 385-390.

- LIMA, N. P. (2001) Comportamento de minérios itabiríticos dos complexos Alegria e Fábrica Nova frente aos processos de deslamagem e flotação. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- LIMA, R. M. F. (1997) Adsorção de amido e amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- LINS, F. A. F., ADAMIAN, R. (1988) Influência da aeração e agitação na flotação de partículas de ouro e considerações sobre o tamanho máximo de flotação. In: XIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, São Paulo, p.131-141.
- LIU, Q., LASKOWSKI, J. S. (1999) On the adsorption mechanism of carboxymethyl cellulose. In: LASKOWSKI, J. S. *Polymers in Mineral Processing*, Montreal. p.357-372.
- LIU, Q., LASKOWSKI, J. S., LI, Y., WANG, D. F., (1994) Synergetic effect of mineral surface constituents in dextrin adsorption. *International Journal of Mineral Processing* v.42, p.251–266.
- LIU, Q., ZHANG, Y. LASKOWSKI, J. S. (2000) The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. *International Journal of Mineral Processing*, v.60, p.229-245.
- LIU, Q.; WANNAS, D.; PENG, Y. (2006) Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v.80, p.244–254.
- MA, X., PAWLIK, M. (2005) Effect of alkali metal cations on adsorption of guar gum onto quartz. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.289, p48–55.

- MA, X.; PAWLIK, M. (2007) Role of background ions in guar gum adsorption on oxide minerals and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.313 p.440–448.
- MAPA, P. S. (2006) 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.
- MAPA, P. S., VASCONCELOS, S. L. (2004) Ensaio de flotação em laboratório e sua aplicação no controle operacional. In: 3º Seminário de Tecnologia Mineral – CVRD – Belo Horizonte apud MAPA, P. S. (2006) 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.
- MAPA, P. S.; RESENDE, A. J. C.; VIEIRA, M. G. (2007) Utilização do amido de mandioca na flotação da Samarco Mineração S.A. In: Anais do VII Simpósio brasileiro de minério de ferro, v.2, p.738-745.
- MARTINS, M.; LEAL FILHO, L. S.; ANDRADE, F. R. D. (2005) Adsorção seletiva de amido em calcita e apatita: influência de aspectos estereoquímicos. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN.
- MATHUR, S., SINGH, P., MOUDGIL, B. M. (2000) Advances in selective flocculation technology for solid-solid separations. *International Journal of Mineral Processing*, v.58, p.201-222.
- MAXIMOVA, N., ÖSTERBERG, M., LAINE, J., STENIUS, P. (2003) The wetting properties and morphology of lignin adsorbed on cellulose fibres and mica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.239, p.65-75.
- MEDEIROS, R. L. C., WHITAKER, W., MARTINS, J. (1996) Influência da granulometria no processo de concentração de minério de ferro por flotação em coluna. In: I Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto, p.367-373.

- MONTE, M. B. M., PERES, A. E. C. (2002) Química de superfície na flotação. In: LUZ, A. B., et al. Tratamento de minérios, 3ª edição, c.9, p.339-407, Rio de Janeiro, CETEM/MCT.
- MONTENEGRO, L. C. M. (2001) Efeito das condições operacionais sobre a relação teor-recuperação na flotação de minérios de ferro. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- MONTES-SOTOMAYOR, S., HOUOT, R., KONGOLO, M. (1998) Flotation of silicated gangue iron ores: mechanism and effect of starch. *Minerals Engineering*, v.11, p.71-76.
- MOODY, G. (1992) The use of polyacrylamides in mineral processing. *Minerals Engineering*. V.5, p.479-492.
- MORRIS, G. E., FORNASIERO, D. RALSTON, J. (1999) Low molecular weight polyacrylamide depressant adsorption by silane modified talc. In: LASKOWSKI, J. S. *Polymers in Mineral Processing*, Montreal. p.171-184.
- MOSS, N., DYMOND, B. (1978) Flocculation: theory and application. *Mine and Quarry Journal*, 8p.
- MOUDGIL, B. M., SOMASUNDARAN, P. (1982) Adsorption of charged and uncharged polyacrylamides on hematite. *AIME preprint* 82-160, 13p.
- NAGARAJ, D. R. (2005) Reagent selection and optimization—the case for a holistic approach. *Minerals Engineering*, v.18, p.151–158.
- NAGARAJ, D. R., ROTHENBERG, A. S., LIPP, D. W., PANZER, H. P. (1987) Low molecular weight polyacrylamide-based polymers as modifiers in phosphate beneficiation. *International Journal of Mineral Processing*, v.20, p.291-308.
- NAYAK, D. C., VARADACHARI, C., GHOSH, K. (1990) *Soil Science*, v.149, p.268–271 apud PETTEYS, M. P., SCHIMPF, M. E. (1998) Characterization of hematite and its interaction with humic material using flow field-flow fractionation. *Journal of Chromatography A*, v.816, p.145–158.

- NEIS, U., KIEFHABER, K. P. (1980) Differences between particle flotation and flock flotation. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.I, c.38, p.755-766. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York.
- NYSTRÖM, R., BACKFOLK, K., ROSENHOLM, J. B., NURMI, K. (2003) Flocculation of calcite dispersions induced by the adsorption of highly cationic starch. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 219, p.55-66.
- PARKS, G. A. (1965) The Isoelectric Point of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo-Complexes Systems. *Chemical Reviews*, v.65, p.177-198.
- PAVLOVIC, S. (2002) Adsorção de carboidratos na superfície dos minerais hematita e quartzo. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- PAVLOVIC, S.; BRANDAO, P. R. G. (2003) Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. *Minerals Engineering*, v.16, p. 1117-1122.
- PAWLIK, M. (2005) Polymeric dispersants for coal–water slurries. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v.266, p.82–90.
- PAWLIK, M., LASKOWSKI, J.S., ANSARI, A. (2003) Effect of carboxymethyl cellulose and ionic strength on stability of mineral suspensions in potash ore flotation systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.260, p.251–258.
- PEARSE, M.J. (2005) An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Minerals Engineering*, v.18, p.139–149.
- PENA, B. M. (2005) Carboximetilcelulose com depressor alternativo ao amido na flotação de fosfato. Dissertação de mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.

- PEREIRA, S. R. N. (2003) 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.
- PERES, A. E. C., CORRÊA, M. I. (1996) Depression of iron oxides with corn starches. *Minerals Engineering*, v.9, p.1227-1234.
- PETTEYS, M. P., SCHIMPF, M. E. (1998) Characterization of hematite and its interaction with humic material using flow field-flow fractionation. *Journal of Chromatography A*, v.816, p.145–158.
- PINTO, C. L. L. (1989) Efeito do amido, amilose e amilopectina na depressão de oximinerais. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- PORSCH, B., WITTGREN, B. (2005) Analysis of calcium salt of carboxymethyl cellulose: size distributions of parent carboxymethyl cellulose by size-exclusion chromatography with dual light-scattering and refractometric detection. *Carbohydrate Polymers*, v.59, p.27-35
- PRADIP, FUERSTENAU, D. W. (1991) The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. *International Journal of Mineral Processing*, v.32, p.1-22.
- PRADIP, RAVISHANKAR, S. A., SANKAR, T. A. P., KHOSLA, N. K. (1993a) Beneficiation studies on alumina-rich iron ore slimes using selective dispersants, flocculants and flotation collectors. In: XVIII International Mineral Processing Congress. Sydney, p. 1289-1294 apud WEISSENBORN, P. K., WARREN, L. J., DUNN, J. G. (1994) Optimization of selective flocculation of ultrafine iron ore. *International Journal of Mineral Processing*, v.42, p.191-213.
- PRADIP, SANKAR, T. A. P., KULKARNI, R. A., GUNDIAH, S., MOUDGIL, B. M. (1993b). Selective flocculation of apatite from its mixtures with dolomite, calcite and quartz using modified polyacrylamide flocculants. In: EL-SHALL H., MOUDGIL, B. M., WIEGEL, R. beneficiation of phosphate: theory and practice. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., c.19, p.182-1192, Colorado.

- PRADIP, YA, A. (1980) The Adsorption of polyacrylamide flocculants on apatites. *Colloid and Polymer Science*, v.258, p.1343-1353.
- PUGH, R. J. (1989) Macromolecular organic depressants in sulphide flotation – a review, 1. Principles, types and applications. *International Journal of Mineral Processing*, v.25, p.101-130.
- PUGH, R. J., STENIUS, P. (1985) Solution chemistry studies and flotation behavior of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. *International Journal of Mineral Processing*, v.15, p.193-218.
- QUARESMA, L. F. (2001) *Balanço mineral brasileiro: minério de ferro*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral.
- QUEIROZ, L. A. (2003) *Emprego da atrição na deslamagem: efeitos na flotação reversa de minérios itabiríticos*. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- RABELO, P. J. B. (1994) *Estudos de caracterização e redução do teor de fósforo do minério de ferro da mina de Alegria, Mariana, MG*. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- RAMACHANDRAN, R., SOMASUNDARAN, P. (1987) Competitive adsorption of polyelectrolytes: A size exclusion chromatographic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.120, p.184-188.
- RAMOS-TEJADA, M. M., ONTIVEROS, A., VIOTA, J. L., DURÁN, J. D. G. (2003) Interfacial and rheological properties of humic acid/hematite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.268, p.85–95.
- RAO, K. H., NARASIMHAN, K. S. (1985) Selective flocculation applied to Barsuan iron ore tailings. *International Journal of Mineral Processing*, v.14, p.67-75.

