



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto  
Departamento de Engenharia de Minas  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM

---



## **FLOTAÇÃO CATIONICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO COM AMIDA-AMINA**

**Autora: Geriane Macedo Rocha**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosa Malena Fernandes Lima**

**Ouro Preto**  
**Setembro de 2021**

Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM

Geriane Macedo Rocha

geriane\_ufop@hotmail.com

**FLOTAÇÃO CATIÔNICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO COM AMIDA-  
AMINA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mineral.

Área de Concentração: **Tratamento de Minérios**  
Orientadora: **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosa Malena Fernandes Lima**

**Ouro Preto**  
**Setembro de 2021**

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

R672f Rocha, Geriane Macedo.  
Flotação catiônica reversa de minério de ferro com amida-amina.  
[manuscrito] / Geriane Macedo Rocha. - 2021.  
170 f.

Orientadora: Profa. Dra. Rosa Malena Fernandes Lima.  
Tese (Doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento  
de Engenharia de Minas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Mineral.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios.

1. Beneficiamento de minério. 2. Flotação - Coletores. 3. Minério de  
ferro. 4. Amida-amina. 5. Acetato de eteramina. I. Lima, Rosa Malena  
Fernandes. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 622.765.063

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Geriane Macedo Rocha**

### **Flotação catiônica reversa de minério de ferro com amida-amina**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de doutor

Aprovada em 27 de setembro de 2021

#### Membros da banca

Profa. Dra. Rosa Malena Fernandes Lima - Orientadora - Universidade Federal de Ouro Preto  
Prof. Dr. Antônio Eduardo Clark Peres - Universidade Federal de Minas Gerais  
Dr. Elvis Matiolo - Centro de Tecnologia Mineral  
Dr. Neymayer Pereira Lima -Vale S.A.  
Dr. Wendel Johnson Rodrigues - Clariant do Brasil

Rosa Malena Fernandes Lima, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 05/11/2021



Documento assinado eletronicamente por **Rosa Malena Fernandes Lima, CHEFE DO DEPARTAMENTO ENGENHARIA DE MINAS/EM**, em 05/11/2021, às 08:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufop.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0240963** e o código CRC **E0CBA979**.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por guiar meus passos.

À professora Rosa Malena Fernandes Lima pela confiança, amizade e por compartilhar tanto conhecimento, com certeza essenciais para o meu crescimento pessoal, profissional e científico.

Ao professor Carlos Alberto Pereira pela amizade e carinho.

Ao engenheiro Neymayer Pereira Lima, exemplo de generosidade profissional, por todas as sugestões e apoio ao longo do desenvolvimento desta tese.

Aos membros das bancas de qualificação e defesa Rodrigo Fina, Mário Cabello, Wendel Rodrigues, Antonio Clark Peres e Elves Matiolo pelas valiosas contribuições ao trabalho.

Aos professores do PPGEM, em especial Érica Linhares Reis, José Aurélio Medeiros da Luz e Otávia Martins Rodrigues, por todo aprendizado e apoio.

Aos técnicos dos laboratórios Antônio Pedro, Mariana Andrade, Flávio Luiz Martins e Luiz Cláudio do Sacramento, e à Ludimilla Alves e Renata Toledo, pela constante colaboração.

À Clariant do Brasil, na pessoa de Leandro Bicalho, por disponibilizar os reagentes.

Ao professor Cornélio Carvalho pelas orientações na metodologia de quantificação dos coletores.

À Joyce de Assis Silva, Kerollan da Silva Ramos e Marcus Vinícius Macedo da Cruz pelo apoio nos experimentos, comprometimento e boas risadas.

Aos amigos do PPGEM: Tamiris, Tiany, Kennedy, Caroline, Francielle, Fábio, Daniel, Maísa, Paula, Gizele, Felipe Milhomen, Felipe de Paulo, Marcus, Geraldo, Paôlla, Tatiana, Thiago, Carlos, Pedro, Aline, Adriana, Isabela e Rodrigo por tornarem mais alegre essa caminhada.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado. À Vale S.A pelo financiamento do projeto.

À Fapemig pelos recursos usados para aquisição e manutenção de equipamentos dos laboratórios usados no trabalho.

À UFOP, DEMIN e PPGEM pela estrutura e pelo ensino público de qualidade.

À república Ovelha Negra, por ser refúgio.

A todos os meus familiares, especialmente meus avós, por serem grandes exemplos.

Ao papai Jeremias e à mamãe Lorivanda pelas orações, pelos abraços acolhedores e compreensivos e por todos os ensinamentos que levarei sempre comigo; à minha amada irmã Geslaine e meu cunhado Anderson por serem apoio, proteção e carinho; à D.Terezinha e Antonio pelas orações; ao meu amor Antonio Marlon pelo nosso lar, por ser paciente, cuidar de mim, me incentivar nos momentos mais difíceis e me roubar os melhores sorrisos!

*“Quem não tem jardins por dentro,  
não planta jardins por fora  
e nem passeia por eles...”*

**Rubem Alves**

## RESUMO

A flotação catiônica reversa é o principal método de concentração de minério de ferro para granulometria  $-150\ \mu\text{m}$ . O acetato de eteramina é largamente utilizado como coletor de ganga silicatada e o amido como depressor dos minerais de ferro. Atualmente, com o processamento de minérios de baixos teores e mineralogias complexas há um cenário de dificuldade na obtenção, concomitantemente, de concentrados com baixo teor de  $\text{SiO}_2$  e rejeitos com baixo teor de Fe, além de aumento no consumo de reagentes. Por essa razão, faz-se necessário o desenvolvimento de novos reagentes, que conduzam à separação mais seletiva entre os minerais de ferro e de ganga. Este trabalho avaliou o desempenho da amida-amina Flotisor 10118 como coletor do quartzo na flotação de minério de ferro, comparando-a com o coletor convencional acetato de etermonoamina Flotigam 7100. Esses coletores foram caracterizados quanto a constante de dissociação ( $\text{pK}_a$ ) e concentração micelar crítica (CMC), cujos valores da amida-amina ( $\sim 150\ \text{mg/L}$  e  $\text{pK}_a=8,3$ ) foram significativamente menores do que da etermonoamina ( $\sim 800\ \text{mg/L}$  e  $\text{pK}_a=9,4$ ). Através de estudos fundamentais (microflotação, potencial zeta, isoterma de adsorção e espectroscopia no infravermelho a transformada de Fourier) foi investigado o efeito desses reagentes sobre as propriedades superficiais do quartzo e hematita. Nos ensaios de microflotação verificou-se que as recuperações do quartzo com amida-amina foram maiores do que com etermonoamina. A recuperação do quartzo com  $5\ \text{mg/L}$  de amida-amina foi  $> 80\%$  na faixa de pH de 6 a 10,5, mas a janela de seletividade entre quartzo e hematita foi maior ( $\sim 80\%$ ) em pH 10,5. A baixa recuperação da hematita com amida-amina na ausência de amido evidenciou sua baixa afinidade com a superfície desse mineral. A densidade de adsorção da amida-amina foi maior do que a etermonoamina, tanto para o quartzo quanto para a hematita. Medidas de potencial zeta e espectros no infravermelho indicaram que a adsorção da amida-amina sobre o quartzo ocorre principalmente por atração eletrostática. Ensaios de flotação em bancada confirmaram a possibilidade de realizar a flotação catiônica reversa sem amido, usando a amida-amina, para os minérios de João Pereira em pH 8 e Brucutu em pH 10,5. Apesar das dosagens requeridas entre 1,5 a 2 vezes maior de amida-amina em relação a etermonoamina, os resultados de recuperação e qualidade do concentrado foram similares, com o diferencial de não usar amido. Os resultados foram promissores quanto a simplificação da rota de processo e mostraram grande potencial de aplicação industrial da amida-amina.

**Palavras-chave:** flotação de minério de ferro, coletores, amida-amina, acetato de eteramina

## ABSTRACT

Reverse cationic flotation is the main method for the concentration of iron ore with size fraction  $< 150 \mu\text{m}$ . Etheramine acetate is widely used as a collector of silicate gangue and starch as a depressant of iron minerals. Currently, with the processing of low-grade ores and complex mineralogy, there is a scenario of difficulty in obtaining, concomitantly, concentrates with low  $\text{SiO}_2$  grades and tailings with low Fe grades, in addition to an increase in the consumption of reagents. For this reason, it is necessary to develop new reagents, which lead to more selective separation between iron minerals and gangue (quartz). This study evaluates the performance of amide-amine Flotisorb 10118 as a quartz collector in iron ore flotation, comparing it with the conventional ethermonoamine acetate Flotigam 7100. These collectors were characterized regarding the dissociation constant ( $\text{pK}_a$ ) and critical micellar concentration (CMC), whose values for amide-amine ( $\sim 150 \text{ mg/L}$  and  $\text{pK}_a=8.3$ ) were significantly lower than those for ethermonoamine ( $\sim 800 \text{ mg/L}$  and  $\text{pK}_a=9.4$ ). Through fundamental studies (microflotation, zeta potential, adsorption isotherm and Fourier transform infrared spectroscopy) the effect of reagents on the surface properties of quartz and hematite was investigated. In the microflotation tests it was found that the recoveries of quartz with amide-amine were higher than with ethermonoamine. Quartz recovery with  $5 \text{ mg/L}$  amide-amine was above 80% in the pH range from 6 to 10.5, but the selectivity window between quartz and hematite was higher ( $\sim 80\%$ ) at pH 10.5. The low recovery of hematite with amide-amine without starch showed its low affinity with the surface of this mineral. The adsorption density of amide-amine on both minerals, quartz and hematite, was higher than that of ethermonoamine, both for quartz and for hematite. Measurements of zeta potential and infrared spectra revealed that adsorption of amide-amine on quartz occurs mainly by electrostatic attraction. Bench flotation tests confirmed the possibility of performing the reverse cationic flotation without starch, using amide-amine as collector, for the ores from João Pereira at pH 8 and Brucutu at pH 10.5. Despite the dosages required, between 1.5 to 2 times higher of amide-amine when compared to ethermonoamine, the results of recovery and quality of the concentrate were similar, with the differential of not using starch. The results were promising regarding the simplification of the process route and showed great potential for industrial application of amide-amine.

Key-words: Iron ore flotation, collectors, amide-amine, etheramine acetate.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Distribuição de espécies na superfície da magnetita hidratada em função do pH	27
Figura 4.2 - Formação de carga elétrica na superfície do quartzo.....	28
Figura 4.3 - Estrutura do amido ( $\alpha$ -D-glucose) .....	30
Figura 4.4 - Estrutura da amilose.....	30
Figura 4.5 - Estrutura da amilopectina .....	30
Figura 4.6 - Adsorção de amido de milho na hematita (H) e quartzo (Q) em função do pH ...	32
Figura 4.7 - Mecanismo de adsorção da molécula de amido na hematita.....	33
Figura 4.8 – Fórmulas químicas estruturais de aminas .....	34
Figura 4.9 - Fluxograma com o resumo das rotas de sintetização das aminas e seus derivados .....	35
Figura 4.10 - Diagrama da concentração logarítmica em função do pH para soluções de $4 \times 10^{-4}$ M de aminas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias com cadeia hidrocarbônicas de 12 carbonos. As quantidades de amina sólida presentes em condições em que as solubilidades das espécies moleculares foram excedidas não são mostradas.....	37
Figura 4.11 - Diagrama da concentração logarítmica em função do pH para $1 \times 10^{-4}$ M de dodecilamina.....	38
Figura 4.12 - Diagrama da concentração logarítmica em função do pH para $1 \times 10^{-5}$ M de N-(n-dodecil)-propil-1,3-diamina.....	39
Figura 4.13 - Diagrama da concentração logarítmica em função do pH para $1 \times 10^{-4}$ M de dodecilamina.....	39
Figura 4.14 - Correlação entre a diminuição da tensão superficial e a precipitação da solução $2 \times 10^{-4}$ M de DDAHCl e mobilidade eletroforética em função do pH para soluções de DDAHCl .....	41
Figura 4.15 - Correlação da densidade de adsorção, ângulo de contato e potencial eletrocinético com a flotação de quartzo com $4 \times 10^{-5}$ mol/L de acetato de dodecilamina.....	43
Figura 4.16 - Recuperação na flotação (A) e potencial eletrocinético (B) do quartzo em pH 5,0 e 9,8 como uma função da densidade de adsorção de DDA. $\Theta$ é a proporção de cobertura da superfície mineral .....	44
Figura 4.17 – Tensão superficial de solução de dodecilamina e recuperação na flotação de quartzo e magnetita, em função do pH. ....	46

Figura 4.18 - Potencial zeta do quartzo na ausência e após condicionamento com amido e amina .....	48
Figura 4.19 - Potencial zeta da hematita na ausência e após condicionamento com amido e amina .....	48
Figura 4.20 - Isotermas de adsorção de dodecilamina no quartzo e hematita, na presença de 20 ppm de amido e pH=7. Os valores mostrados pelas setas se referem ao amido adsorvido.....	51
Figura 4.21 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em função da concentração de amido a 2,5 mg/L de Flotigam EDA (quartzo) e 50 mg/L (hematita), ambos em pH=10,5 .....	52
Figura 4.22 –Fórmulas químicas estruturais do ácido carboxílico e das amidas .....	55
Figura 4.23 - Espectro no infravermelho da benzamida.....	57
Figura 4.24 - Reação de ácido graxo com etilenodiaminas .....	57
Figura 4.25 - Reação de ácido graxo com dietilenotriamina.....	57
Figura 4.26 - Reações de sintetização de amida-aminas .....	60
Figura 4.27 – Fórmula química estrutural da amida-amina N- [3- (Dimetilamino) propil] dodecanamida (Flotisor 5530 – Clariant).....	61
Figura 5.1 - Fluxograma de preparação da amostra de quartzo e hematita e estudos fundamentais .....	63
Figura 5.2 - Fluxograma de preparação das amostras de minério de ferro para os testes de flotação .....	64
Figura 5.3 - Tensiômetro KRUSS, modelo K6 .....	70
Figura 5.4 - Montagem utilizada para titulação potenciométrica ácido-base na determinação do pka dos coletores .....	72
Figura 5.5 – Solução branco (A) e solução de coletor (B) após adição de clorofórmio e solução verde de bromocresol tamponada.....	77
Figura 5.6 - Espectros de absorção dos coletores amida-amina Flotisor 10118 e etermonoamina Flotigam 7100.....	78
Figura 5.7 - Curvas de calibração da amida-amina ( $0,002 \leq \sigma \leq 0,011$ ) e etermonoamina ( $0,007 \leq \sigma \leq 0,043$ ) utilizadas na análise de espectrofotometria .....	78
Figura 6.1 - Difratoograma de raios X da amostra de quartzo -212+75 $\mu\text{m}$ .....	83
Figura 6.2 - Difratoograma de raios X da amostra de quartzo -75+38 $\mu\text{m}$ .....	84
Figura 6.3 - Difratoograma de raios X da amostra de quartzo -38 $\mu\text{m}$ .....	84
Figura 6.4 - Difratoograma de raios X da amostra de hematita -212+75 $\mu\text{m}$ .....	85
Figura 6.5 - Difratoograma de raios X da amostra de hematita -75+38 $\mu\text{m}$ .....	85

Figura 6.6 - Difratoograma de raios X da amostra de hematita -38 $\mu\text{m}$ .....	86
Figura 6.7 - Distribuição granulométrica do quartzo e da hematita na fração granulométrica -38 $\mu\text{m}$ .....	89
Figura 6.8 - Espectro infravermelho do quartzo e do KBr .....	90
Figura 6.9 - Espectro infravermelho da hematita e do KBr.....	91
Figura 6.10 - Distribuição granulométrica das amostras de minério de ferro de João Pereira e de Brucutu .....	92
Figura 6.11 - Difratoograma de raios X da amostra de minério de ferro de João Pereira.....	94
Figura 6.12 - Difratoograma de raios X da amostra de minério de ferro de Brucutu.....	94
Figura 6.13 - Tensão superficial de solução aquosa de amida-amina e etermonoamina em função da concentração .....	96
Figura 6.14 - Determinação do pKa da amida-amina.....	98
Figura 6.15 - Determinação do pKa da etermonoamina.....	98
Figura 6.16 - Aspecto visual da solução de amida-amina (a) e etermonoamina (b) em valores de pH acima e abaixo do pKa.....	100
Figura 6.17 - Espectro infravermelho de transmissão da amida-amina (Flotisor 10118).....	100
Figura 6.18 - Espectro infravermelho do amido de milho in natura.....	102
Figura 6.19 - Arraste hidrodinâmico do quartzo e hematita na ausência de reagentes e pH natural .....	104
Figura 6.20 - Flotabilidade do quartzo e hematita, na fração granulométrica -212+75 $\mu\text{m}$ , com amida-amina (5 mg/L) e tempo de condicionamento de 3 minutos, em função do pH.....	105
Figura 6.21 - Aspecto visual da espuma em ensaio de microflotação do quartzo (a) e da hematita (b) com amida-amina, em função do pH .....	105
Figura 6.22 - Flotabilidade do quartzo (-212+75 $\mu\text{m}$ ) com amida-amina (5 mg/L) e pH 10,5, em função do tempo de condicionamento .....	106
Figura 6.23 - Flotabilidade do quartzo (-212+75 $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do coletor .....	107
Figura 6.24 - Flotabilidade do quartzo (-75+38 $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do coletor .....	107
Figura 6.25 - Flotabilidade do quartzo (-38 $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do coletor .....	108
Figura 6.26 - Flotabilidade da hematita (-212+75 $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do amido .....	109

Figura 6.27 - Flotabilidade da hematita (-75+38 $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do amido .....	109
Figura 6.28 - Flotabilidade da hematita (-38 $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do amido .....	110
Figura 6.29 - Flotabilidade do quartzo (Q) e hematita (H) pré-condicionados com amido (5 mg/L), pH=10,5, por faixa granulométrica .....	111
Figura 6.30 - Potencial eletrocinético do quartzo na ausência e na presença de reagentes (amido = 5 mg/L; amida-amina e eteramina = 10 mg/L) para força iônica de $10^{-3}\text{M}$ NaCl, em função do pH ( $0,32 \leq \sigma \leq 4,42$ ) .....	112
Figura 6.31 - Potencial eletrocinético da hematita na ausência e na presença de reagentes (amido = 5 mg/L; amida-amina e eteramina = 10 mg/L) para força iônica de $10^{-3}\text{M}$ NaCl, em função do pH ( $0,16 \leq \sigma \leq 3,82$ ) .....	112
Figura 6.32 - Adsorção de amida-amina e etermonoamina na fração granulométrica -38 $\mu\text{m}$ do quartzo (Q) e hematita (H), em função da concentração inicial dos coletores .....	116
Figura 6.33 - Adsorção de amida-amina e etermonoamina na fração granulométrica -75+38 $\mu\text{m}$ do quartzo (Q) e hematita (H), em função da concentração inicial dos coletores (pH = 10,5) .....	116
Figura 6.34 - Adsorção de amida-amina e etermonoamina na fração granulométrica -212+75 $\mu\text{m}$ do quartzo (Q) e hematita (H), em função da concentração inicial dos coletores (pH = 10,5) .....	117
Figura 6.35 - Espectro infravermelho da amida-amina (a), quartzo condicionado em pH=10,5 com amida-amina seguido de lavagem com: água destilada (b), $\text{CCl}_4$ (c) e acetona (d) e quartzo (e) .....	119
Figura 6.36 - Espectro infravermelho do amido (a), quartzo condicionado com amido em pH 10,5 após lavagem com água destilada (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80°C (c) e quartzo (d) .....	121
Figura 6.37 - Espectro infravermelho do amido (a), amida-amina (b), quartzo condicionado em pH 10,5 com amido e amida-amina após lavagem com água destilada (c) e quartzo (d) .....	122
Figura 6.38 - Espectro infravermelho do quartzo condicionado com amido e amida-amina em pH 10,5 após lavagem com água destilada (a), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80 °C e seguido de lavagem com $\text{CCl}_4$ (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80 °C e seguido de lavagem com acetona (c) e quartzo (d) .....	123

Figura 6.39 - Espectro infravermelho da amida-amina (a), hematita condicionada em pH= 10,5 com amida-amina após lavagem com água destilada (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com CCl <sub>4</sub> (c), lavagem com água destilada seguido de lavagem com acetona (d) e hematita (e).....	124
Figura 6.40 - Espectro infravermelho do amido (a), hematita condicionada em pH 10,5 com amido após lavagem com água destilada (b), após lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80°C (c) e hematita (d).....	125
Figura 6.41 - Espectro infravermelho do amido (a), da amida-amina (b), hematita condicionada em pH 10,5 com amido e amida-amina após lavagem com água destilada (c) e hematita (d) .....	126
Figura 6.42 - Espectro infravermelho da hematita condicionada em pH 10,5 com amido e amida-amina após lavagem com água destilada (a), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80 °C e seguido de lavagem com CCl <sub>4</sub> (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80 °C e seguido de lavagem com acetona (c) e hematita (d).....	127
Figura 6.43 - Gráficos de efeitos principais referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d) e índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de João Pereira .....	131
Figura 6.44 - Gráficos de interação referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c) , teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d) e índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de João Pereira .....	132
Figura 6.45 - Gráficos de cubo referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade – I.S. (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de João Pereira .....	133
Figura 6.46 - Gráficos de efeitos principais referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –I.S. (f) para o minério de João Pereira (pH =10,5) .....	134
Figura 6.47 - Gráficos de interação referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe	

no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –I.S. (f) para o minério de João Pereira (pH = 10,5).....	135
Figura 6.48 - Gráficos de cubo referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –I.S. (f) para o minério de João Pereira (pH = 10,5).....	136
Figura 6.49 - Influência do aumento da dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), I.S. (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de João Pereira. Padrão: Eteramina=100g/t pH=10,5 e amido=200g/t.....	138
Figura 6.50 - Teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado e recuperação de Fe em função da proporção de amida-amina na mistura de etermonoamina e amida-amina (100 g/t) para o minério de João Pereira, pH=10,5 ( $0,22 \leq \sigma \leq 2,75$ ) .....	140
Figura 6.51 - Aspecto visual de diferentes condições de ensaios de flotação com o minério de Brucutu, usando o coletor amida-amina .....	142
Figura 6.52 - Gráficos de efeitos principais referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d) e índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de Brucutu .....	144
Figura 6.53 - Gráficos de interação referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c) , teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d) e índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de Brucutu .....	145
Figura 6.54 - Gráficos de cubo referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade – I.S. (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de Brucutu .....	147
Figura 6.55 - Gráficos de efeitos principais referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –I.S. (f) para o minério de Brucutu.....	148
Figura 6.56 - Gráficos de interação referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe	

no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –I.S. (f) para o minério de Brucutu .....	149
Figura 6.57 - Gráficos de cubo referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –S.I. (f) para o minério de Brucutu .....	150
Figura 6.58 - Influência do aumento da dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de Brucutu. Padrão: Eteramina = 100g/t pH=10,5 e amido=500g/t.....	152
Figura 6.59 - Teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado e recuperação de Fe em função da proporção de amida-amina na mistura de etermonoamina e amida-amina (100 g/t) para o minério de Brucutu, pH=10,5 ( $0,36 \leq \sigma \leq 2,61$ ).....	153

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Minerais de ganga associados a minérios de ferro .....	25
Tabela 4.2 - Valores de PIE para óxidos/hidróxidos de ferro e quartzo.....	29
Tabela 4.3 - Fórmulas de coletores catiônicos .....	35
Tabela 4.4 - Solubilidade de espécies moleculares e valores de CMC para aminas primárias	37
Tabela 4.5 - Estudos focados no desenvolvimento de novos coletores catiônicos.....	53
Tabela 5.1 - Reagentes utilizados nos experimentos .....	68
Tabela 5.2 - Propriedades dos coletores segundo informações do fabricante .....	68
Tabela 5.3 - Fatores estudados nos ensaios de flotação de bancada.....	82
Tabela 6.1 - Composição química e PPC das amostras de quartzo .....	86
Tabela 6.2 - Composição química e PPC das amostras de hematita .....	87
Tabela 6.3 - Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) dos minerais para cada fração granulométrica .....	88
Tabela 6.4 - Área superficial específica das amostras dos minerais usadas nos ensaios de adsorção .....	89
Tabela 6.5 – Análise granuloquímica e PPC da amostra de minério de ferro de João Pereira	92
Tabela 6.6 - Análise granuloquímica e PPC da amostra de minério de ferro de Brucutu.....	93
Tabela 6.7 – Valores medidos de pKa dos coletores em estudo.....	99
Tabela 6.8 - Atribuição de bandas de absorção no infravermelho da amida-amina (Flotonor 10118).....	101
Tabela 6.9- Atribuição de bandas de absorção no infravermelho do amido de milho em pó	103
Tabela 6.10 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada com minério de João Pereira conforme planejamento experimental .....	128
Tabela 6.11 - Efeitos estimados e coeficientes de cada variável e a interação entre elas nas variáveis respostas avaliadas para o minério de João Pereira, usando o coletor amida-amina e etermonoamina, para um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ).....	129
Tabela 6.12 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada complementares com minério de João Pereira.....	137
Tabela 6.13 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada usando mistura de coletores com minério de João Pereira .....	139
Tabela 6.14 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada com minério de Brucutu conforme planejamento experimental.....	141

Tabela 6.15 - Efeitos estimados e coeficientes de cada variável e a interação entre elas nas variáveis respostas avaliadas para o minério de Brucutu, usando o coletor amida-amina e etermonoamina, para um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ).....	143
Tabela 6.16 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada complementares com minério de Brucutu .....	151
Tabela 6.17 - Resultados dos ensaios de flotação usando mistura de coletores com minério de Brucutu .....	153
Tabela 6.18 - Composição química, PPC e partição granulométrica de concentrados e rejeitos de ensaios de flotação com minério de Brucutu .....	154

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMC	Concentração micelar crítica
Coef.	Coeficiente
Const.	Constante
DDA	Dodecilamina
DDA-HCl	Cloreto dodecilamina
DEGEO	Departamento de Engenharia Geológica
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica
DEMIN	Departamento de Engenharia de Minas
Ef.	Efeito
FTIR	Espectroscopia infravermelho a transformada de Fourier
H	Hematita
HLB	Balanco hidrofílico-lipofílico
I.S.	Índice de seletividade de Gaudin
IDP	Íon determinante de potencial
N	Não
d <sub>50</sub>	Malha granulométrica na qual passam 50% em massa do material
d <sub>80</sub>	Malha granulométrica na qual passam 80% em massa do material
PA	Reagente de pureza analítica
PCZ	Ponto de carga zero
PIE	Ponto isoelétrico
pKa	Forma exponencial da constante de dissociação ácida
PPC	Perda por calcinação
PZ	Potencial zeta
Q	Quartzo
S	Sim
sig	Significância
Term	Termo
XPS	Espectroscopia fotoelétrica de raios X

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA.....	22
3	OBJETIVOS.....	23
3.1	Objetivo Geral.....	23
3.2	Objetivos Específicos.....	23
4	REVISÃO DA LITERATURA.....	24
4.1	Flotação de Minério de Ferro.....	24
4.1.1	Generalidades.....	24
4.2	Carga superficial de óxidos de ferro e quartzo.....	26
4.3	Reagentes.....	29
4.3.1	Depressor: amido.....	29
4.3.2	Coletor: Amina.....	34
4.3.3	Seletividade na flotação de minério de ferro com amina e amido.....	47
4.3.4	Novos coletores catiônicos.....	52
4.3.4.1	Amida-amina.....	55
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
5.1	Preparação das amostras.....	62
5.1.1	Amostras minerais.....	62
5.2	Caracterização das amostras.....	65
5.2.1	Análise mineralógica.....	65
5.2.2	Análise química.....	66
5.2.3	Determinação da massa específica.....	67
5.2.4	Análise granulométrica.....	67
5.2.5	Determinação de área superficial específica.....	67
5.3	Reagentes.....	68
5.3.1	Preparação dos coletores e amido.....	69

5.4	Medidas de tensão superficial e determinação da CMC.....	70
5.5	Determinação dos valores de pKa dos coletores .....	71
5.6	Ensaio de microflotação.....	72
5.6.1	Ensaio de determinação do arraste hidrodinâmico .....	73
5.6.2	Ensaio de microflotação somente na presença de coletor.....	74
5.6.3	Ensaio de microflotação dos minerais condicionados com depressor e coletor .....	74
5.7	Determinação do potencial eletrocinético .....	75
5.8	Quantificação da adsorção dos coletores.....	76
5.9	Ensaio de adsorção/espectroscopia no infravermelho .....	79
5.10	Ensaio de flotação em bancada .....	81
5.10.1	Planejamento fatorial dos experimentos.....	82
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	83
6.1	Caracterização das amostras minerais .....	83
6.1.1	Composição mineralógica .....	83
6.1.2	Composição química .....	86
6.1.3	Massa específica.....	87
6.1.4	Distribuição granulométrica .....	88
6.1.5	Área superficial específica.....	88
6.1.6	Espectros infravermelho .....	89
6.2	Caracterização das amostras de minério.....	91
6.2.1	Distribuição granulométrica .....	91
6.2.2	Composição química .....	92
6.2.3	Composição mineralógica .....	93
6.2.4	Massa específica.....	95
6.3	Caracterização dos reagentes.....	96
6.3.1	Tensão superficial e CMC dos coletores .....	96
6.3.2	Constante de dissociação ácida (pKa) dos coletores .....	98
6.3.3	Espectros infravermelho da amida-amina e amido.....	100

6.4	Microflotação.....	103
6.4.1	Ensaios de determinação do arraste hidrodinâmico .....	103
6.4.2	Ensaios na presença de reagentes .....	104
6.5	Potencial eletrocínético.....	112
6.6	Quantificação da adsorção dos coletores.....	115
6.7	Espectros no infravermelho .....	118
6.7.1	Quartzo .....	119
6.7.1.1	Adsorção de amida-amina .....	119
6.7.1.2	Adsorção de amido .....	120
6.7.1.3	Adsorção de amido e amida-amina .....	121
6.7.2	Hematita .....	123
6.7.2.1	Adsorção de amida-amina .....	123
6.7.2.2	Adsorção de amido .....	124
6.7.2.3	Adsorção de amido e amida-amina .....	126
6.8	Flotação em bancada .....	128
6.8.1	Minério de João Pereira.....	128
6.8.1.1	Mistura de coletores.....	139
6.8.2	Minério de Brucutu.....	140
6.8.2.1	Mistura de coletores.....	153
6.8.2.2	Partição em 75 µm de concentrados e rejeitos .....	154
6.8.3	Considerações gerais dos ensaios de flotação .....	154
7	CONCLUSÕES.....	157
8	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO .....	159
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	160
10	REFERÊNCIAS .....	161

## 1 INTRODUÇÃO

A flotação catiônica reversa em pH alcalino é uma técnica consolidada mundialmente para concentração de minérios de ferro de ganga silicatada como os itabiritos silicatados do Quadrilátero Ferrífero com granulometria menor que 150  $\mu\text{m}$ . Usualmente a amina é o coletor da ganga (quartzo) e o amido gelatinizado é o depressor dos minerais de ferro (hematita, goethita, magnetita) (Araujo *et al.*, 2005; Houot, 1983; Iwasaki *et al.*, 1960; Nakhaei & Irannajad, 2018).

Em função da baixa solubilidade das aminas graxas primárias em meio aquoso, na flotação de minério de ferro geralmente são utilizadas as eteraminas parcialmente neutralizadas com ácido acético, que se dividem entre as diversas etermonoaminas ( $\text{R-O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ) e eterdiaminas ( $\text{R-O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ) disponíveis no mercado. Além dessa clássica diferenciação, as eteraminas podem ainda apresentar diferenças quanto às fontes de matéria-prima para a sua sintetização, tamanho/tipo de cadeia hidrocarbônica e grau de neutralização (Araujo *et al.*, 2005; Neder, 2005).

Atualmente, as minas das regiões produtoras de minério de ferro têm se deparado com grandes desafios na produção de concentrados *pellet-feed* com qualidade adequada para a indústria siderúrgica (% Fe > 65%) e na obtenção de rejeitos com baixo teor de Fe (<12%). Dentre estes desafios citam-se a presença de minerais como silicatos contendo ferro em suas estruturas cristalinas, carbonatos, redução do conteúdo metálico, além da tendência da redução da granulometria de liberação dos minerais de ganga em relação aos óxidos de ferro (Ferreira & Lima, 2016; Lelis *et al.*, 2019; Lima *et al.*, 2016; Veloso *et al.*, 2018). Neste cenário, a perda de Fe na deslamagem, estágio essencial na flotação catiônica reversa convencional, e o alto custo com coletores ressaltam-se como problemas comuns da flotação catiônica reversa (Filippov *et al.*, 2014; Ma, 2012). Como consequência, para ajustar a seletividade desse sistema de flotação, comumente torna-se necessário o aumento da dosagem de amido, que além de também aumentar os custos, pode favorecer à formação de clatrato entre a amina e o amido, causando a depressão do quartzo (Aguiar, 2014; Lima *et al.*, 2013; Shrimali *et al.*, 2017).

Na literatura estão disponíveis estudos com aminas modificadas, cujos objetivos principais foram o aumento da biodegradabilidade do reagente, minimizando a contaminação ambiental,

e aumento de solubilidade pelo aumento do número de grupos hidrofílicos, que os tornassem ainda mais seletivos na separação dos minerais-minério e minerais de ganga. Apesar dos resultados promissores que foram obtidos com os novos coletores desenvolvidos, o uso de depressor permaneceu essencial no processo de flotação catiônica reversa e com relação a aplicação industrial ainda não há relato do seu uso (Liu *et al.*, 2011, 2016, 2017, 2018; Sahoo *et al.*, 2015; Weng *et al.*, 2013).

Amida-aminas são surfactantes catiônicos, sintetizados a partir da reação de ácido carboxílico com poliaminas. Os primeiros estudos reportados na literatura sobre sintetização e aplicação destes reagentes como coletores surgiram a partir de 1967 para flotação de sais de potássio, posteriormente aluminossilicatos, e mais recentemente na flotação de minério de manganês e minério de ferro (Wittelsheim *et al.*, 1967; Zhao *et al.*, 2003; Souza, 2014; Budemberg, 2016; Mamed, 2016; Araujo *et al.*, 2020; Matiolo *et al.*, 2020). O foco do presente trabalho foi caracterizar um coletor do tipo amida-amina, entender seu efeito sobre as propriedades superficiais do quartzo e hematita, verificar sua aplicabilidade na flotação de diferentes minérios e assim, complementar a escassa literatura sobre o uso desse novo coletor para minérios de ferro.

## 2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

Considerando que a flotação é um método consagrado na concentração de minérios de ferro pobres e finos, o desenvolvimento e aplicação de novos reagentes, que sejam mais seletivos e possam melhorar a performance desse processo, é um segmento que deve ser exaustivamente estudado. Alguns estudos de aplicação do novo coletor do tipo amida-amina em ensaios de flotação de minério de ferro, usando amido de milho como depressor mostraram desempenhos similares em relação ao uso de eteraminas, tanto na presença ou ausência de íons  $\text{Ca}^{2+}$  (Budemberg, 2016; Mamed, 2016). Mais recentemente ensaios de flotação em coluna com lamas provenientes de plantas industriais do Quadrilátero Ferrífero usando amida-amina mostraram-se bastante promissores sem o uso de amido (Araujo *et al.*, 2020; Matiolo *et al.*, 2020).

Apesar dos resultados positivos relatados anteriormente, não existia até então nenhum estudo fundamental detalhado de caracterização de coletores do tipo amida-amina e do efeito dos mesmos sobre as propriedades superficiais do quartzo e da hematita, principais minerais de ganga e de ferro presentes em itabiritos silicosos. Esses dados permitem entender os fenômenos envolvidos e ter alguma previsibilidade do desempenho destes reagentes tanto para flotação de lamas, quanto para flotação de frações granulométricas de minérios usualmente alimentadas nas plantas industriais, na ausência e presença de amido. Essas pesquisas clássicas são fundamentais para o desenvolvimento de novos coletores e visam determinar e compreender as condições físico-químicas para a separação seletiva de minerais, etapa essencial e importante para o uso industrial desse tipo de reagente. Neste contexto, o estudo aprofundado sobre o uso do novo coletor amida-amina na flotação reversa de minério de ferro desenvolvido neste trabalho possui relevância estratégica para a indústria mineral e poderá contribuir para aumento da recuperação metalúrgica e redução de custos nas usinas de tratamento de minérios de ferro.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do novo coletor amida-amina na flotação reversa de minério de ferro.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos foram:

- i) efetuar caracterização física, química, mineralógica das amostras minerais puras (quartzo e hematita) e de duas amostras naturais de minério de ferro;
- ii) efetuar a caracterização dos reagentes coletores amida-amina (Flotisor 10118) e etermonoamina (Flotigam 7100) através da determinação da CMC, valor de pKa e obtenção dos espectros no infravermelho;
- iii) avaliar a flotabilidade do quartzo e hematita nas frações granulométricas -212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$ , comparando o uso dos coletores amida-amina e etermonoamina, na presença e ausência de amido;
- iv) quantificar a densidade de adsorção do coletores amida-amina e etermonoamina no quartzo e hematita nas frações granulométricas -212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$ ;
- v) determinar o mecanismo de adsorção do coletor amida-amina no quartzo e hematita através de medidas de potencial eletrocinético e espectroscopia infravermelho a transformada de Fourier;
- vi) efetuar ensaios de flotação em bancada com as duas amostras naturais de minério de ferro, usando amida-amina e etermonoamina, na presença e ausência de amido.

## 4 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão apresentados brevemente os aspectos gerais sobre minério de ferro, as propriedades superficiais dos principais minerais presentes em minérios de ferro silicatados e uma abordagem sobre os principais reagentes utilizados na flotação catiônica reversa de minério de ferro.

### 4.1 Flotação de Minério de Ferro

#### 4.1.1 Generalidades

As principais reservas mundiais de minério de ferro ocorrem nas formações ferríferas bandadas (BIFs) do pré-cambriano, como é o caso das reservas brasileiras localizadas em Carajás-PA e no Quadrilátero Ferrífero-MG. Essas formações exibem um conjunto heterogêneo de minerais, incluindo óxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos. Elas podem ser separadas em três classes principais em função do teor de Fe: (1) formação primária de ferro com 30 a 45% Fe, (2) minério de martita-goethita com abundância em óxidos de ferro hidratado com 56 a 63% de Fe e (3) minérios hematíticos de alto teor com 60 a 68 % Fe (Beisiegel *et al.*, 1973; Clout & Simonson, 2005; Rosière & Chemale Jr., 2013). Na Tabela 4.1 estão apresentados exemplos de alguns dos principais minerais de ganga e impurezas associadas a minérios de ferro de diferentes gêneses e depósitos.

A sequência de itabiritos no Quadrilátero Ferrífero é relativamente monótona. Os minerais-minério são hematita [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], magnetita [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] e goethita [HFeO<sub>2</sub>]. O óxido de ferro predominante é a hematita (martita, hematita granoblástica e especularita). Magnetita ocorre na maioria das vezes sob a forma de kenomagnetita como cristais idiomórficos a hipidiomórficos, individualmente ou constituindo agregados. Frequentemente ocorrem como relictos dentro dos cristais de hematita. Quartzo é o mineral de ganga predominante, além de dolomita e anfibólios (grunerita, tremolita, actinolita, cummingtonita, antofilita) que permitem a definição dos três tipos composicionais principais: quartzo-itabirito, itabirito dolomítico e itabirito anfíbolítico. Outros minerais ocorrem como acessórios: sericita, clorita, moscovita, cianita, talco, pirofilita, granada, estauroлита, biotita, apatita, caulinita, cloritóide, fuchsitа, flogopita, crisotila, stilpnomelana, titanita (Ribeiro, 2013 apud Arroyo, 2014; Rosière & Chemale Jr., 2013).

**Tabela 4.1 - Minerais de ganga associados a minérios de ferro**

<b>Minerais</b>	<b>Impurezas</b>
- gibbsita (óxido de alumínio hidratado)	
- caulinita	Alumina
- outras gangas como argila ferruginosa em pequenas quantidades	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
- quartzo	
- quartzito	Sílica
- sílex	(SiO <sub>2</sub> )
- caulinita	
- apatita	
- hidroxilapatita	Fósforo
- fluapatita	(P)
- clorapatita	
- bromapatita	
Encontrados na forma de sulfetos de ferro:	
- pirita	Enxofre
- marcassita	(S)
- pirrotita	

Fonte: Adaptado de Pattanaik & Venugopal (2018)

A flotação de minério de ferro de baixos teores é aplicada para concentração de frações granulométricas finas (-150 µm). Desde que começou a ser estudada, em 1931, foram desenvolvidas diferentes rotas possíveis de flotação para finos de minério de ferro, denominados *pellet feed*, que são: catiônica de óxido de ferro, catiônica de quartzo, aniônica de óxido de ferro e aniônica de quartzo. A flotação catiônica reversa de quartzo é a mais amplamente utilizada na indústria. Por essa rota, o quartzo é flotado com amina e seus derivados, e os óxidos de ferro, principalmente hematita, deprimidos com amido. O pH da polpa é ajustado para pH 10-10,5 (Araujo *et al.*, 2005; Filippov *et al.*, 2014; Houot, 1983; Iwasaki *et al.*, 1960; Ma, 2012; Nakhaei & Irannajad, 2018).

Na flotação a separação das espécies minerais presentes em um dado minério, baseia-se nas diferenças de suas propriedades superficiais, que estão relacionadas com a afinidade ou não dos mesmos com a água (Rao, 2004; Somasundaran & Moudgil, 1987). Por essa razão, o conhecimento da carga superficial dos minerais e a interação dos mesmos com os reagentes de flotação são essenciais tanto para o entendimento, como para o desenvolvimento e

aprimoramento de rotas de flotação. Por isso, na sequência será dada ênfase às propriedades de superfície dos óxidos de ferro e quartzo.

## 4.2 Carga superficial de óxidos de ferro e quartzo

Os minerais são substâncias químicas cristalinas naturais, constituídas de átomos ligados entre si por ligações químicas (iônicas, covalentes, etc). Durante a fragmentação dos mesmos em meio aquoso ocorre ruptura destas ligações, gerando uma nova superfície carregada, ou a mesma retém uma carga pela subsequente adsorção de íons presentes no meio. Outros mecanismos de geração de cargas na superfície dos minerais em meio aquoso são através da dissolução não estequiométrica, dissolução eletrolítica de grupos funcionais ionizados e defeitos na rede cristalina (Parks, 1975; Rao, 2004).

A superfície carregada dos minerais é estudada através do modelo da dupla camada elétrica. Uma partícula carregada atrai íons de carga contrária (contra-íons), levando à neutralidade do sistema. Íons de mesma carga (co-íons) são repelidos pela superfície e formam, juntamente com outros contra-íons, uma região polarizada que envolve a superfície. Assim, tem-se um potencial máximo na superfície da partícula, que reduz em direção ao seio da suspensão. Sob um determinado campo elétrico, a partícula e íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade e relativamente ao líquido no qual está inserida, levando a um rompimento da interface sólido/líquido em uma região conhecida como plano de cisalhamento, onde o potencial eletrocinético é medido. A espécie iônica que estabiliza a dupla camada elétrica é chamada íon determinante de potencial (IDP), e a sua concentração determina a magnitude e o sinal do potencial (Parks, 1975).

No caso dos óxidos e hidróxidos, os íons  $H^+$  e  $OH^-$  são os principais íons determinadores do potencial e se adsorvem nos sítios carregados das superfícies minerais, modificando a carga superficial da partícula. A adsorção de IDP's, e conseqüentemente, o potencial eletrocinético, depende do pH da suspensão. Neste caso, em que os IDP's são  $H^+$  e  $OH^-$ , o ponto isoeletrico (PIE) é definido como o pH em que o potencial eletrocinético é nulo, ou ponto de carga zero (PZC), sendo ambos expressos em termos de pH. Em pH inferior ao PIE, a elevada concentração de íons  $H^+$  em solução se adsorve na superfície tornando-a positiva, enquanto que

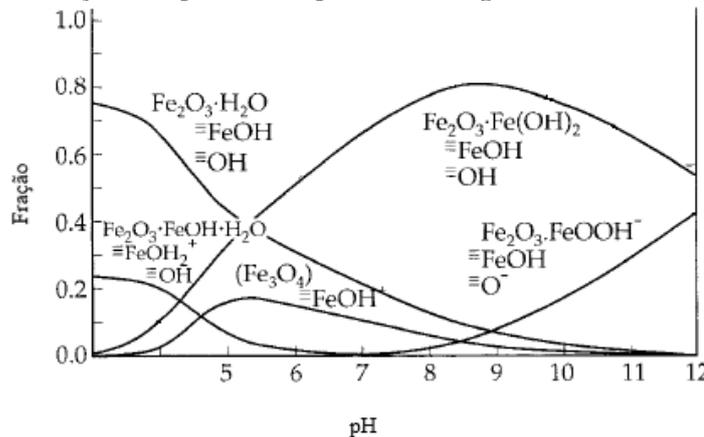
em pH superior ao PIE a adsorção do excesso de íons  $\text{OH}^-$  da solução torna a carga superficial negativa (Parks, 1975; Rao, 2004).