- RATH, R. K., SUBRAMANIAN, S. PRADEEP, T. (2000) Surface chemical studies on pyrite in the presence of polysaccharide-based flotation depressants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.229, p.82–91.
- RATH, R. K., SUBRAMANIAN, S. (1997) Studies on adsorption of guar gum onto biotite mica. *Minerals Engineering*, v.10, p.1405-1420.
- RATINAC, K. R., STANDARD, O. C., BRYANT, P. J. (2004) Lignosulfonate adsorption on and stabilization of lead zirconate titanate in aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.273, p.442-454.
- RAVISHANKAR, S. A., PRADIP, KHOSLA, N. K. (1994) Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic acid and starch polymers. *International Journal of Mineral Processing*, v.43, p.235-247.
- RAVVE, A. (1995) *Principles of polymer chemistry*. Plenum Press, New York, p.260, 382-383.
- REIS, R. L. R. (1987) *Propriedades e aplicações do griz de milho na flotação catiônica reversa de minérios itabiríticos*. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- RICHARDSON, G., SUN, Y., LANGTON, M., HERMANSSON, A. M. (2004) Effects of Ca- and Na-lignosulfonate on starch gelatinization and network formation. *Carbohydrate Polymers*, v.57, p.369-377.
- ROBERTSON, C., BRADSHAW, D., HARRIS, P. (2003) Decoupling the effects of depression and dispersion in the batch flotation of platinum bearing ore. In: XXII International Mineral Processing Congress, Cape Town, South Africa, p.920-928.
- SABLEVICIENE, D., KLIMAVICIUTE, R., BENDORAITIENE, J., ZEMAITAITIS, A. (2005) Flocculation properties of high-substituted cationic starches. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 259, p. 23-30.

- SADOWSKI, Z., POLOWCZYK, I. (2004) Agglomerate flotation of fine oxide particles. *International Journal of Mineral Processing*, v.74, p.85-90.
- SANTOS, I. D., OLIVEIRA, J. F. (2005) Utilização do ácido húmico como depressor na flotação seletiva de minerais. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN.
- SANTOS, I. D., OLIVEIRA, J. F. (2007) Utilization of humic acid as a depressant for hematite in the reverse flotation of iron ore. *Minerals Engineering*, v.20, p.1003-1007.
- SANTOS, L. D., BRANDÃO, P. R. G. (2003) Variações mineralógicas, morfológicas e microestruturais em minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero, MG, e suas implicações no processamento mineral. In: IV Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. p.674-682.
- SANTOS, L. D., BRANDÃO, P. R. G., PERES, A. E. C. (2001) Caracterização mineralógica de minérios de ferro enfatizando a determinação de fases aluminosas. In: III Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro. p.60-68.
- SCHOBENHAUS, C., COELHO, C. E. S. (1986) Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, v.II, c.1, p.3-6.
- SCHULTEN, H. R., SCHNITZER, M. (1993) *Naturwissenschaften*, v.80, p. 29 apud JONES, M. N., BRYAN, N. D. (1998) Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 78, p. 1-48.
- SENIOR, G. D., TRAHAR, W. J., GUY, P. J. (1995) The selective flotation of pentlandite from a nickel ore. *International Journal of Mineral Processing*, v.43, p.209-234.
- SHARMA, B. R., KUMAR, V., SONI, P. L. (2004) Carbamoylethylation of guar gum. *Carbohydrate Polymers*, v.58, p.449-453.
- SHEN, D., LI, S., LI, W., ZHANG, X., WANG, L. (2002) Adsorption studies of cationic starch onto quartz surface through an electrode-separated piezoelectric sensor. *Microchemical Journal*, v.71, p.49-55.

- SHIBATA, J., FUERSTENAU, D. W. (2003) Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate. *International Journal of Mineral Processing*, v.72, p.25-32.
- SHORTRIDGE, P.G., HARRIS, P.J., BRADSHAW, D.J., (1999) The influence of ions on the effectiveness of polysaccharide depressants in the flotation of talc. In: LASKOWSKI, J. S. *Polymers in Mineral Processing*, Montreal. p.155-169.
- SHORTRIDGE, P.G., HARRIS, P.J., BRADSHAW, D.J., KOOPAL, L.K. (2000) The effect of chemical composition and molecular weight of polysaccharide depressants on the flotation of talc. *International Journal of Mineral Processing*, v.59, p.215–224.
- SILVA, R. R. R. (2004) Sistemas de reagentes surfatantes na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- SILVA, R. V. G. (1999) Efeito da alumina na flotação de um minério misto hematítico-itabirítico da Mina do Pico. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- SINFERBASE - Sindicato Nacional da Indústria da Extração do Ferro e Metais Básicos (2006). Publicação de dezembro.
- SINGH, B. P. (1998) Wetting mechanism in the flotation separation of plastics. *Filtration & Separation*, p.525-527.
- SMITH, R. W., AKHTAR, S. (1976) Cationic flotation of oxides and silicates. In: Fuerstenau, M. C. *Flotation - A. M. Gaudin Memorial Volume*. New York: AIME, c.5, p.87-116.
- SMITH, R. W., SALIM, A. (1976) Cationic Flotation of Oxides and Silicates. In: FUERSTENAU, M. C. *Flotation - A. M. Gaudin Memorial Volume*. New York: AIME, c.5, p.87-116.

- SOMASUNDARAM, P. (1980) Principles of Flocculation, Dispersion, and Selective Flocculation. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.II, c.48, p.947-976.
- SOMASUNDARAN, P. (1969), Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science, v.31, p. 557-565
- SOMASUNDARAN, P. (1981) Fine particle processing. In: RAO, A. P., MALLIKARJUNAN, R. Indo-US Workshop on Mineral Processing & Chemical Metallurgy, Hindustan Zinc Limited, India, p.62-66.
- SOMASUNDARAN, P., LEE, L. T. (1981) Polymer-surfactant interactions in flotation of quartz. Separation Science and Technology, v.16, p.1475-1490.
- SOMASUNDARAN, P., MOUDGIL, B. M. (1982) Effect of polymer-surfactant interactions on polymer solution properties. In: SEYMOUR, R. B., STAHL, G. A. Macromolecular Solutions. Pergmon Press, New York, p.151-165.
- SOUZA JUNIOR, M. (1994) Caracterização mineralógica e tecnológica do minério de ferro itabirítico anfíbolítico da jazida de Alegria, Mariana, MG. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- SOUZA NETO, A. N. S., SAAB, M. W, FREITAS, L. C, CARNEIRO, R. T. S. (2001) Entendendo a especificação de minérios de ferro para alto forno. In: III Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto, p.113-122.
- SOUZA, E. C.; OLIVEIRA, P. S.; SEGATO, M. C; MOREIRA, T. O. MAGALHÃES, D.; AQUINO, J. A.; ALBUQUERQUE, R. O.; JUNIOR, W. E. (2007b) Estudo para otimização das variáveis de processo na flotação reversa de pellet feed da mineração Casa de Pedra através de uma unidade piloto móvel de flotação em coluna. In: Anais do VII Simpósio brasileiro de minério de ferro, v.2, p.631-641.
- SOUZA, E. C.; OLIVEIRA, P. S.; SEGATO, M. C; MOREIRA, T. O. MAGALHÃES, D.; AQUINO, J. A.; ALBUQUERQUE, R. O.; JUNIOR, W. E. (2007a) Desenvolvimento de processo para a flotação reversa de pellet feed na

mineração Casa de Pedra através da aplicação de novos reagentes, coletores e depressores.. In: Anais do VII Simpósio brasileiro de minério de ferro, v.2, p.598-609.

SRESTY, G. C., SOMASUNDARAN, P. (1980) Selective Flocculation of Synthetic Mineral Mixtures Using Modified Polymers. *International Journal of Mineral Processing*, v.6, p.303-320.

STEENBERG, E. (1982) The depression of the natural floatability of talc: the mechanism involved in the adsorption of organic reagents of high molecular mass. PhD Thesis Industrial Chemistry apresentada para University of Potchefstroom, Johannesburg, South Africa apud SHORTRIDGE, P.G., HARRIS, P.J., BRADSHAW, D.J., KOOPAL, L.K. (2000) The effect of chemical composition and molecular weight of polysaccharide depressants on the flotation of talc. *International Journal of Mineral Processing*, v.59, p.215-224.

STEENBERG, E., HARRIS, P.J. (1984) Adsorption of carboxymethyl cellulose, guar gum and starch onto talc, sulphides, oxides and salt-type minerals. *South African Journal of Chemistry* v.37, p.85 apud KHRAISHEH, M., HOLLAND, C., CREANY, C., HARRIS, P., PAROLIS, L. (2005) Effect of molecular weight and concentration on the adsorption of CMC onto talc at different ionic strengths. *International Journal of Mineral Processing*, v.75, p.197-206..

STUART, M. A. C., FOKKINK, R. G., van der HORST, P. M., LICHTENBELT, J. W. T. (1998) The adsorption of hydrophobically modified carboxymethyl cellulose on a hydrophobic solid: effects of pH and ionic strength. *Colloid Polymer Science*, v.276, p.335-341.

SUBRAHMANYAM, T. V., FORSSBERG, E. (1987) Froth stability, particle entrainment and drainage in flotation – a review. *International Journal of Mineral Processing*, v.23, p.33-53.

SUBRAMANIAN, S., NATARAJAN, K. A. (1989) Adsorption behaviour of an oxidized starch onto hematite in the presence of calcium. *Minerals Engineering*, v.2, p.55-64.

TAGGART, A. F. (1921) *A manual of flotation process*. New York, 181p.

- TIPPING, E. (1990) Interactions of organic acids with inorganic and organic surfaces. In: Perdue, E. M., Gjessing, E. T. Organic Acids in Aquatic Ecosystems, Dahlem Workshop Reports, Life Sciences Research Report 48, John Wiley apud EDWARDS, M., BENJAMIN, M. M., RYAN, J. N. (1996) Role of organic acidity in sorption of natural organic matter (NOM) to oxide surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 107, p. 297-307.
- TOMBÁCZ, E., LIBOR, Z., ILLÉ, E, MAJZIK, A., KLUMPP, E. (2004) The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, v.35, p.257–267.
- TORÍBIO, N. M. (2004) Influência da mineralogia no beneficiamento, pelotização/sinterização e siderurgia. Relatório interno da Samarco Mineração S/A apud BATISTELI, G. M. B. (2007). Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro Dissertação de mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- TRAHAR, W. J. (1981) A rational interpretation of the role of particle size. *International Journal of Mineral Processing*, v.8, p.289-327.
- TRUDU, A. G., CLOUT, J. M. F., YOUNG, J. M. (2004) Nanometer Size Iron Oxides in Australian Iron Ores: Implications for Mineral Processing. In: 8th International Congress on Applied Mineralogy, Águas de Lindóia, Brasil.
- TURRER, A. D., RABELO, P. J. B. (1998) Aplicação de experimentos fatoriais e de misturas na otimização de coletores. In: XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. p.445-454.
- TURRER, A. D., RABELO, P. J. B. (1999) O uso de fatorial para avaliar os efeitos da $\%Al_2O_3$ na água de flotação dos minérios de ferro da Samarco Mineração S.A. In: II Simpósio Brasileiro de Minérios de Ferro. Ouro Preto, p.209-221.
- TURRER, H. D. G. (2004) Utilização de poliacrilamidas de alto peso molecular na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.

- VALDIVIESO, A. L., CERVANTES, T. C., SONG, S., CABRERA, A. R., LASKOWSKI, J.S. (2004) Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector. *Minerals Engineering*, v.17, p.1001–1006.
- VERMEER, A. W. P. KOOPAL, L. K. (1998) Adsorption of humic acids to mineral particles. 2. Polydispersity effects with polyelectrolyte adsorption. *Langmuir*, v.14, p.4210-4216.
- VERMEER, A. W. P., KOOPAL, L. K. (1999) Charge adjustments upon adsorption of a weak polyelectrolyte to a mineral oxide: the hematite–humic acid system. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.212, p.176–185.
- VERMEER, A. W. P., van RIEMSDIJK, W. H., KOOPAL, L. K. (1998) Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir* 8, v. 14, p.2810-2819.
- VIANA, P. R. M (2006) Flotação de espodumênio, microclina, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores. Tese de doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- VIANA, P. R. M.; SOUZA, H. S. (1985) O uso de gritz de milho com odepessor no sistema de flotação hematita/quartzo; In II Congresso Latinoamericano de Flotación, Concepción, vol.II, p.Vi2.1-Vi2.20.
- VIEIRA, A. M. (2005) Efeito da granulometria na Flotação de quartzo. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- VIEIRA, A. M.; PERES, A. E. C. (2007) The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz. *Minerals Engineering*, v.20, p.1008-1013.
- VREUGDE, M .J. A., POLING, G. M. (1975) The effect of flocculants on reclaim water quality for flotation. *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, p.1-6.

- WALDE, D. H. G. (1986) Geologia do ferro. In: SCHOBENHAUS, C., COELHO, C. E. S. Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, v.II, c.1, p.3-6.
- WANG, J., SOMASUNDARAN, P., NAGARAJ, D. R. (2005) Adsorption mechanism of guar gum at solid–liquid interfaces. *Minerals Engineering*, v.18, p.77–81.
- WEISSENBORN, P. K. (1996) Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore. *International Journal of Mineral Processing*, v.47, p.197-211.
- WEISSENBORN, P. K., WARREN, L. J., DUNN, J. G. (1994) Optimization of selective flocculation of ultrafine iron ore. *International Journal of Mineral Processing*, v.42, p.191-213.
- WEISSENBORN, P.K., WARREN, L.J., DUNN J.G. (1995) Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.99, p.11-27.
- XIAO, Z., LAPLANTE, A. R. (2004) Characterizing and recovering the platinum group minerals – a review. *Minerals Engineering*, v.17, p.961–979.
- YAN, Y. D., GLOVER, S. M. JAMESON, G. J., BIGGS, S. (2004) The flocculation efficiency of polydisperse polymer flocculants. *International Journal of Mineral Processing*, v.73, p.161-175.
- YONG, H. (1995) *Coagulants and flocculants – theory and practise*. Tall Oaks Publishing, Inc., 86p.
- YUEHUE, H., WEI, S., HAIPU, L., XU, Z. (2004) Role of macromolecules in kaolinite flotation. *Minerals Engineering*, v.17, p.1017-1022.
- YUHUA, W., JIANWEI, R. (2005) The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt. *International Journal of Mineral Processing*, v.77, p.116–122.

ZHENG, X., SMITH, R. W. (1997) Dolomite depressants in the flotation of apatite and colophane from dolomite. *Minerals Engineering*, v.10, p.537-545.

Anexos

Anexo 1 – Planilha de resultados das medidas de potencial zeta

Mineral	Reagente		pH	Temperatura (°C)	PZ (mV)	Desvio padrão	N° Medidas	Voltagem	
	Tipo	Dosagem (mg/l) / Tempo condicionamento (minutos)							
Hematita	branco		2,57	18,5	48,38	6,37	21	75	
			2,57	19	51,81	5,12	20	100	
			3,43	19	51,98	4,1	21	100	
			4,66	20	47,92	5,4	20	100	
			5,45	20	36,78	5,2	20	100	
			6,52	19	24,45	5,9	20	100	
			7,25	19	-10,2	5,1	9	100	
			7,25	19	6,12	1,45	10	150	
			7,84	19	12,26	2,81	17	100	
			8,34	19	9,27	1,8	12	75	
			8,89	19	-5,03	1,64	12	300	
			9,58	19	-16,3	3	22	100	
			9,7	19	-13,4	4,03	20	100	
			10,25	19	-21,7	6,45	20	150	
			11,01	19	-14,4	2,25	20	100	
			12,01	19	-12	3,04	15	50	
		Amina	10	2,36	20,0	41,5	10,37	15	100
				3,21	20,0	37,7	2,94	15	100
				4,60	20,0	30,15	3,83	15	100
				5,85	21,0	15,9	3,75	15	100
				6,54	20,0	12,0	2,69	15	100
				7,59	19,0	5,6	1,73	9	100
				7,84	21,0	-7,9	1,50	15	100
				8,49	19,0	-12,7	1,76	15	100
				9,24	19,0	-17,2	2,09	15	100
				10,44	19,0	-24,2	2,12	15	50
				11,10	19,0	-22,3	3,31	15	100
		12,14	19,0	-24,0	2,42	15	100		
		Amido	10	3,02	19,0	5,7	2,25	16	100
				4,56	19,0	5,3	1,44	15	100
				6,78	19,0	-5,23	2,42	15	100
				7,86	19,0	-9,8	2,31	15	100
				7,95	20,0	-8,4	2,76	15	100
				9,53	21,0	-22,0	4,62	15	75
				9,61	20,0	-18,3	2,20	15	100
				10,21	20,0	-18,0	2,05	16	100
	11,04			20,0	-20,1	4,84	15	100	
	12,06			20,0	-16,7	5,14	15	100	
	10 / 5		3,21	21	4,91	1,04	4	100	