A Equação 1 apresenta a reação de hidratação da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) em meio aquoso, formando o hidróxido superficial ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Posteriormente, ocorre a dissociação do hidróxido (Equações 2 e 3), resultando na formação de uma superfície carregada positivamente ou negativamente, dependendo do pH do meio (Yopps & Fuerstenau, 1964 apud Rao, 2004).



Na Figura 4.1 é apresentado o diagrama de distribuição de espécies na superfície da magnetita hidratada. Observa-se que as espécies  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\equiv\text{FeOH}$  predominam até o valor de pH ~5. A partir daí predominam as espécies hidroxiladas, sendo que na faixa  $8 < \text{pH} < 10$  existe a concentração máxima de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\equiv\text{FeOH}$ . Com relação às espécies iônicas, a espécie com carga positiva é predominante até pH ~6, e com o aumento do pH predomina a espécie com carga negativa.

Figura 4.1 - Distribuição de espécies na superfície da magnetita hidratada em função do pH



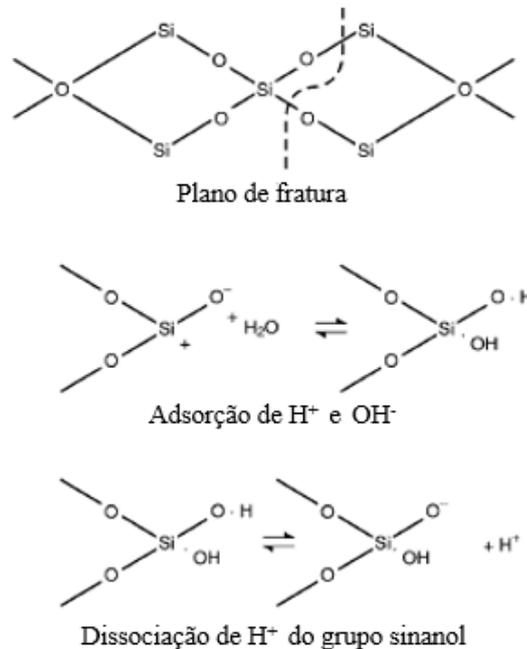
Fonte: Adaptado de Raju *et al.* (1997)

Na Figura 4.2 é apresentado o mecanismo de geração de carga superficial do quartzo pela adsorção de íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  nos sítios carregados na superfície do mineral. Como pode ser observado, inicialmente o Si adquire carga positiva e o oxigênio adquire carga negativa. Em

meio aquoso, no ponto isoelétrico, os íons  $H^+$  e  $OH^-$  adsorvem-se nas superfícies formadas, neutralizando-as. Em pH inferior ao PIE, o excesso de íons  $H^+$  em solução é adsorvido na superfície do quartzo, formando  $SiOH_2^+$  (Equação 4). Quando o pH é superior ao ponto isoelétrico, a baixa concentração de  $H^+$  favorece a formação de  $SiO^-$  (Equação 5) (Pattanaik & Venugopal, 2018).



**Figura 4.2 - Formação de carga elétrica na superfície do quartzo**



Fonte: Yopps & Fuerstenau (1964) apud Fuerstenau & Somasundaran (2003)

A Tabela 4.2 mostra alguns valores de pontos isoelétricos dos óxidos de ferro e quartzo, determinados em diferentes trabalhos disponíveis na literatura. A variação de resultados de PIE para os minerais pode ser atribuída a substituições isomórficas, origens diferentes, impurezas das amostras ou variações de metodologias/equipamentos usados nas análises (Carlson & Kawatra, 2013; Henriques, 2012; Lopes & Lima, 2009; Pattanaik & Venugopal, 2018). De maneira geral, pode-se observar na Tabela 4.2 que apesar de algumas diferenças de valores, os óxidos e hidróxidos de ferro apresentam PIE's em torno de pH neutro, enquanto que o quartzo apresenta PIE's em valores de pH bastante ácidos, próximo de 2.

**Tabela 4.2 - Valores de PIE para óxidos/hidróxidos de ferro e quartzo**

<b>Mineral</b>	<b>PIE</b>	<b>Eletrólito Indiferente</b>	<b>Referência</b>
Hematita	6,00	Não informado	Montes-Sotomayor <i>et al.</i> (1998)
Hematita especular	5,82	Não informado	Yuhua & Jianwei (2005)
Hematita	7,50	Ausente	Lopes & Lima (2009)
Hematita especular	5,30	KNO <sub>3</sub>	Henriques (2012)
Hematita compacta	6,20	KNO <sub>3</sub>	Henriques (2012)
Hematita martítica	6,00	KNO <sub>3</sub>	Henriques (2012)
Hematita	4,50	NaCl	Moreira <i>et al.</i> (2017)
Hematita	4,80	NaCl	Peçanha <i>et al.</i> (2019)
Magnetita	6,65	Não informado	Yuhua & Jianwei (2005)
Magnetita	5,85	KNO <sub>3</sub>	Weng <i>et al.</i> (2013)
Goethita	6,70	NaCl	Iwasaki <i>et al.</i> (1960)
Goethita	8,50	KNO <sub>3</sub>	Henriques (2012)
Quartzo	2,21	Não informado	Yuhua & Jianwei (2005)
Quartzo	1,80	Ausente	Lopes & Lima (2009)
Quartzo	3,70	Não informado	Liu <i>et al.</i> (2011)
Quartzo	2,14	KNO <sub>3</sub>	Weng <i>et al.</i> (2013)
Quartzo	2,00	NaCl	Aguiar (2014)
Quartzo	2,00	KCl	Liu <i>et al.</i> (2016)
Quartzo	~2	KNO <sub>3</sub>	Liu <i>et al.</i> (2017)

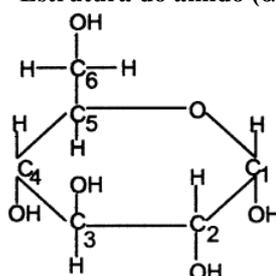
### 4.3 Reagentes

A seguir serão apresentados os principais reagentes utilizados na flotação catiônica reversa de minério de ferro, bem como os mecanismos de adsorção dos mesmos sobre as superfícies do quartzo e óxidos de ferro.

#### 4.3.1 Depressor: amido

O amido é uma reserva energética vegetal formada basicamente por moléculas de  $\alpha$ -D-glucose (Figura 4.3). A unidade D-glucose tem uma estrutura cíclica composta de cinco átomos de carbono e um átomo de oxigênio e  $\alpha$  representa a orientação axial do grupo hidroxila ligado aos átomos de carbono C-1 (Liu *et al.*, 2000).

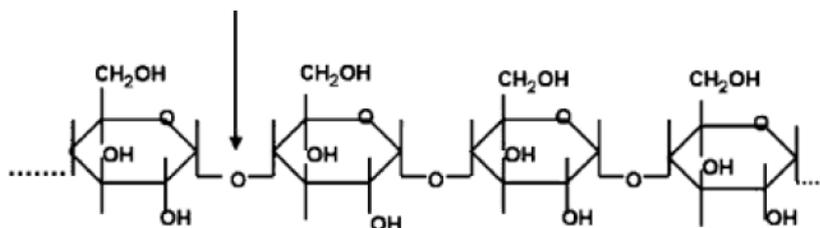
Figura 4.3 - Estrutura do amido ( $\alpha$ -D-glucose)



Fonte: Davidson (1967) apud Liu *et al.* (2000)

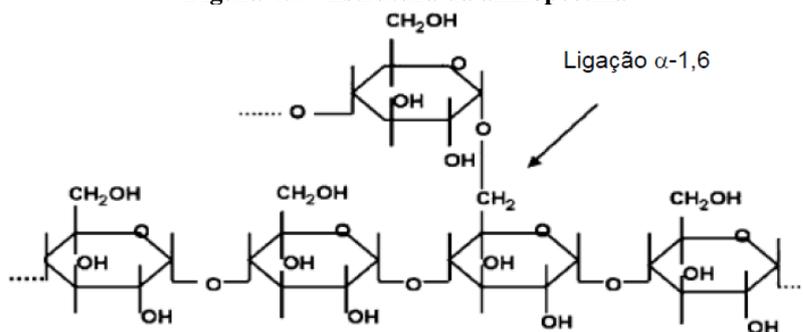
O amido comum consiste de duas frações principais, uma linear denominada amilose, que contém  $\alpha$ -D-glucose ligadas através de conexões C-1-C-4, e uma ramificada denominada amilopectina, ligadas através de conexões C-1-C-4 e C-1-C-6. As fórmulas químicas estruturais da amilose e amilopectina são mostradas nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. A relação amilose:amilopectina depende da fonte do amido e determina algumas de suas propriedades e comportamento na flotação. No caso do amido de milho, a proporção amilose:amilopectina de 3:1 prevalece para a maioria das variedades comuns de milho amarelo (Pearse, 2005; Peres & Correa, 1996).

Figura 4.4 - Estrutura da amilose  
Ligação  $\alpha$ -1,4



Fonte: Pearse (2005)

Figura 4.5 - Estrutura da amilopectina



Fonte: Pearse (2005)

As macromoléculas do amido são altamente hidrofílicas em função da presença de muitos grupos hidroxila (OH) no monômero D-glucose, razão pelo qual é amplamente usado como depressor e floculante seletivo para óxidos de ferro (Peres & Correa, 1996; Raju *et al.*, 1997; Weisseborn *et al.*, 1995). Os três grupos hidroxila podem rotacionar de forma que eles fiquem em um lado do anel do monômero, fazendo-o hidrofílico. O lado oposto é, conseqüentemente, levemente hidrofóbico devido à exposição do grupo CH (Foster, 1965 apud Liu *et al.*, 2000).

O amido pode ser extraído de diferentes espécies vegetais, mas o mais aplicado industrialmente é o de milho e minoritariamente o de mandioca. Estudos recentes com fontes alternativas de amido como sorgo e resíduos da indústria alimentícia (bagaço de cana de açúcar e lodo de mandioca) mostraram resultados promissores na flotação. O comprimento e configuração das cadeias que compõe o amido, o peso molecular e o teor de impurezas podem variar consideravelmente em função da fonte (Araujo *et al.*, 2005; Marins *et al.*, 2020; Rocha *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2019). As impurezas comumente encontradas no amido são as proteínas, óleos, fibras e matéria mineral (Peres & Correa, 1996).

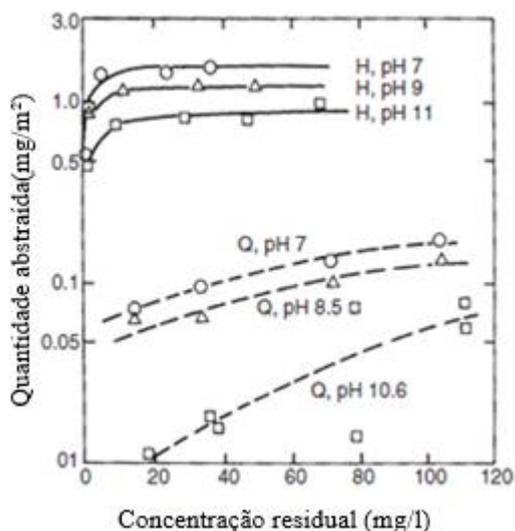
Visando a solubilidade do amido em meio aquoso é efetuada a sua gelatinização a quente ou química através da adição de soda caustica (NaOH). A gelatinização química é o processo utilizado industrialmente em função do inconveniente do uso de água quente nas instalações de tratamento de minérios, e também da necessidade de um circuito alcalino para o processo de flotação reversa de minério de ferro (Araujo *et al.*, 2005). No processo de gelatinização ocorre a perda da organização estrutural do amido em função do enfraquecimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas que compõe o grão, com liberação de amilose e amilopectina para a solução (Denardin & Silva, 2009).

O amido comum é não iônico com caráter levemente aniônico. A ionização de ácidos graxos, fosfatos e outros constituintes secundários presentes no amido podem produzir uma carga negativa em pH's básicos. A oxidação e hidrólise de macromoléculas e a ionização dos grupos hidroxilas, especialmente daqueles na posição C-2 e C-6 também podem contribuir para o desenvolvimento de carga negativa no amido (Somasundaran, 1969). Os derivados catiônicos e aniônicos estão relacionados ao uso de grupos carboxila e amina, respectivamente (Pearse, 2005; Peres & Correa, 1996).

## Mecanismos de adsorção do amido

Na Figura 4.6 estão apresentadas isotermas de adsorção do amido de milho sobre hematita e quartzo. Como pode ser observado, a adsorção do amido tanto na hematita quanto no quartzo, reduz com o aumento do pH. A menor afinidade do reagente com o quartzo e menor adsorção, comparado com a hematita, ocorre devido à repulsão eletrostática entre as moléculas do reagente carregadas negativamente e a superfície do quartzo que é mais negativa do que da hematita. No entanto, pelo fato da hematita também ter carga superficial negativa nos valores de pH estudados, ainda que menor do que a do quartzo, a adsorção do reagente foi atribuída principalmente a ligações de hidrogênio entre o hidrogênio de grupos da estrutura do amido (COOH, OH, NH, etc) e o oxigênio da superfície mineral (Balajee & Iwasaki, 1969 apud Smith & Akhtar, 1976).

Figura 4.6 - Adsorção de amido de milho na hematita (H) e quartzo (Q) em função do pH

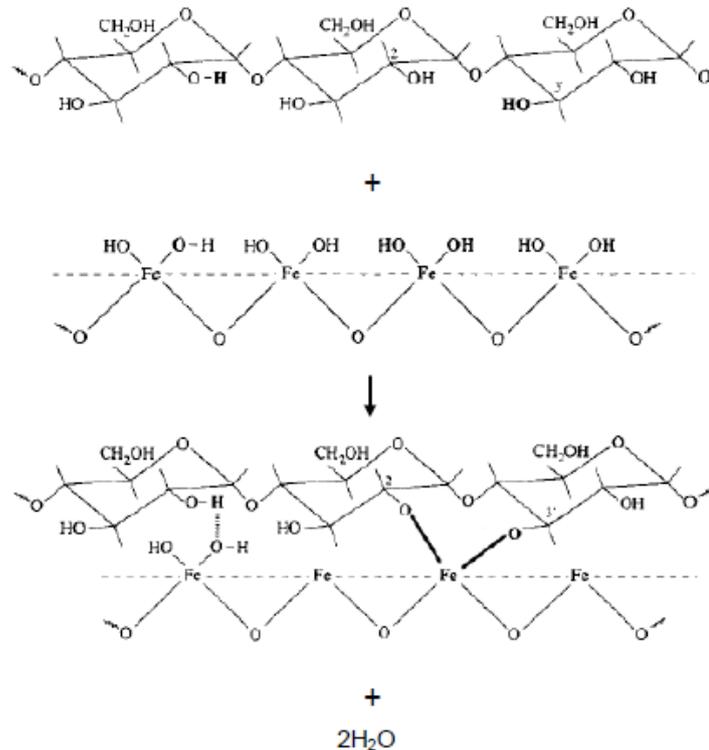


Fonte: Balajee & Iwasaki (1969) apud Smith & Akhtar (1976)

Weisseborn *et al.* (1995) verificaram em espectros infravermelhos da hematita condicionada com o amido de trigo em pH 10,5 a formação de um complexo entre os átomos de oxigênio ligados aos carbonos C-2 e C-3 e o átomo de Fe na superfície do mineral. Estes resultados foram coerentes com a observação de complexação de  $Fe^{3+}$  em solução aquosa pela amilopectina e não dessorção de amido e amilopectina da superfície mineral. Baseados nestes estudos os pesquisadores propuseram os mecanismos de adsorção do amido pela hematita (complexação

química e ligações fracas de hidrogênio de grupos livres de hidrogênio incapazes de participar da reação de complexação), apresentados na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Mecanismo de adsorção da molécula de amido na hematita



Fonte: Weisseborn *et al.* (1995)

Raju *et al.* (1997) observaram que a máxima adsorção de dextrina (derivado do amido) na superfície da magnetita ocorre na faixa  $8 < \text{pH} < 10$ , na qual existe uma concentração máxima das espécies  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})$  na interface magnetita/solução, conforme foi mostrado no diagrama de espécies da magnetita hidratada da Figura 4.1. Os autores afirmaram que a interação da dextrina com os sítios metálicos hidroxilados da superfície mineral ocorre por complexação química e assim, a maior abundância desses sítios favorece a adsorção do reagente sobre a magnetita. Pavlovic & Brandao (2003) também comprovaram a formação de um complexo químico entre o amido e os átomos de ferro da superfície mineral. Uma nova banda foi identificada em  $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$  no espectro infravermelho da hematita após condicionamento com o amido, que não foi observada nos espectros referência da hematita e amido.

Liu *et al.* (2000) afirmam que os polissacarídeos naturais não modificados, tal como o amido, se adsorvem na superfície mineral através de interações com espécies de cátion metálico hidroxilado da superfície mineral, sendo que o mineral que possui o cátion metálico com maior

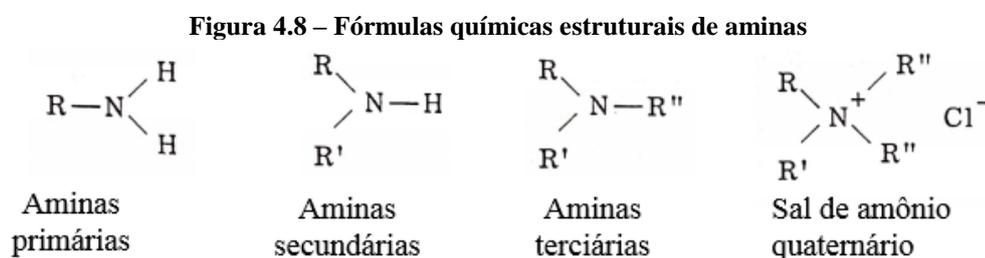
acidez em sua rede cristalina exibe menor interação com os polissacarídeos. Logo, a seletividade na separação entre o quartzo e a hematita está relacionada com a maior afinidade do amido com a superfície da hematita (superfície básica) do que do quartzo (superfície ácida).

Moreira *et al.* (2017) através de medidas eletrocinéticas, espectroscopia infravermelha e espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) da hematita após condicionamento com amido gelatinizado, comprovaram que a adsorção do reagente sobre a superfície mineral ocorre via formação de um anel de hidróxido-polissacarídeo-metal e é dependente de interações ácido-base.

Ao estudarem as forças de interação entre amido e partículas de hematita e quartzo Peçanha *et al.* (2019) confirmaram que o amido adsorve fortemente na hematita, o que se deve principalmente à alta concentração de sítios de ferro hidroxilado nas partículas, enquanto que no quartzo, o amido pode adsorver apenas em sítios de superfície de silício, particularmente em valores de pH entre 1,8 e 5,0. Em pH 10,5, imagens de microscopia de força atômica da superfície de quartzo mostraram áreas não adsorvidas ou áreas com fina camada de amido, incapazes de interferir na adsorção subsequente do coletor.

#### 4.3.2 Coletor: Amina

As aminas são coletores catiônicos derivados da amônia (NH<sub>3</sub>). Dependendo do número de radicais hidrocarbônicos ligados ao nitrogênio podem ser divididas em primárias, secundárias, terciárias ou formar sais quaternários, conforme apresentado Figura 4.8.



Fonte: Somasundaran & Moudgil (1987)

A Tabela 4.3 mostra as fórmulas químicas das principais aminas graxas que eram usadas industrialmente na flotação de minério de ferro.

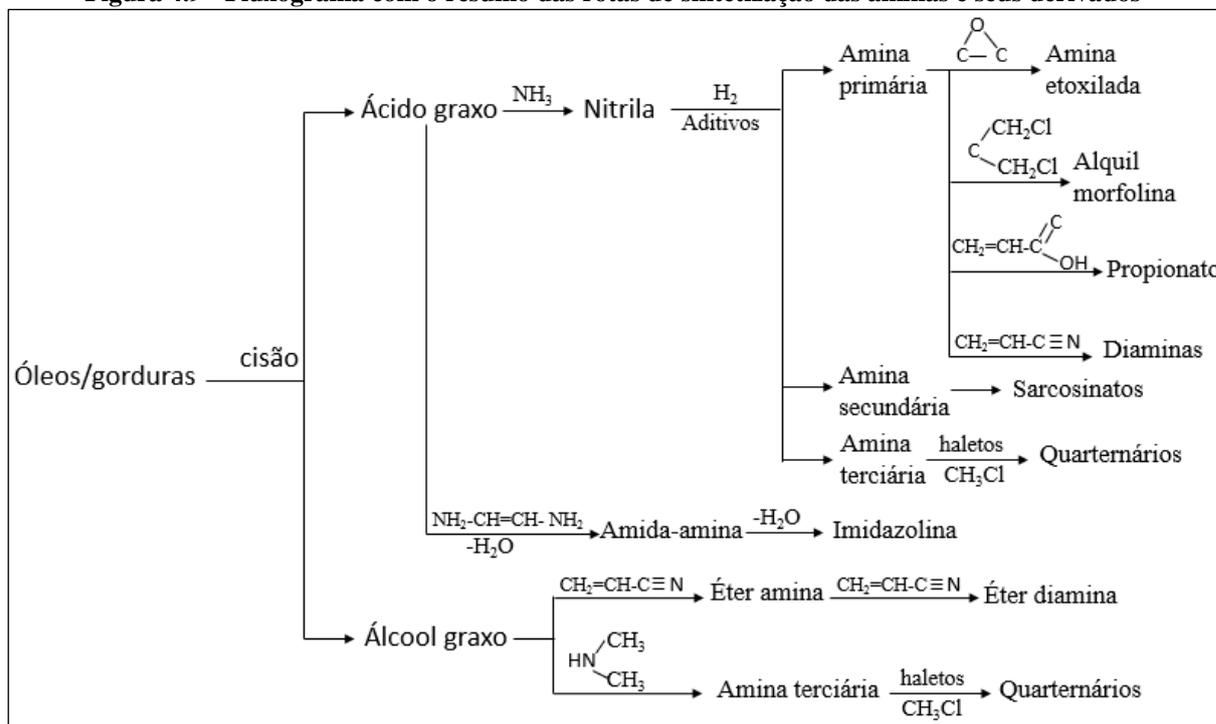
**Tabela 4.3 - Fórmulas químicas de coletores catiônicos**

Amina	Fórmula
n-amilamina	$C_5H_{11}NH_2$
n-dodecilamina	$C_{12}H_{25}NH_2$
Di-n-amilamina	$(C_5H_{11})_2NH$
Tri-n-amilamina	$(C_5H_{11})_3N$
cloreto de tetrametilamonium	$[(CH_3)_4N]^+Cl^-$
acetato de amina graxa	$RNH_3Ac$

Fonte: Fuerstenau & Somasundaran (2003)

As possíveis rotas de sintetização das aminas e seus derivados estão apresentadas na Figura 4.9. As principais matérias primas são óleos e gorduras, de origem vegetal e animal. A partir de diferentes reações envolvendo ácidos e álcoois graxos são obtidos diferentes tipos de aminas, que por sua vez, também podem ser utilizadas na produção de outros compostos nitrogenados, a exemplo da amida-amina.

**Figura 4.9 - Fluxograma com o resumo das rotas de sintetização das aminas e seus derivados**



Fonte: adaptado de Neder (2005)

Nas primeiras operações industriais da flotação catiônica reversa de minério de ferro foram utilizadas aminas graxas primárias como coletores, mas foram modificadas com a inserção do grupo polar  $[O-CH_2)_3]$  entre o radical R e a cabeça polar  $NH_2$  da amina primária, formando

eteraminas. A presença desse grupo hidrofílico extra confere às eteraminas ( $R-O-(CH_2)_3-NH_2$ ) maior solubilidade, facilitando seu acesso às interfaces líquido-gás e sólido-líquido, aumenta a elasticidade da película de líquido em torno da bolha e afeta o momento de dipolo da cabeça polar, reduzindo o tempo de reorientação dos dipolos. Esta característica também é favorável ao efeito espumante da amina (Araujo *et al.*, 2005). As eteraminas também são menos sensíveis à variação de pH, mais tolerantes a presença de partículas finas e com um preço de custo bem similar ao preço das aminas que eram usadas inicialmente (Houot, 1983). As aminas são frequentemente utilizadas como sais, o que implica em maior solubilidade. Os ácidos acético (RCOOH) e hidrocloreídrico (HCl) são os mais usados na neutralização dessa base orgânica (Pearse, 2005).

A capacidade de coleta das aminas depende de algumas características como solubilidade, tamanho da cabeça polar, comprimento e ramificação da cadeia hidrocarbônica, concentração micelar crítica (CMC) e constante de dissociação (Smith & Akhtar, 1976).

A solubilidade e a CMC das aminas são fortemente dependentes do comprimento da cadeia hidrocarbônica. Aminas com maior número de carbonos na cadeia hidrocarbônica apresentam menor solubilidade e menor CMC, conforme pode ser observado na Tabela 4.4. Para n-alquilaminas, que são bases fracas, a CMC também é função do pH, e tende a decrescer com o aumento do pH devido ao aumento da força iônica e aumento da proporção de amina molecular. O valor de CMC do cloridrato de dodecilamina, uma das aminas mais utilizadas industrialmente, medido em pH natural e 30°C, é  $1,3 \times 10^{-2}$  M e ocorre quando a tensão superficial é próxima de 28 mN/m (Rao, 2004; Smith & Akhtar, 1976; Somasundaran & Moudgil, 1987).

Ao contrário das aminas quarternárias, que ionizam completamente em toda faixa de pH, as aminas primárias, secundárias e terciárias, ionizam em função do pH, conforme as Equações 6, 7 e 8, respectivamente (Morrison & Boyd, 1972). O diagrama da Figura 4.10 mostra as concentrações de espécies iônicas e moleculares para soluções de  $4 \times 10^{-4}$  M de aminas primária, secundária, terciária e quaternária com cadeia carbônica de 12 carbonos, em função do pH.

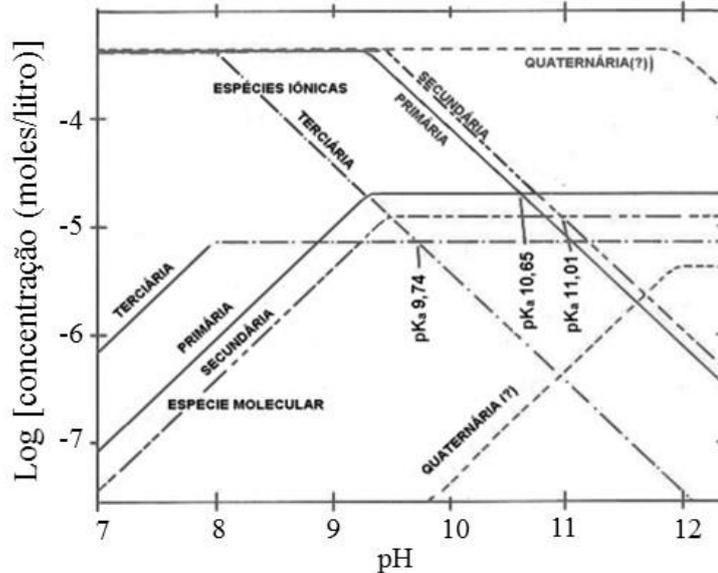
**Tabela 4.4 - Solubilidade de espécies moleculares e valores de CMC para aminas primárias**

Tamanho da cadeia	Solubilidade (M)	CMC (M)
Decilamina (10 C)	$5 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-2}$
Dodecilamina (12 C)	$2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-2}$
Tetradecilamina (14 C)	$1 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-3}$
Hexadecilamina (16 C)	-	$8,3 \times 10^{-4}$
Octadecilamina (18 C)	-	$4,0 \times 10^{-4}$

Fonte: Adaptado de Smith & Akhtar (1976)

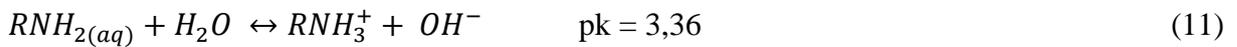
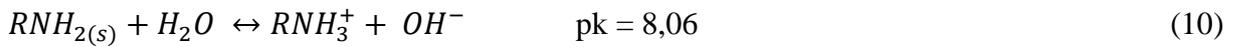
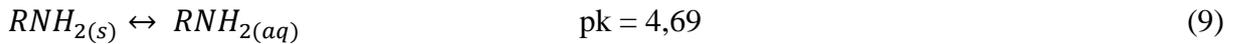


**Figura 4.10 - Diagrama da concentração logarítmica em função do pH para soluções de  $4 \times 10^{-4}$  M de aminas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias com cadeia hidrocarbônica de 12 carbonos. As quantidades de amina sólida presentes em condições em que as solubilidades das espécies moleculares foram excedidas não são mostradas.**



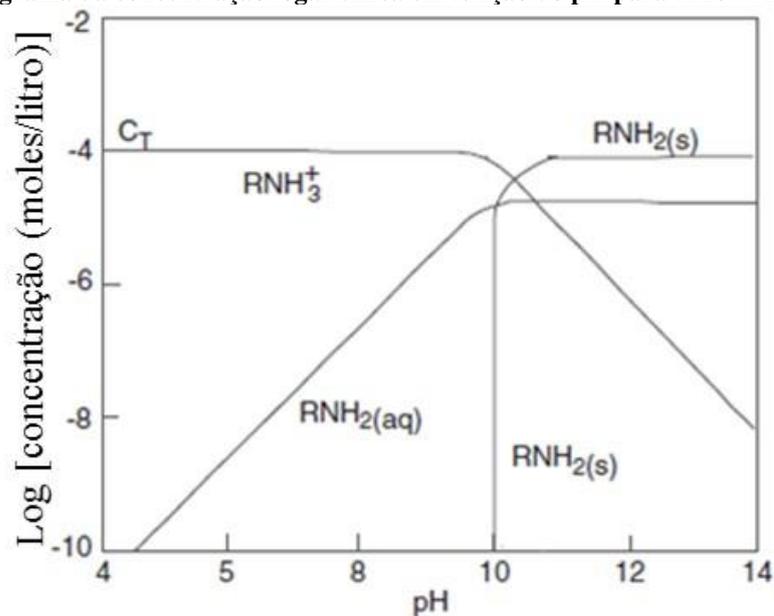
Fonte: Adaptado de Somasundaran & Moudgil (1987)

Uma vez que a etapa de adsorção das aminas nas partículas minerais depende da concentração das espécies iônicas e moleculares em solução, entender o processo de dissociação desse coletor é de fundamental importância na flotação. A constante de dissociação determina a proporção de espécie iônica e molecular no sistema em um determinado pH. Para o caso particular da dodecilamina a 25°C, tem-se o equilíbrio descrito pelas Equações 9 a 11 (Smith, 1973 apud Smith & Akhtar, 1976):



A partir das equações de equilíbrio apresentadas anteriormente, foi construído o diagrama de distribuição de espécies da dodecilamina em função do pH apresentado na Figura 4.11. Pode-se observar que o pH altera significativamente a espécie da amina na solução. Em valores de pH ácidos e neutros predomina a espécie  $\text{RNH}_3^+$ . A concentração desta espécie cai acima do pH de precipitação de  $\text{RNH}_2$  (pH 10), sendo que em pH 10,65  $\text{RNH}_3^+$  e  $\text{RNH}_{2(aq)}$  estão presentes na mesma concentração.

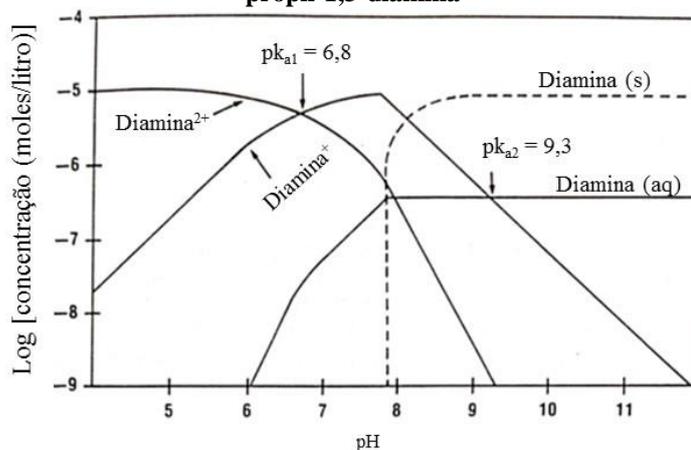
Figura 4.11 - Diagrama da concentração logarítmica em função do pH para  $1 \times 10^{-4}$  M de dodecilamina



Fonte: Smith & Akhtar (1976)

Para diamina, as relações entre as espécies são mais complexas devido à existência de duas espécies iônicas. Na Figura 4.12 é mostrado o diagrama de especiação de uma N-(n-dodecil)-propil-1,3-diamina. Pode-se identificar os valores de  $\text{pK}_{a1}$  e  $\text{pK}_{a2}$  de 6,8 e 9,3, respectivamente. A espécie diamina<sup>2+</sup> é predominante até pH ~6,8, onde a proporção de diamina<sup>2+</sup> e diamina<sup>+</sup> torna-se igual. Em pH ~9,3 ocorre o equilíbrio entre a espécie molecular diamina e a espécie iônica diamina<sup>+</sup>. A precipitação da diamina ocorre próximo ao pH 8.

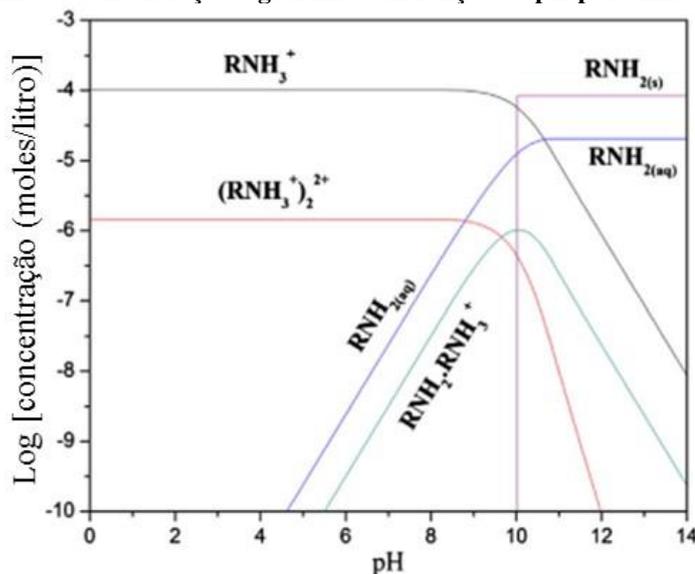
Figura 4.12 - Diagrama da concentração logarítmica em função do pH para  $1 \times 10^{-5}$  M de N-(n-dodecil)-propil-1,3-diamina



Fonte: Scott (1983) apud Somasundaran & Moudgil (1987)

Liu *et al.* (2015) considerando para a dodecilamina a ocorrência em solução da espécie  $\text{RNH}_2 \cdot \text{RNH}_3^+$  construíram o diagrama de espécies apresentado na Figura 4.13. Observa-se que as formas iônicas  $\text{RNH}_3^+$  e  $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$  predominam na faixa de pH de 2 a 9 e a molécula neutra  $\text{RNH}_2$  precipita a partir de pH 10. O complexo íon-molecular  $\text{RNH}_2 \cdot \text{RNH}_3^+$  é máximo em pH 10,5. Em  $\text{pH} > 10$  as espécies majoritárias são  $\text{RNH}_2$  molecular e  $\text{RNH}_2$  precipitado. As espécies  $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$  e  $\text{RNH}_2 \cdot \text{RNH}_3^+$  apresentam concentração com ordens de magnitude duas vezes menores do que as espécies  $\text{RNH}_3^+$  e  $\text{RNH}_2$ .

Figura 4.13 - Diagrama da concentração logarítmica em função do pH para  $1 \times 10^{-4}$  M de dodecilamina



Fonte: Liu *et al.* (2015)

Ressalta-se que os diagramas de concentração logarítmica em função do pH apresentados nas Figuras 4.10 a 4.13 referem-se a aminas graxas e não a eteraminas.

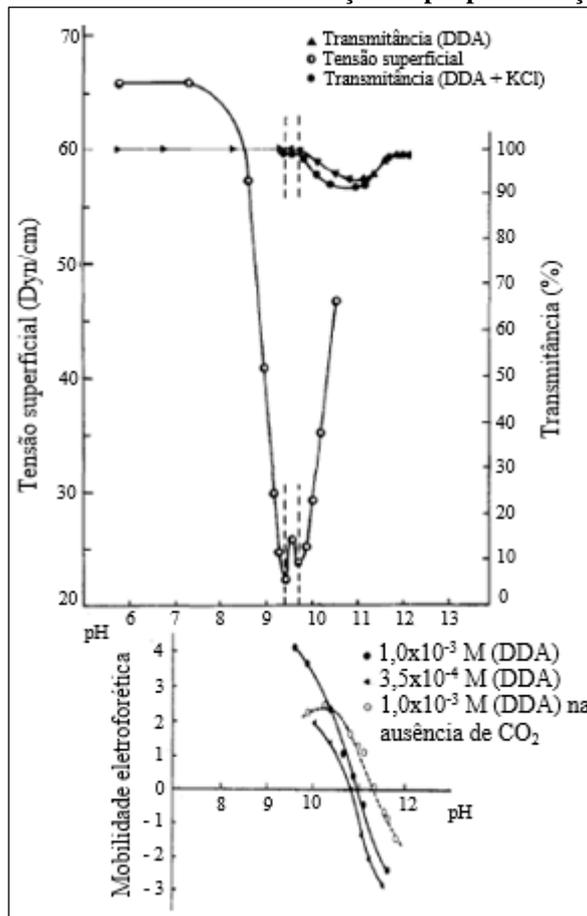
Finch & Smith (1973) mediram a tensão superficial da dodecilamina em função da sua concentração e do pH e observaram que o pH afeta significativamente a tensão superficial. Até pH ~10 a mesma é reduzida e a partir deste pH, aumenta repentinamente, devido a hidrólise de  $\text{RHN}_3^+$  para  $\text{RNH}_2$ , aumentando progressivamente o caráter não iônico do surfactante. Como se sabe, surfactantes não iônicos exibem maior atividade na interface ar/água do que surfactantes iônicos de comprimento de cadeia hidrocarbônica similar, o que leva à redução na tensão superficial. Em valores de pH acima de 10 a dodecilamina se apresenta como  $\text{RNH}_2$  ou  $\text{RH}_2\text{NHOH}$  (hidrato resultante de ligação de hidrogênio entre o nitrogênio da amina e o oxigênio da água).  $\text{RNH}_2$  é fortemente ativo na superfície, porém o  $\text{RH}_2\text{NHOH}$  é pouco ativo na superfície, em função de sua alta solubilidade na água, e sua presença levaria ao aumento da tensão superficial, conforme foi observado em pH's bem alcalinos.

Castro *et al.* (1986) investigaram as interações entre espécies iônicas e moleculares resultantes da hidrólise de dodecilamina em solução alcalina. Os valores mínimos de tensão superficial, similar aos resultados de Finch & Smith (1973), e de medidas de transmitância da solução de reagente (realizadas usando um espectrofotômetro) foram obtidos em faixa alcalina de pH, conforme apresentado na Figura 4.14. Observa-se que, no rompimento da curva de % de transmitância (pH entre 9 e 10), correspondente ao início da precipitação, a tensão superficial atingiu um mínimo. Esses fenômenos são interpretados em termos da formação de associações de aminas neutras, sua interação com íons amíniun (na solução e na interface solução/gás) e precipitação de partículas coloidais.

Os resultados eletroforéticos (Figura 4.14) explicam a coagulação e redispersão do precipitado coloidal. Nota-se que no pH em que o precipitado aparece (pH entre 9 e 10), as partículas precipitadas são carregadas positivamente; portanto, a coadsorção ou associação de íons amíniun nas partículas coloidais é evidenciada. Esses complexos carregados positivamente podem coagular ainda mais, principalmente pela diminuição da carga positiva, formando partículas coloidais. Observa-se também que o precipitado de dodecilamina exibe um PIE em torno de pH 11. Esse resultado surpreendente demonstra que, dependendo do pH, a carga elétrica desse precipitado pode ser positiva ou negativa. Como os poliassociados consistem de

moléculas de amina neutra e íons aminium, e a concentração destes diminui com o aumento do pH, essa diminuição na carga positiva com o pH pode ser facilmente explicada. O sinal negativo do potencial zeta pode ser atribuído a uma adsorção de íons hidroxila devido a ocorrência de sítios positivos nas partículas coloidais associados à presença de íons dodecilaminium. Outra explicação poderia ser fornecida assumindo que os grupos de superfície precipitados são de caráter anfotérico (Castro *et al.*, 1986).

**Figura 4.14 - Correlação entre a diminuição da tensão superficial e a precipitação da solução  $2 \times 10^{-4}$  M de DDAHCl e mobilidade eletroforética em função do pH para soluções de DDAHCl**



Fonte: adaptado de Castro *et al.* (1986)

### Mecanismos de adsorção da amina

Smith & Scott (1990), ao descreverem o mecanismo de adsorção da amina no quartzo explicaram que em baixos valores de pH, mas superiores ao PIE do quartzo, íons amínium carregados positivamente se adsorvem através de interações eletrostáticas, tornando a superfície mineral parcialmente hidrofóbica, mas ainda não o suficiente para que a flotação ocorra. Com

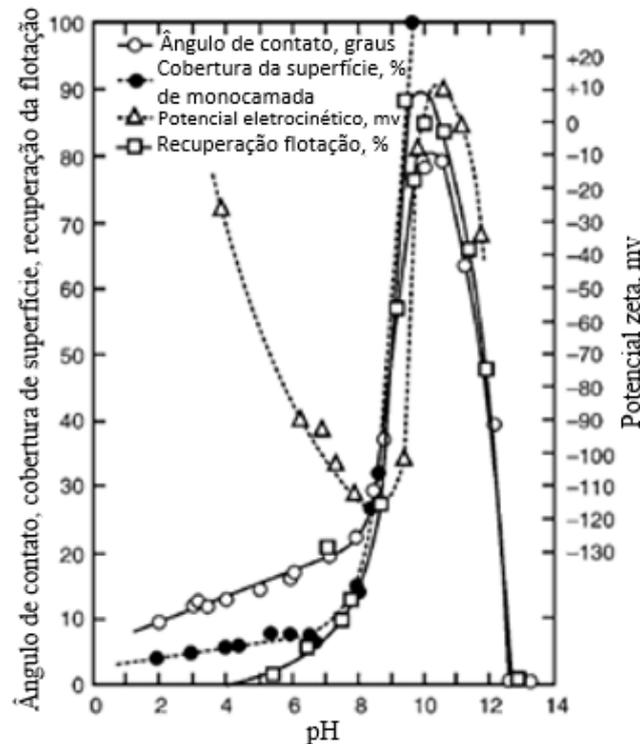
a elevação do pH, a adsorção de íons aumenta até um ponto onde o limite de solubilidade da amina é excedido na interface quartzo-solução. Ocorre então a precipitação da amina na superfície, resultando em aumento da hidrofobicidade e da flotação. Em pH's muito elevados, próximo de 12, a flotação de quartzo é afetada por condições de não-equilíbrio nas várias interfaces e a flotação cai repentinamente para próximo de zero.

A Figura 4.15 mostra a correlação entre ângulo de contato, densidade de adsorção, potencial eletrocinético e recuperação na flotação de quartzo, na presença de acetato de dodecilamina. Observa-se que todas as curvas apresentam um rápido crescimento na região de pH 7 a 10. Este fenômeno pode ser atribuído à adsorção de íons aminium individuais entre pH 2 e 7, e da adsorção de agregados íon-molécula acima de pH 7. Esses agregados, também chamados de hemi-micelas, são formados pela associação de cadeias hidrocarbônicas. À medida que o pH aumenta, o quartzo torna-se mais negativo, os íons amínium são atraídos eletrostaticamente pela superfície do mineral e se concentram no interior da dupla camada elétrica. No seio da solução a concentração é bem abaixo da CMC. No interior da dupla camada elétrica a concentração de amina excede localmente a CMC, e hemi-micelas altamente carregadas são formadas. Com o contínuo aumento do pH, há o aumento da concentração de espécies não iônicas, que tem menor CMC e requerem menor adsorção para formação de hemi-micelas. A queda rápida da recuperação da flotação e ângulo de contato em pH's acima de 11 pode ser atribuída aos poucos íons presentes e menor concentração de amina no interior da dupla camada elétrica (Fuerstenau, 1957 apud Somasundaran & Moudgil, 1987).

Na Figura 4.16 estão apresentadas curvas de flotação (A) e potencial eletrocinético (B) em função da densidade de adsorção de dodecilamina (DDA) no quartzo (-10  $\mu\text{m}$ ) em pH 5 e pH 9,8. Como pode ser observado, para ambos valores de pH a máxima recuperação do quartzo ocorre quando a adsorção de DDA neutraliza a carga negativa do quartzo, o que provavelmente leva à agregação hidrofóbica entre as partículas de quartzo fino e favorece a sua flotação. Em pH 5, 100% de recuperação do quartzo ocorre em uma densidade de adsorção de DDA equivalente a ~1% de cobertura da superfície mineral, enquanto que para 100% de recuperação no pH 9,8 é necessária uma densidade de adsorção equivalente a uma monocamada completa (100% de cobertura) de DDA. Em pH 9,8 a adsorção de moléculas de aminas livres não dissociadas por condensação capilar, no ponto de contato entre as partículas finas de quartzo, é responsável pela elevada cobertura da superfície mineral. É válido ressaltar que a completa

cobertura de superfície do quartzo para máxima flotação no pH 9,8 ocorre em concentrações de DDA menores do que a necessária para cobertura de 1% da superfície do quartzo em pH 5 (Takeda & Usui, 1987).

**Figura 4.15 - Correlação da densidade de adsorção, ângulo de contato e potencial eletrocinético com a flotação de quartzo com  $4 \times 10^{-5}$  mol/L de acetato de dodecilamina**



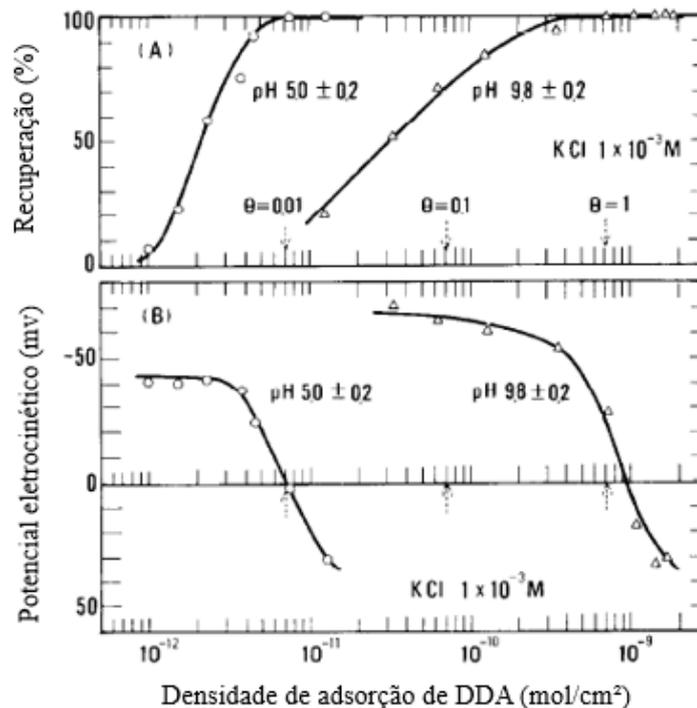
Fonte: Fuerstenau (1957) apud Somasundaran & Moudgil (1987)

Por meio de espectroscopia no infravermelho, Lima (1997) verificou que a adsorção do acetato de eteramina em pH 10,5 na hematita e quartzo ocorre por atração eletrostática entre a superfície desses minerais, carregadas negativamente, e o cátion eteramínio, além de ligações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas do íon eteramínio entre si e da eteramina molecular. Vidyadhar *et al.* (2002) também usando espectroscopia no infravermelho demonstraram que os cátions amina formam fortes ligações de hidrogênio com os grupos silanol de superfície do quartzo.

Kou *et al.* (2010) confirmaram os seguintes mecanismos de adsorção de hidrocloreto de dodecilamina na superfície do quartzo: adsorção física, formação de hemi-micelas e precipitação de molécula neutra na superfície. Em baixas concentrações de amina, no pH 6 ocorre interações eletrostáticas entre o íon aminium e a superfície mineral e formação de uma

camada rígida e fina enquanto que em pH 9,5 há a co-adsorção de íon aminium e amina molecular, formando uma camada rígida e mais espessa. Em concentrações médias há a formação de hemi-micelas. Em concentrações suficientemente altas, acima da concentração crítica para formação de hemi-micelas, ocorre a precipitação superficial da molécula neutra na superfície mineral, formando uma camada de adsorção espessa, porém frouxa e dissipada.

**Figura 4.16 - Recuperação na flotação (A) e potencial eletrocinético (B) do quartzo em pH 5,0 e 9,8 como uma função da densidade de adsorção de DDA.  $\theta$  é a proporção de cobertura da superfície mineral**



Fonte: Takeda & Usui (1987)

Iwasaki *et al.* (1960) usando 10<sup>-4</sup> M cloreto de dodecilamônio e de trimetildodecilamônio como coletores verificaram que a goethita alcançou 100% de flotabilidade mesmo em baixos ângulos de contato. Em pH acima de 12 ocorreu uma queda brusca na flotabilidade e no ângulo de contato. No caso do cloreto de dodecilamônio a diminuição da flotabilidade foi atribuída à diminuição de íons dodecilamônio na solução através de hidrólise e precipitação. O decréscimo na recuperação com o cloreto de trimetildodecilamônio em pH maior do que 11 não era esperado, pelo fato deste reagente ser quase completamente dissociado ao longo de toda faixa de pH. Porém, foi observado em ensaios de microflotação complementares, realizados em pH 11 e com 10<sup>-4</sup> M de cloreto de trimetildodecilamônio, que o íon sódio (oriundo do NaOH usado para regular o pH) tem efeito depressor da goethita sob condições específicas. A maior eficiência na coleta de goethita com cloreto dodecilamônio do que com cloreto

trimetildodecilamônio foi associada à diferença de tamanho do grupo polar desses reagentes que é menor para o dodecilamônio e levaria a maior interação do íon amônio com a superfície mineral.

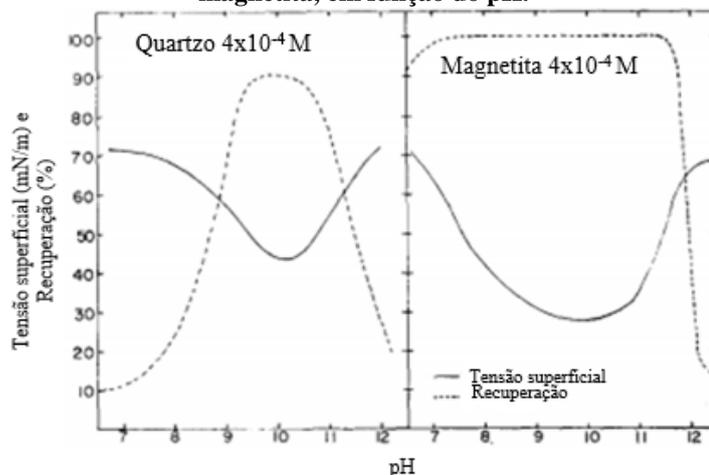
No caso do quartzo, Iwasaki *et al.* (1960) verificaram comportamento similar à goethita com  $10^{-4}$  M de cloreto de dodecilamônio, mas com o mineral alcançando 100% de flotabilidade em uma faixa mais ampla de pH (~4 a 12). Montes-Sotomayor *et al.* (1998) também verificaram maior efeito coletor da dodecilamina para o quartzo do que para a hematita, quando submetidos às mesmas condições físico-químicas. No entanto, diferente de Iwasaki *et al.* (1960), mesmo em pH ~10, a flotabilidade da hematita foi bem menor do que a do quartzo e não alcançou flotabilidade próxima a 100%. Esse resultado foi atribuído por Montes-Sotomayor *et al.* (1998) à presença de amina molecular, que seria prejudicial à flotabilidade da hematita.

Fuerstenau (1957) e Iwasaki *et al.* (1962) apud Finch & Smith (1973) observaram que a recuperação de quartzo e magnetita, usando dodecilamina, é máxima na faixa de pH com menor tensão superficial (Figura 4.17). Finch & Smith (1973) fizeram medidas de tensão superficial de soluções contendo dodecilamina e também salientaram que a condição ótima de flotação de óxidos com dodecilamina (pH 8-11) está correlacionada com o mínimo de tensão superficial. Durante as medidas de tensão superficial os autores perceberam a formação de um precipitado na forma de espuma em pH 9,85 e 10,85. Foi sugerida a formação de um complexo íon-molécula ( $\text{RNH}_3^+ \text{-RNH}_2$ ) em pH ~10, que se adsorve na interface sólido/líquido, aumentando a hidrofobicidade da superfície mineral. Esse complexo íon-molécula está no diagrama de espécie construído por Liu *et al.* (2015) apresentado na Figura 4.13.

Scott & Smith (1992) realizaram ensaios de microflotação de quartzo e magnetita, usando diaminas com diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica (8, 12 e 16 C) e uma monoamina (12C). Todas as aminas apresentaram maior efeito coletor para o quartzo do que para magnetita. A magnetita (PIE ~ 5-6,5) possui carga superficial menos negativa que o quartzo e como o  $\text{pK}_{a1}$  das diaminas é ~6,8, a concentração máxima da espécie diamina<sup>2+</sup> ocorre em valores de pH onde a magnetita tem pequena carga negativa, ou até seja carregada positivamente. Assim, os autores afirmaram que é improvável uma interação forte entre a magnetita e a diamina. Também foi observado que a diamina 12C foi mais eficiente na coleta de quartzo do que a monoamina 12C, e que quanto maior o comprimento da cadeia hidrocarbônica melhor a flotabilidade dos

dois minerais. Segundo os autores, a maior flotabilidade do quartzo pela diamina foi favorecida por esta apresentar duas espécies ionizadas e possuir  $pK_a$  mais ácido ( $pK_{a1}=6,8$  e  $pK_{a2}=9,3$ ) do que a dodecilamina ( $pK_a=10,63$ ).

**Figura 4.17 – Tensão superficial de solução de dodecilamina e recuperação na flotação de quartzo e magnetita, em função do pH.**



Fonte: Quartzo ( Fuerstenau, 1957 apud Finch & Smith, 1973). Magnetita (Iwasaki *et al.*, 1962 apud Finch & Smith, 1973)

A eficiência de diferentes aminas na flotação de quartzo em minérios de ferro foi avaliada por Papini *et al.* (2001). Foram obtidos teores de  $SiO_2$  no concentrado mais elevados com o uso de aminas graxas e condensados, comparado com eteraminas, confirmando os benefícios da presença do grupo hidrofílico  $O(CH_2)_3$  na molécula do reagente. As aminas graxas e os condensados se alinham como monocamadas sólidas no filme líquido, resultando em espuma quebradiça e baixa recuperação de quartzo. Porém, para o minério estudado, as etermonoaminas foram mais eficientes do que as eterdiaminas, em desacordo com a expectativa de que o segundo grupo polar reforçasse o poder coletor do reagente. Apesar desses resultados, os autores afirmaram que a mistura de monoaminas com diaminas é comum na prática industrial, e tende a favorecer a obtenção de concentrados com baixos teores de  $SiO_2$ .

Mhonde *et al.* (2017) compararam a eficiência de 5 diferentes aminas na flotação de um minério de ferro brasileiro, um minério sul-africano e quartzo puro. Os resultados não foram definitivos em termos de um único coletor apresentando o melhor desempenho para as três amostras. Na flotação de quartzo, uma eterdiamina C8-C10 ramificada foi o melhor coletor. Na flotação do minério de ferro brasileiro este coletor teve o pior desempenho e uma etermonoamina C8-C10

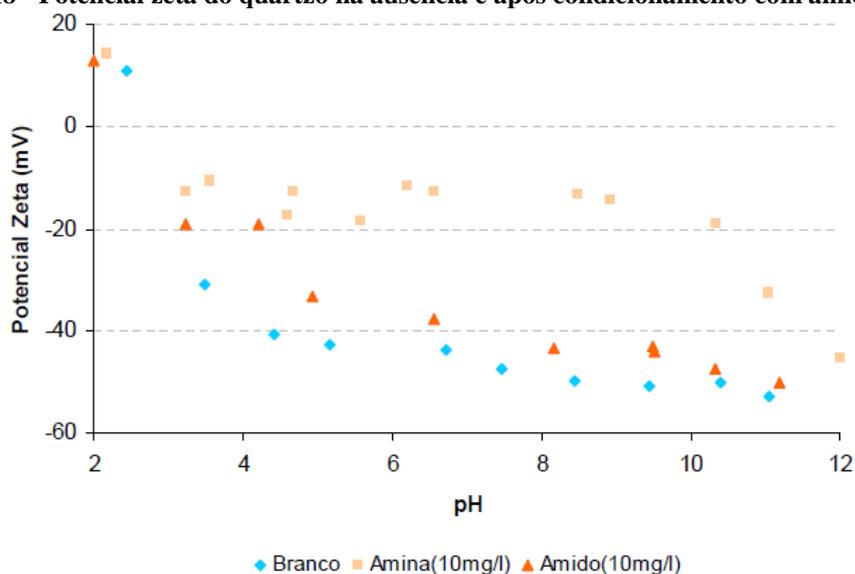
ramificada e uma eterdiamina C12-C15 linear tiveram melhores desempenhos. O minério africano, com textura mineralógica complexa, não respondeu bem a flotação catiônica. Estes resultados confirmaram o fato já reconhecido na área de beneficiamento mineral, que comportamento dos coletores usados na flotação catiônica reversa de minério de ferro pode mudar de uma tipologia de minério para outro, desviando-se das previsões teóricas baseadas na composição ou propriedades química do reagente.

Ao estudar as propriedades de espumante de eteraminas e seus efeitos na flotação do minério de ferro, Matos *et al.* (2021) observaram que apesar da etermonoamina produzir bolhas menores, que aumentam a probabilidade de colisão com as partículas minerais, a eterdiamina tende a induzir a formação de espuma mais seca, estável, intensa e persistente, melhorando a probabilidade de adesão e transporte entre as bolhas e o quartzo hidrofobizado. Foi notado também que o indesejável arraste de minerais de ferro na espuma foi maior para a etermonoamina em comparação com a eterdiamina. A etermonoamina gera espuma mais úmida, que arrasta e confina as partículas finas hidrofílicas de minerais de ferro em suas bordas e superfícies lamelares.

### **4.3.3 Seletividade na flotação de minério de ferro com amina e amido**

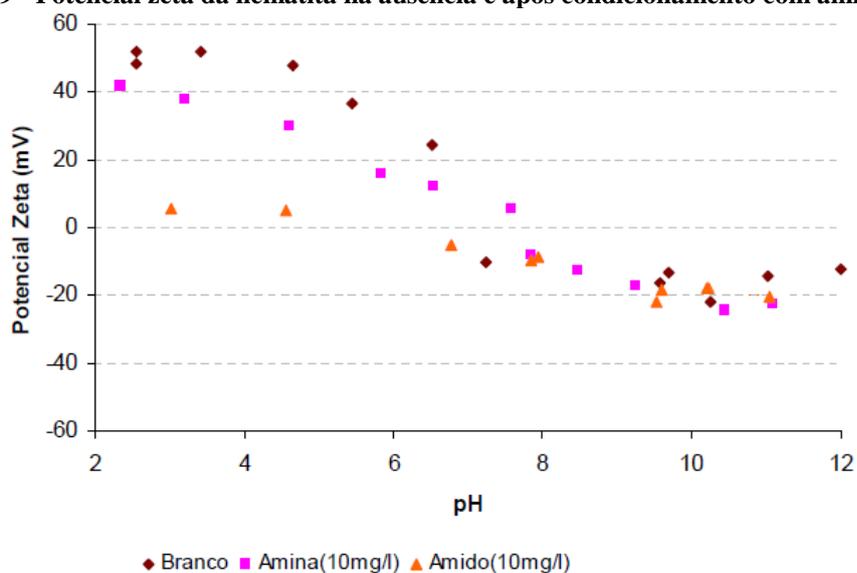
Turrer (2007) realizou medições de potencial zeta do quartzo e hematita na presença de amido e amina, individualmente, e construiu as curvas apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.19, que mostraram a seletividade para esse sistema de minerais e reagentes. Na Figura 4.18 observa-se que a amina altera significativamente o potencial zeta do quartzo na faixa de pH entre 3 e 11, o que era esperado, considerando o mecanismo de atração eletrostática da amina pelo quartzo. A presença de amido praticamente não altera o potencial zeta do quartzo, a que o autor considerou um indício de baixa adsorção. Porém, nota-se que apesar de pequeno, ocorre o deslocamento da curva de potencial zeta do quartzo para valores menos negativos na presença do amido, mesmo este também sendo negativo. Lelis *et al.* (2019) explicaram que esse fenômeno pode ser atribuído à atração eletrostática de íons  $\text{Na}^+$  presentes na solução aquosa (oriundos do NaOH utilizado na gelatinização do amido) na superfície do quartzo, diminuindo as cargas superficiais negativas do mineral.

Figura 4.18 - Potencial zeta do quartzo na ausência e após condicionamento com amido e amina



Fonte: Turrer (2007)

Figura 4.19 - Potencial zeta da hematita na ausência e após condicionamento com amido e amina



Fonte: Turrer (2007)

Na Figura 4.19, observa-se que na faixa ácida o condicionamento da hematita com amina deslocou levemente a curva de potencial zeta do mineral para valores menos positivos. Como a amina apresenta carga positiva, essa alteração não é indício de sua adsorção, porém esse resultado não foi explicado pelo autor. Em faixa básica os valores de potencial zeta da hematita na ausência e presença de amina são muito similares, comportamento atribuído a adsorção pouco significativa do reagente. Já o amido levou a uma forte diminuição do potencial zeta da

hematita na faixa ácida de pH, quando as cargas do mineral e amido (aniônico) são opostas. Em pH básico, onde as cargas do mineral e amido são iguais, a alteração do potencial zeta é pequena.

Em estudos de floculação seletiva de partículas ultrafinas de minério de ferro ( $90\% < 13,8 \mu\text{m}$ ), Weissenborn (1996) comprovou que a amilopectina é responsável pela habilidade de floculação do amido e que a amilose não apresenta nenhuma ação floculante. Porém, a amilopectina apresentou um comportamento de floculante em massa e não seletivo, enquanto que sua combinação com amilose reduziu a recuperação de todos os minerais (hematita, goethita e caulinita). Portanto, a combinação dos dois componentes aumenta a floculação seletiva dos minerais de ferro. A elevada capacidade de floculação e afinidade da amilopectina pela hematita foi atribuída ao seu maior peso molecular e estrutura ramificada. A habilidade da amilose em suprimir a floculação em massa da amilopectina e aumentar a floculação seletiva pode ser devida à associação entre as duas moléculas e co-adsorção.

Complementando os resultados de Weissenborn (1996), Pavlovic & Brandao (2003) através de isotermas de adsorção e ensaios de microflotação com hematita e quartzo em pH 10,5 verificaram que o amido de milho, amilose e amilopectina se adsorveram na superfície da hematita e levaram a depressão da mesma. No caso do quartzo, a amilose apresentou maior adsorção do que o amido, e a adsorção da amilopectina foi desprezível. No entanto, a depressão do quartzo foi menor com a amilose, apesar de sua elevada adsorção, o que foi atribuído ao fato da mesma não ter efeito floculante. Os autores concluíram, então, que a hematita é deprimida mesmo sem a ocorrência de floculação, já para a depressão do quartzo o efeito da floculação é necessário.

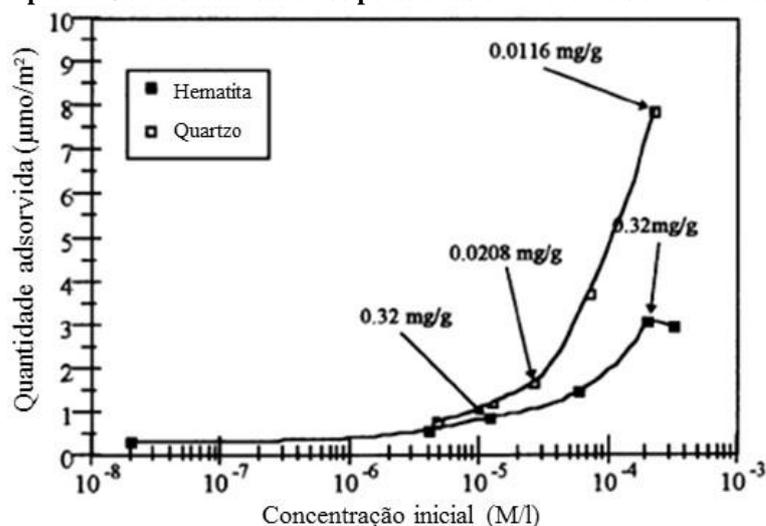
Alexandrino *et al.* (2016) a partir de medidas do grau de dispersão e potencial zeta da hematita observaram que o amido de milho puro agiu como um floculante desse mineral, reduzindo significativamente o grau de dispersão da hematita em pH 10 (próximo ao pH aplicado na flotação catiônica reversa) e levando ao deslocamento do PIE de pH 6,7 para 3,4. Para condições mais alcalinas (~ pH 12), a ação floculante cessou, provavelmente devido ao “enrolamento” das moléculas de amido.

O fato do amido, além de ser depressor, atuar como floculante seletivo de partículas finas de minerais de ferro é muito relevante no desempenho da flotação catiônica reversa de minérios de ferro, uma vez que nesse processo é interessante que os minerais de ganga (quartzo) permaneçam dispersos, enquanto que as partículas de óxidos de ferro sejam floculadas seletivamente e deprimidas. Na mina de Tilden nos Estados Unidos, por exemplo, conforme descrito por Haselhuhn & Kawatra (2015), a floculação e dispersão seletivas seguidas de flotação catiônica reversa é utilizada para concentrar um minério de hematita fino (<25 µm) de baixo teor. No espessador o pH é mantido entre 10,5 e 11, levando a alta dispersão dos minerais de ganga, principalmente quartzo, e o amido é adicionado como um floculante seletivo para hematita. O *overflow* do espessador, contendo principalmente minerais de ganga é rejeito e o *underflow* é enviado para o circuito de flotação catiônica reversa.

Montes-Sotomayor *et al.* (1998) analisaram a interação entre o amido e dodecilamina e a adsorção dos mesmos no quartzo e hematita. Eles observaram que o aumento da concentração de dodecilamina levou ao aumento da adsorção desse reagente tanto no quartzo quanto na hematita. Contudo, no caso do quartzo, o aumento da concentração de amina causou um decréscimo acentuado na adsorção do amido nesse mineral. Na Figura 4.20 é mostrado que a quantidade de amido adsorvido pela hematita permanece constante (0,32 mg/g) ao longo de toda isoterma, enquanto que para o quartzo ocorre adsorção competitiva entre o amido e a dodecilamina, levando ao decréscimo do amido adsorvido (de 0,0208 para 0,0116 mg/g) ao longo da isoterma.

Lima *et al.* (2013) observaram um aumento do teor de SiO<sub>2</sub> nos concentrados de flotação em bancada de um minério de ferro na faixa granulométrica -150+45 µm, como consequência do aumento da dosagem de reagentes, principalmente de amina. Este resultado foi justificado pela interação entre as moléculas de amina e amido, que causou a depressão do quartzo. O termo clatrato foi usado para explicar essa interação devido ao alojamento da cadeia hidrocarbônica da amina no interior da parte helicoidal das moléculas de amido, que tende a ocorrer quando as concentrações dos reagentes são altas. Em ensaios de microflotação do quartzo, Aguiar (2014) verificou tendência de maior depressão desse mineral com amido de milho que contém 25% de amilose, do que com o amidex, constituído basicamente por amilopectina. A maior capacidade da componente amilose de formar clatrato com a amina foi atribuída a sua estrutura helicoidal.

Figura 4.20 - Isotermas de adsorção de dodecilamina no quartzo e hematita, na presença de 20 ppm de amido e pH=7. Os valores mostrados pelas setas se referem ao amido adsorvido



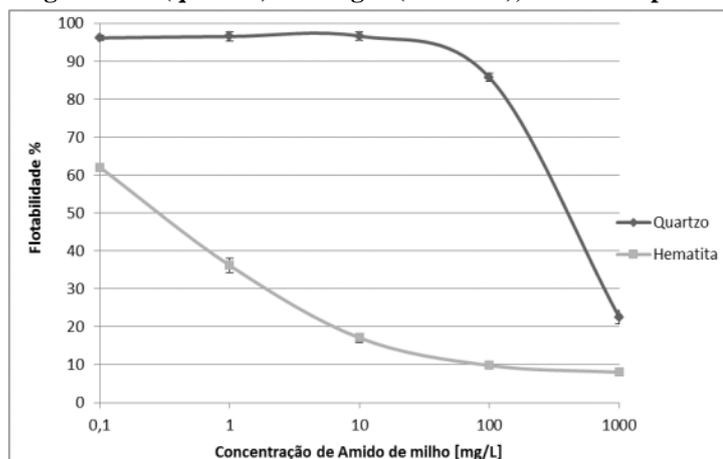
Fonte: Montes-Sotomayor *et al.* (1998)

Os resultados apresentados anteriormente também foram confirmados por Shrimali *et al.* (2017) que observaram que a interação entre quartzo e somente amido em pH 10,5 é insignificante, porém em elevadas concentrações de amido e na presença de amina, o amido residual interage com o coletor e adsorve na superfície do quartzo junto com a amina. Foi verificado através de simulação molecular que a parte helicoidal do amido envolve a amina. Partridge & Smith (1971) atribuíram a formação desse complexo entre a amina e o amido aos seguintes mecanismos: atração eletrostática entre  $\text{RNH}_3^+$  e a molécula de amido carregada negativamente, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio.

Na Figura 4.21 são apresentadas as curvas de flotabilidade do quartzo e da hematita, na presença de dodecilamina (EDA) e amido de milho, em pH 10,5, obtidas por Lelis (2014).

Observa-se na Figura 4.21 que a flotabilidade do quartzo na presença de amina diminui a partir da concentração de 100 mg/L de amido e reduz abruptamente para ~20% em 1.000 mg/L. Este comportamento pode estar relacionado ao excesso de amido em solução que levou à formação de clatrato entre a dodecilamina e o amido, causando a depressão do quartzo, conforme evidenciado por Aguiar (2014), Lima *et al.* (2013) e Shrimali *et al.* (2017). No caso da hematita, a mesma se mostrou mais sensível do que o quartzo à presença do amido e sua depressão ocorreu mesmo na menor concentração de amido (1 mg/L).

**Figura 4.21 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em função da concentração de amido a 2,5 mg/L de Flotigam EDA (quartzo) e 50 mg/L (hematita), ambos em pH=10,5**



Fonte: Lelis (2014)

#### 4.3.4 Novos coletores catiônicos

Em estudos recentes, coletores catiônicos vêm sendo sintetizados a partir de alterações na estrutura básica das aminas, buscando melhorar propriedades como biodegradabilidade e solubilidade e aumentar a sua eficiência na flotação catiônica reversa de minério de ferro. A Tabela 4.5 sumariza alguns destes estudos e seus resultados.

A eficiência dos novos coletores desenvolvidos, em uma primeira fase, foi sempre verificada por meio de ensaios de microflotação com quartzo e óxidos de ferro, e os resultados comprovaram que as modificações tendem a favorecer o efeito coletor do reagente. Observou-se também que apesar dos melhores resultados de flotabilidade do quartzo permanecerem em pH alcalino, em alguns casos, a faixa ótima de pH, que para a amina tradicional é ~ pH 10, é ampliada para ~ pH 7 a 10. Os mecanismos de adsorção desses coletores foram estudados principalmente por meio de medidas de potencial eletrocinético, ângulo de contato, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS). Similar ao mecanismo da amina tradicional, a adsorção desses novos coletores é principalmente por atração eletrostática entre a espécie iônica com carga positiva e a superfície mineral com carga negativa, além da adsorção da espécie molecular do coletor por ligações de hidrogênio (Liu *et al.*, 2011, 2016, 2017, 2018, 2020; Sahoo *et al.*, 2015; Weng *et al.*, 2013; Yuhua & Jianwei, 2005).

**Tabela 4.5 - Estudos focados no desenvolvimento de novos coletores catiônicos**

Referências	Problema/ Demanda do estudo	Principais características do novo coletor	Metodologia	Resultados principais e conclusões
Yuhua & Jianwei (2005)	Encontrar um novo coletor catiônico com melhor seletividade na separação do quartzo do que a alquilamina para a flotação de minério de ferro.	sal de amônio quaternário - CS-22 (mistura de cloreto de dodecil dimetil benzilamônio e cloreto de dodecil trimetilamônio na proporção 2:1).	Amostras: quartzo, magnetita e hematita especularítica/ Coletores: CS-22, cloreto de dodecilamina e brometo de cetiltrimetilamônio/ Técnicas: ângulo de contato, potencial zeta (PZ), microflotação, espectroscopia infravermelho (FTIR).	CS22 apresentou maior flotabilidade, angulo de contato e alteração do PZ do quartzo maior do que magnetita e hematita especularítica. A separação de quartzo e magnetita foi seletiva somente com CS-22, sem depressor. Porém o uso de depressor foi essencial na separação de quartzo e hematita especularítica. Adsorção do CS-22 sobre o quartzo: física.
Liu <i>et al.</i> (2011)	Aumentar a seletividade dos reagentes catiônicos utilizados na flotação reversa de minério de ferro.	acetato N-dodeciletileno-diamina – ND (contém uma cadeia de hidrocarboneto de estrutura alifática mista com um grupo amino e um grupo imina (R <sub>2</sub> C=NR).	Amostras: quartzo, hematita / Coletores: ND, lauril amina/Técnicas: flotação de minerais puros e mix artificial, PZ, FTIR, cálculo da eletronegatividade e tamanho do grupo polar dos coletores.	ND levou a maior recuperação do quartzo e menor da hematita comparado com a lauril amina. Com ND a flotabilidade do quartzo foi >90% em pH de 4 a 11 e com a lauril amina ~85% em pH de 6 a 9. O ND, na presença de amido, é seletivo na separação de quartzo e hematita. ND tem maior eletronegatividade e tamanho do grupo polar. Adsorção do ND sobre o quartzo: ligações de hidrogênio e atração eletrostática.
Weng <i>et al.</i> (2013)	Fornecer à indústria mineral um reagente biodegradável, solúvel e eficiente para flotação de minério de ferro.	sal de amônio quaternário, contendo ligação éster – M-302 (uma ligação éster foi inserida entre a cadeia de hidrocarboneto e a cabeça do grupo amônio quaternário).	Amostras: minério magnetítico (54% Fe), magnetita e quartzo/ Coletores: M-302, cloreto de dodecilamina (DDA-HCl)/Técnicas: flotação em bancada, PZ, FTIR, teste de biodegradação.	O M-302 apresentou maior eficiência na flotação do que DDA-HCl, porém os ensaios comparativos foram em pH natural. O efeito do pH foi avaliado somente para M-302, que mostrou máxima eficiência em pH neutro (7-8). O amido foi essencial para seletividade do M-302. M-302 apresentou maiores taxas de colapso da espuma e de biodegradação do que DDA-HCl. PZ mostrou que o M-302 adsorve preferencialmente no quartzo.
Sahoo <i>et al.</i> (2015)	Desenvolver reagentes de baixo custo.	sal de amônio quaternário – Aliquat-336 (C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> ClN) (grupo de amônio quaternário ligado a três cadeias de hidrocarbonetos de 8 carbonos).	Amostras: minério de ferro (55% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 42% SiO <sub>2</sub> ), quartzo, hematita / Coletores: Aliquat-336, DDA-HCl/ Técnicas: flotação de minerais puros, mix artificial e minério, PZ e FTIR.	O Aliquat-336 foi seletivo na separação de quartzo e hematita em pH's neutros e na presença de amido. Ao comparar a cinética e a recuperação da flotação, o desempenho de Aliquat-336 e DDA-HCl foram muito próximos. Adsorção do Aliquat-336 sobre o quartzo: atração eletrostática. O maior número de cadeias hidrocarbônicas do Aliquat-336 do que a DDA-HCl, atuando como sítios hidrofóbicos, favoreceu os resultados.
Liu <i>et al.</i> (2016)	Desenvolver novos coletores para flotação econômica de minerais valiosos.	N-dodecil-isopropanolamina – NDIA (contém dois grupos hidrofílicos (-NH e CHOH) e dois grupos hidrofóbicos (cadeias C12 e C3).	Amostras: quartzo, hematita / Coletores: NDIA, dodecilamina (DDA)/ Técnicas: flotação de minerais puros e mix artificial, colapso da espuma, FTIR, PZ, XPS, balanço hidrofílico-lipofílico (HLB)	NDIA apresentou alta flotabilidade de quartzo (>90%) e seletividade, na presença de amido, para separação do quartzo e hematita em pH de 4,5 a 8. Maior taxa de colapso da espuma do que DDA, porém medida em concentrações diferentes. Adsorção do NDIA sobre o quartzo: ligações de hidrogênio e atração eletrostática. A estrutura molecular aumentou a afinidade de ligação de hidrogênio com quartzo e a hidrofobicidade. HLB NDIA (3,375) > HLB DDA (2,9): NDIA teve melhor solubilidade e não foi necessária sua neutralização com ácido.

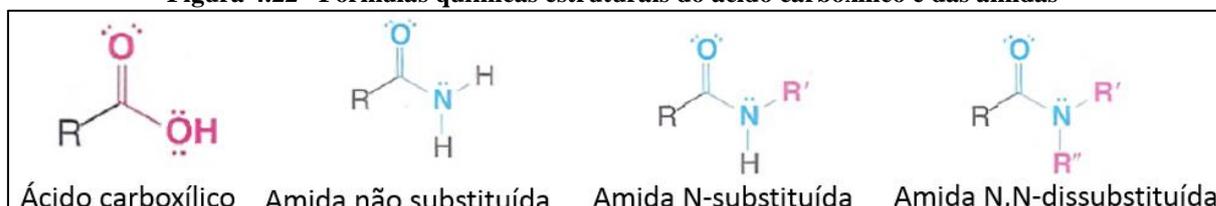
Referências	Problema/ Demanda do estudo	Principais características do novo coletor	Metodologia	Resultados principais e conclusões
Liu <i>et al.</i> (2017)	Modificar propriedades do coletor, como solubilidade e hidrofobicidade, e melhorar seu desempenho na flotação.	N,N-Bis(2-hidroxipropil) laurilamina – NHPA (contém dois grupos hidrofílicos (-CHOH-) e três grupos hidrofóbicos (uma cadeia C12 e duas C3)).	Amostras: quartzo, hematita/ Coletores: NHPA, DDA Técnicas: flotação de minerais puros e mix artificial, FTIR, PZ, XPS, HLB.	A flotabilidade do quartzo foi alta (>90%) com NHPA em pH entre 4,5 e 7 e com DDA entre 7 e 10. Porém, mesmo com amido, a flotabilidade da hematita é maior com DDA. Adsorção do NHPA sobre o quartzo: ligações de hidrogênio e atração eletrostática. $pK_a=8,91$ / HLB NHPA (3,85) > HLB DDA (2,9): NHPA teve melhor solubilidade, dispensando a neutralização com ácido.
Liu <i>et al.</i> (2018)	Desenvolver um coletor catiônico mais solúvel e eficiente na flotação de minério de ferro.	Bis(3-cloropropil-2hidroxi)dodecilamina – N23 (obtido pela introdução do cloreto hidroxipropil (-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -Cl) entre o radical hidrocarboneto e o grupo NH <sub>2</sub> da dodecilamina. Contém três grupos hidrofílicos (-N <, -Cl e -CHOH) e dois grupos hidrofóbicos (cadeias C12 e C3)).	Amostras: Quartzo, hematita / Coletores: N23, DDA Técnicas: flotação de minerais puros e mix artificial, PZ, MEV-EDS, simulação de análise de energia de interação, HLB	Energia de interação mais negativa do N23 com o quartzo (-118.18 kJ/mol) do que com a hematita (-38.53 kJ/mol), coerente com recuperação maior do quartzo em pH 7,34 do que da hematita. O amido é essencial para seletividade na separação de quartzo e hematita. Adsorção do N23 sobre o quartzo: ligações de hidrogênio e atração eletrostática. N23 foi altamente solúvel sem neutralização com ácido.
Patra <i>et al.</i> (2018)	Desenvolver um reagente adequado para flotação de aluminossilicatos.	Coletor catiônico a base de poliamina N-(2-aminoetil)-N-dodeciletano-1,2-diaminaclorida (ADD) - C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (contém uma cadeia hidrofóbica e dois grupos hidrofílicos).	Amostras: minério de ferro / Coletores: ADD, DDA/ Técnicas: modelagem molecular baseada em mecânica quântica e método de simulação para projetar o novo coletor, flotação em bancada, FTIR.	O uso do ADD reduziu drasticamente os teores de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no concentrado e apresentou resultados superiores à DDA. ADD apresentou alta atividade superficial e baixa CMC.
Liu <i>et al.</i> (2020)	Aumentar a eficiência de coletores catiônicos na flotação de minério de ferro.	N,N-dimetil-N'-(2-hidroxietil)-N'-dodecil-1,3-propanodiamina - DMPDA (o grupo hidroxila (OH) foi introduzido em uma poliamina - reagente com maior impedimento/efeito estérico)	Amostras: quartzo, hematita / Coletores: DMPDA, DDA, N-dodecil-1,3-propanodiamina (NDEA), N,N-Dimetil-N'-dodecil-1,3-propanodiamina (DPDA) Técnicas: simulação computacional, microflotação de minerais puros e mix artificial, PZ, FTIR, XPS, tensão superficial.	DMPDA apresentou menor CMC e maior redução na tensão superficial do que a DDA e as outras poliaminas, comprovando que necessita de menor dosagem e tem melhor hidrofobicidade. A separação eficiente de quartzo e hematita foi alcançada com o DMPDA (15 mg/L) e amido (8 mg/L) em pH neutro. A comparação entre os coletores (ausência de amido e pH natural), mostrou maiores eficiência de separação e índice de seletividade do DMPDA e menores da DDA. Esses resultados foram associados ao maior impedimento estérico, devido à introdução do grupo OH. Adsorção do DMPDA sobre o quartzo: ligações de hidrogênio e atração eletrostática.

Liu *et al.* (2019, 2020) associaram o aumento de seletividade na flotação, observada com a introdução de novos grupos funcionais na molécula de amina, como -OH, -NH<sub>2</sub>, -CHOH, ao efeito de impedimento estérico. Segundo Araujo *et al.* (2020) o fenômeno de impedimento estérico é causado pelos grupos alquil orgânicos mais volumosos desses novos coletores. O impedimento estérico tenderia a reduzir o grau de adsorção, mas não a interação eletrostática entre os sítios catiônicos portadores de -N e os silanóis ionizados (Si-O-) nas superfícies de quartzo/silicatos. Devido à maior densidade de carga superficial negativa dos silicatos em comparação com os óxidos de ferro, estes seriam mais afetados pelo efeito de impedimento estérico, e assim esses coletores seriam mais seletivos.

#### 4.3.4.1 Amida-amina

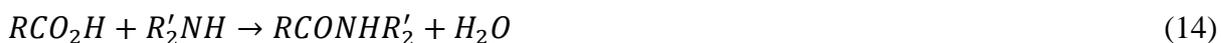
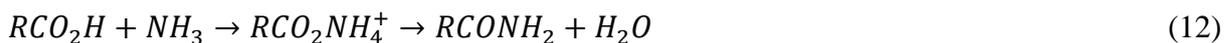
Amida (RCONH<sub>2</sub>) é um composto orgânico derivado do ácido carboxílico pela substituição do grupo OH por NH<sub>2</sub>. Em função da substituição dos átomos de hidrogênio ligados ao átomo de nitrogênio a amida é classificada em amida não substituída ou primária, N-substituída ou secundária ou N,N-disubstituída (Figura 4.22).

Figura 4.22 –Fórmulas químicas estruturais do ácido carboxílico e das amidas



Fonte: adaptado de Solomons & Fryhle (2012)

As amidas são preparadas por acilação de amônia e aminas com ácidos carboxílicos (ou seus derivados cloretos de acila, anidridos ou ésteres). A acilação de amônia (NH<sub>3</sub>) produz uma amida (RCONH<sub>2</sub>). Aminas primárias (RNH<sub>2</sub>) produzem amidas N-substituídas ou secundárias (RCONHR') e aminas secundárias (R<sub>2</sub>NH) produzem amidas N,N-dissubstituídas (RCONHR'<sub>2</sub>). Essas reações com ácidos graxos são apresentadas nas equações 12, 13 e 14, respectivamente. As aminas terciárias, embora básicas, não produzem amidas. Esta é uma reação que requer que as aminas possuam um átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio (Carey, 2000; Friedli, 1990; Morrison & Boyd, 1972).

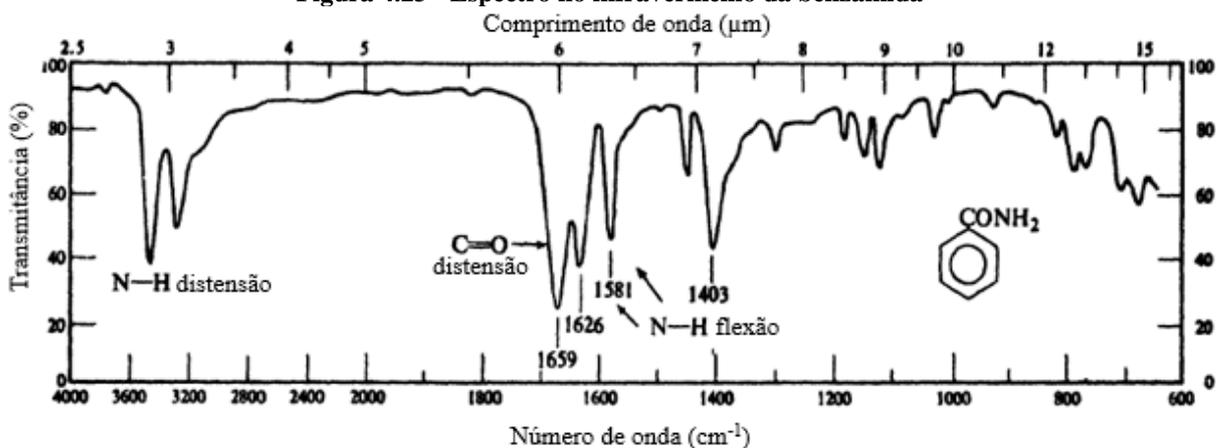


A presença do grupo C=O torna os derivados de ácidos carboxílicos, como as amidas, compostos polares. As amidas têm pontos de ebulição bastante altos porque são capazes de formar fortes ligações de hidrogênio intermoleculares. A linha de fronteira para a solubilidade em água varia de cinco ou seis carbonos para as amidas (Morrison & Boyd, 1972).

Nos espectros infravermelhos característicos das amidas são observadas bandas de absorção devido aos grupos carbonila (C=O) e N-H. Amidas primárias mostram uma banda de absorção forte devido a carbonila, geralmente entre 1680 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ . No caso de amidas N-substituídas aparece uma segunda banda de absorção, entre 1560 e 1540  $\text{cm}^{-1}$ . A vibração de estiramento de N-H ocorre em torno de 3545  $\text{cm}^{-1}$  para amidas primárias (não substituídas) e 3429 e 3310  $\text{cm}^{-1}$  para amidas N-substituídas (Visek, 1990).