			4,22	21	4,43	2,66	2	100	
			10,23	19	-17,9	3,7	15	100	
			10,84	20	-18,8	3,91	15	100	
			11,22	20	-18,5	3,76	16	100	
			12,04	20	-15,1	2,28	15	100	
	Carboximetilcelulose 1	10		2,67	21,0	-9,6	1,52	16	100
				3,03	21,0	-16,5	3,37	16	100
				3,88	21,0	-23,4	3,34	15	75
				5,06	21,0	-31,8	2,67	16	100
				5,89	21,0	-33,1	3,08	15	100
				6,85	21,0	-32,9	2,50	15	75
				7,08	21,0	-32,8	2,55	15	100
				8,95	21,0	-40,8	3,78	16	100
				10,07	21,0	-41,4	2,53	15	100
				11,02	21,0	-42,4	3,33	15	100
		12,11	21,0	-37,1	3,50	15	100		
	Carboximetilcelulose 3	10		2,45	21,0	-11,5	3,05	15	100
				3,19	21,0	-17,3	2,56	15	100
				4,42	22,0	-31,1	3,55	16	75
				5,23	22,0	-33,5	5,62	15	100
				6,22	22,0	-35,9	5,84	15	100
				7,39	22,0	-42,9	4,34	15	75
				7,50	22,0	-41,1	6,69	15	100
				8,60	22,0	-47,2	7,00	15	100
				9,38	22,0	-48,8	5,31	15	100
				10,48	22,0	-50,4	7,31	15	100
		11,13	22,0	-49,8	3,41	15	100		
		12,22	22,0	-38,2	3,28	15	100		
	Carboximetilcelulose DLMAB	10		2,10	20,0	5,1	1,27	3	50
				3,63	20,0	-8,6	2,17	15	100
				4,43	20,0	-8,0	2,06	15	100
				5,15	21,0	-11,0	3,17	16	100
				6,92	21,0	-12,6	1,92	15	100
				7,44	21,0	-12,1	3,16	15	75
				8,94	21,0	-24,5	3,28	15	100
				9,97	21,0	-26,6	3,16	15	100
				11,01	21,0	-22,7	3,22	15	100
			12,02	20,0	-17,7	2,88	16	75	
		10 / 5		9,97	20	-26,7	2,3	15	100
				10,99	20	-27,4	2,44	15	100
			12,13	20	-20,8	2,45	15	75	
Iifnosulfonato D748	10		2,30	21,0	-44,8	4,84	15	75	
			3,40	21,0	-40,3	1,95	15	100	
			3,40	21,0	-38,6	4,28	15	100	
			4,56	20,0	-35,2	1,94	15	100	
			5,34	21,0	-38,5	2,39	15	100	
			6,34	20,0	-37,8	3,60	16	100	

			7,29	20,0	-37,5	3,20	15	100
			8,09	20,0	-39,5	2,56	15	100
			9,38	20,0	-45,4	4,56	15	100
			10,02	20,0	-45,3	3,20	15	100
			11,14	20,0	-47,5	6,41	15	100
			12,05	20,0	-43,7	8,62	15	100
	lignosulfonato D648	10	2,19	21,0	-36,0	3,75	15	75
			3,36	21,0	-37,5	2,20	15	100
			4,84	21,0	-36,6	3,48	15	100
			5,76	21,0	-39,9	1,91	15	100
			7,61	21,0	-42,7	2,55	15	100
			8,39	21,0	-45,4	2,70	16	100
			9,29	21,0	-44,6	3,28	15	100
			10,27	21,0	-50,8	3,61	15	100
			11,07	22,0	-47,8	6,53	15	100
			12,04	22,0	-35,0	4,53	15	50
	lignosulfonato D784	10	2,36	20,5	-31,8	2,81	11	50
			3,11	21,0	-35,1	2,56	15	100
			3,36	20,5	-33,0	2,80	15	100
			4,37	21,0	-31,1	3,45	15	100
			4,65	20,5	-30,5	3,55	15	100
			5,26	21,0	-31,9	4,16	15	100
			5,31	20,5	-30,0	2,84	15	100
			6,78	21,0	-33,7	3,66	15	100
			7,41	21,0	-38,4	2,41	15	100
			8,44	21,0	-40,2	2,94	15	100
			9,09	21,0	-43,5	3,30	15	100
			10,22	21,0	-40,7	2,98	15	100
			10,27	21,0	-40,5	3,16	15	100
			11,08	21,0	-42,7	2,94	15	100
	12,03	21,0	-43,4	2,44	15	100		
	Goma Guar	0,1	2,37	20,0	7,9	2,94	11	75
			3,39	20,0	26,4	10,12	15	100
			4,64	20,0	15,67	6,72	15	75
			5,24	20,0	7,5	2,83	16	100
			7,12	21,0	25,3	3,05	15	100
			7,85	20,0	10,7	4,16	15	100
			9,50	20,0	-11,3	1,82	16	100
			10,29	20,0	-23,7	4,66	15	100
			11,12	20,0	-27,0	3,59	15	100
			12,31	20,0	-18,9	2,67	15	75
		0,1 / 5	10,02	20	-25,9	3,26	15	100
			11,04	19	-29,9	2,94	15	100
			12,06	19	-23,1	2,28	15	75
Ácido úmico Fluka	10		2,67	20,0	-31,3	2,79	15	100
			3,59	20,0	-31,0	3,44	15	100
			4,43	20,0	-31,4	3,52	15	100

			5,20	20,0	-30,3	3,45	15	100	
			6,57	20,0	-27,9	3,00	15	100	
			6,78	20,0	-34,8	2,53	15	100	
			7,85	20,0	-39,1	3,72	15	100	
			9,23	20,0	-38,4	3,26	15	100	
			10,28	20,0	-39,3	4,25	15	100	
			11,36	20,0	-44,2	4,84	15	100	
			12,03	20,0	-41,8	4,12	15	100	
			10,21	20,0	-43,0	5,66	18	100	
			11,19	20,0	-45,2	4,16	16	100	
			12,07	19,0	-39,3	3,13	15	100	
			2,55	21,0	12,1	6,41	7	100	
	4,43	22,0	-5,8	1,38	8	100			
	4,46	20	-5,2	1,5	2	100			
	5,17	22,0	-12,0	2,91	6	100			
	5,46	20,0	-10,5	2,06	5	100			
	7,30	21,0	-14,9	1,95	6	100			
	7,37	21,0	-19,2	4,63	6	100			
	7,56	23,0	-14,8	2,16	8	100			
	9,01	21,0	-17,9	10,18	8	100			
	9,41	21,0	-19,1	6,16	6	100			
	10,10	21,0	-18,9	4,72	8	100			
	10,27	21,0	-16,0	3,98	15	100			
	11,00	21,0	-15,1	3,47	15	100			
	11,13	21,0	-19,4	5,16	15	100			
12,06	21,0	-9,2	2,89	3	100				
12,25	21,0	-11,2	3,45	10	50				
quartzo	Pliacrilamida N-100	10	2,44	21,0	10,72	1,94	17	75	
			3,48	21,0	-31,0	2,66	15	100	
			4,43	21,0	-40,7	4,34	15	100	
			5,16	21,0	-42,8	8,19	15	100	
			6,72	21,5	-43,7	4,00	15	100	
			7,46	21,0	-47,5	5,56	15	100	
			8,44	21,5	-50,0	2,81	15	100	
			9,45	21,5	-50,9	2,39	15	100	
			10,39	22,0	-50,3	2,58	15	100	
			11,05	22,0	-53,0	3,02	15	100	
			12,03	22,0	-58,2	5,34	15	100	
			2,19	19,0	14,4	5,03	15	50	
	3,23	19,0	-12,9	2,94	15	75			
	3,56	19,0	-10,7	3,67	15	75			
	4,61	19,0	-17,5	3,22	15	75			
	4,67	20,0	-12,7	2,83	15	100			
	5,58	19,0	-18,5	3,20	15	75			
	6,21	19,0	-11,7	3,58	15	100			
	6,56	19,0	-12,8	3,58	15	100			
	8,48	19,0	-13,3	3,22	15	100			
	branco			2,44	21,0	10,72	1,94	17	75
				3,48	21,0	-31,0	2,66	15	100
				4,43	21,0	-40,7	4,34	15	100
				5,16	21,0	-42,8	8,19	15	100
				6,72	21,5	-43,7	4,00	15	100
7,46				21,0	-47,5	5,56	15	100	
8,44				21,5	-50,0	2,81	15	100	
9,45				21,5	-50,9	2,39	15	100	
10,39				22,0	-50,3	2,58	15	100	
11,05				22,0	-53,0	3,02	15	100	
12,03				22,0	-58,2	5,34	15	100	
2,19				19,0	14,4	5,03	15	50	
3,23	19,0	-12,9	2,94	15	75				
3,56	19,0	-10,7	3,67	15	75				
4,61	19,0	-17,5	3,22	15	75				
4,67	20,0	-12,7	2,83	15	100				
5,58	19,0	-18,5	3,20	15	75				
6,21	19,0	-11,7	3,58	15	100				
6,56	19,0	-12,8	3,58	15	100				
8,48	19,0	-13,3	3,22	15	100				
Amido		10	2,19	19,0	14,4	5,03	15	50	
			3,23	19,0	-12,9	2,94	15	75	
			3,56	19,0	-10,7	3,67	15	75	
			4,61	19,0	-17,5	3,22	15	75	
			4,67	20,0	-12,7	2,83	15	100	
			5,58	19,0	-18,5	3,20	15	75	
			6,21	19,0	-11,7	3,58	15	100	
			6,56	19,0	-12,8	3,58	15	100	
8,48	19,0	-13,3	3,22	15	100				