Corroborando com os dados anteriores, Solomons & Fryhle (2012) citam que a frequência de estiramento da ligação C=O dá origem a um pico intenso entre 1630 e 1780  $\text{cm}^{-1}$ , cuja localização exata depende do composto da qual a mesma é originária, sendo que para a amida ocorre entre 1630-1690  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Morrison & Boyd (1972) as amidas apresentam, além da banda de absorção forte em  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  correspondente estiramento do C=O, absorção devida ao estiramento de N-H na região 3050-3550  $\text{cm}^{-1}$  (o número de bandas e a sua localização dependem da proporção de ligações de hidrogênio) e absorção devida à flexão, ou deformação angular, de N-H na região 1600-1640  $\text{cm}^{-1}$  (amida primária  $RCONH_2$ ) ou 1530-1570  $\text{cm}^{-1}$  (amida substituída  $RCONHR'$ ). A Figura 4.23 apresenta o espectro infravermelho de uma benzamida, mostrando as bandas referentes às ligações C=O e N-H da amida.

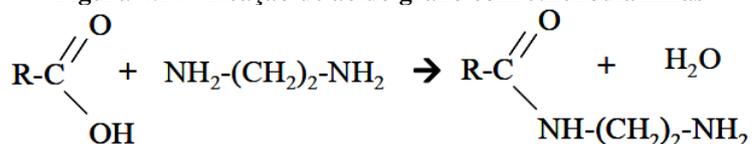
Figura 4.23 - Espectro no infravermelho da benzamida



Fonte: Morrison & Boyd (1972)

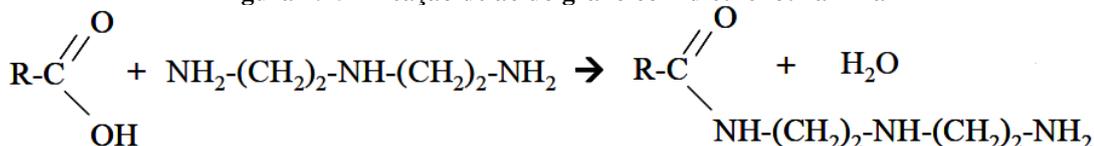
A reação de poliaminas com ácido carboxílico (ácido graxo) ou éster forma uma amida-amina (Figura 4.9). Como exemplo tem-se as reações de ácido graxo com etilenodiamina (Figura 4.24) ou dietilenotriamina (Figura 4.25) que levam a formação do surfactante amida-amina, em que ocorre também a liberação de água (Friedli, 1990). Observa-se nos compostos formados a presença dos grupos funcionais amina e amida na mesma molécula.

Figura 4.24 - Reação de ácido graxo com etilenodiaminas



Fonte: Neder (2005)

Figura 4.25 - Reação de ácido graxo com dietilenotriamina



Fonte: Neder (2005)

Wittelsheim *et al.* (1967) patentearam uma composição de um coletor do tipo amida-amina para flotação, sendo particularmente aplicável ao beneficiamento de minérios de potássio, especialmente silvinita grossa (>0,6 mm). Nessa faixa granulométrica os resultados com amina convencional (8 a 22 átomos de carbono) eram considerados insatisfatórios. A composição do

novo coletor compreendia: (A) pelo menos cerca de 50 por cento em peso de uma amina alifática primária de 16-18 átomos de carbono, ou seus sais solúveis em água; e (B) uma quantidade suficiente de uma ou mais amidas alifáticas primárias (RCONH) de 10-20 átomos de carbono (na prática de 1 a 5% de amida foi economicamente vantajoso). Para obter melhores resultados, recomenda-se o uso de uma proporção maior de aminas saturadas primárias e uma proporção muito baixa de aminas secundárias ou terciárias e aminas insaturadas. Quando as aminas são utilizadas como sais solúveis em água, a amida deve ser preferencialmente adicionada antes de as aminas serem convertidas nos seus sais. Apesar deste estudo ter sido feito apenas para flotação de silvinita, com melhora da seletividade, os autores já levantavam a hipótese de que também poderia ser útil na flotação de outros minérios passíveis do uso de coletores do tipo amina.

Zhao *et al.* (2003) investigaram a flotação de três aluminossilicatos (caulinita, illita e pirofilita) usando N-(3-aminopropil)-dodecanamida (APDA) como coletor. Ensaios de microflotação indicaram recuperação dos três minerais puros acima de 90%. Na faixa ácida de pH, as interações das superfícies minerais com o coletor foram principalmente eletrostáticas. Já na região alcalina o APDA precipitou na superfície mineral, formando uma ligação de hidrogênio com íons de oxigênio na superfície. Os átomos de hidrogênio têm cargas mais positivas no grupo NH<sub>2</sub> do APDA e agem como um ácido de Lewis, enquanto que o átomo de O em Si-O e Al-O na superfície mineral pode ser considerado uma base de Lewis. Onde a molécula de APDA está próxima da superfície mineral, o átomo de oxigênio do grupo Si-O e Al-O na superfície mineral pode atrair o átomo de hidrogênio do grupo NH<sub>2</sub> no APDA, formando uma ligação de hidrogênio entre eles.

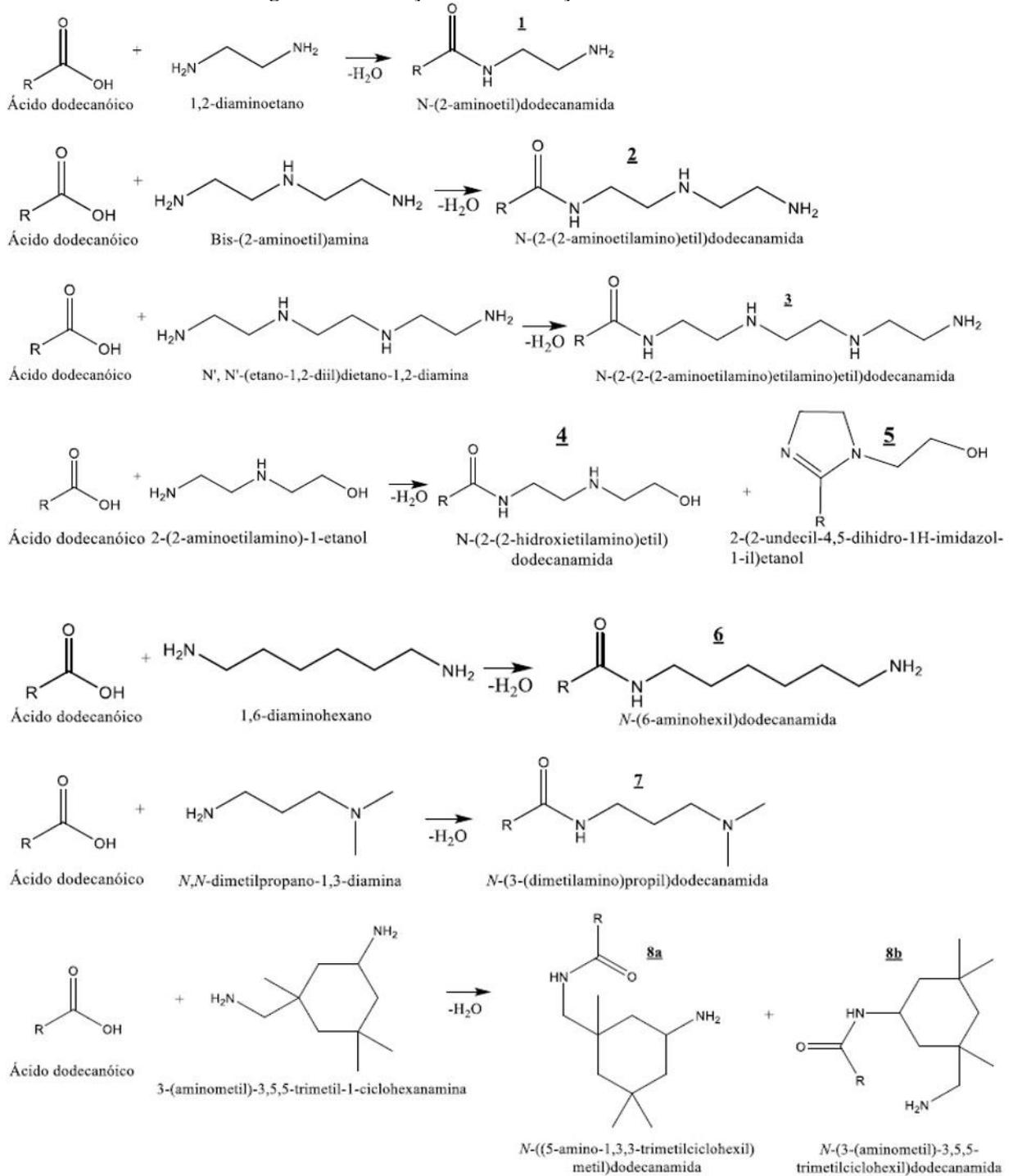
Souza (2014) estudou a concentração de minério de manganês através da flotação reversa de caulinita, principal mineral de ganga. Na presença de amido como depressor dos minerais de manganês e pH de flotação ~10, o coletor amida-amina (Flotisor 5530 – Clariant) apresentou seletividade levemente superior à eteramina para flotação da caulinita. Os ensaios em bancada indicaram dosagens ideais de 900 g/t de amido e 5333 g/t de amida-amina, que apesar de levarem aos melhores resultados, são consideradas muito altas.

Mamed (2016) avaliou o emprego de diferentes coletores comerciais, acetatos de eteraminas fornecidos pela Clariant e amida-aminas fornecidas pela AkzoNobel, na flotação de minério de ferro em bancada na presença de cátion  $\text{Ca}^{2+}$ . Nesses ensaios o farelo de milho foi usado como depressor. Uma das amida-aminas (MDB 1521) apresentou desempenho similar à eteramina (Flotigam EDA-C) produzindo um concentrado com  $<2\%$   $\text{SiO}_2$  e rejeito com  $\sim 20\%$  Fe. Os dois tipos de coletores obtiveram melhor desempenho em pH 8,5 do que em pH 10,5.

Budenberg (2016) sintetizou em laboratório, através de processo de amidação a partir de ácido dodecanóico (ácido graxo hidrogenado de coco, composto em sua grande parte por cadeias C12) diferentes amida-aminas para serem avaliadas como coletores em ensaios de flotação em bancada de minério de ferro. Na Figura 4.26 encontram-se as reações de formação das amida-aminas. Ensaios de flotação foram realizados em pH=9,5 e 11 e usando fubá de milho como depressor. As moléculas que apresentaram melhor desempenho foram a N-(3-(dimetilamino)propil)dodecanamida e a N-(2-(2-aminoetil-amino)etil)-dodecanamida, porém com a necessidade de uma dosagem superior a um acetato de etermonoamina utilizado industrialmente. Através de simulação de cargas das moléculas, foi observado que as estruturas protonadas dessas moléculas apresentavam carga positiva maior que as demais e similar ao coletor comercial. As moléculas N-((5-amino-1,3,3 trimetilciclohexil)metil)dodecanamida e N-(3-(aminometil)-3,3,3-trimetil ciclohexil)dodecanamida não foram coletores eficientes. Nestes casos o reagente amínico utilizado na sintetização era estruturalmente grande, tornando o composto orgânico gerado apolar.

Matiolo *et al.* (2020) realizaram testes piloto em colunas de flotação com duas amostras de lama de minérios do Quadrilátero Ferrífero, utilizando amida-amina (Flotisor 5530) e eteramina (EDA-C), ambas fornecidas pela Clariant do Brasil. Apesar da similaridade das lamas (Amostra 1: Fe = 45,2% e  $d_{90} = 34\mu\text{m}$  / Amostra 2: Fe = 39,6 e  $d_{90} = 38\mu\text{m}$ ) o comportamento das mesmas na flotação foi bastante distinto. A partir da Amostra 1 na melhor condição (sem amido, amida-amina  $> 150$  g/t, pH = 10,5) foi obtido concentrado com teor de Fe  $> 62\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 4\%$  e recuperação de Fe  $> 90\%$ . Observou-se aumento no teor de  $\text{SiO}_2$  no concentrado com o uso de amido. Para a Amostra 2 foi obtido concentrado com teor de Fe  $< 55\%$ , para ambos coletores e na presença ou ausência de amido.

Figura 4.26 - Reações de sintetização de amida-aminas



Fonte: Budenberg (2016)

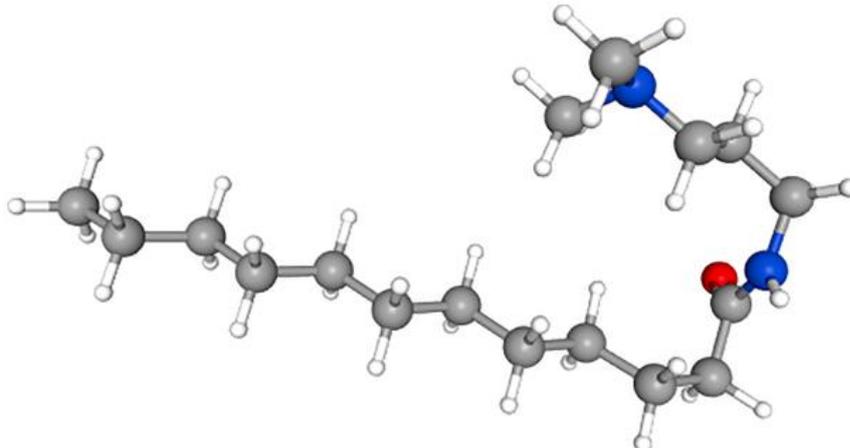
Araujo *et al.* (2020) a partir da flotação em coluna assistida por condicionamento de alta intensidade (HIC) de uma lama da mina de Brucutu obtiveram dois produtos, visando a utilização dos mesmos como alimentação para futuros processos de beneficiamento: um

afundado com um teor mínimo de 48 a 50% de Fe e um flotado com um teor máximo de 15% de Fe. Estes testes foram realizados usando uma amida-amina (Flotisor 16939 – Clariant) como coletor e na ausência de depressor.

Silva *et al.* (2021) estudaram a amida-amina N-[3-(Dimetilamino) propil] dodecanamida (Flotisor 5530 - Clariant), cuja estrutura química ( $C_{17}H_{36}N_2O$ ) é apresentada na Figura 4.27. Este coletor levou à alta flotabilidade do quartzo, enquanto que a flotação da hematita e da caulinita foram inibidas em pH 10, sem a presença de depressor. A alta recuperação do quartzo em relação a hematita foi coerente com o aumento do ângulo de contato de  $10^\circ$  para cerca de  $50^\circ$ , sem impactar significativamente o ângulo de contato medido na hematita ( $9,4^\circ$  para  $17^\circ$ ). Segundo os autores, a maior seletividade deste coletor provavelmente está associada ao efeito de impedimento estérico devido ao maior volume da cabeça polar da amida-amina em comparação com os coletores catiônicos convencionais, como a eteramina.

Em testes piloto com coluna de flotação operada em série com a planta industrial Vargem Grande 2 a amida-amina Flotisor 5530 (160 g/t) também apresentou comportamento seletivo para lamas na ausência de depressor e em pH 10,5. Em média foram obtidos %Fe no concentrado de 53%, recuperação de Fe de 91,5% e recuperação de  $SiO_2$  na espuma de 53,1% (Filippov *et al.*, 2021).

**Figura 4.27 – Fórmula química estrutural da amida-amina N- [3- (Dimetilamino) propil] dodecanamida (Flotisor 5530 – Clariant)**



Fonte: Silva *et al.* (2021)

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Preparação das amostras

#### 5.1.1 Amostras minerais

Nos estudos fundamentais foram utilizadas amostras de quartzo e hematita, ambas provenientes da região leste do Quadrilátero Ferrífero, cujos processos de preparação estão apresentados no fluxograma da Figura 5.1.

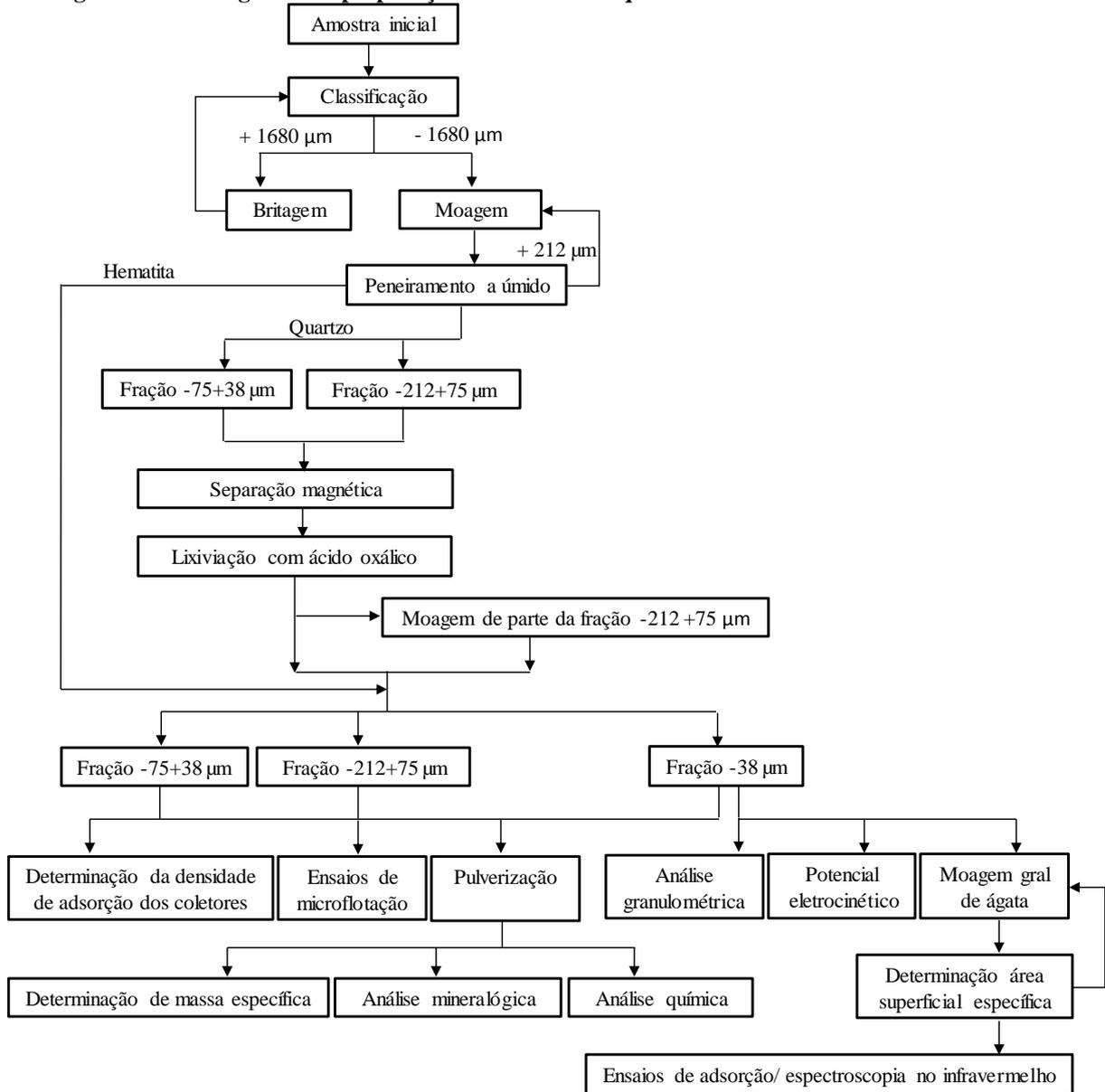
Como pode ser visto pela Figuras 5.1, as amostras de quartzo e hematita foram submetidas à britagem em britadores de mandíbula e de rolos até alcançarem a granulometria  $-1680\ \mu\text{m}$  ( $-10\ \#$ ). A amostra de quartzo ( $\sim 2,5\ \text{kg}$ ) foi moída a seco em moinho com revestimento de borracha e corpos moedores de porcelana. A hematita ( $\sim 2,5\ \text{kg}$ ) foi moída a seco em moinho de bolas de aço. Em cada ciclo de moagem era realizada a classificação em peneira de abertura  $212\ \mu\text{m}$  ( $70\ \#$ ) e a fração retida retornava para o moinho. Posteriormente, as amostras foram classificadas por peneiramento a úmido nas frações granulométricas  $-212+75\ \mu\text{m}$ ,  $-75+38\ \mu\text{m}$  e  $-38\ \mu\text{m}$ . Essas sub-amostras foram então secadas em estufa a  $100^\circ\text{C}$ .

Com o objetivo de remover os óxidos de ferro presentes das frações granulométricas  $-212+75\ \mu\text{m}$  e  $-75+38\ \mu\text{m}$  de quartzo, foi feita a separação magnética a úmido em separador magnético (WHIMS 3x4L – Inbras) com campo magnético = 5.465 Gauss. Posteriormente, essas amostras foram lixiviadas com ácido oxálico. Para tal foi preparada uma suspensão com uma solução de ácido oxálico (10% p/v), na proporção 1: 1,25 (quartzo: solução), que foi submetida a aquecimento ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) por 10 minutos sob agitação manual com bastão de vidro e, então, deixada em repouso durante 24 horas. Esse processo foi repetido por duas vezes. Finalmente, as amostras de quartzo foram lavadas sucessivamente em água destilada até que o pH ficasse próximo ao valor do pH da água destilada ( $\sim \text{pH } 7$ ). Em seguida, as amostras foram secadas em estufa a  $100^\circ\text{C}$ .

Devido à elevada contaminação da fração granulométrica  $-38\ \mu\text{m}$  do quartzo, optou-se por cominuir aproximadamente 200 g da fração granulométrica  $-212+75\ \mu\text{m}$  já lixiviada para

obtenção de uma nova amostra na fração -38  $\mu\text{m}$ . Para isso foi utilizado um moinho de disco orbital de alumina do Laboratório de Propriedades Interficiais/DEMIN, com moagem de pequena porção de amostra (~ 40 g) a cada ciclo e por tempo reduzido (~ 1 minuto), evitando a geração de ultrafinos. Ao final a amostra foi classificada na peneira com abertura de 38  $\mu\text{m}$  através de peneiramento a úmido, seguida de filtragem e secagem em estufa a 100°C.

**Figura 5.1 - Fluxograma de preparação da amostra de quartzo e hematita e estudos fundamentais**



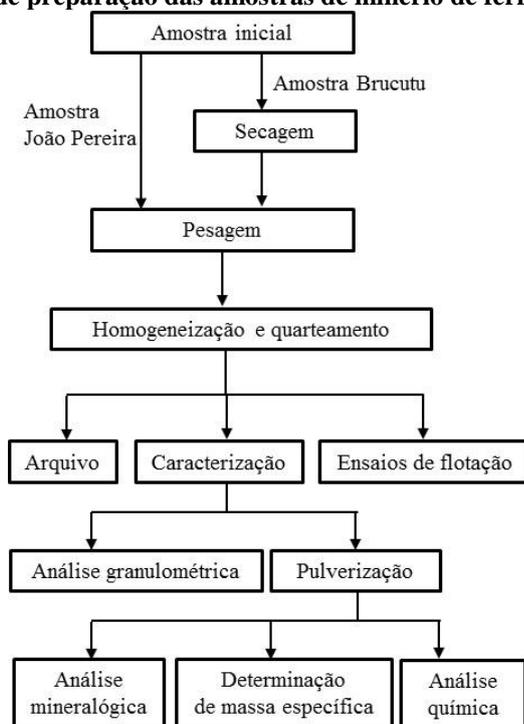
As amostras das três frações granulométricas de quartzo e hematita foram homogeneizadas e quarteadas para retirada de alíquotas que foram pulverizadas em pulverizador de tungstênio do

Laboratório de Tratamento de Minérios/DEMIN e destinadas à caracterização (física, mineralógica e química). O restante das amostras foi destinado aos ensaios de microflotação e de quantificação da adsorção dos coletores. As frações granulométricas  $-38 \mu\text{m}$  de ambos minerais também foram utilizadas para determinação do potencial eletrocinético. Para os ensaios de adsorção, e posterior análise por espectroscopia no infravermelho, cerca de 4 g da fração granulométrica  $-38 \mu\text{m}$  de quartzo e hematita foram cominuídos em gral de ágata até a obtenção de área superficial específica maior que  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este valor foi estabelecido para viabilizar a detecção do reagente adsorvido nos minerais pelo espectrômetro. As etapas de homogeneização e quarteamento executadas ao longo do processo de preparação foram realizadas com quarteador tipo Jones e pilhas cônicas.

### 5.1.2 Amostras de minério de ferro

Nos ensaios de flotação em bancada foram utilizados dois minérios de ferro fornecidos pela mineradora Vale, provenientes dos depósitos de João Pereira e de Brucutu, ambos localizados no Quadrilátero Ferrífero-MG. O fluxograma da Figura 5.2 mostra as etapas de preparação das referidas amostras.

**Figura 5.2 - Fluxograma de preparação das amostras de minério de ferro para os testes de flotação**



Aproximadamente 60 kg de amostra de João Pereira estavam armazenados no Laboratório de Tratamento de Minérios/DEMIN. A amostra, que já estava deslamada e seca, foi homogeneizada através de pilha cônica e dividida em um quarteador do tipo carrossel, formando 12 sub-amostras. A partir destas sub-amostras foram obtidas alíquotas, usando quarteador tipo Jones e pilhas cônicas, para caracterização (química, física e mineralógica) do minério e para os ensaios de flotação.

A amostra de Brucutu foi coletada após a etapa de deslamagem industrial, representando a alimentação do circuito de flotação da empresa, antes da adição de reagentes. A massa total do material recebido foi de aproximadamente 250 kg. A primeira etapa do processo de preparação foi a secagem do material em estufa a 100 °C. Em seguida a amostra foi desagregada, homogeneizada através de pilha alongada e dividida em um quarteador do tipo carrossel. Posteriormente, utilizando quarteador tipo Jones e pilhas cônicas, foram separadas alíquotas menores para etapas de caracterização e ensaios de flotação.

## **5.2 Caracterização das amostras**

### **5.2.1 Análise mineralógica**

A determinação da composição mineralógica das amostras de quartzo, hematita e minérios de ferro foi realizada por difração de raios X, através do método do pó total. O aparelho utilizado foi o difratômetro de raios X, disponível no Laboratório de Microscopia Ótica e Difração de Raios X/DEMIN, modelo X'Pert3 Powder da marca PANalytical, equipado com tubo de cobre, com radiação Cu-K $\alpha$  de comprimento de onda igual a 1,5406 Å, na condição de varredura em arranjo 2 $\theta$  no intervalo de 5 a 90°, tensão de operação de 45 kV, intensidade de corrente de 40 mA e tempo de coleta igual a 15 minutos. A obtenção dos difratogramas foi efetuada através do *software* Data Collector e a interpretação dos mesmos foi realizada com auxílio do *software* HighScorePlus, utilizando o banco de dados PDF-2 da ASTM para determinação dos minerais presentes nas amostras.

### 5.2.2 Análise química

As análises químicas das amostras de quartzo (Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, MnO e P) foram efetuadas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (espectrômetro *Varian*, modelo 725-ES) no Laboratório de Bio&Hidrometalurgia/DEMET. O teor de SiO<sub>2</sub> foi calculado por diferença. A determinação do PPC das amostras de quartzo foi por termogravimetria, usando uma termobalança (TA Instruments, modelo Q50) do Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho e Análise Termogravimétrica/DEMIN.

As análises químicas e determinação do PPC das amostras de hematita foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X/DEGEO. Os teores de Fe, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO, CaO e P foram analisados em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, da marca Philips – PANalytical, modelo MagiX com amostrador automático PW 2540, equipado com tubo de ródio a 2,4 kW. A amostra foi prensada com aglutinantes. A determinação do PPC foi efetuada em forno mufla, conforme metodologia do próprio laboratório que constou da secagem prévia da amostra em estufa na temperatura de 105 °C por aproximadamente 12 horas, seguido de armazenamento em dessecador antes de ser introduzida em cadinho de porcelana, que foi previamente calcinado por 45 minutos na temperatura de 600 °C e resfriado por 30 minutos em dessecador. Em seguida, pesou-se o cadinho antes e após a adição de aproximadamente 1 g de amostra no mesmo, que foi introduzido na mufla a temperatura de 1000 °C. Após 2 horas, o cadinho foi removido da mufla e transferido para o dessecador onde permaneceu por 45 minutos. Finalmente, o mesmo foi pesado para efetuar o cálculo da perda por calcinação, que é a proporção percentual da perda de massa em relação à massa inicial após a secagem da amostra.

No caso das amostras de minério de ferro e produtos dos ensaios de flotação em bancada, a composição química (Fe, SiO<sub>2</sub>, P, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO) foi determinada através da técnica de fluorescência de raios X (Thermo Fisher Scientific Nilton XL3t XRF Analyser). O PPC foi determinado via gravimetria, através do cálculo do percentual de perda de massa da amostra em relação a uma massa inicial conhecida, após permanência por 1h em forno mufla a temperatura de 1000°C. Tanto as determinações da composição química, quanto dos PPC's foram efetuadas no Laboratório Químico de Timbopeba-Vale.

### **5.2.3 Determinação da massa específica**

As massas específicas das amostras dos minerais (quartzo e hematita) e dos minérios de ferro foram determinadas por meio do picnômetro a hélio da marca Quantachrome Instruments, modelo Ultrapyc 1200e, do Laboratório de Propriedades Interfaciais/DEMIN. Foi utilizado o porta-amostra de tamanho médio, pressão alvo igual a 17 psig (pressão manométrica), tempo de equilíbrio automático, tempo de purga de 4 minutos e temperatura em torno de 23°C. O resultado final constou da média dos valores obtidos em 3 varreduras.

### **5.2.4 Análise granulométrica**

As análises granulométricas dos minerais (quartzo e hematita) na fração granulométrica  $-38\ \mu\text{m}$  foram efetuadas pelo granulômetro a laser CILAS 1064, no Laboratório de Propriedades Interfaciais/DEMIN, com o intuito de determinar a proporção de partículas menores que  $10\ \mu\text{m}$ , que é a granulometria ideal para os estudos de potencial eletrocinético. As condições padrão dos ensaios foram: água destilada sem adição de dispersantes, agitação mecânica e uso de ultrassom durante 60 segundos.

As distribuições granulométricas das amostras de minério de ferro foram determinadas através de peneiramento a úmido, utilizando peneiras da série *Tyler* de 300 a  $38\ \mu\text{m}$  de abertura, no Laboratório de Tratamento de Minérios/DEMIN, e granulômetro a laser CILAS 1064 para a fração granulométrica  $-38\ \mu\text{m}$ . Neste caso, usando solução de metasilicato de sódio (0,1% p/v) como dispersante, agitação mecânica e uso de ultrassom durante 60 segundos.

### **5.2.5 Determinação de área superficial específica**

A determinação da área superficial específica das amostras de quartzo e hematita foi realizada no equipamento Quantachrome – modelo Nova 1200e, do Laboratório de Propriedades Interfaciais/DEMIN, através do método BET multiponto. Na preparação das amostras a temperatura de desgaseificação foi de 195 °C e o tempo de desgaseificação de 4 horas. Para a construção da isoterma de adsorção-dessorção foram coletados 8 pontos.

### 5.3 Reagentes

Os reagentes utilizados nos experimentos (estudos fundamentais e ensaios de flotação em bancada) estão descritos na Tabela 5.1. A Tabela 5.2 apresenta algumas informações relacionadas as propriedades dos coletores etermonoamina Flotigam 7100 e amida-amina Flotinor 10118 fornecidas pelo fabricante (Clariant do Brasil).

**Tabela 5.1 - Reagentes utilizados nos experimentos**

Reagente	Função	Fabricante
Amida-amina (Flotinor 10118)	Coletor	Clariant do Brasil
Acetato de etermonoamina (Flotigam 7100)		
Amido de milho (Maisena)	Depressor	Duryea
Cloreto de sódio P.A. (NaCl)	Solução eletrolítica	Êxodo
Ácido clorídrico P.A. (HCl)	Regulador de pH	Synth
Hidróxido de sódio P.A. (NaOH)		
Ácido oxálico	Agente lixiviante	Desconhecido
Soluções tampões pH 4, 7 e 10	Calibração pHmetro	Dinâmica
Acetona: CH <sub>3</sub> (CO)CH <sub>3</sub>	Solventes	Alphatic
Tetracloroeto de carbono: CCl <sub>4</sub>		Dinâmica Química Contemporânea

**Tabela 5.2 - Propriedades dos coletores segundo informações do fabricante**

Propriedade	Etermonoamina Flotigam 7100	Amida-amina Flotinor 10118
Composição química	[R-O-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-
Neutralização com ácido	Sim	Não
Grau de neutralização (mol %)	48 a 52	-
Estado físico	líquido	líquido
Ponto de congelamento (°C)	< - 10	14 a 15
Início de ebulição (°C)	~250	>200
Ponto de inflamação (°C)	> 100	168
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9 (20°C)	0,9 (40°C)
pH	~9 (20°C, 10g/L)	-
Viscosidade dinâmica (mPa.s)	110 (20°C)	145 (25,1°C) /2185 (17,1°C) /Pastas (16°C)
Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	122,2	-
Característica iônica	catiônico	catiônico
Solubilidade em água 25°C	> 1000 g/L solúvel	dispersível em água
Solubilidade em acetona 20°C	-	solúvel
Solubilidade em etanol 20°C	-	solúvel
Decomposição térmica	95°C a 320°C	-

Nota: (1) O reagente foi preparado após aquecimento em ~35°C

### 5.3.1 Preparação dos coletores e amido

A seguir estão descritos os procedimentos de preparação das soluções dos coletores amida-amina e etermonoamina e do amido. As soluções foram preparadas diariamente, no caso do amido especialmente para evitar a degradação de seus componentes.

#### **Etermonoamina**

- a) Pesou-se a massa de etermonoamina (0,05 g para solução 0,05% p/v ou 1 g para solução 1% p/v) em um béquer de 50 mL;
- b) Acrescentou-se água destilada e agitou-se em agitador magnético;
- c) Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.

#### **Amida-amina**

- a) Aqueceu-se a amida-amina a ~ 35 °C, até estar visualmente límpida e homogênea;
- b) Pesou-se a massa de amida-amina (0,05 g para solução 0,05% p/v ou 1 g para solução 1% p/v) em um béquer de 50 mL;
- c) Acrescentou-se água destilada e agitou-se em agitador magnético;
- d) Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.

#### **Amido de milho**

- a) Pesou-se a massa de amido (1 g para solução 1% p/v) em um béquer de 50 mL;
- b) Adicionaram-se 2 mL de água destilada e homogeneizou-se com a ajuda de um bastão de vidro;
- c) Adicionaram-se 5 mL de NaOH a 5% (p/v), misturando com um bastão de vidro até a completa gelatinização do amido (proporção amido:soda de 4:1);
- d) Transferiu-se o amido gelatinizado para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.

#### 5.4 Medidas de tensão superficial e determinação da CMC

As medidas de tensão superficial de soluções dos coletores foram realizadas com o tensiômetro da marca KRUSS, modelo K6, pertencente ao Laboratório de Reologia e Petróleo/DEMIN. Este equipamento (Figura 5.3) contém um anel horizontal de platina suspenso por um fio de aço tensionado e uma escala graduada com os valores de tensão superficial dados em mN/m. Neste equipamento as medidas de tensão superficial são realizadas através do Método do Anel (Método de *du Nouy*), em que se coloca o anel na interface (superfície da solução) e mede-se a força necessária para o seu destacamento do líquido (Luz & Lima, 2007).

As medidas de tensão superficial foram realizadas para diferentes concentrações (0 a 1.200 mg/L), em pH natural (~7) e pH 10,5, na temperatura em torno de 22 °C. As medidas foram feitas em triplicata, sendo o valor final a média aritmética com no máximo 5% de coeficiente de variação. Antes do início de cada medição o anel era lavado com álcool etílico a 95%, água destilada e submetido a tratamento com chama para remoção de resíduos de reagentes orgânicos remanescentes.

Figura 5.3 - Tensiômetro KRUSS, modelo K6



Os valores de tensão superficial obtidos experimentalmente foram retificados por meio da sua multiplicação por um fator de correção ( $F_t$ ). Este fator de correção está relacionado com a tensão superficial teórica da água na temperatura de realização do teste, dada pela equação empírica de Gross-Young-Harkins (Equação 15) e é a razão entre o valor teórico ( $\gamma_{H_2O\_teo}$ ) e medido ( $\gamma_{H_2O\_med}$ ) da tensão superficial da água pura (Luz & Lima, 2007).

$$\gamma_{H_2O_{teo}} = 7,568 \cdot 10^{-2} - 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot T - 3,56 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 4,7 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 \quad (15)$$

Onde:

T = temperatura (°C)

$\gamma$  = tensão superficial (mN/m)

Os dados obtidos foram plotados em um gráfico, cuja ordenada é a tensão superficial corrigida e a abscissa é a concentração do coletor. No ponto de inflexão das curvas do gráfico, em que a tensão superficial atinge seu valor mínimo e se torna constante, mesmo com o aumento da concentração do coletor, foi determinado o valor de CMC.

## 5.5 Determinação dos valores de pKa dos coletores

A determinação dos valores de pKa (pH em que as concentrações das espécies iônica e molecular são iguais) dos coletores foi feita através de titulação potenciométrica ácido-base manual de uma solução de coletor com uma solução titulante de NaOH, conforme a metodologia descrita por Fernandes (2017) e Mhonde (2016). Uma solução de HCl 10% v/v foi adicionada em 25 mL de solução de coletor 1% p/v até que o pH da mesma atingisse valor próximo a 1,5. Neste ponto, a solução de NaOH 0,05 M foi titulada, usando uma bureta, na solução de coletor, em alíquotas de 0,5 mL, sendo anotado o novo valor de pH obtido a cada adição de NaOH, até que o pH 12 fosse alcançado. Os experimentos foram feitos em triplicata para ambos coletores. A montagem utilizada nos experimentos, contendo bureta, béquer, agitador magnético e pHmetro, é mostrada na Figura 5.4.

As curvas do volume de NaOH adicionado versus pH e da primeira derivada ( $\Delta$ Volume NaOH/ $\Delta$ pH) versus pH foram plotadas em um gráfico. No ponto do eixo do pH com o maior pico da curva  $\Delta$ Volume NaOH/ $\Delta$ pH em relação ao pH foi determinado o valor do pKa para cada coletor.

**Figura 5.4 - Montagem utilizada para titulação potenciométrica ácido-base na determinação do pka dos coletores**



## **5.6 Ensaios de microflotação**

Os ensaios de microflotação foram realizados no Laboratório de Propriedades Interfaciais/DEMIN, utilizando o tubo de *Hallimond* modificado e extensor de 10 cm para minimização do arraste hidrodinâmico. Os ensaios foram realizados em triplicata, admitindo-se desvio padrão máximo de 5%. A flotabilidade apresentada nos resultados foi calculada conforme Equação 16.

$$\text{Flotabilidade}(\%) = \left( \frac{\text{Massa flotada do mineral}}{\text{Massa total do mineral}} \times 100 \right) - \text{arraste hidrodinâmico} \quad (16)$$

Os ensaios foram executados nas seguintes fases:

- a) determinação do arraste hidrodinâmico da hematita e quartzo para as três frações granulométricas (-212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$ ), na ausência de reagentes e pH natural;
- b) estudo da flotabilidade do quartzo e hematita (-212+75  $\mu\text{m}$ ) com amida-amina em função do pH (6, 8, 10, 10,5 e 12) com tempo de condicionamento de 3 minutos e concentração de 5 mg/L. Em estudos de flotabilidade com quartzo, Lelis (2014) e Lima

(1997) observaram que 5 mg/L de etermonoamina eram suficientes para flotar quase 100% do quartzo. Como neste trabalho o coletor padrão para comparação com a amida-amina é uma etermonoamina, a concentração de 5 mg/L foi definida para esses ensaios iniciais;

- c) estudo da flotabilidade do quartzo (-212+75  $\mu\text{m}$ ) com a amida-amina, no pH 10,5, concentração de 5 mg/L, em função do tempo de condicionamento (1, 3 e 5 minutos);
- d) estudo da flotabilidade das três frações granulométricas do quartzo (-212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$ ) com a amida-amina e a etermonoamina, no pH 10,5, tempo de condicionamento de 3 minutos, em função de diferentes concentrações;
- e) estudo da flotabilidade das três frações granulométricas da hematita (-212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$ ) com concentrações fixas da amida-amina e da etermonoamina, no pH 10,5, tempo de condicionamento de 3 minutos, em função de diferentes concentrações de amido;
- f) estudo da flotabilidade das três frações granulométricas do quartzo (-212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$ ) com concentrações fixas da amida-amina e etermonoamina, e concentrações fixas de amido, no pH 10,5 e tempo de condicionamento de 3 minutos.

Para a etermonoamina o tempo de condicionamento de 3 minutos e pH de 10,5, foram definidos previamente e fixados em todos os ensaios. No pH ~10,5 há o equilíbrio entre as espécies molecular e iônica da amina, o que leva à flotabilidade máxima do quartzo (Lelis *et al.*, 2019; Lima, 1997; Shrimali *et al.*, 2017; Smith & Akhtar, 1976).

### **5.6.1 Ensaios de determinação do arraste hidrodinâmico**

O procedimento experimental para determinação do arraste hidrodinâmico das partículas minerais nos ensaios de microflotação foi realizado na ausência de reagentes de acordo com as etapas seguintes. Neste estudo não foi avaliada a influência de cada tipo de coletor, amida-amina ou etermonoamina, sobre a recuperação de água na espuma e conseqüentemente no arraste hidrodinâmico.

- a) pesou-se 1 g do mineral (hematita ou quartzo) e transferiu-se para o tubo de *Hallimond*;
- b) adicionaram-se 50 mL de água destilada em pH natural;

- c) ligou-se o agitador magnético e o condicionamento foi feito por 3 minutos;
- d) adicionaram-se 250 mL de água destilada ao sistema, com pH natural, completando o tubo;
- e) abriu-se o registro do rotâmetro de nitrogênio na vazão de aproximadamente 60ml/min e marcou-se o tempo de flotação (1 minuto);
- f) fechou-se o registro do rotâmetro de nitrogênio e desligou-se o agitador magnético;
- g) fez-se o recolhimento das frações de “flotado” e “afundado” em béqueres separados;
- h) os produtos foram filtrados, secados, pesados e então, a flotabilidade foi calculada.

### **5.6.2 Ensaios de microflotação somente na presença de coletor**

Durante os ensaios de microflotação dos minerais condicionados somente com amida-amina ou etermonoamina, procedeu-se da seguinte forma:

- a) pesou-se 1 g do mineral (hematita ou quartzo) e transferiu-se para o tubo de *Hallimond*;
- b) adicionaram-se 50 mL da solução de coletor na concentração e pH desejados;
- c) ligou-se o agitador magnético e o condicionamento foi feito pelo tempo definido;
- d) adicionaram-se 250 mL de água destilada ao sistema, com pH adequado ao teste, completando o tubo;
- e) abriu-se o registro do rotâmetro de nitrogênio na vazão de aproximadamente 60 mL/min e marcou-se o tempo de flotação (1 minuto);
- f) fechou-se o registro do rotâmetro de nitrogênio e desligou-se o agitador magnético;
- g) fez-se o recolhimento das frações de flotado e afundado em béqueres separados;
- h) os produtos foram filtrados, secados, pesados e então, a flotabilidade foi calculada.

### **5.6.3 Ensaios de microflotação dos minerais condicionados com depressor e coletor**

Para os ensaios de microflotação dos minerais, usando amida-amina ou etermonoamina, na presença do depressor, procedeu-se conforme o seguinte:

- a) pesou-se 1 g do mineral (hematita ou quartzo) e transferiu-se para o tubo de *Hallimond*;
- b) adicionaram-se 50 mL da solução de depressor na concentração e pH desejados;
- c) ligou-se o agitador magnético, e o condicionamento foi feito por 5 minutos;

- d) adicionou-se a quantidade de solução do coletor necessária para obtenção da concentração definida;
- e) ligou-se o agitador magnético e o condicionamento foi feito por 3 minutos;
- f) adicionaram-se 250 mL de água destilada ao sistema, com pH adequado ao teste, completando o tubo;
- g) abriu-se o registro do rotâmetro de nitrogênio na vazão de aproximadamente 60 mL/min e marcou-se o tempo de flotação (1 minuto);
- h) fechou-se o registro do rotâmetro de nitrogênio e desligou-se o agitador magnético;
- i) fez-se o recolhimento das frações de flotado e afundado em béqueres separados;
- i) os produtos foram filtrados, secados, pesados e então, a flotabilidade foi calculada.