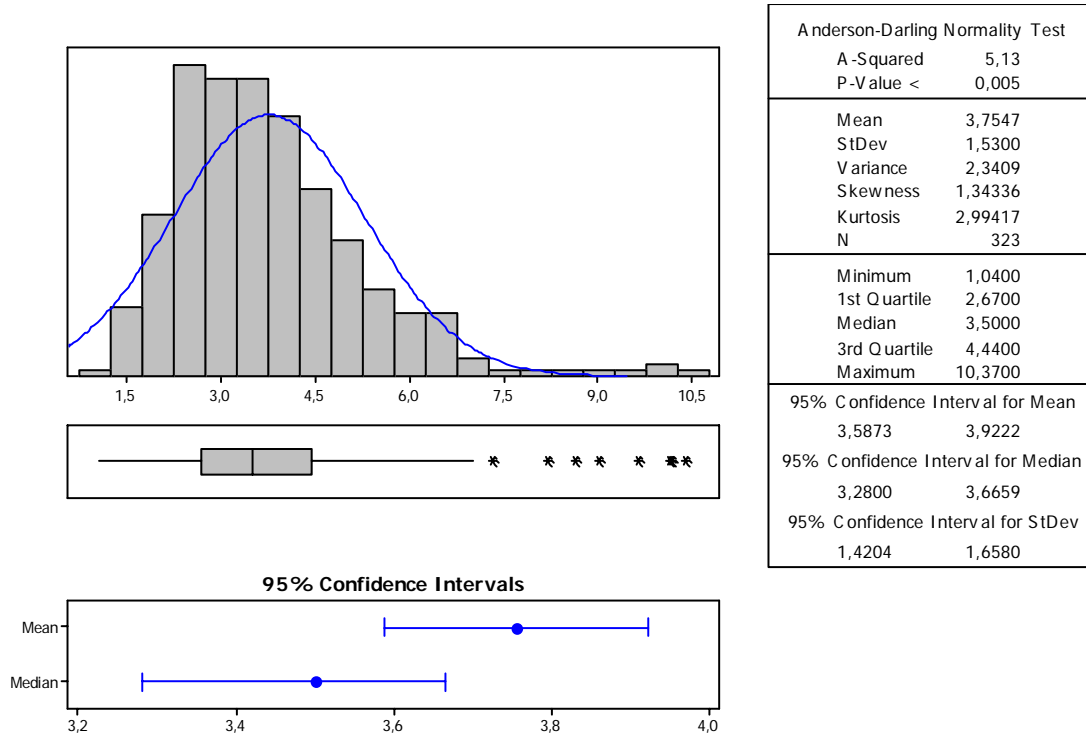
			8,93	20,0	-14,5	3,53	15	100
			10,34	20,0	-19,2	1,79	15	100
			11,04	20,0	-32,8	3,95	15	100
			12,00	20,0	-45,5	4,06	15	100
	Amina	10	1,99	20,0	12,8	2,78	15	50
			3,23	20,0	-19,1	4,16	15	75
			4,22	20,0	-19,0	4,09	15	75
			4,94	20,0	-33,4	4,16	15	100
			6,56	20,0	-37,8	4,16	15	100
			8,17	20,0	-43,5	2,53	15	75
			9,5	20,5	-44,1	4,41	15	100
			9,49	20,0	-43,0	3,81	15	100
			10,32	20,0	-47,5	4,66	15	100
			11,19	20,0	-50,1	4,12	15	100
			12,1	20,0	-49,5	3,28	15	100
	Carboximetilcelulose 1	10	2,01	21,0	9,1	3,59	13	50
			3,11	21,0	-33,8	2,81	15	75
			4,26	21,0	-45,4	2,84	15	75
			5,76	21,0	-47,5	2,69	15	100
			6,20	21,0	-49,5	4,41	15	100
			7,02	20,5	-49,4	5,37	15	75
			7,57	21,0	-48,1	4,34	15	100
			9,20	20,5	-52,7	4,81	15	100
			10,06	21,0	-56,3	5,56	15	100
			11,05	21,0	-58,4	6,37	15	100
	12,03	21,0	-57,4	4,41	16	100		
	Carboximetilcelulose 3	10	2,03	21,0	11,7	4,91	4	50
			3,34	21,0	-36,1	2,12	15	100
			4,64	21,0	-45,5	2,44	15	75
			5,47	21,0	-48,1	3,81	15	100
			6,44	21,0	-47,8	3,17	15	100
			7,32	21,0	-52,0	4,34	15	75
			9,19	21,0	-54,3	4,19	15	100
			10,07	21,0	-54,1	4,47	15	100
			11,23	21,0	-53,6	4,31	15	100
	12,02	21,0	-55,8	4,19	15	100		
	Carboximetilcelulose DLMAB	10	2,66	20,0	-30,3	3,25	16	100
			3,66	20,0	-41,7	2,56	16	100
			4,76	20,0	-45,7	4,44	15	100
			5,64	20,0	-47,9	2,25	15	100
			6,71	19,0	-49,7	5,91	15	75
			7,44	20,0	-48,6	5,56	15	100
			8,36	19,0	-46,2	3,03	16	100
			9,54	19,0	-45,7	3,69	18	100
			10,55	19,0	-52,3	4,75	16	100
			11,29	19,0	-50,7	4,34	15	75
			12,13	19,0	-52,0	3,66	15	100

	lifnosulfonato D748	10	2,15	21,0	-31,2	3,86	17	50
			3,31	21,0	-46,5	2,08	15	100
			4,16	21,0	-45,7	2,61	15	100
			5,17	21,0	-45,3	3,25	15	100
			6,15	21,0	-47,3	3,64	15	100
			6,79	21,0	-46,9	2,44	15	100
			6,83	20,5	-47,6	5,84	15	100
			7,52	20,5	-54,6	6,09	15	100
			7,55	20,5	-54,1	5,19	15	100
			8,48	20,5	-51,2	3,41	15	100
			9,59	20,5	-49,8	4,75	15	100
			10,15	20,5	-51,1	3,51	15	100
			11,02	20,5	-51,8	4,28	15	100
			12,06	20,5	-55,7	4,67	15	100
			2,11	21,0	-29,3	2,83	15	50
			3,53	21,0	-45,3	5,41	15	100
			4,50	21,0	-49,5	5,97	15	100
			5,53	21,0	-50,3	2,36	15	100
			6,92	21,5	-49,6	5,69	15	100
			8,09	21,0	-47,5	3,25	15	100
	9,59	20,5	-48,4	5,41	15	100		
	10,24	20,0	-53,3	4,34	15	100		
	11,14	20,0	-53,9	3,92	15	100		
	12,05	20,0	-55,4	4,19	15	100		
	lignosulfonato D648	10	2,17	20,0	-27,6	2,59	15	50
			3,37	20,0	-41,5	6,16	15	100
			4,78	20,0	-45,7	3,53	15	100
			5,50	19,5	-48,3	4,97	15	100
			7,24	20,5	-49,6	4,56	15	100
			8,44	20,5	-49,5	4,56	15	100
			9,08	20,0	-53,2	4,09	15	100
			10,22	20,0	-50,8	4,41	15	100
			11,22	20,0	-53,7	4,47	15	100
	12,00	20,0	-56,1	2,34	15	100		
	lignosulfonato D784	10	1,69	21,0	4,51	3,48	11	75
			2,09	21,0	-27,1	2,19	15	100
2,51			21,0	-37,7	2,69	15	100	
3,17			21,0	-42,2	2,69	15	100	
3,18			21,0	-45,4	2,41	15	100	
3,46			21,0	-41,0	2,81	15	100	
4,21			21,0	-42,9	2,59	15	100	
5,14			21,0	-43,2	2,00	15	100	
5,57			21,0	-46,7	1,87	15	100	
7,28			22,0	-46,2	3,14	15	100	
8,06			22,0	-47,6	2,69	15	100	
9,03			21,5	-47,8	2,61	15	100	
10,00	21,0	-49,2	4,22	15	100			