### **5.7 Determinação do potencial eletrocínético**

As medidas de potencial eletrocínético do quartzo e hematita foram realizadas pelo zetâmetro da marca Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano Z, do Laboratório de Propriedades Interfaciais/DEMIN.

Para cada ensaio de determinação de potencial eletrocínético, foi utilizada uma proveta de 100 mL, na qual foram adicionadas a solução de  $10^{-3}$  M de NaCl como eletrólito indiferente e a massa do mineral de modo que a suspensão utilizada para o ensaio apresentasse porcentagem de sólidos, com granulometria  $-10\ \mu\text{m}$ , igual a 0,02%. Esse sistema foi agitado por inversão e então deixado em repouso durante o tempo necessário para sedimentação das partículas  $+10\ \mu\text{m}$ , calculado pela equação da velocidade de sedimentação de Stokes em 32 minutos para o quartzo e 12 minutos para a hematita. Passado o tempo de sedimentação, uma quantidade necessária do sobrenadante foi recolhida, colocada em béquer de 50 mL e o pH foi ajustado aos parâmetros definidos. Os moduladores de pH foram o NaOH e HCl e os ensaios foram realizados em duplicata, com três varreduras por medida.

As curvas de potencial eletrocínético dos minerais foram levantadas na faixa de pH de 2 a 12 nas condições descritas a seguir, cujas concentrações dos coletores e amido foram definidas a partir dos resultados dos ensaios de microflotação.

- a) Ausência de reagentes;
- b) Condicionados com a amida-amina ou a etermonoamina na concentração de 10 mg/L;
- c) Condicionados com o amido na concentração de 5 mg/L;
- d) Condicionados com o amido na concentração de 5 mg/L seguindo da amida-amina na concentração de 10 mg/L;
- e) Condicionados com o amido na concentração de 5 mg/L seguido da etermonoamina na concentração de 10 mg/L.

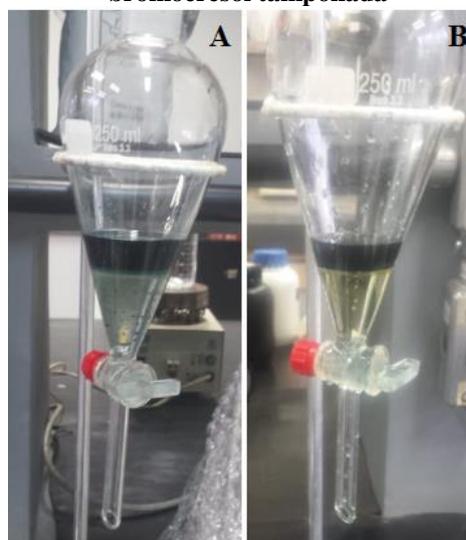
## 5.8 Quantificação da adsorção dos coletores

A metodologia aplicada para quantificação dos coletores amida-amina e eteramina em solução foi o método colorimétrico verde de bromocresol desenvolvido por Yoshida *et al.* (2007). O princípio do método do verde de bromocresol consiste na formação de um sal de amônio quaternário entre o reagente amínico e o corante, em clorofórmio. Em um sistema de duas fases, clorofórmio e solução aquosa de verde de bromocresol, tamponada em pH = 5, quando coloca-se uma solução diluída de reagente amínico o clorofórmio se tingem de amarelo. O grau de coloração do clorofórmio depende da concentração de coletor presente na amostra. Assim, através da comparação com curvas padrões, é possível determinar fotometricamente, usando espectrofotômetro, a intensidade da tonalidade de amarelo, o que permite uma quantificação indireta da concentração do coletor na solução (Silva, 2009; Yoshida *et al.*, 2007).

A aplicação do método do verde de bromocresol consistiu em adicionar em um funil de separação 10 mL da amostra a ser quantificada (fase líquida de concentração conhecida ou oriunda do ensaio de adsorção), 10 mL de solução tamponada de verde de bromocresol (mistura de soluções de biftalato de potássio e de verde bromocresol na proporção 1:1 em volume) e 25 mL de clorofórmio. Na preparação da solução de biftalato de potássio pesou-se 4,0845 g desse reagente, dissolvendo-o em água destilada até completar 200 mL. Para a solução de verde de bromocresol pesou-se 0,4 g desse corante, dissolvendo-o em 95,4 mL de NaOH (0,1M) e completando o volume para 200 mL com água destilada. A mistura adicionada no funil de separação era deixada em repouso por 2 minutos (Figura 5.5) e então retirava-se a fase inferior da solução bifásica (solvente orgânico com a coloração amarelada), já sendo filtrada em um

filtro qualitativo. Essa fase líquida era deixada em repouso por 5 minutos e, então, analisada no espectrofotômetro *BEL photonics spectrophotometer SP 2000 UV* do Laboratório de Reologia e Petróleo/DEMIN, usando cubeta de vidro de 10 mm. Como referência, em todas as medidas no equipamento era usada a concentração de 0 mg/L (branco), que passava pelo mesmo processo de preparação. Esse procedimento foi aplicado em todas as etapas desse experimento: determinação do comprimento de onda de máxima absorvância, construção das curvas de calibração e quantificação da adsorção.

**Figura 5.5 – Solução branco (A) e solução de coletor (B) após adição de clorofórmio e solução verde de bromocresol tamponada**

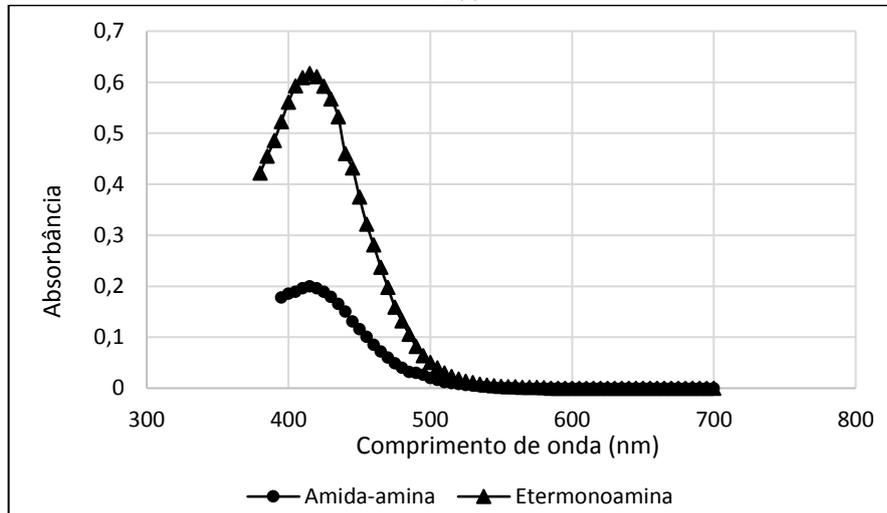


A primeira etapa dos experimentos foi a determinação do comprimento de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorvância para os coletores estudados. Neste caso, a concentração dos coletores foi 50 mg/L e a região de varredura do comprimento de onda de 380 a 700 nm. Com os dados obtidos foram construídas as curvas de absorvância (A) versus comprimento de onda ( $\lambda$ ) para cada coletor, apresentadas na Figura 5.6. Observa-se que o comprimento de onda de máxima absorvância ocorre em  $\lambda = 415$  nm para ambos coletores, sendo o mesmo utilizado nas análises no espectrofotômetro das próximas etapas. Para uma mesma concentração, os valores de absorvância para soluções de amida-amina são menores do que para soluções de etermonoamina, coerente com o tom de amarelo menos intenso observado visualmente.

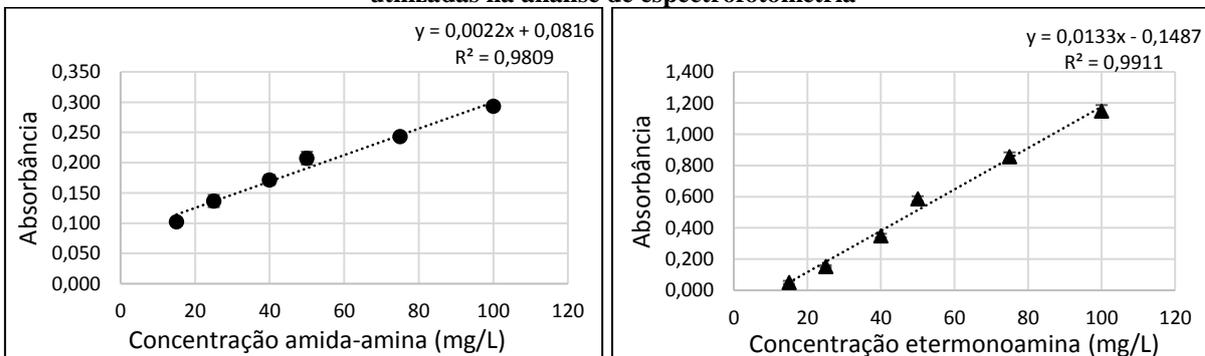
A segunda etapa foi a construção das curvas de calibração (Figura 5.7) a partir da medição da absorvância de soluções com concentrações conhecidas dos coletores (15 a 100 mg/L). O valor

máximo de concentração (100 mg/L) foi definido de forma que não superasse a CMC dos coletores, determinada a partir das medidas de tensão superficial. No intervalo de concentrações de 15 a 100 mg/L a função obtida é linear, sendo o coeficiente de determinação linear de 0,9809 para amida-amina e 0,9911 para etermonoamina, que foram considerados adequados para que as equações fossem utilizadas para inferir a concentração de coletor residual nas soluções após adsorção. A variação da absorbância em função da concentração para amida-amina e o alto coeficiente de determinação linear obtido validaram o uso do método colorimétrico do verde de bromocresol para quantificação dessa classe de coletores, além da aplicação original que foi para eteraminas.

**Figura 5.6 - Espectros de absorção dos coletores amida-amina Flotisor 10118 e etermonoamina Flotigam 7100**



**Figura 5.7 - Curvas de calibração da amida-amina ( $0,002 \leq \sigma \leq 0,011$ ) e etermonoamina ( $0,007 \leq \sigma \leq 0,043$ ) utilizadas na análise de espectrofotometria**



A quantificação da adsorção de coletores no quartzo e na hematita foi a terceira etapa. Nos ensaios de adsorção, 1 g de mineral nas três frações granulométricas ( $-212+75 \mu\text{m}$ ,  $-75+38 \mu\text{m}$

e -38  $\mu\text{m}$ ) foi condicionado por 1 h em 100 mL de solução dos coletores amida-amina ou etermonoamina com concentrações variando de 25 a 100 mg/L, no pH definido (10,5 ou 8), usando um agitador rotativo a 80 rpm. Posteriormente, a suspensão foi centrifugada a uma rotação de 2000 rpm por 5 min e a fase líquida filtrada em papel de filtro quantitativo faixa branca. A quantidade de coletor adsorvido no mineral foi então determinada a partir da diferença entre a concentração inicial ( $C_i$ ) e concentração residual ( $C_e$ ) da solução. A densidade de adsorção do coletor no mineral, em mg/m<sup>2</sup>, foi calculada usando a Equação 17, em que V é o volume da solução (L), m é a massa de mineral puro (g) e A é a área superficial específica da partícula (m<sup>2</sup>/g).

$$da = \frac{(C_i - C_e)V}{mA} \quad (17)$$

Todos os testes de adsorção foram feitos em duplicata e para cada teste de adsorção foram realizadas três medidas de absorvância e conseqüentemente de densidade de adsorção, sendo a média e o desvio padrão de cada condição calculados a partir desses resultados.

## 5.9 Ensaios de adsorção/espectroscopia no infravermelho

Os ensaios de adsorção de amida-amina e do amido sobre o quartzo e a hematita, que antecederam as análises de espectrometria no infravermelho, basearam-se na metodologia descrita por Lima (1997) e constou de:

- a) preparação de 100 mL de amida-amina ou amido na concentração de 80 mg/L e 1000 mg/L, respectivamente;
- b) transferência da solução de reagente para um béquer de 250 mL;
- c) adição da amostra mineral em estudo (80 mg) à solução e ajuste no pH 10,5;
- d) condicionamento por 1 h, mantendo agitação constante com agitador magnético;
- e) transferência da suspensão anterior para os tubos de ensaios da centrífuga e posterior centrifugação para a separação sólido/líquido em rotação de 2000 rpm por 5 min;
- f) filtragem dos sólidos, usando papel de filtro quantitativo;
- g) lavagem, por 3 vezes, dos minerais condicionados com amida-amina, usando água destilada ou água destilada seguido de tetracloreto de carbono ou água destilada seguido de

acetona, e dos minerais condicionados com amido usando água destilada a temperatura ambiente ou água destilada na temperatura ambiente seguido de água destilada à 80 °C;

h) transferência do papel de filtro contendo os sólidos para o dessecador e secagem à temperatura ambiente durante 1 semana.

Nos ensaios de adsorção conjunta do amido e amida-amina, primeiramente foi feita a adsorção do amido, conforme itens a) e b). Posteriormente, foi adicionado 1,6 mL de amida-amina a 0,05% p/v, levando a uma concentração de 80 mg/L na solução do ensaio de adsorção. Então, o condicionamento foi realizado por mais 1 hora. Depois, o procedimento foi continuado conforme itens d) a h).

Os espectros infravermelhos a transformada de Fourier foram obtidos pelo espectrômetro Thermo Nicolet modelo 6700, provido do *software* OMNIC para coleta e processamento dos espectros, do Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho e Análise Termo Gravimétrica/DEMIN. A técnica utilizada para obtenção do espectro infravermelho da amida-amina, que era líquida, foi por transmissão. Para tal, foi confeccionada uma pastilha de KBr (Sigma-Aldrich) e depositado um filme do reagente sobre a mesma, que foi introduzida no acessório de transmissão.

A preparação das amostras sólidas para as análises de espectrometria no infravermelho pela técnica de reflectância difusa constou de:

- a) pesagem de 200 mg de KBr;
- b) pesagem de 1 mg da amostra mineral;
- c) mistura da amostra sólida (mineral ou reagente) com o KBr em gral de sílex;
- d) transferência da mistura anterior para o porta amostra do acessório de reflectância difusa e realização da análise.

Os espectros foram obtidos na resolução ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ) e com número de varreduras individuais de 200 vezes com supressão de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . Os espectros foram manipulados com a utilização do *software* FTIR-OMNIC do equipamento.

## 5.10 Ensaio de flotação em bancada

Os ensaios de flotação em bancada com as amostras naturais de minério de ferro de João Pereira e de Brucutu foram realizados no Laboratório de Propriedades Interfaciais/DEMIN em célula mecânica CDC– modelo CFB-1000-EEP NBA, auto aerada, com rotor do tipo aberto, operando a 1.100 rpm. A cuba utilizada foi de 1,5 L. O percentual de sólidos de condicionamento dos reagentes e flotação foi 45% e o tempo de coleta do flotado foi de 3 minutos, conforme observação visual de mineralização da espuma. O tempo de condicionamento do amido foi de 5 minutos e do coletor (amida-amina ou etermonoamina) de 3 minutos, iguais aos tempos definidos nos ensaios de microflotação. Todos os ensaios foram realizados utilizando água de torneira.

O procedimento adotado nos testes de flotação em bancada foi o seguinte:

- a) adicionou-se a massa de minério correspondente à cuba;
- b) adicionou-se a quantidade de água necessária para obtenção da polpa com 45% de sólidos;
- c) ligou-se o rotor da célula, ajustou-se a rotação e condicionou-se a polpa por 1 minuto;
- d) adicionou-se a solução de depressor (quando ele foi utilizado), ajustou-se o pH e condicionou-se a polpa por 5 minutos;
- e) adicionou-se a solução de coletor, ajustou-se o pH e condicionou-se a polpa por 3 minutos;
- f) posicionou-se os recipientes para coleta do flotado, abriu-se a válvula de aeração e ligaram-se os raspadores da cuba, e realizou-se a coleta do material flotado por 3 minutos;
- g) manteve-se o nível da polpa com reposição de água previamente ajustada no valor de pH do teste;
- h) as massas de afundado e flotado foram filtradas e secadas a 100 °C.

Após secagem e pesagem dos produtos de flotação, os mesmos foram preparados para análise química (homogeneização, quarteamento e pulverização em moinho orbital de ferro). De posse das massas dos produtos (flotado e afundado) e dos resultados da análise química, foram efetuados os balanços de massa e metalúrgico.

### 5.10.1 Planejamento fatorial dos experimentos

O *software* MINITAB 17<sup>®</sup> foi utilizado para o planejamento dos experimentos a dois níveis com réplica e análise dos resultados obtidos para amida-amina (planejamento 2<sup>3</sup>) e etermonoamina (2<sup>2</sup>). Os fatores avaliados e seus níveis são apresentados na Tabela 5.3. As dosagens de coletores (50 e 100 g/t) basearam-se em valores compatíveis com a prática industrial e estudos reportados na literatura (Matos *et al.*, 2021; Lima *et al.*, 2013; Lima *et al.*, 2011). A realização de ensaios na presença e ausência de amido, e no caso da amida-amina em valores de pH 8 e 10,5 foi baseada nos resultados dos estudos fundamentais. No caso da etermonoamina o pH foi fixado em 10,5, que é usual na indústria (Matos *et al.*, 2021; Gonçalves & Lima, 2020; Lima *et al.*, 2011; Nakhai & Irannajad, 2018; Zhang *et al.*, 2019). As variáveis respostas analisadas foram recuperação mássica (Equação 18), recuperação de Fe (Equação 19), teores de Fe e SiO<sub>2</sub> no concentrado, teor de Fe no rejeito e índice de seletividade de Gaudin (I.S) entre Fe e SiO<sub>2</sub> (Equação 20). Posteriormente, com base na análise dos resultados obtidos a partir dos planejamentos experimentais, foram realizados ensaios de flotação complementares para ajuste das melhores condições de aplicabilidade do coletor amida-amina e também para avaliação da mistura dos coletores amida-amina e etermonoamina.

**Tabela 5.3 - Fatores estudados nos ensaios de flotação de bancada**

Coletores	Fatores	Níveis	
		(-)	(+)
	pH	8	10,5
Amida-amina	Dosagem coletor (g/t)	50	100
	Dosagem amido (g/t)	0	200
Etermonoamina	Dosagem coletor (g/t)	50	100
	Dosagem amido (g/t)	0	200

$$\text{Recuperação mássica} = (C / (C + R)) * 100 \quad (18)$$

$$\text{Recuperação de ferro} = (Cc / (Cc + Rr)) * 100 \quad (19)$$

Onde:

C = massa de concentrado; R = massa de rejeito; c = % Fe no concentrado; r = % Fe no rejeito

$$\text{Índice de seletividade de Gaudin (I.S)} = \sqrt{\frac{\%Fe \text{ concentrado} \times \%SiO_2 \text{ rejeito}}{\%Fe \text{ rejeito} \times \%SiO_2 \text{ concentrado}}} \quad (20)$$

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

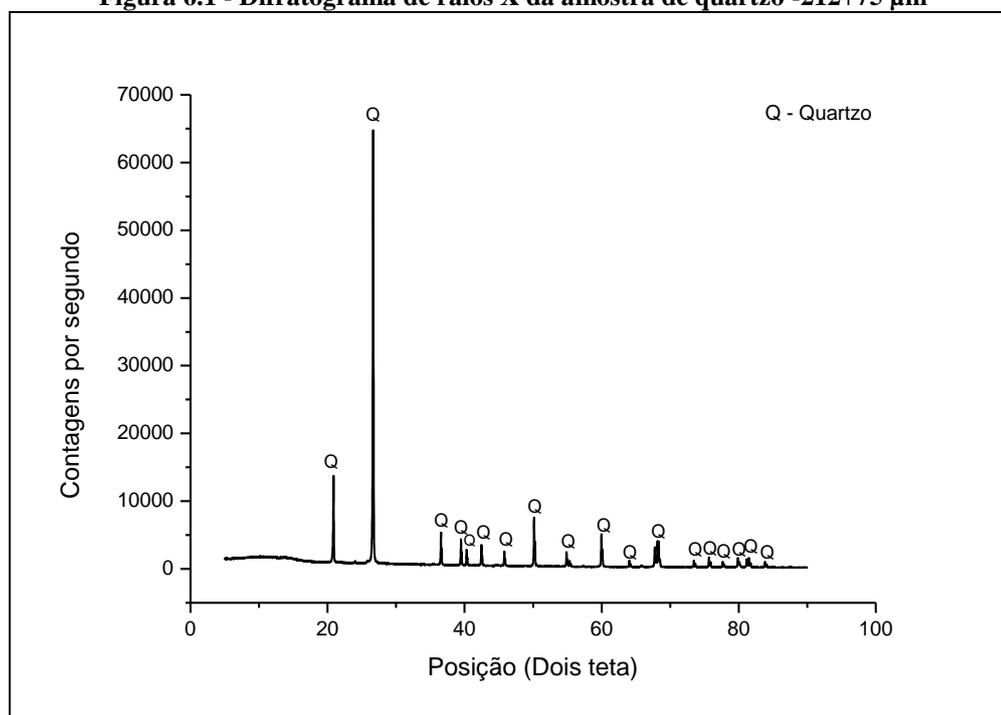
### 6.1 Caracterização das amostras minerais

#### 6.1.1 Composição mineralógica

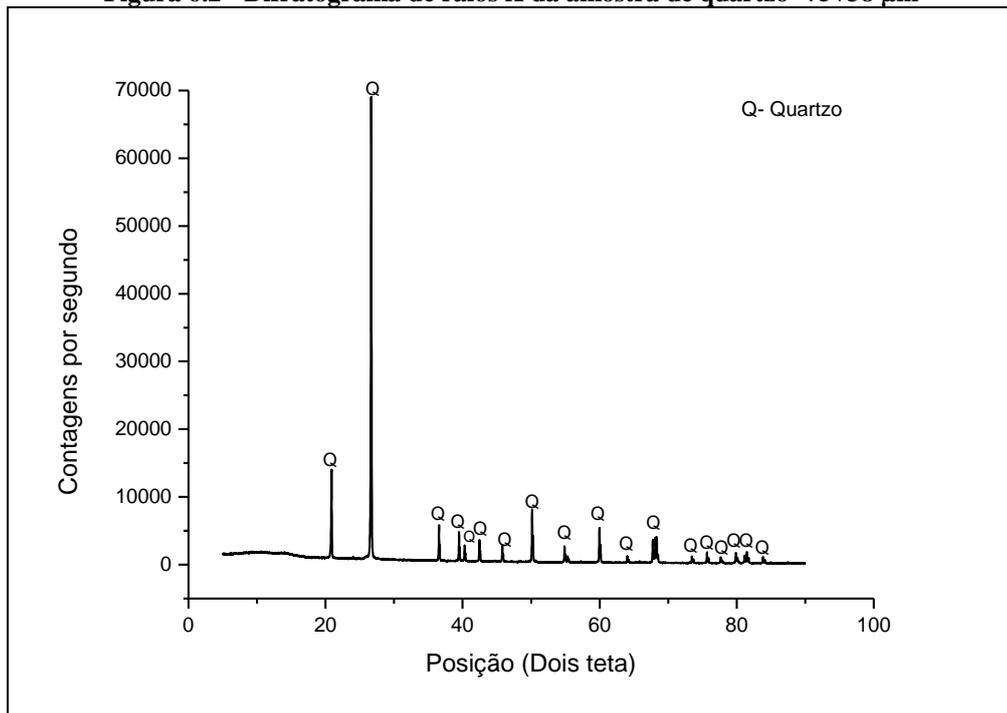
Nos difratogramas de raios X das frações granulométricas -212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$  de quartzo, apresentados nas Figuras 6.1 a 6.3, respectivamente, foi identificado somente quartzo, o que indica elevada pureza das amostras.

Os difratogramas de raios X das frações granulométricas da amostra de hematita (-212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$ ), apresentados nas Figuras 6.4 a 6.6, indicaram a presença majoritária de hematita. Foi identificada também magnetita em todas as amostras, quartzo nas frações granulométricas -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$  e goethita somente na fração -38  $\mu\text{m}$ .

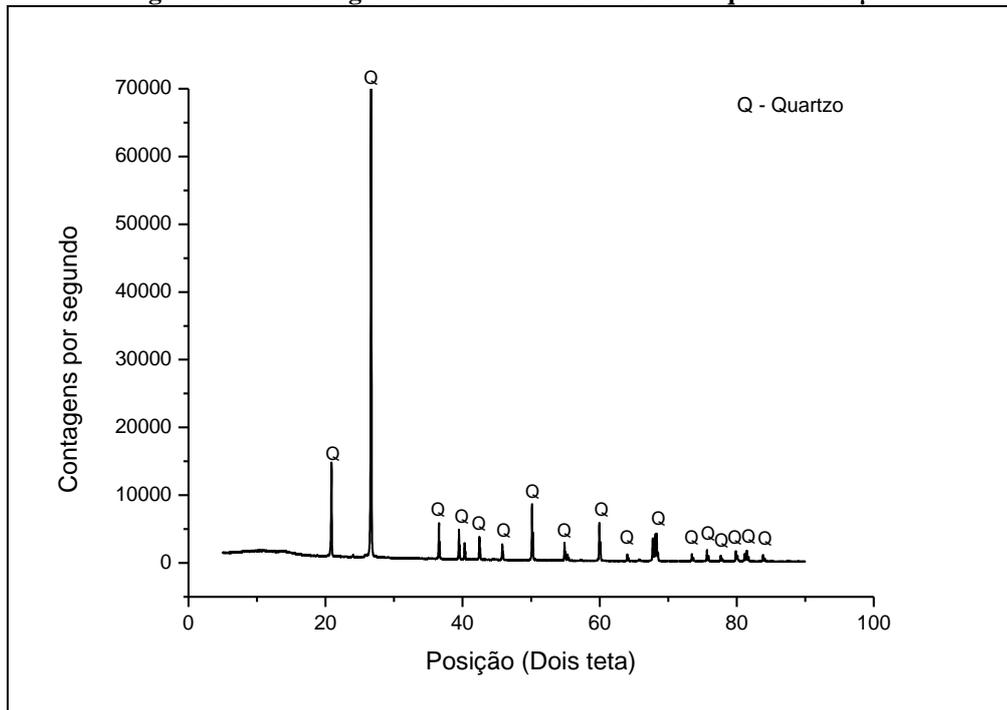
**Figura 6.1 - Difratograma de raios X da amostra de quartzo -212+75  $\mu\text{m}$**



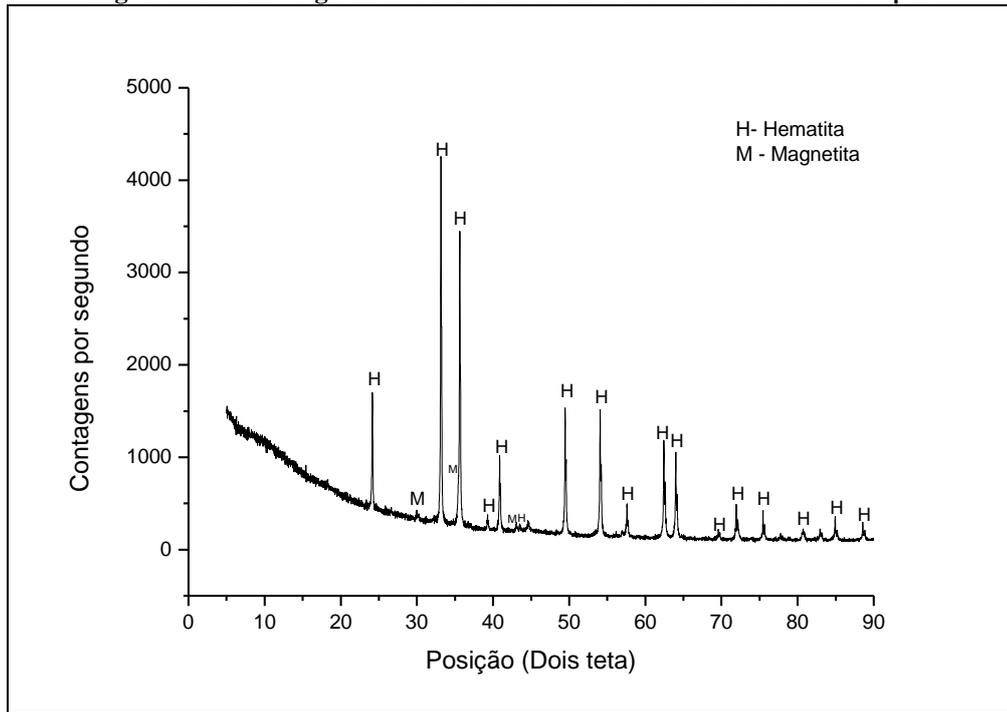
**Figura 6.2 - Difratoograma de raios X da amostra de quartzo -75+38  $\mu\text{m}$**



**Figura 6.3 - Difratoograma de raios X da amostra de quartzo -38  $\mu\text{m}$**



**Figura 6.4 - Difratoograma de raios X da amostra de hematita -212+75  $\mu\text{m}$**



**Figura 6.5 - Difratoograma de raios X da amostra de hematita -75+38  $\mu\text{m}$**

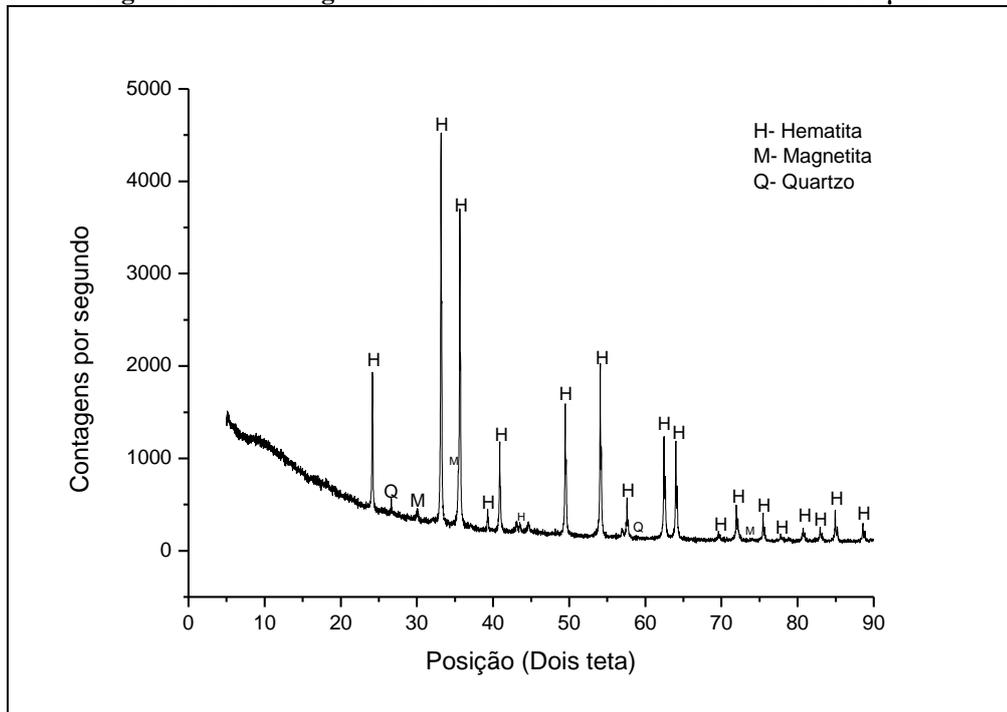
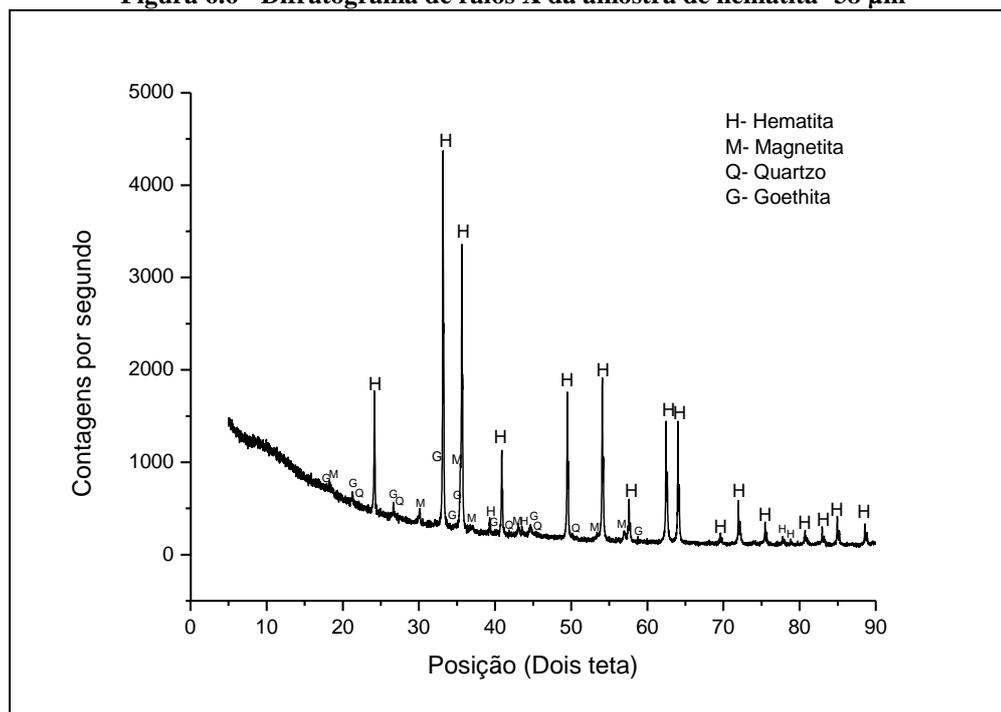


Figura 6.6 - Difratoograma de raios X da amostra de hematita -38 µm



### 6.1.2 Composição química

A Tabela 6.1 apresenta a composição química e PPC das amostras de quartzo.

Tabela 6.1 - Composição química e PPC das amostras de quartzo

Fração Granulométrica (µm)	Teores (%)								
	Fe <sub>t</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	P	PPC
-212+75	0,13	98,58	0,68	0,21	0,36	0,001	0,014	0,001	0,16
-75 + 38	0,10	99,53	0,10	0,23	0,07	0,009	0,001	0,001	0,06
-38	0,13	99,47	0,06	0,28	0,06	0,010	0,001	0,003	0,11

Observa-se pelas Figuras 6.1 a 6.3 que foi identificado somente o mineral quartzo nos difratogramas de raios X das sub-amostras de quartzo. No entanto, baseando-se nos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO e PPC, especialmente para a sub-amostra (-212+75 µm), pode-se inferir que a amostra contém traços de outros silicatos, como pode ser o caso de muscovita [KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>] ou caulinita (Al<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8</sub>) (Rosière & Chemale Jr., 2013), que devido à baixa proporção dos mesmos, não foram identificados nos difratogramas de raios X obtidos. Ainda assim, os teores de SiO<sub>2</sub> acima de 98% para todas as sub-amostras, foram considerados de pureza adequada para os estudos efetuados.

A Tabela 6.2 apresenta a composição química e PPC das amostras de hematita. Nota-se que com a redução da faixa granulométrica há também uma redução no teor de Fe total. O maior teor de Fe foi obtido na fração -212+75  $\mu\text{m}$ , coerente com o difratograma de raios X (Figura 6.4), que detectou somente presença de minerais de ferro (hematita e magnetita) nessa sub-amostra. Inversamente ao teor de Fe, os teores de todos os outros elementos ou compostos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ , P,  $\text{MgO}$  e PPC) aumentam com a redução do tamanho das partículas.

**Tabela 6.2 - Composição química e PPC das amostras de hematita**

Fração Granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	Teores (%)						
	$\text{Fe}_t$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	P	$\text{MgO}$	PPC
-215+75	69,10	0,80	0,20	0,05	0,033	0,04	0,01
-75 + 38	68,59	1,20	0,40	0,06	0,046	0,05	0,06
-38	66,56	2,50	1,20	0,33	0,119	0,16	0,19

Os maiores teores de impurezas  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e PPC na fração granulométrica -38  $\mu\text{m}$  (Tabela 6.2) podem ser provenientes de goethita silicosa e aluminosa, que em sua forma amarelo-ocre ou terrosa são bastante porosas e friáveis. Para goethitas porosas é comum a ocorrência de apatitas no interior dos poros, o que leva ao aumento considerável no teor de P em minérios goethíticos existentes no Quadrilátero Ferrífero. Alguns elementos podem também ser incorporados às goethitas como uma substituição isomórfica do Fe localizado em sítios octaédricos, como é o caso de Al e Mn ou podem aparecer como inclusões no mineral (Araujo *et al.*, 2003; Clout & Manuel, 2015; Magalhaes *et al.*, 2007; Silva, 1999). A exemplo do que ocorreu com as amostras de quartzo, com teores de  $\text{Fe}_T$  acima de 66,5% e baixo conteúdo de impurezas, as sub-amostras de hematita foram consideradas adequadas para os estudos efetuados.

### 6.1.3 Massa específica

As massas específicas do quartzo e da hematita são apresentadas na Tabela 6.3. Conforme observado as mesmas variam de 2,61 a 2,69  $\text{g/cm}^3$  para o quartzo e 5,23 a 5,27  $\text{g/cm}^3$  para a hematita. Esses resultados estão coerentes com os valores reportados por Deer *et al.* (2013), que são de 2,65  $\text{g/cm}^3$  para quartzo e 5,24  $\text{g/cm}^3$  para hematita, quando puros.

A massa específica da magnetita ( $\sim 5,3 \text{ g/cm}^3$ ) é similar à da hematita e como sua presença foi detectada em todas as sub-amostras de hematita, sua influência na diferença de resultados foi minimizada. Já a massa específica da goethita é  $\sim 4,3 \text{ g/cm}^3$ , menor do que a da hematita e magnetita devido ao seu menor conteúdo metálico (Deer *et al.*, 2013). Como a fração  $-38 \mu\text{m}$  de hematita foi a única amostra com detecção de goethita no difratograma de raios X, além de também apresentar maior teor de  $\text{SiO}_2$ , era esperado que dentre as três frações granulométricas, esta apresentasse massa específica menor, o que pode ser observado nos dados da Tabela 6.3. A pequena diferença do seu resultado em relação as frações  $-75+38 \mu\text{m}$  e  $-212+75 \mu\text{m}$  (máximo de  $0,04 \text{ g/cm}^3$ ) pode ser um indício de que a goethita ocorre apenas como traços.

**Tabela 6.3 - Massa específica ( $\text{g/cm}^3$ ) dos minerais para cada fração granulométrica**

Fração Granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	Quartzo	Hematita
-215+75	2,61	5,27
-75 + 38	2,66	5,25
-38	2,69	5,23

#### 6.1.4 Distribuição granulométrica

As distribuições granulométricas das amostras de quartzo e hematita nas frações granulométricas  $-38 \mu\text{m}$  são apresentadas na Figura 6.7.

No caso do quartzo 90% das partículas encontram-se abaixo de  $34 \mu\text{m}$  e 30% são passantes em  $10 \mu\text{m}$ . Com relação à hematita, 90% da amostra apresenta granulometria inferior a  $32 \mu\text{m}$  e aproximadamente 40% menor que  $10 \mu\text{m}$ . A informação de percentual de partículas  $-10 \mu\text{m}$  foi utilizada para determinação da massa de cada mineral a ser adicionada na proveta para sedimentação das partículas  $+10 \mu\text{m}$ , utilizadas nas medidas de potencial eletrocinético.

#### 6.1.5 Área superficial específica

A Tabela 6.4 apresenta os valores de área superficial específica das amostras de minerais. Observa-se para as amostras separadas por frações granulométricas, conforme esperado, que quanto mais fina, maior a área superficial específica. Outra observação é que a área superficial específica do quartzo foi menor do que da hematita em todas as frações granulométrica analisadas. Com relação as amostras para análise de espectroscopia no infravermelho a área

superficial específica final foi maior do que 10 m<sup>2</sup>/g, sendo o maior valor do quartzo devido ao maior tempo de cominuição no gral de ágata do que a amostra de hematita.