			11,06	21,5	-49,1	3,75	15	100
			12,03	21,0	-53,6	2,44	15	100
Goma Guar	10		2,38	20,0	7,8	1,41	15	75
			3,64	20,0	-15,6	3,06	15	100
			4,66	20,0	-23,0	2,62	15	100
			5,50	20,0	-31,5	4,16	15	100
			6,68	20,0	-39,7	3,55	15	100
			7,70	20,0	-34,4	2,66	15	100
			9,15	20,5	-37,6	3,05	15	100
			10,11	20,5	-38,9	4,06	15	100
			11,11	20,5	-36,8	5,06	15	100
			12,11	20,5	-39,5	4,06	15	75
	0,1		2,02	19,0	10,3	4,03	10	50
			3,18	20,0	-17,8	5,09	15	75
			4,02	20,0	-33,0	5,16	15	75
			4,86	19,0	-38,9	3,47	15	100
			5,71	19,0	-40,9	3,72	15	100
			7,20	21,0	-50,5	4,22	15	75
			7,50	19,0	-44,8	4,81	15	100
			9,24	21,0	-48,3	4,16	15	75
			10,15	21,0	-47,1	4,81	15	100
			11,29	21,0	-50,8	3,95	15	100
	12,22	21,0	-52,2	4,41	15	75		
Poliacrilamida N300	10		9,07	20,0	-5,4	2,08	6	100
			10,06	20,0	-7,7	2,41	5	100
			11,10	20,0	-24,5	9,62	5	100
			12,08	20,0	-19,5	6,72	5	75
Poliacrilamida N100	10		2,18	20,0	7,0	1,31	3	50
			3,18	20,0	-8,5	2,16	10	75
			4,13	20,0	-22,9	4,12	15	100
			4,96	20,0	-28,3	4,91	15	100
			6,65	20,0	-35,6	6,03	15	100
			8,01	22,0	-36,8	5,34	15	100
			9,58	21,0	-39,1	6,94	15	100
			10,38	21,0	-44,7	6,03	15	100
			11,19	20,0	-45,0	4,31	15	100
			12,13	20,0	-43,4	4,03	15	100
Ácido úmico Fluka	10		2,41	20,0	-26,7	4,81	15	50
			3,53	20,0	-28,3	3,94	15	100
			4,89	20,0	-27,7	3,34	15	100
			5,66	20,0	-30,9	3,17	15	100
			6,72	20,0	-36,5	4,59	15	100
			6,77	20,0	-34,2	2,33	15	100
			6,90	20,0	-34,7	3,79	15	100
			8,59	20,0	-37,8	5,69	16	100
			9,62	20,0	-39,3	3,52	16	100
			10,28	19,0	-40,3	6,94	15	100

			11,29	19,0	-44,2	6,53	15	100
			12,18	19,0	-54,1	9,00	15	100

Anexo 2 – Análise estatística do desvio das medidas de potencial zeta



Anexo 3 – Resultado da análise estatística do experimento fatorial para as duas variáveis resposta

Factorial Fit: SiO₂c (%) versus Aa (g/t); Ao (g/t)

Estimated Effects and Coefficients for SiO₂c (%) (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		1,2800	0,09402	13,61	0,000
Aa (g/t)	-0,2950	-0,1475	0,09402	-1,57	0,192
Ao (g/t)	-0,5250	-0,2625	0,09402	-2,79	0,049
Aa (g/t)*Ao (g/t)	0,0500	0,0250	0,09402	0,27	0,803

S = 0,265942 R-Sq = 72,08% R-Sq(adj) = 51,14%

Analysis of Variance for SiO₂c (%) (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	0,72530	0,725300	0,362650	5,13	0,079
2-Way Interactions	1	0,00500	0,005000	0,005000	0,07	0,803
Residual Error	4	0,28290	0,282900	0,070725		
Pure Error	4	0,28290	0,282900	0,070725		
Total	7	1,01320				

Estimated Coefficients for SiO₂c (%) using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	3,18000
Aa (g/t)	-0,0222500

Ao (g/t) -0,00258333
 Aa (g/t)*Ao (g/t) 1,66667E-05

Factorial Fit: RFe (%) versus Aa (g/t); Ao (g/t)

Estimated Effects and Coefficients for RFe (%) (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		61,103	0,8479	72,06	0,000
Aa (g/t)	-2,450	-1,225	0,8479	-1,44	0,222
Ao (g/t)	6,980	3,490	0,8479	4,12	0,015
Aa (g/t)*Ao (g/t)	-1,605	-0,803	0,8479	-0,95	0,398

S = 2,39831 R-Sq = 83,28% R-Sq(adj) = 70,74%

Analysis of Variance for RFe (%) (coded units)

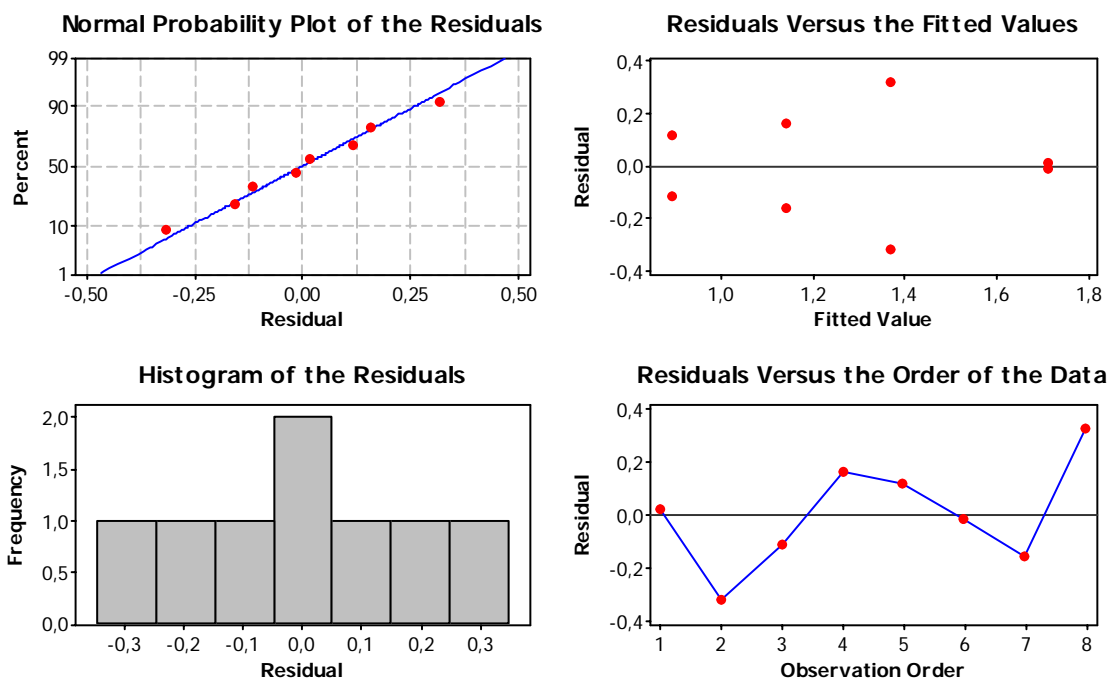
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	109,446	109,446	54,723	9,51	0,030
2-Way Interactions	1	5,152	5,152	5,152	0,90	0,398
Residual Error	4	23,007	23,007	5,752		
Pure Error	4	23,007	23,007	5,752		
Total	7	137,605				

Estimated Coefficients for RFe (%) using data in uncoded units

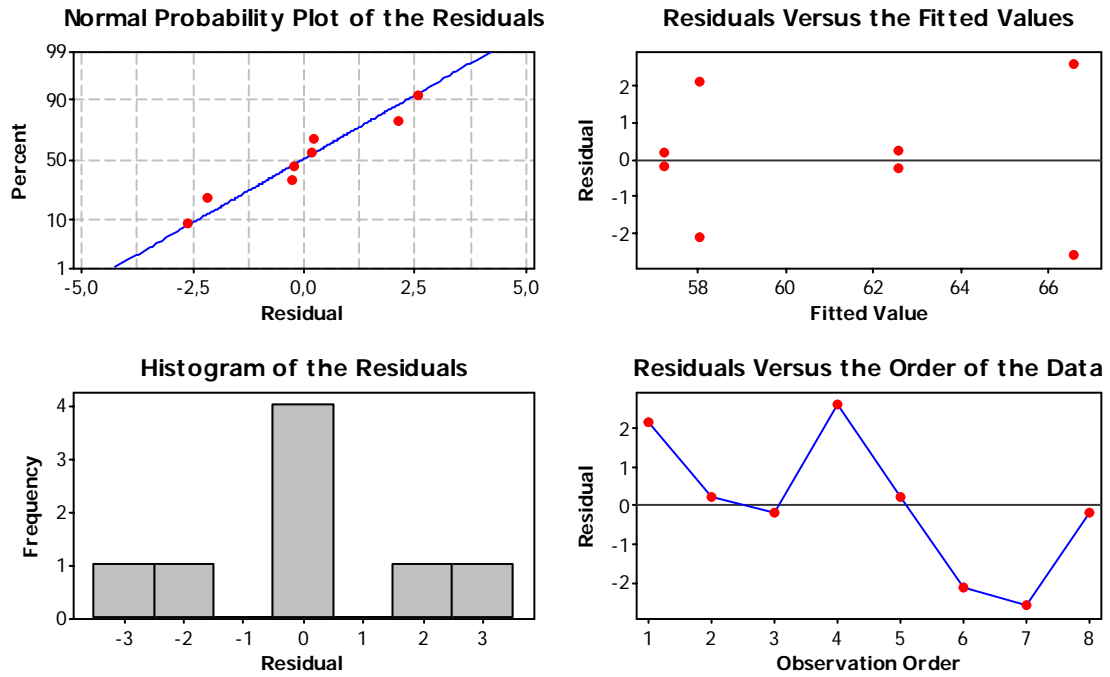
Term	Coef
Constant	44,7200
Aa (g/t)	0,118250
Ao (g/t)	0,0500167
Aa (g/t)*Ao (g/t)	-5,35000E-04