Figura 6.7 - Distribuição granulométrica do quartzo e da hematita na fração granulométrica -38 µm

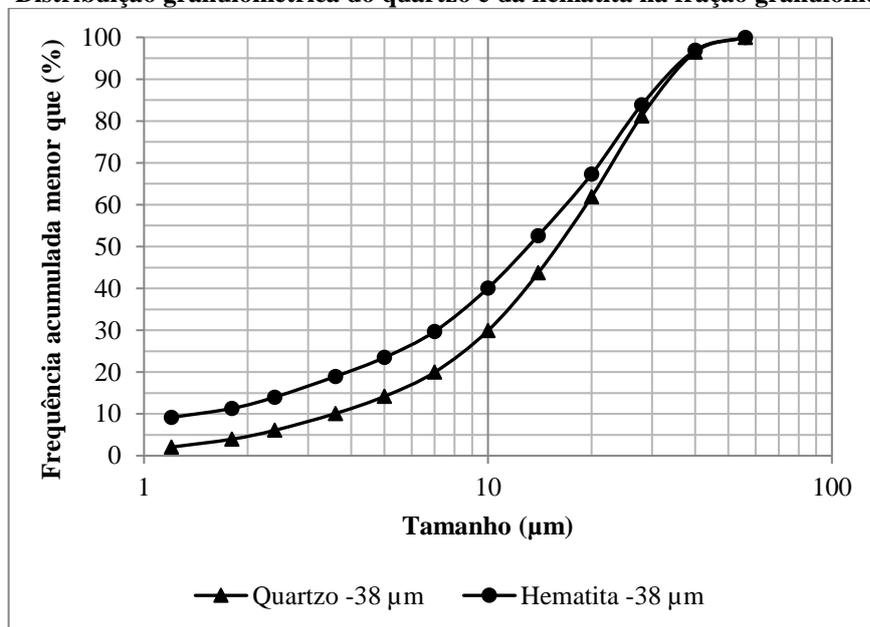


Tabela 6.4 - Área superficial específica das amostras dos minerais usadas nos ensaios de adsorção

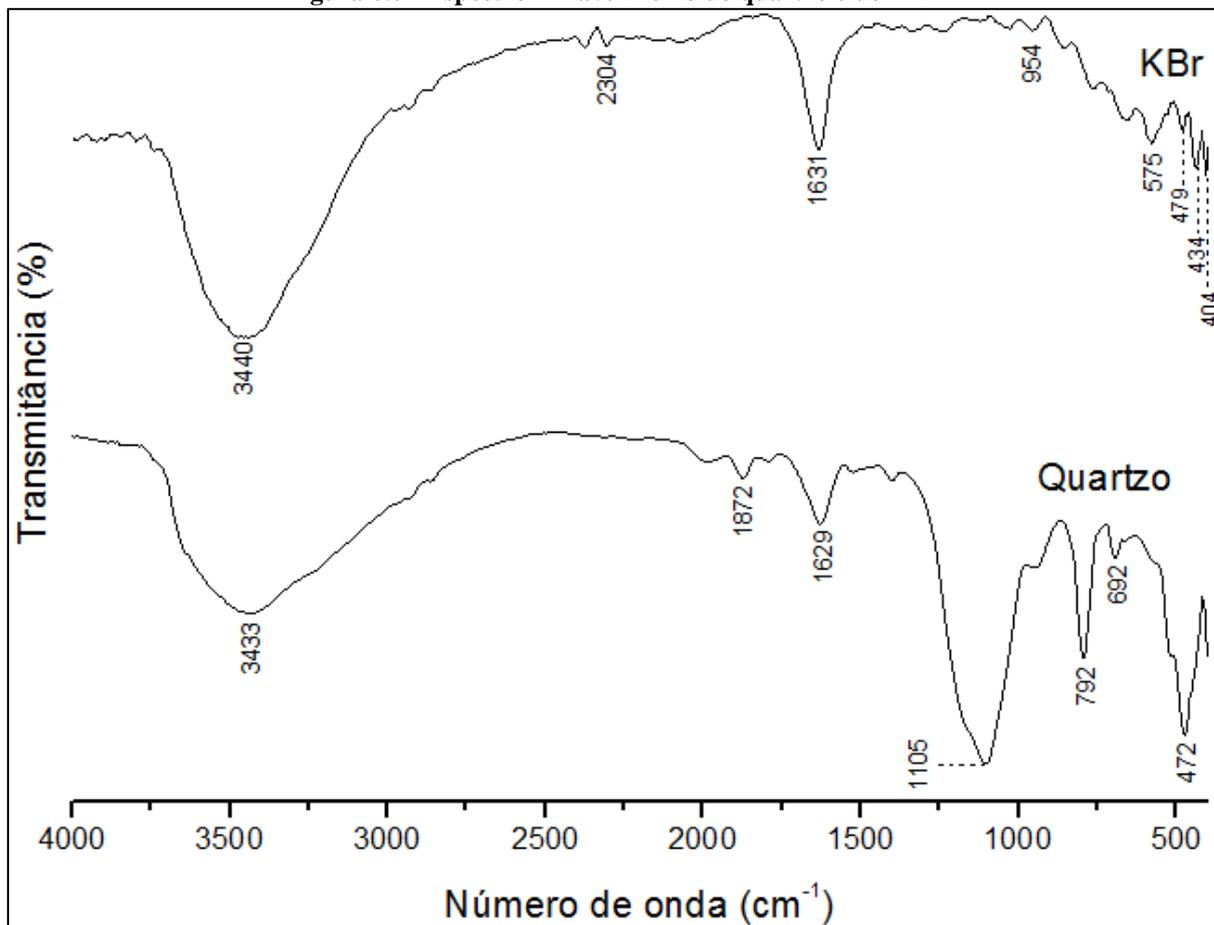
Ensaio	Fração Granulométrica (µm)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	
		Hematita	Quartzo
Quantificação da densidade de adsorção dos coletores	-215+75	0,438	0,255
	-75 + 38	0,636	0,439
	-38	2,333	1,172
Adsorção/ Espectroscopia infravermelho	-	11,700	13,300

### 6.1.6 Espectros infravermelho

A Figura 6.8 apresenta os espectros infravermelho do quartzo e do KBr, utilizado para diluição do quartzo na obtenção dos espectros. No espectro do quartzo a banda intensa e côncava na região 950–1200 cm<sup>-1</sup> é caracterizada como vibração de estiramento assimétrica de Si-O-Si, enquanto que bandas intensas e agudas próximas a 700 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas a vibrações de estiramento simétricas desse mesmo grupo. As bandas de absorção entre 400 e 550 cm<sup>-1</sup> são devido à vibração de flexão de O-Si-O (Farmer, 1974). As bandas de absorção forte e abaulada entre 3300 e 3700 cm<sup>-1</sup>, bem como a banda 1629 cm<sup>-1</sup> (deformação angular H-O-H) no espectro do quartzo, provavelmente estão relacionadas com a água absorvida no KBr, cujos picos podem

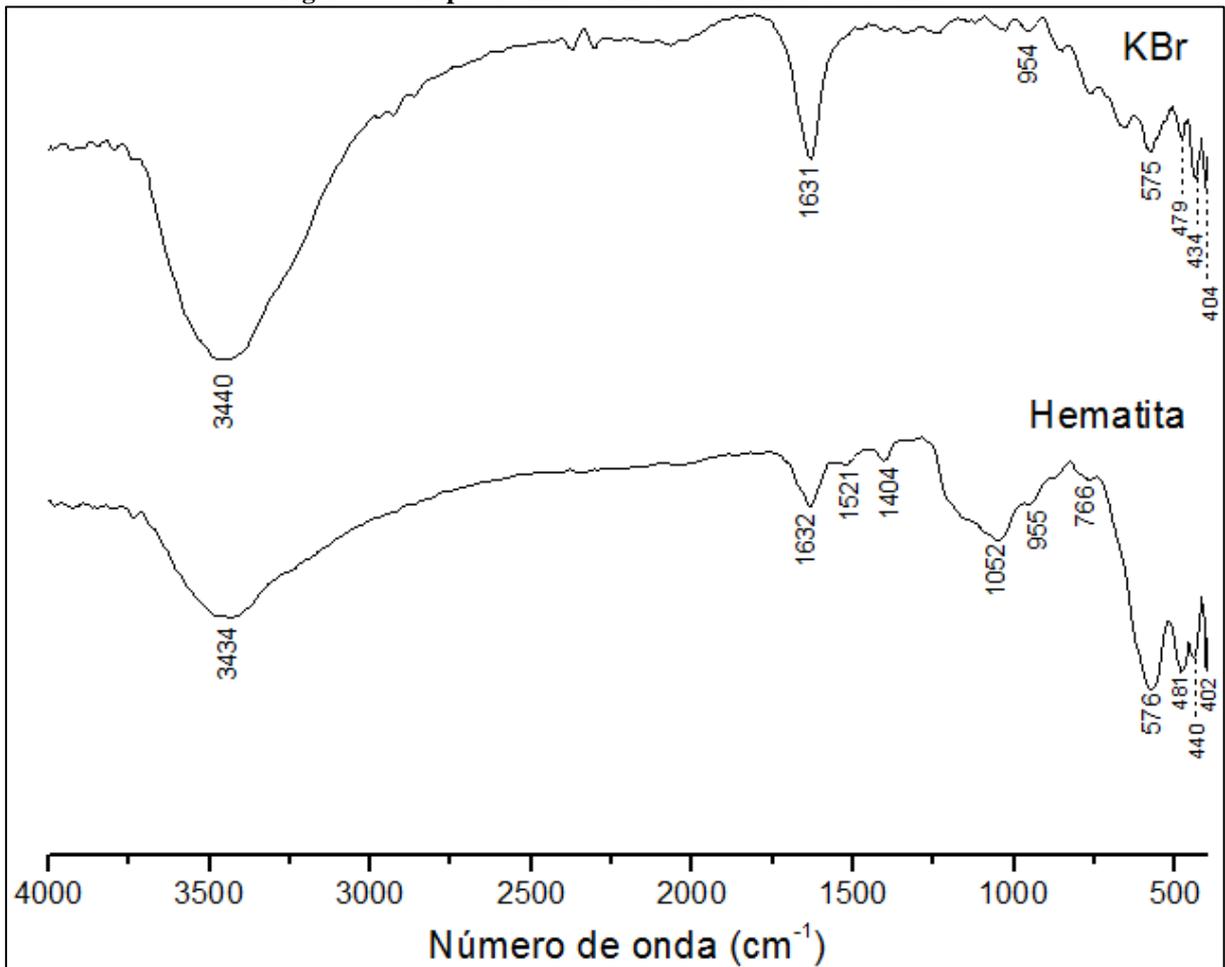
ser observados em seu espectro (Barbosa, 2008; Lima *et al.*, 2005; Wenbao Liu *et al.*, 2017; Sahoo *et al.*, 2015).

Figura 6.8 - Espectro infravermelho do quartzo e do KBr



O espectro infravermelho da hematita está mostrado na Figura 6.9, junto com o espectro do KBr. As bandas características da hematita que aparecem em torno de 400 e 600  $\text{cm}^{-1}$  são devidas às vibrações de ligações Fe-O. A banda 1052  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de estiramento de Fe-O. A banda em 955 e 766  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com a fase mineral goethita, que foi identificada na fração granulométrica -38  $\mu\text{m}$  através da difração de raios X (Figura 6.6). As demais bandas, entre 1600 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  e 3434  $\text{cm}^{-1}$  são devido a presença de moléculas de água, provavelmente oriundas do KBr, conforme pode ser observado ao se comparar os dois espectros (Kar *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2017; Lima, 1997; Moreira *et al.*, 2017).

Figura 6.9 - Espectro infravermelho da hematita e do KBr

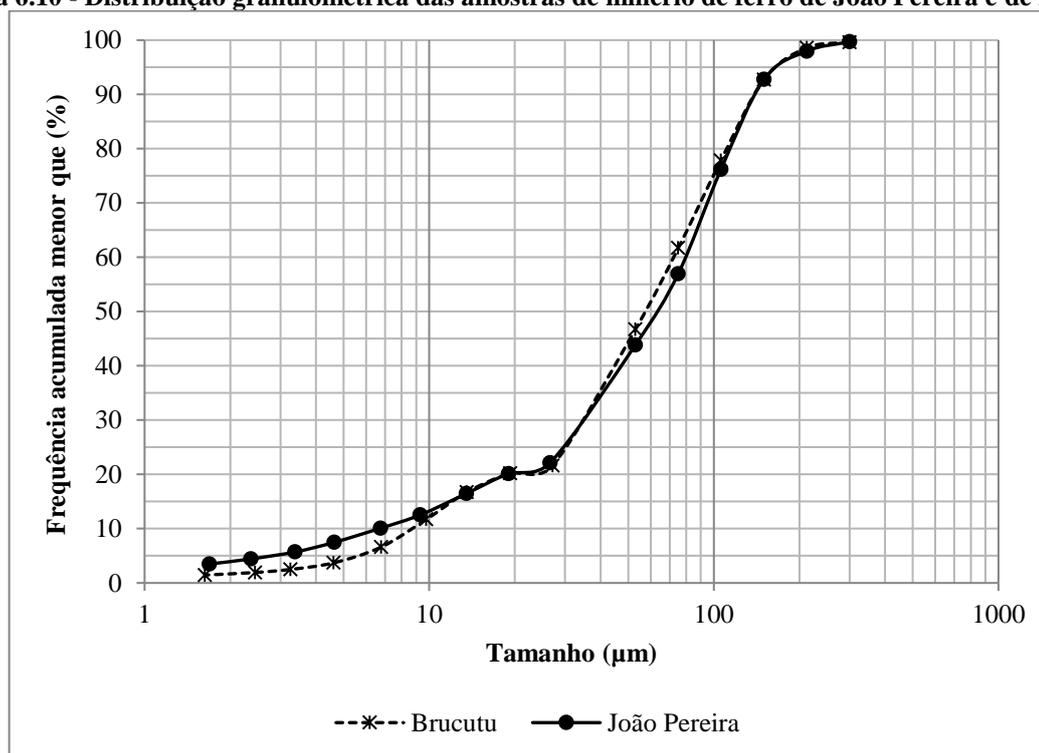


## 6.2 Caracterização das amostras de minério

### 6.2.1 Distribuição granulométrica

As curvas de distribuições granulométricas das amostras de minério de ferro estão mostradas na Figura 6.10. A amostra de João Pereira apresentou *top size* de 212  $\mu\text{m}$ ,  $d_{80} = 116 \mu\text{m}$ , 7,3% das partículas acima de 150  $\mu\text{m}$  e 13% menores do que 10  $\mu\text{m}$ . A amostra de Brucutu apresentou *top size* de 212  $\mu\text{m}$ ,  $d_{80} = 112 \mu\text{m}$ , 7,3% das partículas acima de 150  $\mu\text{m}$  e percentual de partículas menores do que 10  $\mu\text{m}$  igual a 12%. Observa-se que as amostras apresentam distribuição granulométrica bastante similar e coerentes com a granulometria de itabiritos silicosos, usualmente alimentados em processo industrial de flotação convencional (Lima *et al.*, 2013; Lima *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2019).

Figura 6.10 - Distribuição granulométrica das amostras de minério de ferro de João Pereira e de Brucutu



## 6.2.2 Composição química

As Tabelas 6.5 e 6.6 apresentam as composições químicas e PPC por faixa granulométrica das amostras de minério de ferro de João Pereira e de Brucutu, respectivamente.

Tabela 6.5 – Composição granuloquímica e PPC da amostra de minério de ferro de João Pereira

Fração Granulométrica (µm)	Retido (%)	Teores (%)								Distribuição (%)		
		Fe	SiO <sub>2</sub>	P	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	PPC	Fe	SiO <sub>2</sub>
+150	7,2	61,0	11,6	0,021	0,14	0,011	0,019	0,059	0,023	0,28	11,0	2,0
-150+75	35,8	39,2	42,6	0,021	0,17	0,002	0,008	0,030	0,001	0,21	35,1	37,0
-75+38	34,4	30,3	56,8	0,021	0,21	0,003	0,007	0,018	0,027	0,02	26,1	47,5
-38	22,6	49,3	24,6	0,100	2,25	0,105	0,053	0,048	0,081	2,35	27,8	13,5
Global	100,0	40,0	41,2	0,039	0,65	0,026	0,019	0,032	0,030	0,63	100,0	100,0

O teor global de Fe da amostra de João Pereira (Tabela 6.5) é de 40% e o principal contaminante é o SiO<sub>2</sub> (41,2%). Observa-se que a fração mais grossa (+150 µm) apresenta elevado teor de Fe (61,0%) e baixo teor de SiO<sub>2</sub> (11,6%), sendo que devido a pouca massa tem a menor

distribuição desses dois componentes. O Fe está uniformemente distribuído nas frações granulométricas menores do que 150  $\mu\text{m}$ , enquanto que o  $\text{SiO}_2$  apresenta-se em maior proporção (47,5%) na fração granulométrica  $-75+38 \mu\text{m}$ . Em relação aos outros componentes, observa-se que apesar de baixos, apresentam-se em maiores proporções na fração granulométrica  $-38 \mu\text{m}$ , principalmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,25%) e PPC (2,35%).

**Tabela 6.6 - Composição granuloquímica e PPC da amostra de minério de ferro de Brucutu**

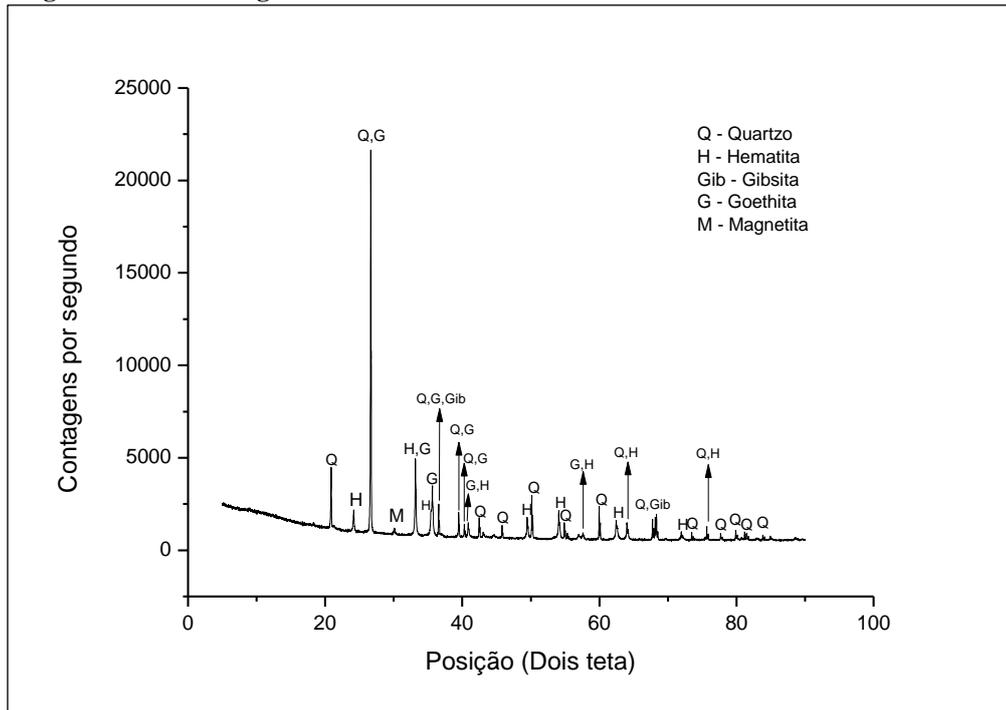
Fração Granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	Retido (%)	Teores (%)										Distribuição (%)	
		Fe	$\text{SiO}_2$	P	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Mn	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	PPC	Fe	$\text{SiO}_2$	
+150	7,3	26,7	61,6	0,013	0,24	0,064	0,018	0,012	0,001	0,60	4,9	10,9	
-150+75	31,0	28,8	57,8	0,011	0,18	0,030	0,021	0,010	0,007	0,37	22,3	43,6	
-75+38	39,8	48,6	30,8	0,012	0,23	0,035	0,051	0,011	0,009	0,37	48,3	29,8	
-38	21,9	60,6	11,0	0,025	0,80	0,155	0,114	0,017	0,016	1,14	33,1	5,8	
Global	100,0	42,6	38,2	0,015	0,34	0,062	0,052	0,012	0,009	0,56	100,0	100,0	

No caso do minério de Brucutu (Tabela 6.6) os teores globais de Fe e  $\text{SiO}_2$  foram iguais a 42,6% e 38,2%, respectivamente. Apesar do minério de Brucutu ser um pouco mais rico do que o de João Pereira, ambos podem ser classificados como minérios de ferro de baixo teor (Lima *et al.*, 2011; Nakhaei & Irannajad, 2018; Pattanaik & Venugopal, 2018). A principal diferença entre os dois minérios está na composição química por fração granulométrica. Diferentemente do minério de João Pereira, o minério de Brucutu apresenta na fração grossa (+150  $\mu\text{m}$ ) baixo teor de Fe (26,7%) e alto teor de  $\text{SiO}_2$  (61,6%), indicando a possível presença de quartzo grosso na amostra, cujo excesso pode ser prejudicial ao processo de flotação (Lima *et al.*, 2013, 2016). Já na fração fina (-38  $\mu\text{m}$ ) o comportamento é inverso e o teor de Fe do minério de Brucutu é maior do que o minério de João Pereira. No minério de Brucutu a maior proporção do Fe (48,3%) está na fração  $-75+38 \mu\text{m}$  e o  $\text{SiO}_2$  está praticamente concentrado (84,5%) nas frações intermediárias (-150+38  $\mu\text{m}$ ). Com exceção do  $\text{SiO}_2$ , todos os contaminantes analisados apresentaram baixos teores.

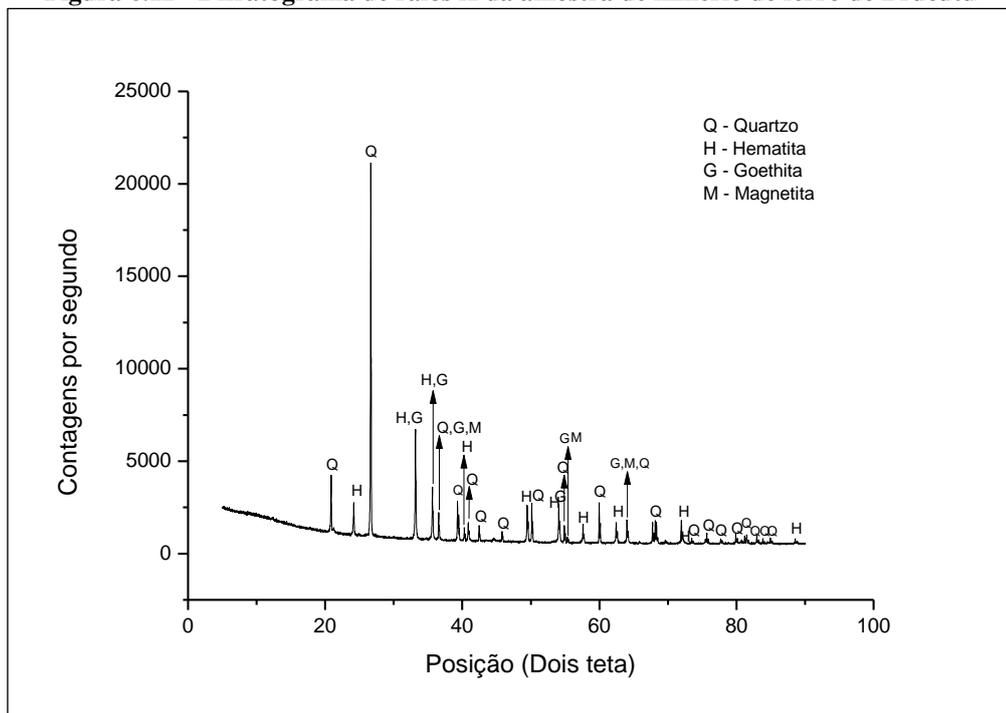
### 6.2.3 Composição mineralógica

As Figuras 6.11 e 6.12 apresentam os difratogramas de raios X das amostras de minério de ferro de João Pereira e de Brucutu, respectivamente.

**Figura 6.11 - Difratoograma de raios X da amostra de minério de ferro de João Pereira**



**Figura 6.12 - Difratoograma de raios X da amostra de minério de ferro de Brucutu**



As fases minerais identificadas no minério de João Pereira foram quartzo, hematita, gibbsita, goethita e magnetita. As maiores proporções de  $Al_2O_3$  e PPC observados na fração granulometria  $-38 \mu m$  desta amostra (Tabela 6.5) provavelmente estão associados à presença

de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e goethita ( $\text{FeO}.\text{OH}$ ) que comumente tendem a se concentrar nas frações granulométricas mais finas (Araujo *et al.*, 2003; Clout & Manuel, 2015; Gonçalves & Lima, 2020). Por meio de cálculos estequiométricos, usando os teores globais de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e PPC e as fórmulas químicas teóricas de alguns minerais identificados no difratograma de raios X, conclui-se que a amostra estudada é constituída por 41,2% de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), 2,8% de goethita ( $\text{FeO}.\text{OH}$ ) e 1% de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Embora não seja possível a determinação da proporção de magnetita e hematita pelos resultados das análises químicas (ausência de teor de  $\text{FeO}$ ), pode-se inferir que esta amostra tem alta proporção de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), uma vez que os picos da magnetita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3.\text{FeO}$ ) foram bem pequenos (Figura 6.11). Em estudos de semi-quantificação mineralógica por microscopia ótica efetuada com uma amostra de minério do mesmo depósito foi determinada proporção de aproximadamente 12% de magnetita na mesma (Lima *et al.*, 2011).

No caso do minério de Brucutu os minerais identificados foram quartzo, hematita, goethita e magnetita. Outras fases minerais podem não ter sido identificadas por se apresentarem em concentrações abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios X, o que é coerente com os baixos teores globais de outros contaminantes além do  $\text{SiO}_2$  dessa amostra (Tabela 6.6), que foram inclusive menores do que os observados no minério de João Pereira.

#### **6.2.4 Massa específica**

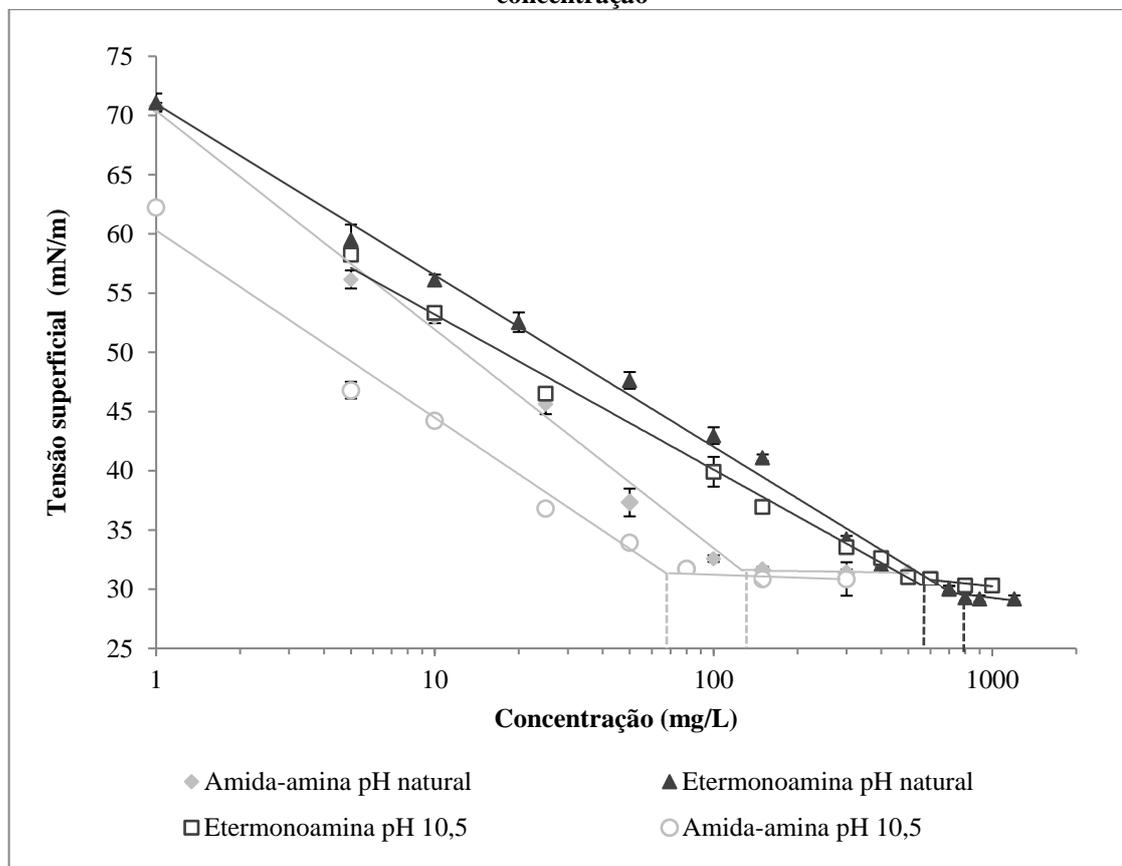
As massas específicas dos minérios de ferro de João Pereira e de Brucutu foram 3,67 e 3,89  $\text{g}/\text{cm}^3$ , respectivamente, o que é consistente com massas específicas de minérios do Quadrilátero Ferrífero (Gonçalves & Lima, 2020; Lima *et al.*, 2011). O menor valor obtido para o minério de João Pereira é devido ao menor teor de Fe (40,0%) comparado com o minério de Brucutu (42,6%). Os dados de massa específica foram utilizados para o cálculo da massa de cada minério a ser alimentada nos ensaios de flotação: minério de João Pereira = 1003,5 g e minério de Brucutu = 1014 g.

### 6.3 Caracterização dos reagentes

#### 6.3.1 Tensão superficial e CMC dos coletores

Os resultados de tensão superficial (mN/m) em função da concentração (mg/L) da etermonoamina e amida-amina estão plotados na Figura 6.13. O pH natural se manteve próximo a 7,5, e o pH 10,5 foi definido a partir dos melhores resultados nos ensaios de microflotação. Segundo Castro *et al.* (1986) observar o comportamento da tensão superficial em função da variação de pH é interessante para investigar o comportamento de adsorção do surfactante na interface ar/líquido e sua capacidade de reduzir a tensão superficial. A partir das medidas de tensão superficial em pH natural, observa-se que a formação de micelas para etermonoamina ocorre a partir da concentração de 800 mg/L no pH natural e 600 mg/L no pH 10,5 e para a amida-amina a partir de uma concentração de ~ 150 mg/L para pH natural e ~ 70mg/L para pH 10,5.

Figura 6.13 - Tensão superficial de solução aquosa de amida-amina e etermonoamina em função da concentração



O valor de CMC apresentado na literatura para o hidrocloreto de dodecilamina, em pH natural é  $1,3 \times 10^{-2}$  M e ocorre quando a tensão superficial é próxima de 28 mN/m (Rao, 2004; Smith & Akhtar, 1976; Somasundaran & Moudgil, 1987). Considerando a fórmula química da dodecilamina (Fuerstenau & Somasundaran, 2003), pode-se estimar seu peso molecular em 185,34 g/mol. Isso significa que uma concentração de  $1,3 \times 10^{-2}$  M equivale a aproximadamente 2.400 mg/L de dodecilamina. Observa-se que a CMC da etermonoamina Flotigam 7100 ocorre em um valor de tensão superficial similar à da literatura para dodecilamina ( $\sim 28$  nN/m), porém em concentração significativamente menor ( $\sim 800$  mg/L). Essa diferença no resultado pode ser principalmente devido ao uso de reagentes diferentes (hidrocloreto de amina alifática primária na literatura e acetato de eteramina primária alifática no presente estudo), além da diferença na temperatura de medição ( $\sim 30$  °C na literatura e  $\sim 22$  °C no presente estudo).

A redução na tensão superficial com aumento do pH de 7,5 para 10,5, para ambos os coletores, provavelmente ocorreu em função do aumento da proporção de espécie molecular na solução. No caso da etermonoamina, com o aumento do pH a hidrólise de  $\text{RNH}_3^+$  para  $\text{RNH}_2$  é promovida e segundo Finch & Smith (1973) e Castro *et al.* (1986) a amina molecular exibe maior atividade na interface ar/água do que íons aminium, levando à maior diminuição na tensão superficial.

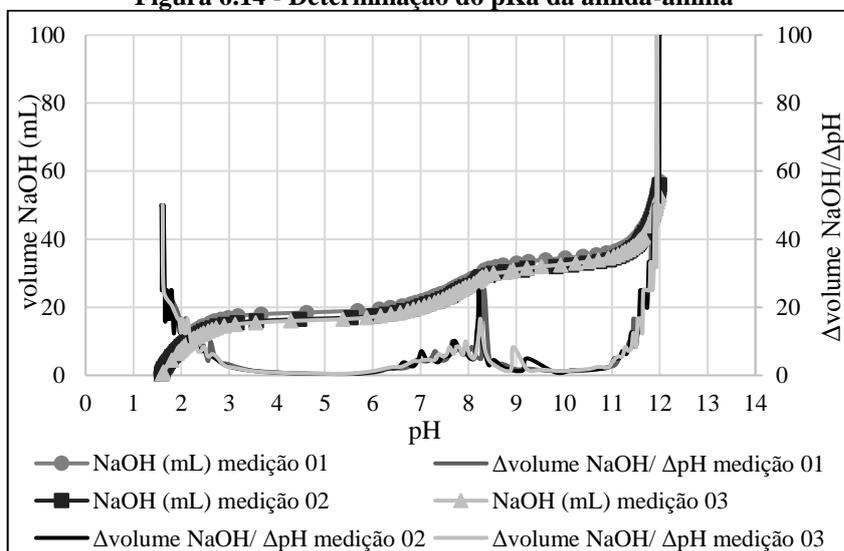
A CMC significativamente menor da amida-amina em comparação à etermonoamina, comprova o comportamento diferente dos reagentes em solução e que os mesmos apresentam características diferentes em sua estrutura química. A CMC é fortemente dependente do comprimento da cadeia hidrocarbônica e diminui com o aumento do comprimento da mesma, e também da proporção de espécie molecular e iônica no sistema (Castro *et al.*, 1986; Smith & Akhtar, 1976). A alta atividade na interface líquido/ar e a menor CMC da amida-amina tende a favorecer os resultados de flotação, pois indica que uma menor concentração de coletor é necessária para obtenção de uma determinada densidade de adsorção, formação de hemimicelas, e para o abaixamento da tensão superficial na solução. Esse comportamento é favorável à estabilidade da bolha e tende a levar a melhores resultados de flotação (Finch & Smith, 1973; Neder & Leal Filho, 2006; Somasundaran & Moudgil, 1987). Similar ao resultado desta pesquisa em que o novo coletor tem mais de um grupo polar (além do grupo amina, a presença do grupo amida), Liu *et al.* (2020) observaram que a introdução de novos grupos

funcionais na molécula de poliamina aumentou a atividade superficial do coletor e a adsorção seletiva na superfície mineral.

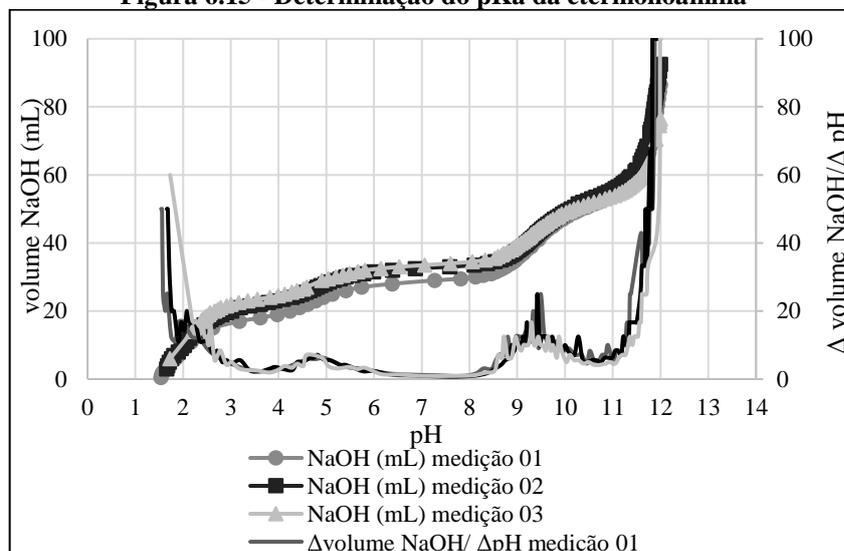
### 6.3.2 Constante de dissociação ácida (pKa) dos coletores

A partir dos dados obtidos nas titulações potenciométricas ácido-base de uma solução dos coletores amida-amina e etermonoamina com uma solução titulante de NaOH, foram plotadas as curvas da primeira derivada ( $\Delta$ Volume de NaOH /  $\Delta$ pH) versus pH, mostradas nas Figuras 6.14 e 6.15, respectivamente.

**Figura 6.14 - Determinação do pKa da amida-amina**



**Figura 6.15 - Determinação do pKa da etermonoamina**



Os valores de pKa determinados para cada coletor estão sintetizados na Tabela 6.7, em que se pode verificar que o valor de pKa da amida-amina (pKa = 8,3) foi menor do que da etermonoamina (pKa = 9,4), ambos na faixa alcalina de pH.

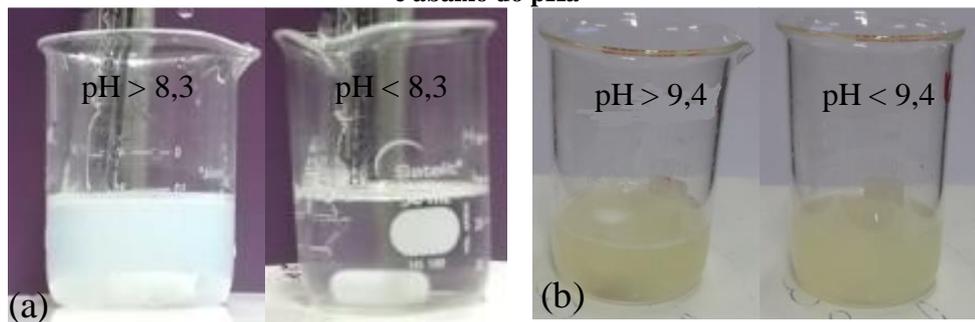
Diferentes fatores como tamanho e número de cadeias hidrocarbônicas, grau de neutralização, número de grupos hidrofílicos, dentre outros, podem levar a diferentes valores de pKa. No diagrama da Figura 4.10 observa-se que amina primária, secundária e terciária com 12 carbonos na cadeia hidrocarbônica apresentam pKa de 10,65, 11,01 e 9,74, respectivamente (Somasundaran & Moudgil, 1987). Mhonde (2016) determinou pKa de 9,9 para uma etermonoamina (Flotigam EDA), e 10 e 8,2 para diferentes eterdiaminas (Flotigam 3135 e Flotigam 2835, respectivamente). Fernandes (2017) obteve para etermonoamina e eterdiamina de cadeia média (6 a 12 carbonos) e eterdiamina de cadeia longa (mais que 12 carbonos) valores de pKa de 9,02, 8,87 e 8,17, respectivamente. Liu *et al.* (2017) determinaram para a amina modificada N,N-Bis(2-hidroxipropil) laurilamina – NHPA pKa = 8,91. Assim, a diferença dos valores de pKa determinados para amida-amina e etermonoamina reforça que estes dois coletores apresentam estruturas moleculares significativamente diferentes.

**Tabela 6.7 – Valores medidos de pKa dos coletores em estudo**

Coletor	pKa			média	desvio padrão
	medição 01	medição 02	medição 03		
Amida-amina	8,3	8,2	8,3	8,3	0,1
Etermonoamina	9,5	9,4	9,3	9,4	0,1

No caso da amida-amina observou-se visualmente, conforme mostrado na Figura 6.16(a), que acima do valor de pH do pKa (>8,3) a solução do coletor apresentava coloração turva-esbranquiçada, enquanto que em valor abaixo do pKa (<8,3) a solução era límpida. Essa alteração na coloração era praticamente imediata. No caso da etermonoamina (Figura 6.16(b)) a coloração é mais amarelada e a diferença no aspecto da solução em função do pH é menos perceptível visualmente.

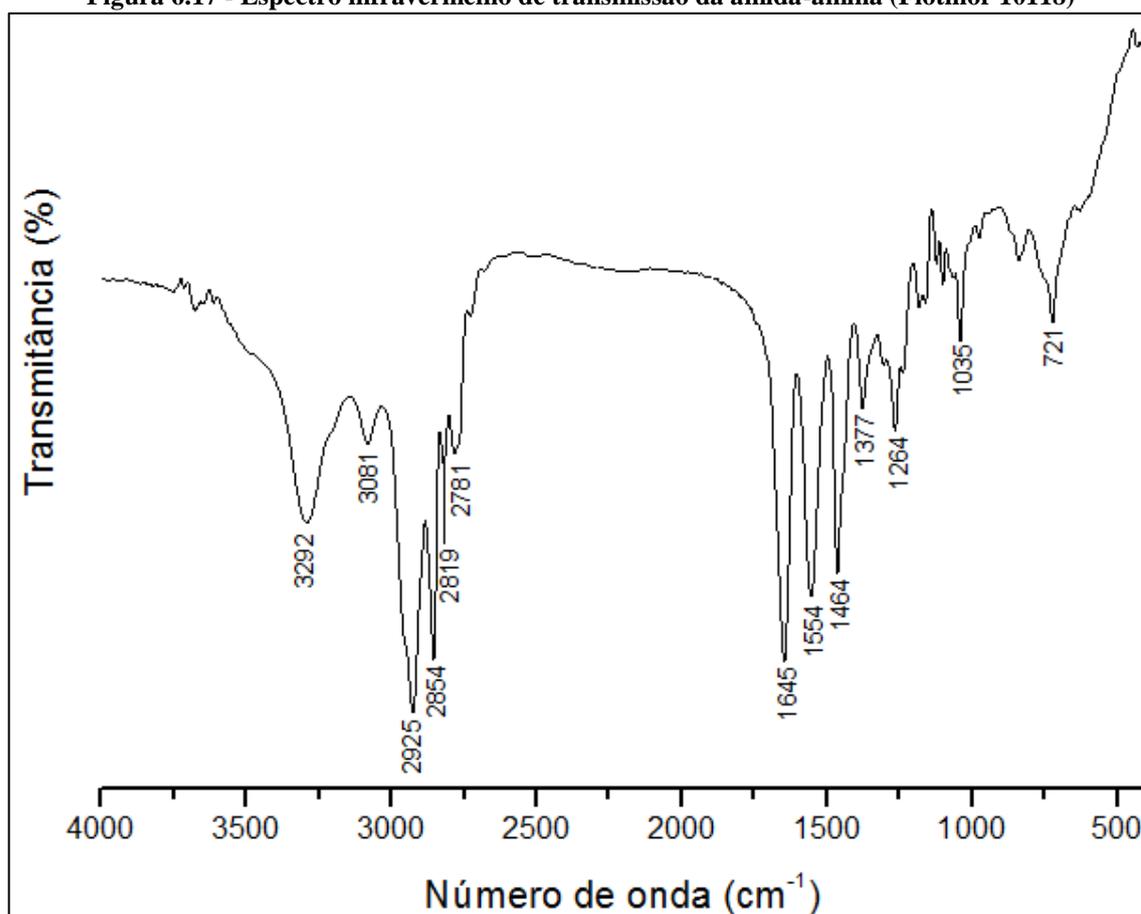
Figura 6.16 - Aspecto visual da solução de amida-amina (a) e etermonoamina (b) em valores de pH acima e abaixo do pKa



### 6.3.3 Espectros infravermelho da amida-amina e amido

A Figura 6.17 apresenta o espectro infravermelho de referência da amida-amina Flotisor 10118.

Figura 6.17 - Espectro infravermelho de transmissão da amida-amina (Flotisor 10118)



Na Tabela 6.8 estão apresentadas atribuições de algumas bandas de absorção no infravermelho da amida-amina, cuja interpretação baseou-se em Morrison & Boyd (1972), Visek (1990), Barbosa (2008) e Budenberg (2016). A partir da análise das bandas da amida-amina foi possível verificar que o grupo amida presente neste coletor trata-se de uma amida substituída em N ou amida secundária (RCONHR'). Apesar de poder ocorrer uma sobreposição de bandas relacionadas a ligação de N-H de amidas e aminas primárias e secundárias, a ausência de bandas entre 3300 e 3500, região típica de vibrações de estiramento N-H de aminas, pode indicar a presença de amina terciária na molécula. Ao comparar o espectro da amida-amina Flotisor 10118 (Figura 6.17) com os espectros da N-[3-(dimetilamino)propil]dodecanamida apresentados por Budenberg (2016) e Silva *et al.* (2021), em que há a amina presente na molécula é terciária, verifica-se que eles são muito similares, o que representa que provavelmente as estruturas também são similares.

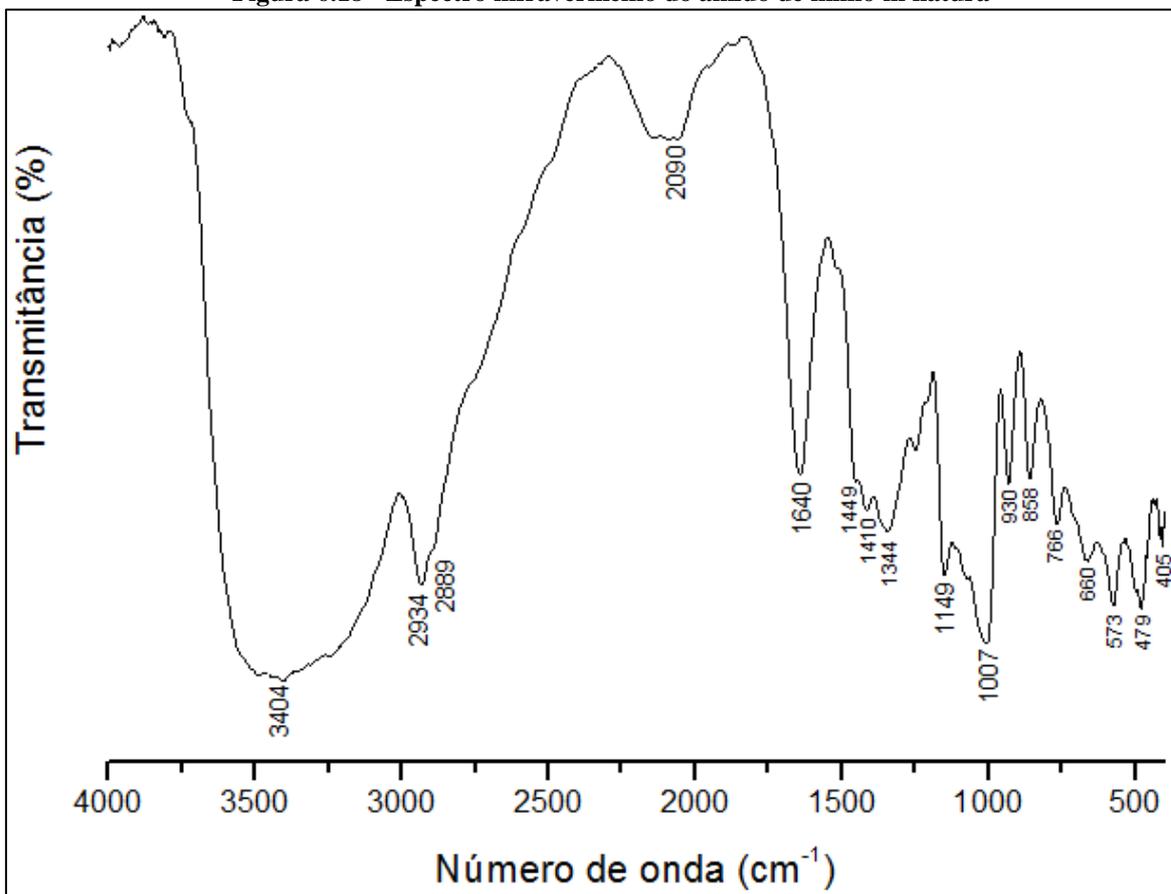
**Tabela 6.8 - Atribuição de bandas de absorção no infravermelho da amida-amina (Flotisor 10118)**

Posição das bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3292, 3081	Vibração de estiramento e harmônica da ligação NH de amida (RCOHNHR') em 3370-3270 cm <sup>-1</sup> e 3100-3070 cm <sup>-1</sup> , respectivamente.
2925, 2854	Estiramento da ligação C-H em 3000-2854 cm <sup>-1</sup> de alcanos nas cadeias hidrocarbônicas.
2819	Estiramento simétrico C-H (N-CH <sub>3</sub> ou N-CH <sub>2</sub> ) de carbono ligado ao nitrogênio (N-C-H) em aminas (2820-2810 cm <sup>-1</sup> ).
1645	Estiramento da ligação C=O de amida (RCOHNHR'): 1680-1630 cm <sup>-1</sup> em compostos associados.
1554	Deformação angular da ligação NH e deformação axial de C-N no grupo C-N-H.
1464	Deformação angular simétrica de CH <sub>2</sub> .
1377	Deformação angular de C-H em 1450 -1365 cm <sup>-1</sup> .
1264	Estiramento de ligação C-C em 1260-700 cm <sup>-1</sup> .
1035	Vibração de deformação axial de C-N de aminas em 1020-1250 cm <sup>-1</sup> .
721	Deformação angular NH fora do plano de amidas secundárias (820-620 cm <sup>-1</sup> ). Em aminas primárias pode ocorrer vibração angular NH <sub>2</sub> em 900-650 cm <sup>-1</sup> . Em 720 cm <sup>-1</sup> ocorre deformação angular tipo balanço.

A banda 1410 foi identificada no espectro infravermelho do amido gelatinizado apresentado por Moreira *et al.* (2017) e segundo os autores indica a formação de grupos carboxilas ( $\text{COO}^-$ ) durante a gelatinização. O aparecimento desta banda para o amido de milho in natura (Figura 6.18) pode estar relacionado a algum tratamento térmico ou processo de secagem que o produto passou durante sua fabricação.

A Figura 6.18 ilustra o espectro infravermelho do amido de milho in natura com indicação das bandas mais pronunciadas, cujas atribuições, baseadas em Lima (1997), Moreira *et al.* (2017) e Weisseborn *et al.* (1995) são apresentadas na Tabela 6.9.

Figura 6.18 - Espectro infravermelho do amido de milho in natura



**Tabela 6.9- Atribuição de bandas de absorção no infravermelho do amido de milho em pó**

Posição das bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3404	Vibração de estiramento de O-H (ligação de hidrogênio intramolecular)
2934, 2889	Vibração de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, da ligação CH dos grupos CH <sub>2</sub>
2090	Desconhecida
1640	Deformação angular H-O-H devido a presença de molécula de água
1449	Deformação de CH <sub>2</sub>
1410	Alongamento simétrico de COO <sup>-</sup> em sais de ácido carboxílico
1344	Deformação plana de O-H junto com deformação C-H
1149	Alongamento do anel C-O-C junto com alongamento C-OH e deformação O-H
1007	Vibração de estiramento C-O junto com estiramento C-C e deformação O-H
930	Vibração de estiramento assimétrico e deformação angular do anel
858	Deformação de C1-H
766 a 400	Diferentes vibrações do anel

## 6.4 Microflotação

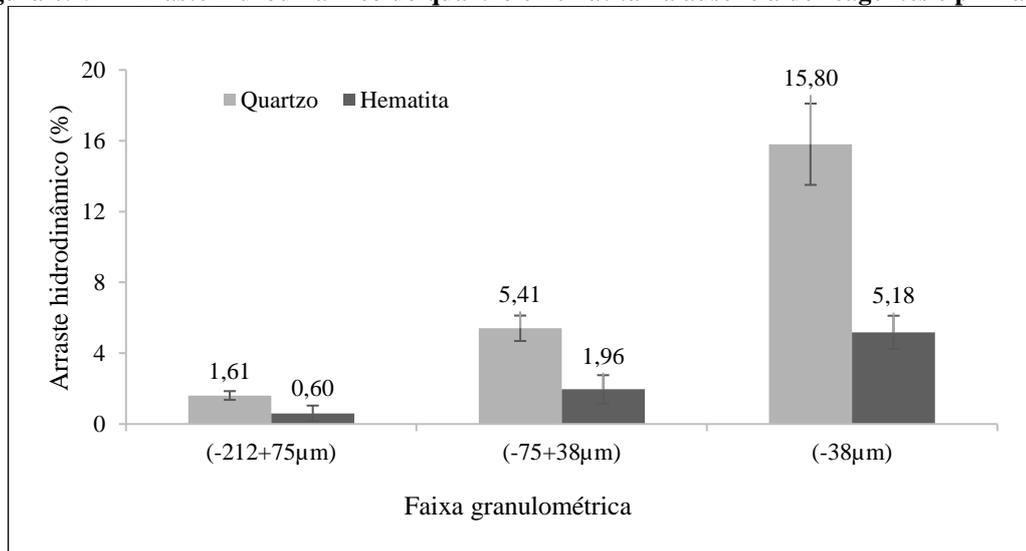
### 6.4.1 Ensaios de determinação do arraste hidrodinâmico

Em uma primeira fase foram efetuados ensaios de microflotação do quartzo e hematita para as três frações granulométricas (-212+75 µm, -75+38 µm e -38µm), em pH natural (~7,5), somente em água destilada (sem adição de reagentes) com o objetivo de determinar o arraste hidrodinâmico dos minerais. Os resultados estão apresentados na Figura 6.19.

Observa-se que, conforme esperado, o arraste hidrodinâmico do quartzo foi maior do que da hematita em todas as faixas granulométricas. Este comportamento provavelmente está relacionado com a menor massa específica do quartzo (~2,65 g/cm<sup>3</sup>) em relação à hematita (~5,23 g/cm<sup>3</sup>). Nota-se também o aumento do arraste hidrodinâmico com a redução da granulometria. Conforme reportado na literatura, o arraste hidrodinâmico de partículas finas na espuma ocorre em função da sua pequena massa (Lima *et al.*, 2016; Sivamohan, 1990; Trahar, 1981). Os valores encontrados de arraste hidrodinâmico para cada mineral e fração

granulométrica foram aplicados na Equação 16 para cálculo da flotabilidade nos ensaios na presença de reagentes.

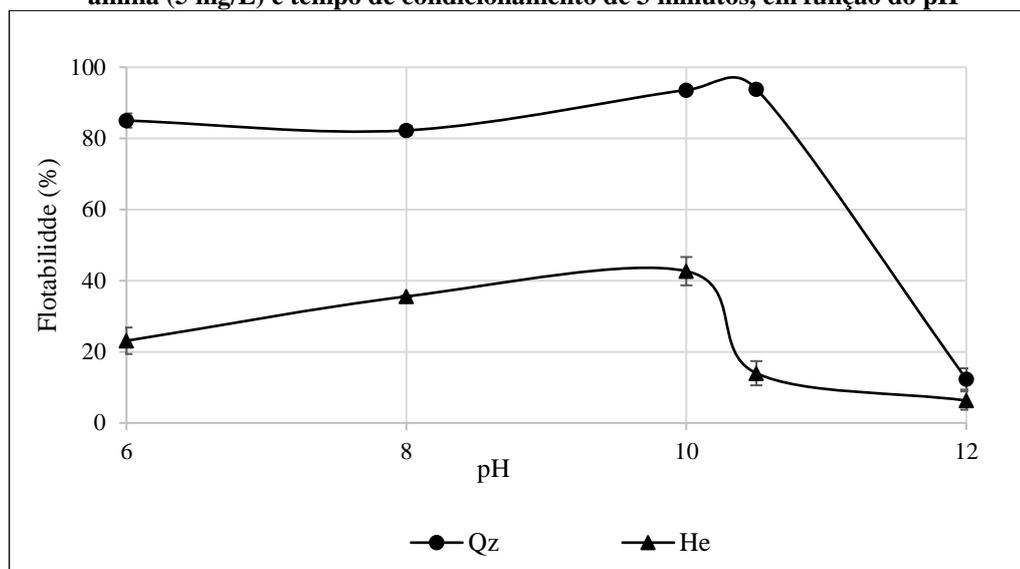
**Figura 6.19 - Arraste hidrodinâmico do quartzo e hematita na ausência de reagentes e pH natural**



#### 6.4.2 Ensaios na presença de reagentes

A Figura 6.20 apresenta a flotabilidade do quartzo e hematita com amida-amina, na ausência de depressor, em função do pH. Como pode ser observado a flotabilidade do quartzo foi alta (acima de 80%) na faixa de pH entre 6 e 10,5. Em pH 10,5 a recuperação da hematita (13%) foi 81% menor do que a recuperação do quartzo, representando a maior janela de seletividade na separação entre os dois minerais. Essa grande diferença entre as flotabilidades dos minerais dá indício da necessidade de dosagens muito menores de amido, ou até da sua eliminação, na flotação catiônica reversa de minério de ferro. No caso da hematita a máxima flotabilidade obtida na faixa de pH estudada foi de 40%. No pH 12 as flotabilidades tanto do quartzo quanto da hematita, foram significativamente baixas (~10%), o que provavelmente está relacionado com a baixa concentração da espécie iônica do coletor, pois o seu pKa = 8,3 (Tabela 6.7). Este comportamento de queda brusca da flotabilidade do quartzo e da hematita em pH 12 é similar aos resultados de ensaios de microflotação com aminas, publicados na literatura (Iwasaki *et al.*, 1960; Lelis *et al.*, 2019; Smith & Scott, 1990).

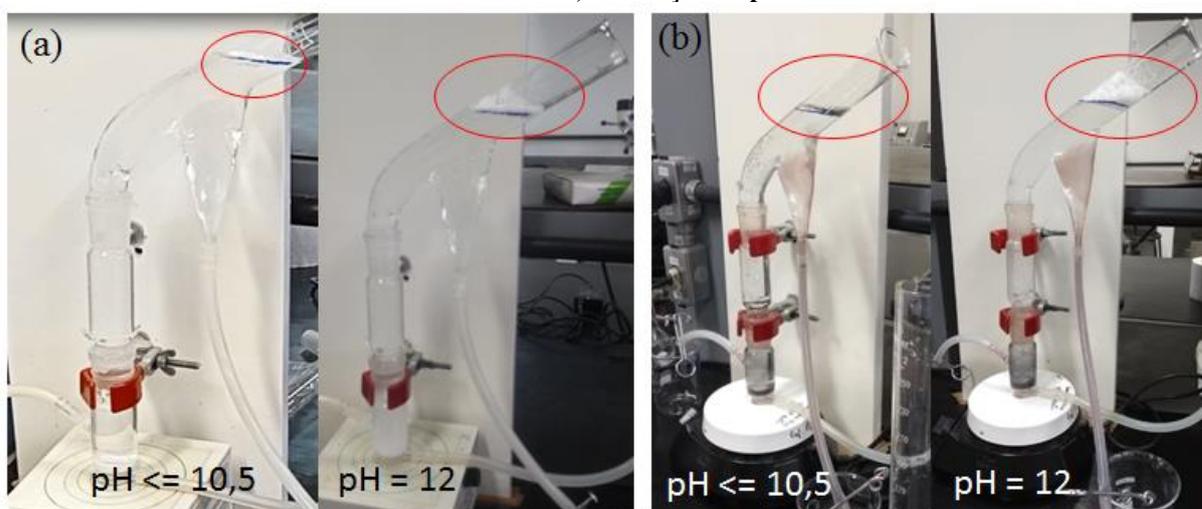
**Figura 6.20 - Flotabilidade do quartzo e hematita, na fração granulométrica -212+75  $\mu\text{m}$ , com amida-amina (5 mg/L) e tempo de condicionamento de 3 minutos, em função do pH**



A Figura 6.21 mostra o aspecto visual da espuma formada nos ensaios de microflotação do quartzo (6.21(a)) e da hematita (6.21(b)), utilizando amida-amina. Em pH 12, quando as formas moleculares são predominantes na solução, ocorre a formação de uma camada espessa de espuma. Nos outros valores de pH testados há a formação de uma lâmina de espuma.

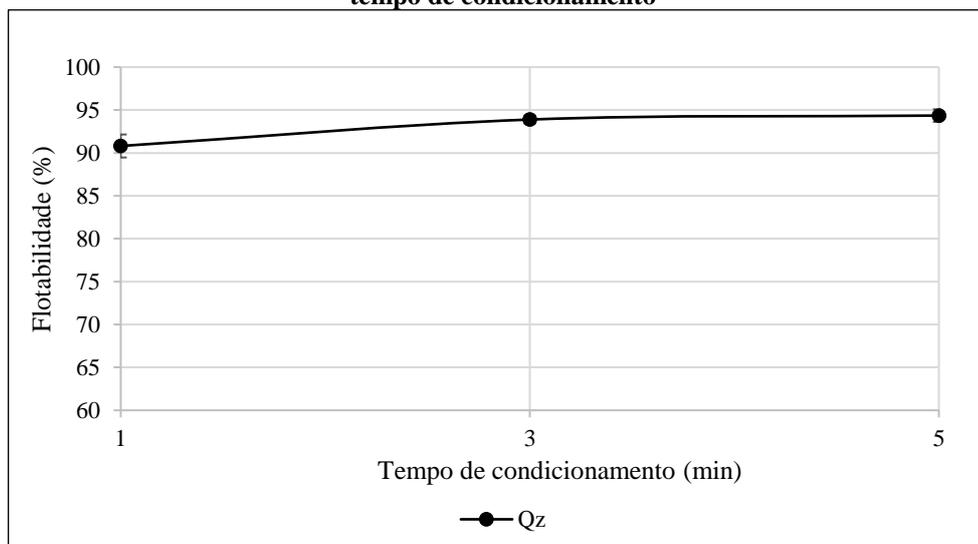
A partir do resultado de maior janela de seletividade entre quartzo e hematita fixou-se o valor de pH em 10,5 para os demais ensaios de microflotação com o coletor amida-amina. Este valor foi igual ao pré-definido para etermonoamina.

**Figura 6.21 - Aspecto visual da espuma em ensaio de microflotação do quartzo (a) e da hematita (b) com amida-amina, em função do pH**



Na Figura 6.22 são apresentados os resultados de flotabilidade do quartzo com amida-amina em função do tempo de condicionamento. A recuperação do quartzo foi superior a 90% para todos os tempos de condicionamento avaliados e a diferença de resultado foi ainda menos significativa quando se alterou de 3 minutos (95,50%) para 5 minutos (95,96%). Assim, para os demais testes com a amida-amina, o tempo de condicionamento foi fixado em 3 minutos, valor igual ao pré-definido para etermonoamina.

**Figura 6.22 - Flotabilidade do quartzo (-212+75  $\mu\text{m}$ ) com amida-amina (5 mg/L) e pH 10,5, em função do tempo de condicionamento**

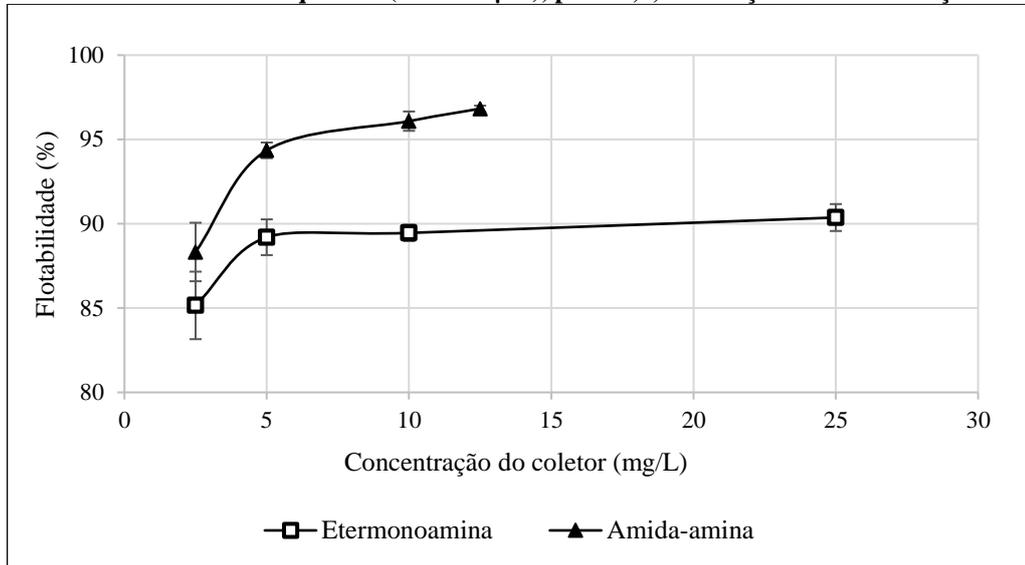


Os resultados dos ensaios de microflotação para as três faixas granulométricas do quartzo (-212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -38  $\mu\text{m}$ ), na ausência de depressor e em função da concentração dos coletores etermonoamina e amida-amina, são apresentados nas Figuras 6.23-6.25.

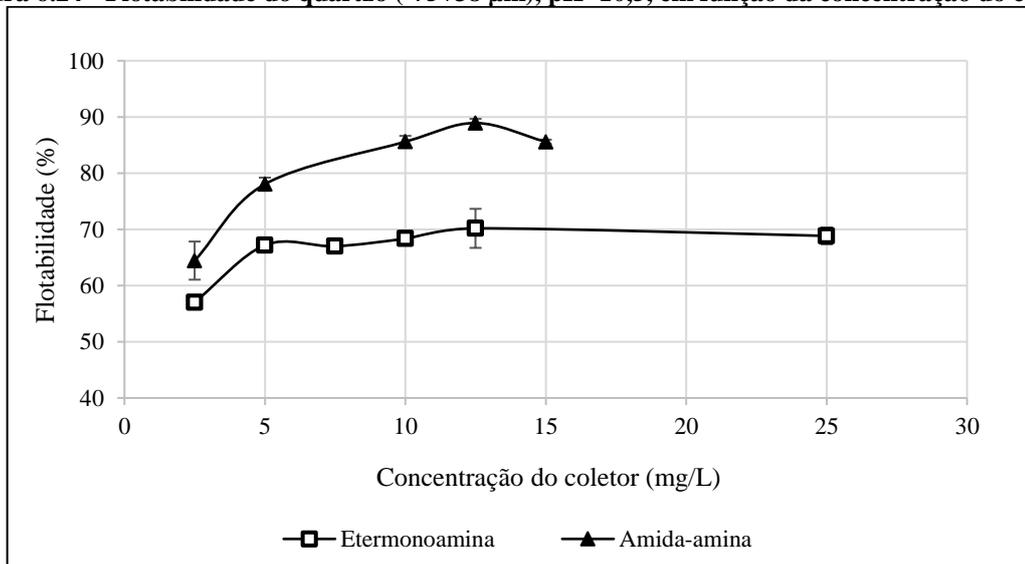
Ao analisar as Figuras 6.23 e 6.24 observa-se que para as frações granulométricas mais grossas (-212+75  $\mu\text{m}$  e -75+38  $\mu\text{m}$ ) as flotabilidades do quartzo com amida-amina são significativamente superiores às com etermonoamina. Porém, para a fração mais fina do quartzo (-38  $\mu\text{m}$ ) nota-se na Figura 6.25 que em concentrações de até 10 mg/L de coletor a flotabilidade é maior quando usa-se a etermonoamina. Com o aumento da concentração, há uma tendência de inversão do comportamento da flotabilidade, e esta torna-se maior com o uso da amida-amina. O maior poder de coleta do quartzo pela amida-amina pode estar relacionado com a sua menor CMC da amida-amina (~150 mg/L) em relação à CMC da eteramina (~800 mg/L) e sua

maior atividade superficial (Figura 6.13) (Liu *et al.*, 2020; Neder & Leal Filho, 2006; Somasundaran & Moudgil, 1987).

**Figura 6.23 - Flotabilidade do quartzo (-212+75  $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do coletor**



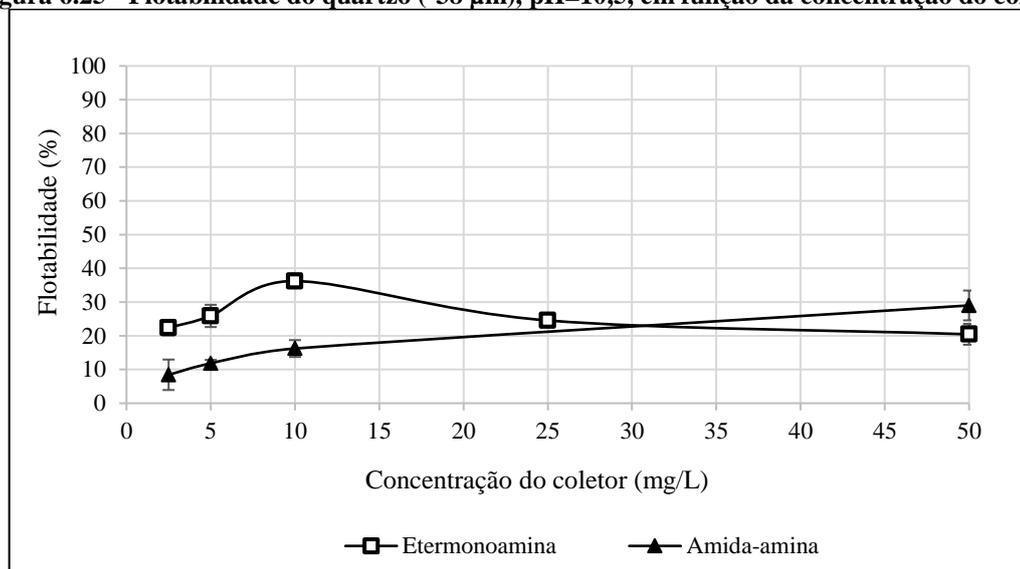
**Figura 6.24 - Flotabilidade do quartzo (-75+38  $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do coletor**



Com relação às diferenças na granulometria das partículas, observou-se a necessidade de concentrações mais elevadas de coletor para elevar a flotabilidade à medida que há a redução no tamanho das partículas, o que era esperado em função de maior área superficial específica das mesmas. Porém, mesmo em altas concentrações, a flotabilidade verdadeira da fração -38  $\mu\text{m}$  do quartzo (após subtração do arraste hidrodinâmico que foi 15,8% (Figura 6.19)) alcançou

no máximo ~35%. Isso provavelmente ocorreu devido à menor quantidade de movimento das partículas finas e sua baixa probabilidade de colisão com as bolhas (Sivamohan, 1990; Trahar, 1981).

**Figura 6.25 - Flotabilidade do quartzo (-38  $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do coletor**



As Figuras 6.26-6.28 apresentam a flotabilidade das diferentes frações granulométricas da hematita, com os coletores etermonoamina e amida-amina, em função da concentração do depressor amido de milho. Para estes ensaios, foram fixadas concentrações de coletor para cada granulometria, em função dos resultados de maior flotabilidade do quartzo, sendo: 2,5 mg/L para -212+75  $\mu\text{m}$ , 5 mg/L para -75+38  $\mu\text{m}$  e 10 mg/L para -38  $\mu\text{m}$ .

Analisando os resultados verifica-se que na ausência do amido a flotabilidade da hematita é significativamente menor com a amida-amina (< 10%) do que com a etermonoamina (< 20-40%) para todas as frações granulométricas. Esse comportamento indica menor afinidade da amida-amina com a superfície da hematita comparada à etermonoamina, coerente com o menor ângulo de contato da hematita na presença de amida-amina do que eteramina observado por Silva *et al.* (2021). Isso tende a favorecer a realização de um processo seletivo de flotação reversa de minério de ferro com dosagens muito menores de amido ou até sem seu uso.

Figura 6.26 - Flotabilidade da hematita (-212+75  $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do amido

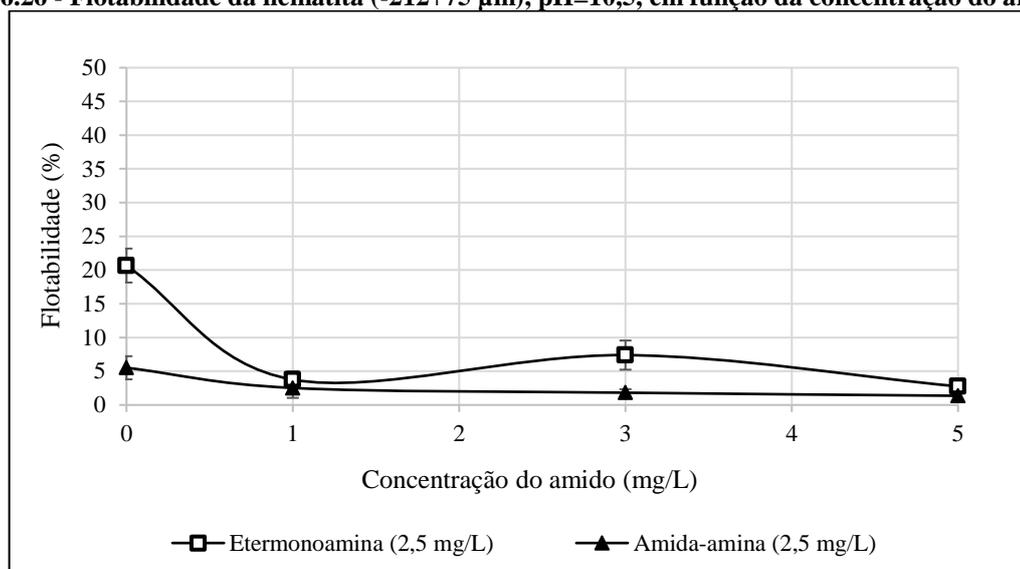
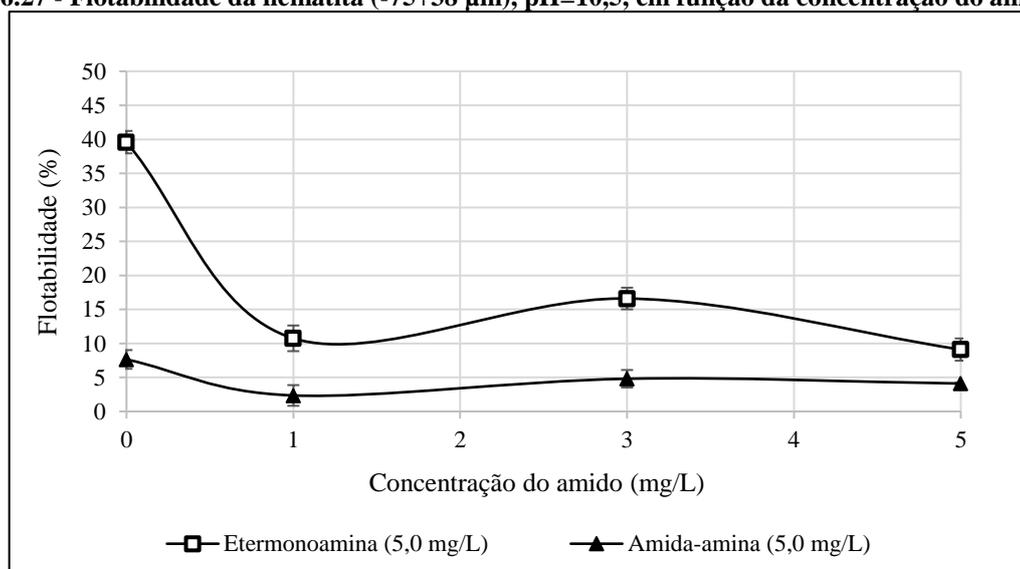


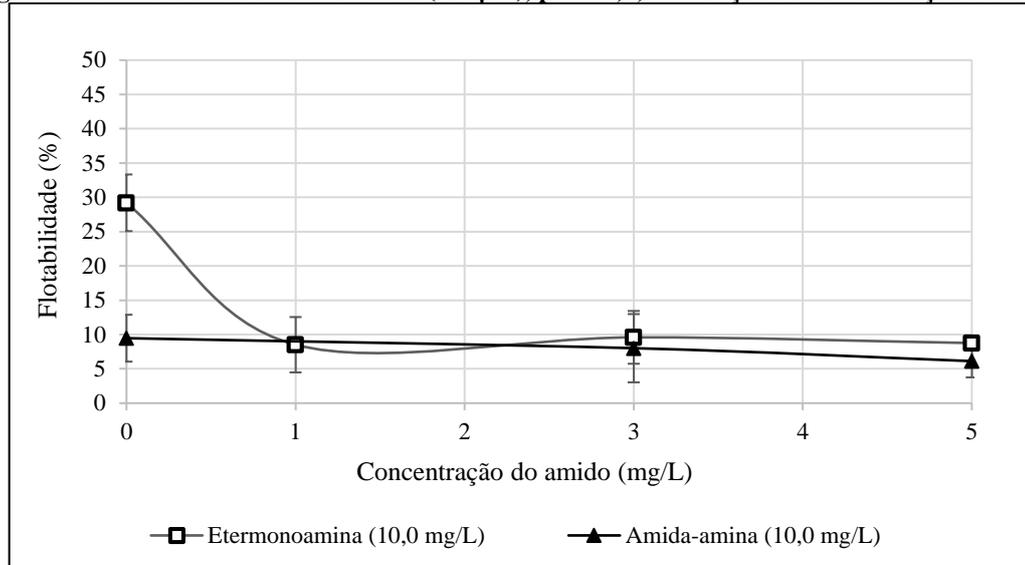
Figura 6.27 - Flotabilidade da hematita (-75+38  $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do amido



Nos ensaios utilizando amido (Figuras 6.26-6.28), nota-se que a hematita é deprimida para todas as concentrações testadas (flotabilidade < 10%) na presença tanto de amida-amina quanto de etermonoamina. Lima (1997) e Lelis (2014) também observaram que a depressão da hematita era alcançada a partir da concentração de 1 mg/L, mesmo na concentração de 50 mg/L de eteramina. Nos diversos trabalhos disponíveis na literatura, tem-se que a adsorção do amido na superfície dos óxidos de ferro ocorre através de complexação com sítios metálicos, associado a fortes interações ácido-base, além de ligações de hidrogênio entre grupo de hidroxilas da superfície do amido e do mineral (Lima, 1997; Liu *et al.*, 2000; Moreira *et al.*, 2017; Pavlovic

& Brandao, 2003; Raju *et al.*, 1997; Weisseborn *et al.*, 1995). Porém, é interessante ressaltar que comparando os resultados de flotabilidade da hematita com e sem amido, o uso do amido reduz pouco a flotabilidade da hematita quando a amida-amina é o coletor (que já era abaixo de 10% sem amido), nas três frações granulométricas. No caso da etermonoamina, ao contrário da amida-amina, a adição do amido foi essencial para inibir a flotabilidade da hematita.

**Figura 6.28 - Flotabilidade da hematita (-38  $\mu\text{m}$ ), pH=10,5, em função da concentração do amido**

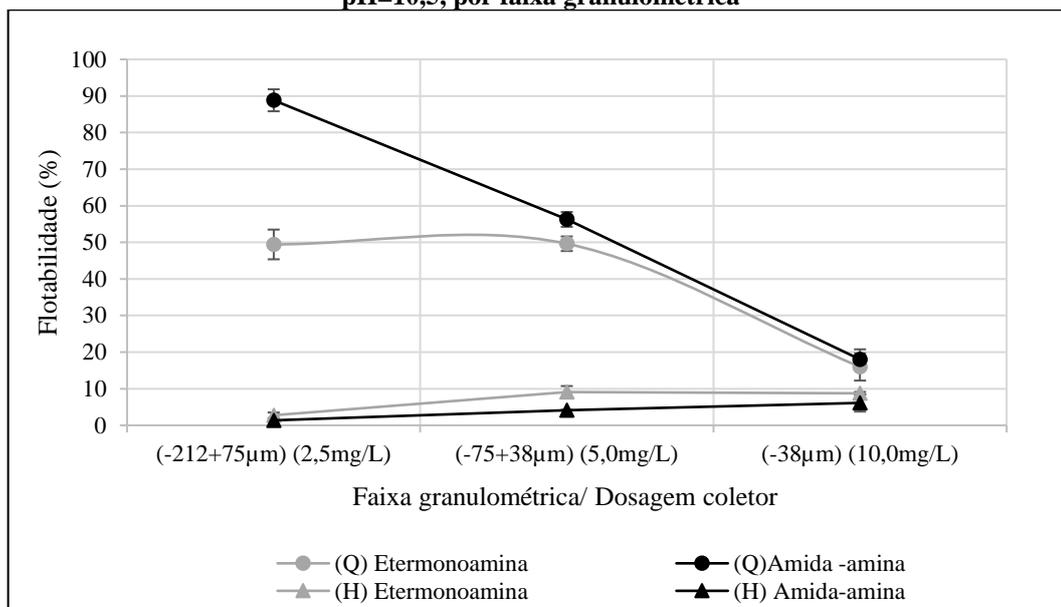


Na Figura 6.29 são mostrados os resultados da microflotação do quartzo e da hematita, previamente condicionados com amido (5 mg/L), nas três faixas granulométricas estudadas, com etermonoamina e amida-amina. Observa-se que para ambos os coletores, a flotabilidade do quartzo é maior do que da hematita, principalmente para as frações mais grossas. Segundo Lima (1997), utilizando amina e amido, a flotação seletiva entre o quartzo e a hematita em pH 10,5 é possível porque: i) o amido se adsorve preferencialmente sobre a hematita, ii) a densidade de adsorção da amina é maior sobre o quartzo, iii) a quantidade de amina que se adsorve sobre a hematita, contendo amido previamente adsorvido é insuficiente para torná-la hidrofóbica e iv) a quantidade de amido adsorvido sobre o quartzo é insuficiente para manter o caráter hidrofílico do mineral após adsorção da amina.

Para a fração -212+75  $\mu\text{m}$  o uso da etermonoamina na presença de 5 mg/L de amido levou a uma diminuição significativa da flotabilidade do quartzo de ~85% sem o amido para ~50% com o amido (compare Figuras 6.29 e 6.23). Para a amida-amina nas mesmas condições, a

flotabilidade do mineral permaneceu acima de 90%. Por essa ser a fração granulométrica mais grossa e logo, de menor área superficial específica ( $0,255 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (Tabela 6.4), é possível que a concentração de amido utilizada tenha sido alta, levando a formação de clatrato (Lima *et al.*, 2013; Shrimali *et al.*, 2017), o que pode ter prejudicado a flotabilidade do quartzo.

**Figura 6.29 - Flotabilidade do quartzo (Q) e hematita (H) pré-condicionados com amido (5 mg/L), pH=10,5, por faixa granulométrica**

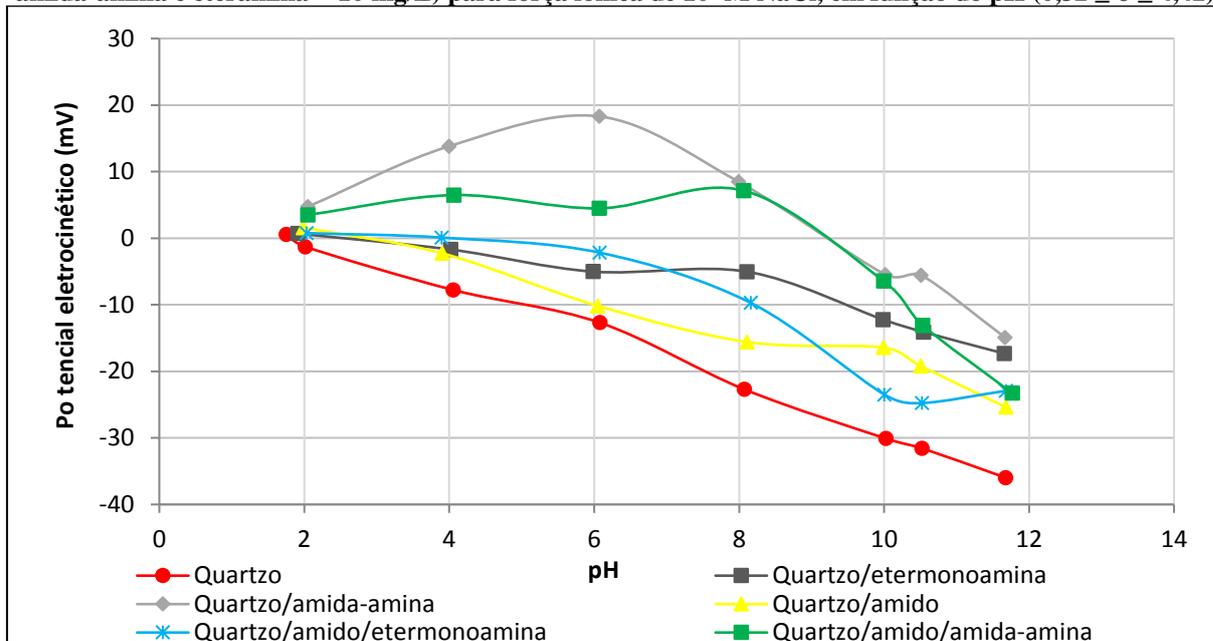


Como pode ser observado na Figura 6.29 com a redução da granulometria do quartzo os efeitos dos dois coletores se aproximaram, sendo a flotabilidade levemente maior com a amida-amina do que com a etermonoamina. Na fração  $-38 \mu\text{m}$  praticamente parece não existir janela de seletividade entre quartzo e hematita, tanto para etermonoamina quanto para a amida-amina. O arraste hidrodinâmico do quartzo nessa fração é bastante elevado ( $\sim 15\%$ ), cerca de três vezes maior do que a hematita ( $\sim 5\%$ ), dificultando a obtenção de conclusões a respeito do efeito dos reagentes. Segundo Trahar (1981) conclusões a partir de flotação de frações individuais e condições simplificadas, como é o caso de microflotação em tubo de Hallimond, devem ser avaliadas cuidadosamente no caso de partículas muito finas. Em sistemas reais as taxas de flotação não caem tão rapidamente com o tamanho, como no caso de flotação de frações individuais e condições simplificadas.

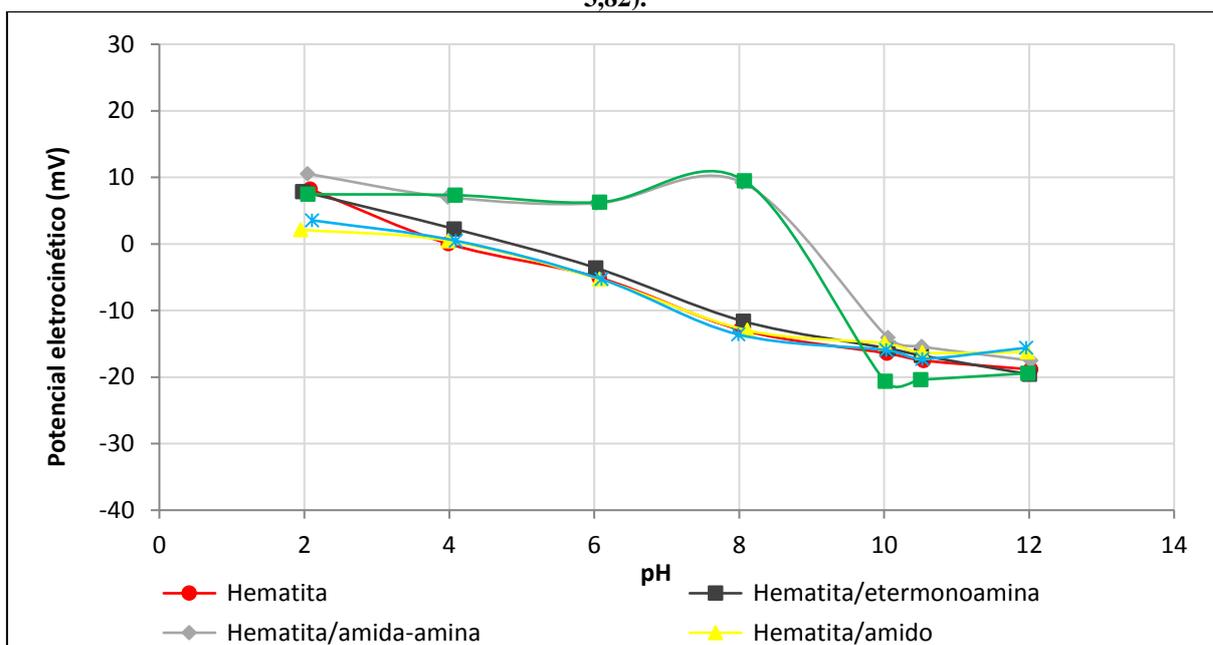
## 6.5 Potencial eletrocinético

As Figuras 6.30 e 6.31 apresentam as curvas de potencial eletrocinético do quartzo e hematita, respectivamente, em função do pH, na ausência e presença dos reagentes.

**Figura 6.30 - Potencial eletrocinético do quartzo na ausência e na presença de reagentes (amido = 5 mg/L; amida-amina e eteramina = 10 mg/L) para força iônica de  $10^{-3}$ M NaCl, em função do pH ( $0,32 \leq \sigma \leq 4,42$ )**



**Figura 6.31 - Potencial eletrocinético da hematita na ausência e na presença de reagentes (amido = 5 mg/L; amida-amina e eteramina = 10 mg/L) para força iônica de  $10^{-3}$ M NaCl, em função do pH ( $0,16 \leq \sigma \leq 3,82$ ).**



Observa-se na Figura 6.30 que o PIE do quartzo foi identificado próximo ao pH 1,8, coerente com valores em torno de pH 2 encontrados por outros autores (Aguiar, 2014; Liu *et al.*, 2016; Lopes & Lima, 2009). Analisando a Figura 6.31 nota-se que o PIE da hematita foi obtido em torno de pH 4. Este valor é próximo aos PIE's de 4,5 e 4,8 obtidos por Moreira *et al.* (2017) e Peçanha *et al.* (2019), porém, bem inferior aos de outros trabalhos disponíveis na literatura (Henriques, 2012; Lopes & Lima, 2009; Montes-Sotomayor *et al.*, 1998), que variam entre pH 6 e 7,5. Na sub-amostra -38  $\mu\text{m}$  de hematita foi identificado quartzo (Figura 6.6). O potencial zeta da hematita foi efetuado com suspensão de partículas -10  $\mu\text{m}$ , removidas da fração -38  $\mu\text{m}$ , usando a lei de Stokes para calcular o tempo de sedimentação de partículas de hematita (peso específico = 5,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) até uma determinada altura. Assim, na suspensão sobrenadante recolhida após sedimentação podem ter sido removidas, junto com a hematita, partículas de quartzo (peso específico = 2,65  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), o que pode ter levado ao deslocamento do PIE das partículas para 4, o que está coerente com a literatura (Carlson & Kawatra, 2013). Comparando os minerais, o potencial eletrocinético do quartzo é mais negativo do que da hematita ao longo de toda faixa de pH avaliada, resultado este consistente com os trabalhos citados anteriormente.

Analisando primeiramente apenas a influência dos coletores, observa-se pela Figura 6.30 que, após o condicionamento com amida-amina, a alteração do potencial eletrocinético do quartzo para valores mais positivos foi mais significativa do que após o condicionamento com etermonoamina. Com a amida-amina o PIE foi deslocado para ~ pH 9,2, enquanto que com a etermonoamina o deslocamento foi para ~ pH 3. Isso é um indício de forte interação entre a amida-amina e o quartzo, o que está coerente com os resultados de microflotação em que a amida-amina levou, no geral, à maior flotabilidade desse mineral do que a etermonoamina. No caso da amida-amina, verificou-se a reversão do potencial eletrocinético do quartzo de negativo para positivo até pH 8, que é próximo ao  $\text{pK}_a = 8,3$  do reagente. Isso indica que a adsorção da amida-amina no quartzo é específica e pode estar relacionada com a atração eletrostática dos cátions amida-aminium, além da co-adsorção e precipitação da amida-amina molecular na interface sólido /líquido, similar ao que é reportado na literatura para as aminas (Castro *et al.*, 1986; Lima *et al.*, 2005; Smith & Scott, 1990). A partir de pH 8 houve diminuição do potencial eletrocinético do mineral até o pH 12. Porém, os módulos negativos dos mesmos se mantiveram menores do que os módulos dos valores negativos de potencial eletrocinético do mineral sem reagente.

Na Figura 6.31 nota-se que a amida-amina também levou à maior alteração nos valores de potencial eletrocinético da hematita do que a etermonoamina, principalmente na faixa de pH entre 4 e 8, em que predominam as espécies iônicas. A partir de pH 8 houve diminuição acentuada do potencial eletrocinético do mineral até o pH 10 e acima de pH 10 os valores de potencial eletrocinético da hematita condicionada com ambos coletores ficaram praticamente iguais aos valores de potencial eletrocinético do mineral sem reagente, que pode estar relacionado com a diminuição acentuada de cátions na solução. Silva *et al.* (2021) também observaram para o quartzo e hematita, usando uma amida-amina, que a alteração do potencial eletrocinético foi mais significativa em pH 8 do que para pH's 10 e 11. Os ensaios de microflotação mostraram recuperação da hematita com amida-amina entre 20% e 40% até pH 10, e uma queda em pH 10,5 (13%), ponto em que o potencial eletrocinético praticamente não foi alterado.