Anexo 4 – Análise estatística dos resíduos do experimento fatorial para as duas respostas

Residual Plots for SiO2c (%)



Residual Plots for RFe (%)



Anexo 5 – Resultados dos testes de flotação exploratórios com diferentes depressores

	Depressor		Concentrado		Rejeito	Recuperação	
	Tipo	g/t	Fe	SiO2	Fe	Peso	Metálica
Carboximetilcelulose	1	6	65,13	3,15	37,31	10,56	17,09
		60	64,61	4,36	37,44	9,67	15,59
		180	64,63	4,36	36,34	11,53	18,81
		320	64,31	4,56	35,78	14,11	22,79
		600	63,85	6,24	36,14	14,17	22,58
	2	6	65,57	2,79	36,55	11,74	19,26
		60	65,31	3,34	36,91	10,43	17,08
		180	65,11	3,70	36,58	12,33	20,02
		320	64,28	5,54	36,06	15,07	24,03
		600	63,79	6,40	36,30	13,84	22,01
	3	6	65,18	3,13	37,10	11,22	18,17
		60	64,52	4,16	37,11	11,10	17,84
		180	65,12	3,52	36,64	12,53	20,29
		320	64,43	5,08	35,78	15,51	24,85
		600	63,70	6,26	36,40	14,66	23,11
	4	6	65,17	3,70	36,76	11,43	18,62
		60	65,42	2,96	36,14	13,56	22,11
		180	65,54	2,58	36,19	13,46	21,71
		320	65,35	3,23	36,56	13,34	21,58
		600	65,57	2,93	36,76	12,25	19,94
DLM AB	6	65,36	2,80	36,04	13,78	22,47	
	60	64,85	3,94	35,34	16,04	25,96	
	180	65,82	2,15	34,71	16,25	26,89	
	320	66,75	1,27	32,98	21,40	35,52	

	DLM 367	600	67,73	0,91	29,83	27,06	45,72
		6	65,91	2,75	36,62	13,27	21,58
		60	65,28	2,94	36,87	11,75	19,07
		180	65,51	2,73	36,21	12,94	21,20
		320	65,20	3,59	35,30	14,60	24,00
		600	64,69	4,31	35,04	16,01	23,03
Lignosulfonato	648	6	65,19	4,18	36,08	14,39	23,29
		60	64,71	3,51	36,75	11,38	18,45
		180	65,06	3,45	37,99	9,72	15,57
		320	62,75	5,76	37,28	10,43	16,38
		600	61,37	8,50	37,28	11,62	17,80
	748	6	65,90	2,38	36,93	11,58	18,94
		60	65,92	2,65	37,48	10,43	17,01
		180	64,24	4,90	37,27	11,42	18,18
		320	62,80	7,14	37,35	11,24	17,56
		600	62,02	8,06	37,48	11,13	17,17
	784	6	65,87	2,61	36,22	11,83	19,62
		60	65,73	2,66	37,34	10,64	17,33
		180	65,83	2,93	37,49	11,93	19,22
		320	64,65	4,09	37,59	8,94	14,46
		600	60,14	7,53	37,68	10,96	16,42
Goma-guar	6	65,18	4,06	35,89	14,22	23,14	
	60	67,91	1,34	34,86	17,15	28,74	
	180	67,82	1,03	26,75	32,78	55,29	
	320	68,28	1,15	25,47	34,77	58,83	
	600	66,20	1,38	24,43	36,54	60,94	
Acido húmico	AH DAG	6	65,86	3,19	36,69	11,85	18,24
		60	66,23	2,86	36,78	11,94	19,62
		180	65,52	3,47	37,42	11,89	19,11
		320	65,55	3,28	37,42	10,05	16,36
		600	64,60	4,67	37,27	10,92	17,53
	HM C2	6	64,67	3,87	36,54	12,51	20,20
		60	65,30	3,70	36,19	13,73	22,31
		180	65,08	3,86	36,53	13,38	21,57
		320	66,78	5,15	35,70	15,68	25,80
		600	60,80	9,98	39,47	19,10	26,67
	HMC1	6	65,45	3,49	35,94	12,68	20,91
		60	65,56	2,29	36,34	13,36	21,77
		180	65,40	3,47	36,22	13,72	22,30
		320	65,76	2,56	35,83	13,36	22,06
		600	65,07	3,43	35,46	15,09	24,59
	Fluka	6	62,83	6,45	35,46	16,22	25,55
		60	61,21	8,92	35,95	16,03	24,53
		180	56,29	16,25	35,12	20,71	29,51
		320	53,96	20,09	34,87	24,98	34,01
600		50,54	24,93	35,96	25,35	32,31	
Amido	6	62,99	6,09	36,51	13,31	20,94	
	60	63,83	4,73	35,58	16,00	25,47	
	180	66,12	2,02	31,81	24,55	40,34	
	320	67,30	0,73	25,03	37,00	61,23	
	600	67,69	0,74	22,39	39,18	65,97	

Anexo 6 – Resultados dos testes de flotação exploratórios em diferentes valores de pH

Depressor		Concentrado		Rejeito	Recuperação		
Tipo	pH	g/t	Fe	SiO2	Fe	Peso	Metálica
CMC DLMAB	10,0	6	62,47	7,99	36,59	12,28	19,82
		60	62,64	7,39	35,84	14,79	23,23
		180	64,04	5,52	33,36	22,47	35,24
		320	64,61	4,74	31,13	27,34	43,63
		600	66,57	2,43	24,75	36,36	60,58
	9,5	6	65,74	2,21	35,63	14,39	23,67
		60	65,20	2,79	35,23	15,57	25,45
		180	65,82	2,38	34,34	18,27	29,99
		320	66,01	2,08	32,67	20,88	34,78
		600	66,65	1,62	30,61	25,74	43,01
Goma guar	10,0	6	65,73	2,88	36,51	11,27	18,61
		60	65,82	2,88	36,05	13,02	21,46
		180	66,98	1,71	30,01	27,28	45,57
		320	67,32	1,47	28,68	29,98	50,12
		600	67,38	1,42	27,87	31,57	52,73
	9,5	6	63,34	6,58	36,01	14,58	23,09
		60	64,66	3,82	35,20	15,98	25,89
		180	67,29	1,18	28,11	30,63	51,38
		320	67,08	1,32	26,69	33,39	55,75
		600	66,95	1,89	26,33	34,64	57,41
Amido	10,0	6	65,18	2,85	36,30	13,34	21,65
		60	65,41	2,58	35,64	18,17	28,96
		180	66,79	1,16	33,21	21,14	35,02
		320	67,60	0,71	26,16	34,00	57,11
		600	67,80	0,63	22,18	39,28	66,42
	9,5	6	66,56	2,49	35,86	13,59	22,59
		60	66,10	1,82	35,94	13,35	22,08
		180	66,69	1,21	33,14	20,76	34,53
		320	67,04	0,69	25,52	34,13	57,90
		600	67,86	0,72	23,71	36,82	62,52

Anexo 7 – Resultados dos testes de flotação com misturas

Depressor (g/t)			pH	Concentrado		Rejeito Fe (%)	Recuperação (%)	
Amido	CMC DLMAB	Goma Guar		Fe (%)	SiO2(%)		Peso	Met.(Fe)
0	600	0	10,5	67,22	1,42	25,55	35,35	59
0	600	0	9,5	66,64	1,57	30,70	26,29	43,63
600	0	0	10,5	67,75	0,71	20,27	41,89	70,67
600	0	0	9,5	68,02	0,65	21,28	40,68	68,67
300	300	0	10,5	67,77	0,76	22,33	39,84	66,78
300	300	0	9,5	67,84	0,67	23,51	37,97	63,85
0	300	300	10,5	67,19	1,44	23,37	38,29	64,08
0	300	300	9,5	67,37	1,17	28,41	30,43	50,91
0	0	600	10,5	66,82	1,94	23,49	38,23	64,45
0	0	600	9,5	66,93	1,63	28,45	29,99	50,19
300	0	300	9,5	67,68	0,75	27,43	31,71	53,39
300	0	300	10,5	67,63	0,83	21,91	39,9	67,20

200	200	200	9,5	67,59	0,76	26,00	33,91	57,08
200	200	200	10,5	67,47	1,02	21,67	40,14	67,62

Anexo 8 – Resultado da análise estatística do experimento fatorial para as duas variáveis resposta

Regression for Mixtures: SiO2_c versus Ao; CMC; GG; pH

Estimated Regression Coefficients for SiO2_c (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
Ao	0,674	0,05104	*	*	1,599
CMC	1,489	0,05104	*	*	1,599
GG	1,779	0,05104	*	*	1,599
Ao*CMC	-1,379	0,23460	-5,88	0,028	1,569
Ao*GG	-1,659	0,23460	-7,07	0,019	1,569
CMC*GG	-1,229	0,23460	-5,24	0,035	1,569
Ao*pH	0,027	0,05104	0,53	0,650	1,599
CMC*pH	-0,078	0,05104	-1,53	0,266	1,599
GG*pH	0,152	0,05104	2,98	0,097	1,599
Ao*CMC*pH	0,331	0,23460	1,41	0,294	1,569
Ao*GG*pH	-0,149	0,23460	-0,64	0,589	1,569
CMC*GG*pH	0,441	0,23460	1,88	0,201	1,569

* NOTE * Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 0,0724517 PRESS = 4,43435
R-Sq = 99,56% R-Sq(pred) = 0,00% R-Sq(adj) = 97,16%

Analysis of Variance for SiO2_c (component proportions)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	11	2,39184	2,39184	0,217440	41,42	0,024
Component Only						
Linear	2	1,71601	1,31290	0,656450	125,06	0,008
Quadratic	3	0,53966	0,53966	0,179887	34,27	0,028
Component* pH						
Linear	3	0,10524	0,05998	0,019993	3,81	0,215
Quadratic	3	0,03094	0,03094	0,010313	1,96	0,355
Residual Error	2	0,01050	0,01050	0,005249		
Total	13	2,40234				

Estimated Regression Coefficients for SiO2_c (component amounts)

Term	Coef
Ao	0,00112412
CMC	0,00248245
GG	0,00296578
Ao*CMC	-3,83165E-06
Ao*GG	-4,60943E-06
CMC*GG	-3,41498E-06
Ao*pH	4,49495E-05
CMC*pH	-1,30051E-04
GG*pH	0,000253283
Ao*CMC*pH	9,18350E-07
Ao*GG*pH	-4,14983E-07
CMC*GG*pH	1,22391E-06

Obs	StdOrder	SiO2_c	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	9	1,420	1,411	0,072	0,009	1,36 X

2	4	0,670	0,680	0,068	-0,010	-0,40
3	1	0,650	0,648	0,072	0,002	0,40 X
4	13	1,440	1,474	0,068	-0,034	-1,36
5	6	1,170	1,180	0,068	-0,010	-0,40
6	8	0,710	0,701	0,072	0,009	1,36 X
7	14	1,020	0,943	0,045	0,077	1,36
8	2	1,570	1,568	0,072	0,003	0,40 X
9	10	1,940	1,931	0,072	0,009	1,36 X
10	11	0,760	0,794	0,068	-0,034	-1,36
11	5	0,750	0,760	0,068	-0,010	-0,40
12	12	0,830	0,864	0,068	-0,034	-1,36
13	7	0,760	0,738	0,045	0,022	0,40
14	3	1,630	1,628	0,072	0,002	0,40 X

X denotes an observation whose X value gives it large influence.

Regression for Mixtures: RFe versus Ao; CMC; GG; pH

Estimated Regression Coefficients for RFe (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
Ao	69,62	0,4797	*	*	1,599
CMC	51,26	0,4797	*	*	1,599
GG	57,27	0,4797	*	*	1,599
Ao*CMC	20,36	2,2052	9,23	0,012	1,569
Ao*GG	-11,73	2,2052	-5,32	0,034	1,569
CMC*GG	13,78	2,2052	6,25	0,025	1,569
Ao*pH	0,97	0,4797	2,03	0,179	1,599
CMC*pH	7,66	0,4797	15,97	0,004	1,599
GG*pH	7,10	0,4797	14,81	0,005	1,599
Ao*CMC*pH	-10,99	2,2052	-4,98	0,038	1,569
Ao*GG*pH	11,88	2,2052	5,39	0,033	1,569
CMC*GG*pH	-2,77	2,2052	-1,26	0,336	1,569

* NOTE * Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 0,681030 PRESS = 391,801
R-Sq = 99,90% R-Sq(pred) = 56,09% R-Sq(adj) = 99,32%

Analysis of Variance for RFe (component proportions)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	11	891,255	891,255	81,023	174,69	0,006
Component Only						
Linear	2	355,660	350,326	175,163	377,67	0,003
Quadratic	3	72,059	72,059	24,020	51,79	0,019
Component* pH						
Linear	3	436,591	223,995	74,665	160,98	0,006
Quadratic	3	26,944	26,944	8,981	19,36	0,050
Residual Error	2	0,928	0,928	0,464		
Total	13	892,182				

Estimated Regression Coefficients for RFe (component amounts)

Term	Coef
Ao	0,116028
CMC	0,0854362
GG	0,0954445
Ao*CMC	5,65442E-05
Ao*GG	-3,25947E-05
CMC*GG	3,82664E-05
Ao*pH	0,00162342
CMC*pH	0,0127651
GG*pH	0,0118401
Ao*CMC*pH	-3,05307E-05
Ao*GG*pH	3,29971E-05

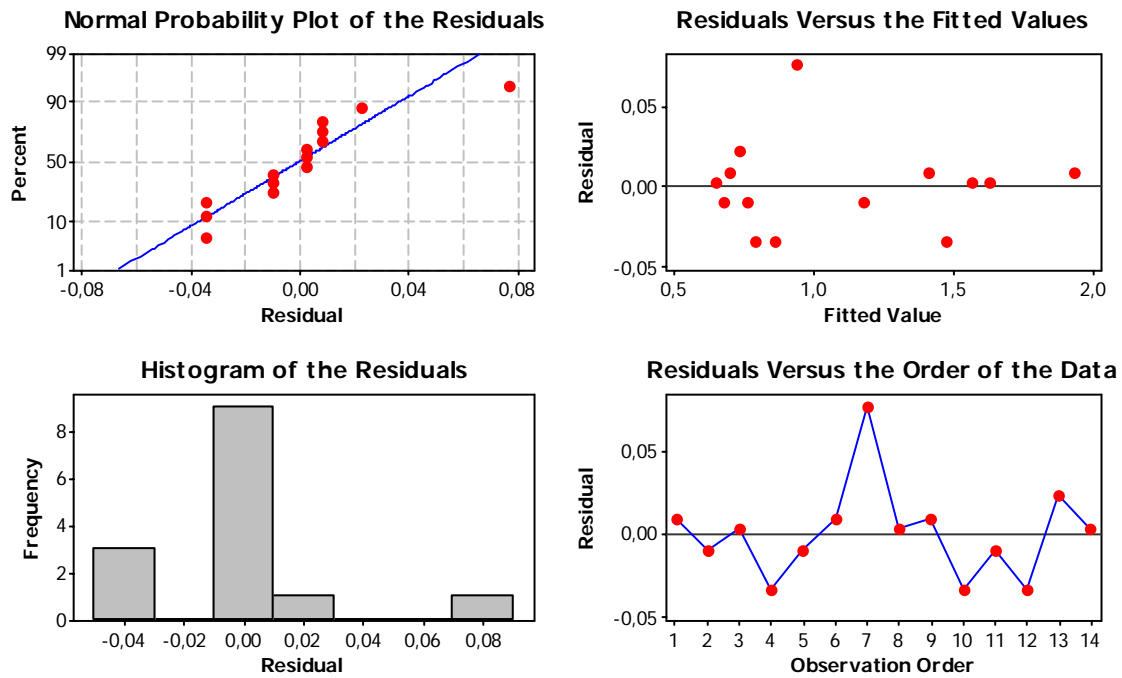
CMC*GG*pH -7,69739E-06

Obs	StdOrder	RFe	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	9	59,000	58,921	0,678	0,079	1,34 X
2	4	63,850	63,959	0,638	-0,109	-0,46
3	1	68,670	68,643	0,678	0,027	0,46 X
4	13	64,080	64,397	0,638	-0,317	-1,34
5	6	50,910	51,019	0,638	-0,109	-0,46
6	8	70,670	70,591	0,678	0,079	1,34 X
7	14	67,620	66,907	0,423	0,713	1,34
8	2	43,630	43,603	0,678	0,027	0,46 X
9	10	64,450	64,371	0,678	0,079	1,34 X
10	11	66,780	67,097	0,638	-0,317	-1,34
11	5	53,390	53,499	0,638	-0,109	-0,46
12	12	67,200	67,517	0,638	-0,317	-1,34
13	7	57,080	56,834	0,423	0,246	0,46
14	3	50,190	50,163	0,678	0,027	0,46 X

X denotes an observation whose X value gives it large influence.

Anexo 9 – Análise estatística dos resíduos do experimento fatorial para as duas respostas

Residual Plots for SiO2_c



Residual Plots for RFe