Após o condicionamento somente com amido, comparado com a situação de ausência de reagentes, o potencial eletrocinético do quartzo (Figura 6.30) é menos negativo em toda faixa de pH estudada, e o da hematita (Figura 6.31), apesar da alteração pouco significativa, também é menos negativo na faixa de pH entre 4 e 12. Apesar do amido ser levemente aniônico, provavelmente esse efeito se deve à atração eletrostática de íons  $\text{Na}^+$ , oriundos do NaOH utilizado na gelatinização do amido (Lelis *et al.*, 2019). No caso da hematita, em pH 2 a sua superfície era positiva e a adsorção do amido, levemente negativo, alterou o potencial eletrocinético para próximo do neutro.

Ao comparar os valores do potencial eletrocinético do quartzo somente com um dos coletores e condicionado com amido e coletor (Figura 6.30) observa-se que, de maneira geral, a presença do amido levou a redução dos módulos do potencial. Isso pode ser indício de que a adição prévia do amido influenciou na adsorção dos coletores na superfície do quartzo. Porém, esse efeito provavelmente foi pouco significativo, pois os ensaios de microflotação mostraram elevada flotabilidade do quartzo, mesmo na presença do amido. A redução da flotabilidade do quartzo foi mais significativa quando o mineral na fração granulométrica  $-212+75 \mu\text{m}$  foi condicionado com amido antes da etermonoamina (Figura 6.29), mas provavelmente devido a ocorrência de clatrato. Estes resultados corroboram com estudos que mostram a baixa densidade de adsorção do amido sobre o quartzo (Lima, 1997; Liu *et al.*, 2000; Pavlovic & Brandao, 2003;

Peçanha *et al.*, 2019). Assim como na ausência do amido, a alteração do potencial eletrocinético do quartzo usando amido foi maior para amida-amina do que para a etermonoamina, indicando a maior adsorção da amida-amina do que a etermonoamina, independente da presença do amido.

A curva de potencial eletrocinético da hematita, na presença de amido e etermonoamina, comparada com a curva obtida apenas na presença com etermonoamina, tendeu levemente a ficar mais próxima da curva obtida sem reagentes (Figura 6.31). A adsorção do amido na hematita é maior do que no quartzo, uma vez que a mesma é controlada por complexação química com o Fe, além de ligações de hidrogênio, prevenindo a adsorção de aminas na hematita (Kar *et al.*, 2013; Pavlovic & Brandao, 2003; Weisseborn *et al.*, 1995). Também se observa que os valores de potencial eletrocinético da hematita somente com amida-amina, e hematita com amido e amida-amina entre o pH 2 e 8 foram praticamente iguais e com grande alteração no potencial eletrocinético em relação ao potencial do mineral na ausência de reagentes, indicando que nesta faixa de pH a presença do amido não afetou a adsorção da amida-amina. As curvas ficaram diferentes entre pH 10 e 12, quando o condicionamento com amido e amida-amina fez com que os valores de potencial eletrocinético tornassem-se mais negativos do que, inclusive, os da hematita sem reagente. Os ensaios de microflotação na presença de amido e amida-amina realizados em pH 10,5 indicaram baixa flotabilidade da hematita.

## 6.6 Quantificação da adsorção dos coletores

Os resultados de quantificação da adsorção da amida-amina e da etermonoamina para as três faixas granulométricas (-38  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$  e -212+75  $\mu\text{m}$ ) do quartzo e da hematita estão apresentados nas Figuras 6.32 a 6.34. Os ensaios foram realizados no pH 10,5 em todas as frações granulométricas, onde foi obtida maior seletividade na separação entre quartzo e hematita na microflotação. Para a amida-amina, apenas na fração -38  $\mu\text{m}$ , foram efetuados ensaios em pH 8, próximo ao pKa deste coletor (8,3) e onde foi observada maior alteração nos valores dos potenciais eletrocinéticos dos minerais na presença desse coletor.

Figura 6.32 - Adsorção de amida-amina e etermonoamina na fração granulométrica -38 $\mu$ m do quartzo (Q) e hematita (H), em função da concentração inicial dos coletores

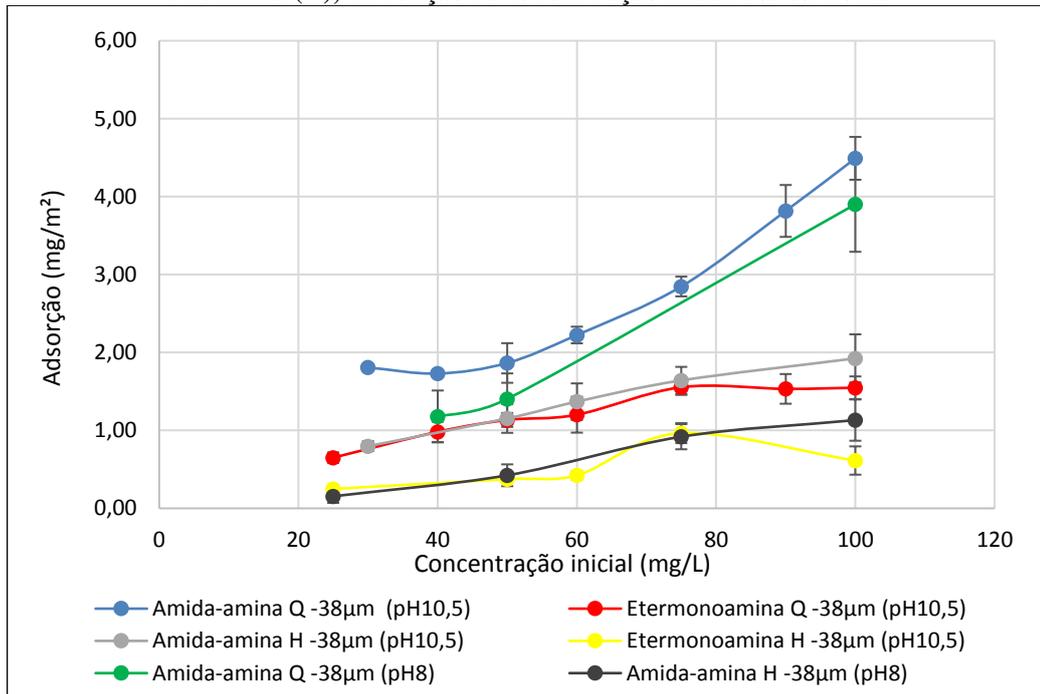
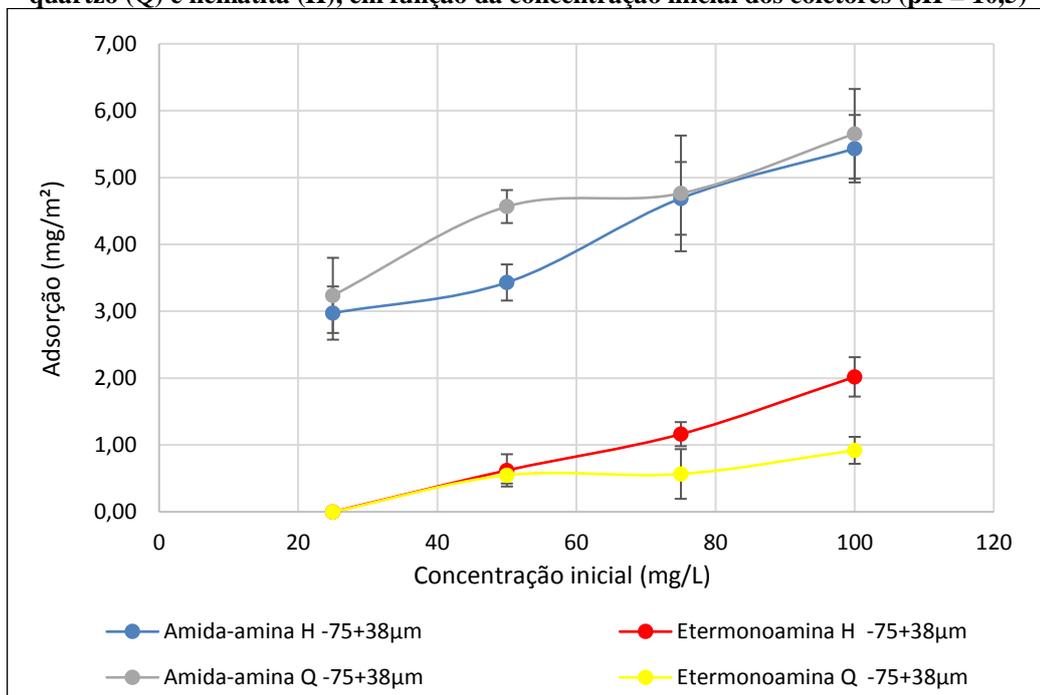
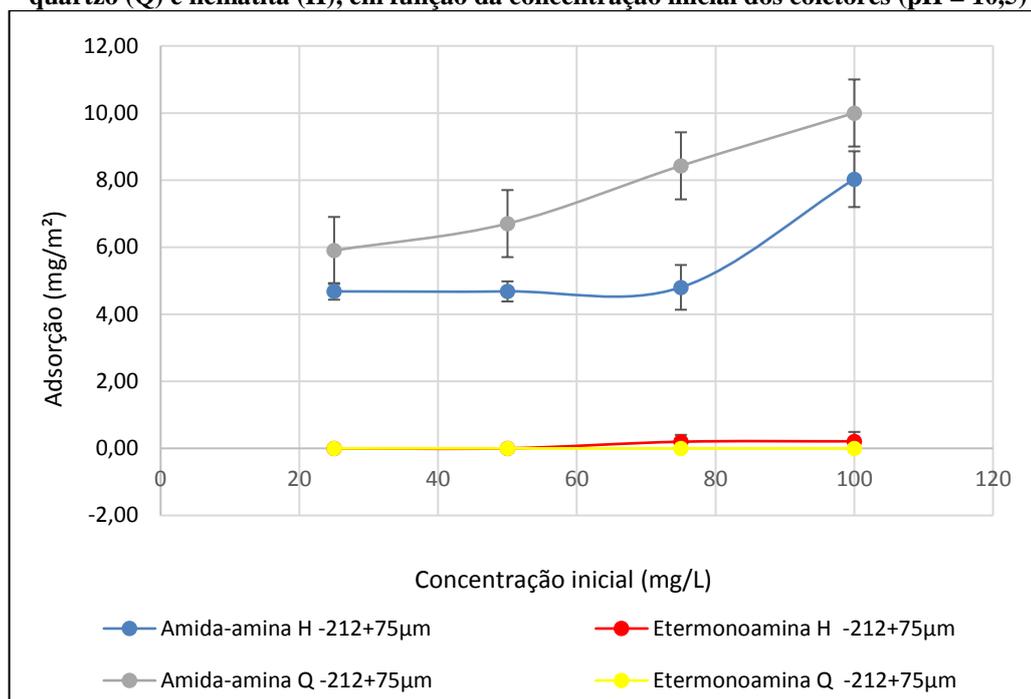


Figura 6.33 - Adsorção de amida-amina e etermonoamina na fração granulométrica -75+38  $\mu$ m do quartzo (Q) e hematita (H), em função da concentração inicial dos coletores (pH = 10,5)



**Figura 6.34 - Adsorção de amida-amina e etermonoamina na fração granulométrica -212+75  $\mu\text{m}$  do quartzo (Q) e hematita (H), em função da concentração inicial dos coletores (pH = 10,5)**



Observa-se para todas as frações granulométricas (Figuras 6.32-6.34) que a adsorção da amida-amina é significativamente maior em relação à etermonoamina, tanto no quartzo quanto na hematita. Este resultado é coerente com as alterações mais significativas no potencial eletrocinético de ambos os minerais condicionados com amida-amina (Figuras 6.30 e 6.31). No caso do quartzo isso também refletiu em maior flotabilidade com amida-amina do que com etermonoamina (Figuras 6.23-6.25). Porém, no caso da hematita apesar da maior adsorção da amida-amina, a flotabilidade com este coletor foi menor do que com a etermonoamina, mesmo na ausência de amido (Figuras 6.26-6.28).

Nas frações mais grossas as áreas superficiais específicas dos dois minerais reduzem significativamente comparado a fração -38  $\mu\text{m}$ , e são muito pequenas principalmente no caso do quartzo, o que dificulta a comparação de comportamento entre os minerais. Na fração -75+38  $\mu\text{m}$  (Figura 6.33) a pequena área superficial do quartzo (0,439  $\text{m}^2/\text{g}$ ) pode explicar a menor densidade de adsorção da etermonoamina neste mineral em relação a hematita (0,636  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Na fração -212+75  $\mu\text{m}$  (Figura 6.34) a pequena área superficial dos dois minerais (quartzo = 0,255  $\text{m}^2/\text{g}$  e hematita = 0,438  $\text{m}^2/\text{g}$ ) pode explicar a adsorção praticamente nula em ambos. Porém, no caso da amida-amina, a densidade de adsorção permaneceu elevada mesmo

nas frações granulométricas mais grossas (-75+38  $\mu\text{m}$  e 212+75  $\mu\text{m}$ ). No entanto, para a fração granulométrica -38  $\mu\text{m}$  a diferença na densidade de adsorção do reagente no quartzo em relação a hematita foi maior (Figura 6.32).

Ao comparar as curvas para diferentes valores de pH (Figura 6.32), nota-se que a adsorção da amida-amina é menor no quartzo e na hematita em pH 8 do que em pH 10,5. Como a amida-amina apresentou  $\text{pK}_a = 8,3$ , o aumento da densidade de adsorção deste coletor com o aumento do pH provavelmente é devido a ligação de hidrogênio e precipitação de espécies moleculares na superfície dos minerais. O aumento da densidade de adsorção sobre o quartzo em valores de pH mais alcalinos é relatado na literatura para outros coletores catiônicos (Takeda & Usui, 1987; Yuhua & Jianwei, 2005). Os ensaios de microflotação de quartzo e hematita na presença de amida-amina em função do pH mostraram que a flotabilidade do quartzo foi menor em pH 8 do que em pH 10,5 (82 e 94%, respectivamente), o que reflete a menor adsorção, enquanto que a da hematita foi maior em pH 8 do que em pH 10,5 (35 e 13%, respectivamente), contrariando a menor densidade de adsorção (ver Figura 6.20). Montes-Sotomayor *et al.* (1998) afirmaram que a amina molecular em solução prejudica a flotação da hematita em  $\text{pH} > 9$ , o que pode se aplicar neste caso para a espécie molecular da amida-amina também.

Outra observação é que a adsorção da amida-amina na hematita aumenta lentamente com o aumento da concentração inicial de coletor, mas aumenta rapidamente no quartzo (Figura 6.32). Yuhua & Jianwei (2005) também observaram um comportamento semelhante nas curvas de densidade de adsorção de um novo coletor (sal quaternário CS-22) no quartzo comparado com magnetita e hematita especular. O CS-22 foi mais seletivo do o cloreto de dodecilamina, e no caso da separação de quartzo e magnetita sem a necessidade de depressor, assim como observado no presente trabalho para a amida-amina.

## **6.7 Espectros no infravermelho**

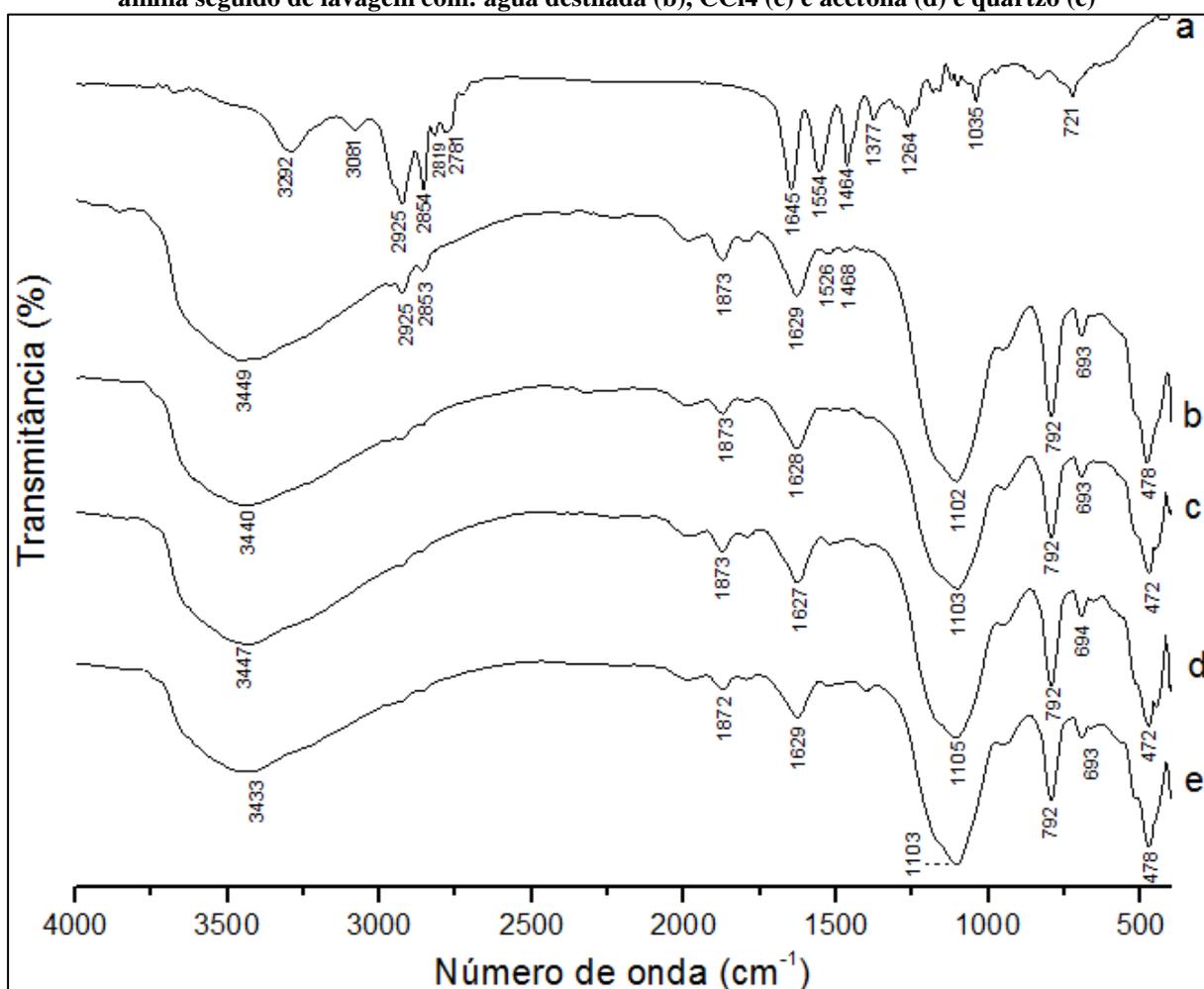
Neste item são abordados os estudos qualitativos de adsorção da amida-amina (Flotisor 10118), do amido de milho e de ambos reagentes nas superfícies do quartzo e da hematita em pH 10,5.

## 6.7.1 Quartzo

### 6.7.1.1 Adsorção de amida-amina

A Figura 6.35 apresenta os espectros infravermelhos da amida-amina (a), quartzo condicionado com amida-amina após lavagem com água destilada (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com CCl<sub>4</sub> (solvente apolar) (c) e com acetona (solvente polar) (d) e quartzo (e).

Figura 6.35 - Espectro infravermelho da amida-amina (a), quartzo condicionado em pH=10,5 com amida-amina seguido de lavagem com: água destilada (b), CCl<sub>4</sub> (c) e acetona (d) e quartzo (e)



No espectro infravermelho do quartzo condicionado com amida-amina, lavado somente com água destilada (Figura 6.35 (b)), as bandas observadas em 2853 e 2925 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas às vibrações de estiramento da ligação C-H de alcanos em cadeias hidrocarbônicas da molécula de amida-amina. Observa-se também o aparecimento de uma pequena banda em

1468  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser devido ao deslocamento da banda 1464  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à vibração angular de  $\text{CH}_2$  existente na molécula de amida-amina.

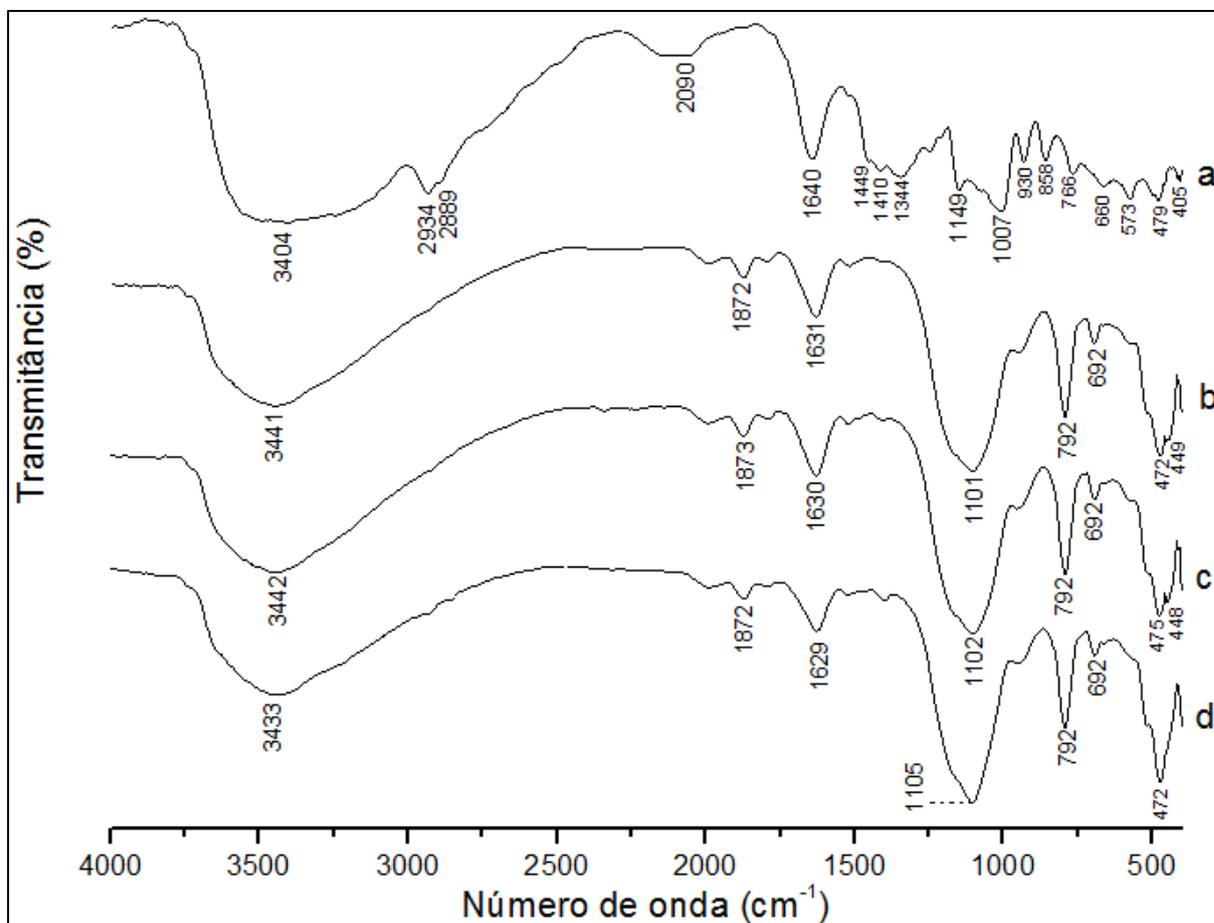
No espectro infravermelho do quartzo condicionado com amida-amina seguido de lavagem com água destilada e  $\text{CCl}_4$  (Figura 6.35 (c)), verifica-se diminuição acentuada das bandas na região entre 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  e próximo a 1470  $\text{cm}^{-1}$ . Esta redução foi ainda maior após lavagem com acetona (Figura 6.35 (d)). Lima (1997) verificou a remoção da eteramina adsorvida sobre o quartzo e a hematita com  $\text{CCl}_4$  e álcool etílico, sendo este comportamento uma evidência da interação eletrostática entre reagente e mineral, pois houve a remoção do reagente após lavagem com solvente polar (álcool etílico). Logo, pode-se afirmar que os resultados obtidos neste trabalho para amida-amina são coerentes com os mecanismos de adsorção no quartzo reportados na literatura para amina: atração eletrostática dos íons amida-aminium, co-adsorção e precipitação de amida-amina na interface sólido-líquido (Castro *et al.*, 1986; Smith & Scott, 1990).

#### **6.7.1.2 Adsorção de amido**

A Figura 6.36 ilustra os espectros infravermelhos do amido (a), quartzo condicionado com amido após lavagem com água destilada (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80°C (c) e quartzo (d).

Nota-se que o espectro do quartzo condicionado com o amido foi bastante similar ao espectro de referência do mineral na ausência de reagente, e conseqüentemente o espectro após lavagem com água aquecida a 80°C também foi similar. Pavlovic & Brandão (2003) também não conseguiram verificar a adsorção do amido no quartzo através de espectroscopia no infravermelho e sugeriram duas razões possíveis: o quartzo tem bandas de absorção intensas na mesma região de bandas importantes do amido e a quantidade adsorvida pode ficar abaixo do limite de detecção para análise. Diversos estudos já verificaram a baixa afinidade do amido com a superfície do quartzo (Lima, 1997; Liu *et al.*, 2000; Peçanha *et al.*, 2019).

Figura 6.36 - Espectro infravermelho do amido (a), quartzo condicionado com amido em pH 10,5 após lavagem com água destilada (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80°C (c) e quartzo (d)



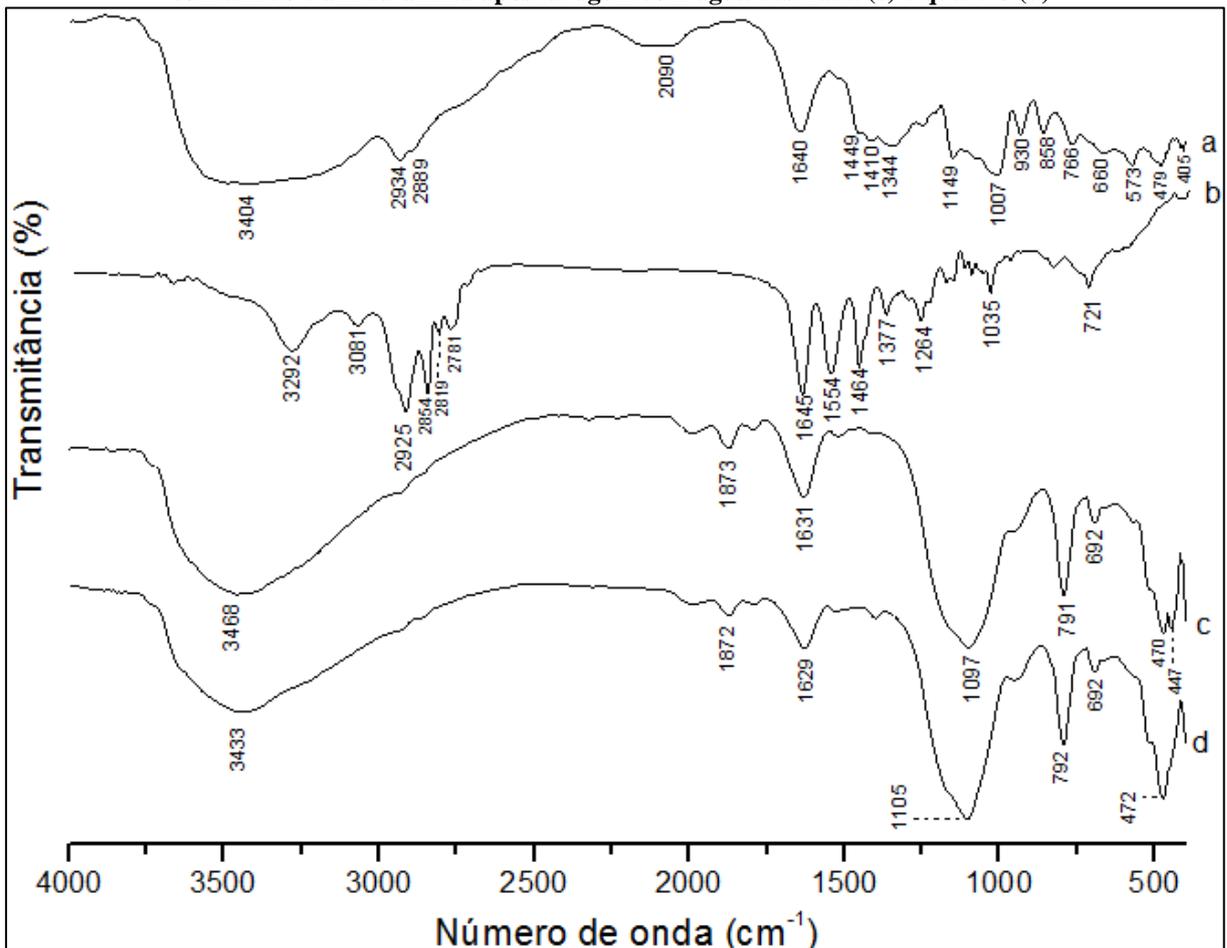
### 6.7.1.3 Adsorção de amido e amida-amina

A Figura 6.37 ilustra os espectros infravermelhos do amido (a), da amida-amina (b), quartzo condicionado com amido e amida-amina após lavagem com água destilada (c) e quartzo (d).

Observa-se após condicionamento prévio com amido e depois com amida-amina (Figura 6.37-c) que não há novas bandas ou alterações de bandas no espectro referência do quartzo. Então, apesar do espectro do quartzo não apresentar alteração após condicionamento apenas com amido (Figura 6.36), verifica-se que na presença do mesmo os picos oriundos da amida-amina identificados no espectro do quartzo condicionado com o coletor (Figura 6.35-b) não são mais observados. Esse comportamento pode estar relacionado à elevada diferença de concentração de amido (1000 mg/L) e amida-amina (80 mg/L) nos ensaios de adsorção, uma vez que mesmo

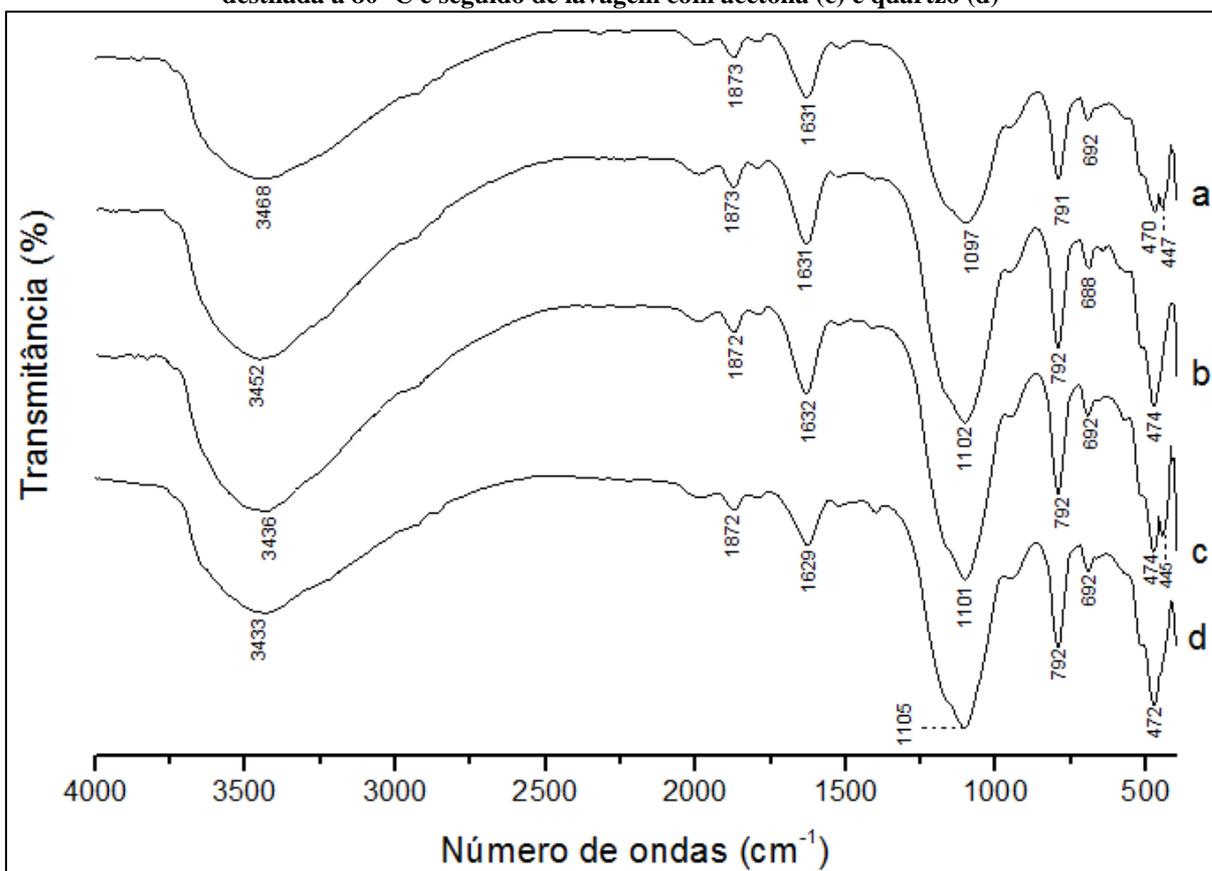
na presença de amido, esse coletor levou a alta flotabilidade do quartzo, o que comprova sua adsorção. Além disso, em pH 10,5, apesar do quartzo com amido e amida-amina apresentar potencial eletrocinético mais negativo (-13 mV) do que o quartzo condicionado apenas com amida-amina (-6 mV), esse valor ainda foi significativamente menos negativo comparado ao quartzo na ausência de reagentes (-32 mV) (ver Figura 6.30).

**Figura 6.37 - Espectro infravermelho do amido (a), amida-amina (b), quartzo condicionado em pH 10,5 com amido e amida-amina após lavagem com água destilada (c) e quartzo (d)**



Como o espectro do quartzo não foi alterado após condicionamento com amido, seguido de condicionamento com amida-amina, a lavagem do sólido com água destilada aquecida à 80 °C seguido de lavagem com os solventes CCl<sub>4</sub> (apolar) ou acetona (polar) também não causou nenhum efeito significativo no espectro do mineral, conforme pode ser observado na Figura 6.38.

Figura 6.38 - Espectro infravermelho do quartzo condicionado com amido e amida-amina em pH 10,5 após lavagem com água destilada (a), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80 °C e seguido de lavagem com CCl<sub>4</sub> (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80 °C e seguido de lavagem com acetona (c) e quartzo (d)



## 6.7.2 Hematita

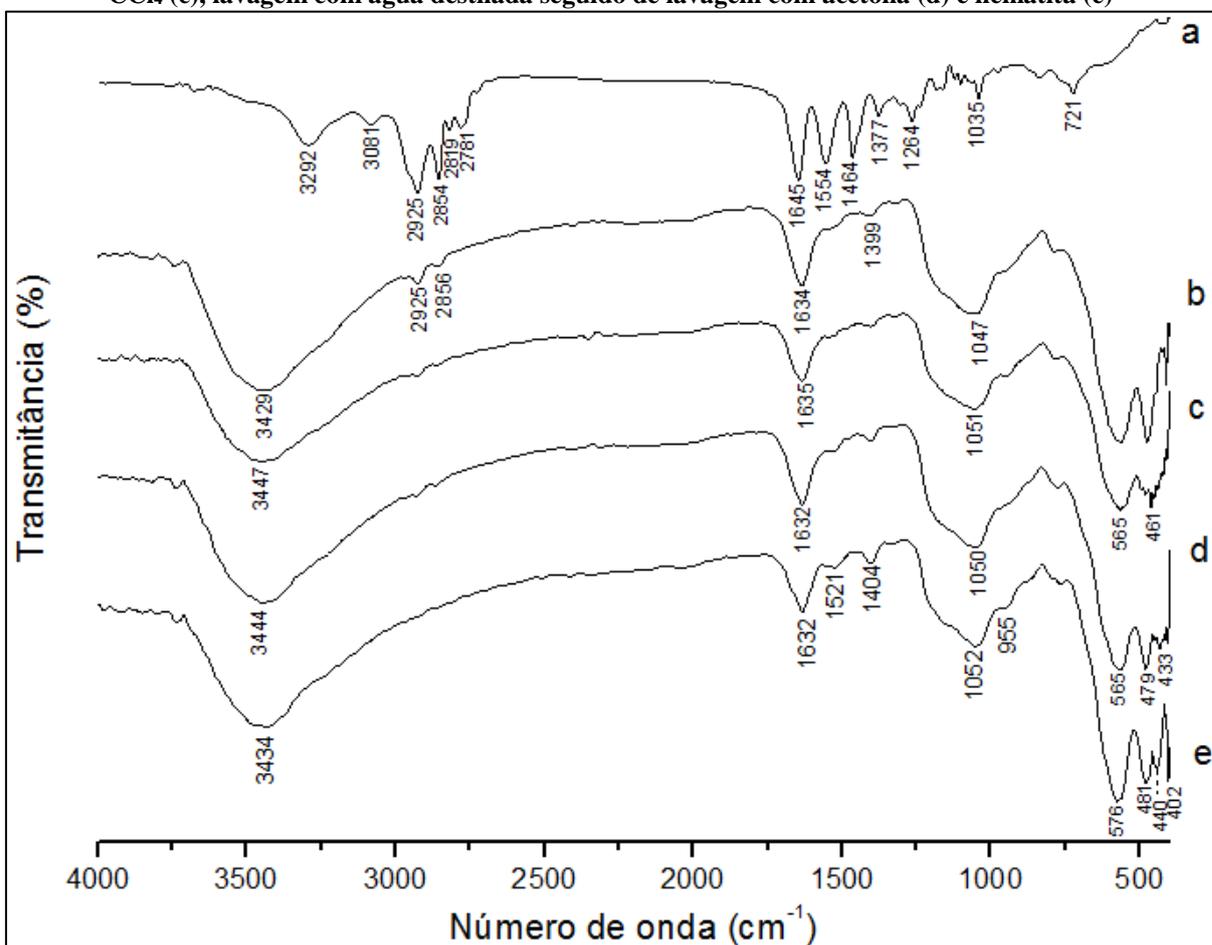
### 6.7.2.1 Adsorção de amida-amina

A Figura 6.39 apresenta os espectros infravermelhos da amida-amina (a), hematita condicionada com amida-amina após lavagem com água destilada (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com CCl<sub>4</sub> (solvente apolar) (c), lavagem com água destilada seguido de lavagem com acetona (solvente polar) (d) e hematita (e).

No espectro infravermelho da hematita condicionada com amida-amina, lavada somente com água destilada (Figura 6.39-b), as bandas observadas em 2856 e 2925 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas às vibrações de estiramento da ligação C-H de alcanos em cadeias hidrocarbônicas da molécula de amida-amina. No espectro infravermelho da hematita condicionada com amida-amina

seguido de lavagem com água destilada e  $\text{CCl}_4$  (Figura 6.39-c) ou com água destilada e acetona (Figura 6.39-d) verifica-se diminuição acentuada das bandas na região entre  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ . Assim como no caso do quartzo, este comportamento é uma evidência de adsorção física por atração eletrostática da amida-amina na hematita, além da precipitação da espécie molecular na interface sólido/líquido. A ausência de novos picos no quartzo e hematita tratados com amida-amina, com exceção daqueles presentes no espectro referência da amida-amina, comprova que este coletor se adsorve nos dois minerais sem a formação de novas ligações químicas.

**Figura 6.39 - Espectro infravermelho da amida-amina (a), hematita condicionada em  $\text{pH}= 10,5$  com amida-amina após lavagem com água destilada (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com  $\text{CCl}_4$  (c), lavagem com água destilada seguido de lavagem com acetona (d) e hematita (e)**

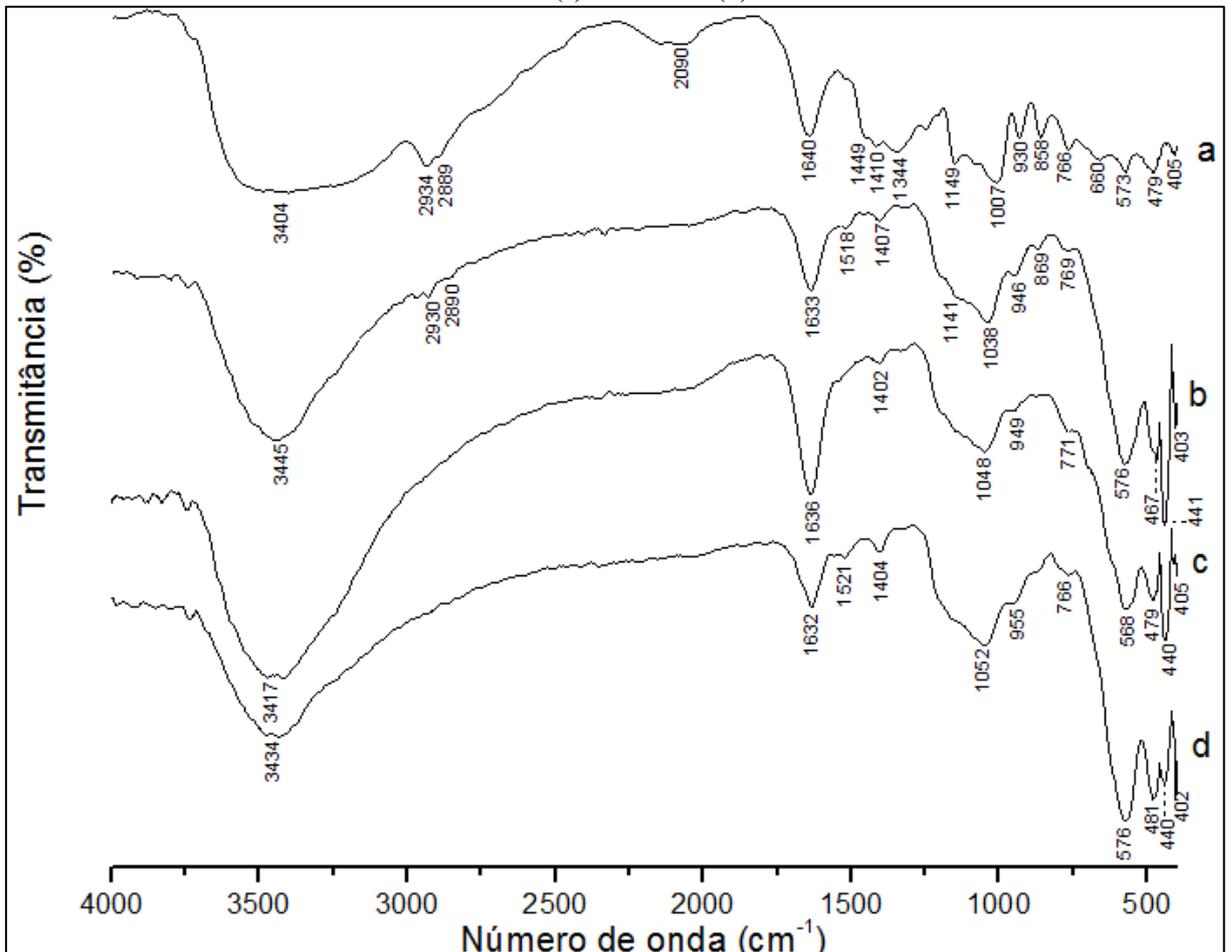


### 6.7.2.2 Adsorção de amido

A Figura 6.40 ilustra os espectros infravermelhos do amido (a), hematita condicionada com amido após lavagem com água destilada (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a  $80^\circ\text{C}$  (c) e hematita (d).

No espectro da hematita condicionada com amido, após lavagem dos sólidos com água destilada à temperatura ambiente (6.40-b) observa-se a presença das bandas suaves e pequenas a 2930 e 2890  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas à vibração de estiramento da ligação CH dos grupos  $\text{CH}_2$  do amido. Observa-se também uma banda suave em 1141  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser oriunda do deslocamento da banda 1149  $\text{cm}^{-1}$  do espectro do amido. As bandas 1038, 946, 869 e 769  $\text{cm}^{-1}$  podem ser oriundas do deslocamento de bandas tanto do espectro do amido, que na faixa entre 1007 e 400  $\text{cm}^{-1}$  são devido a vibrações do anel da glucose, quanto de bandas observadas na hematita.

**Figura 6.40 - Espectro infravermelho do amido (a), hematita condicionada em pH 10,5 com amido após lavagem com água destilada (b), após lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80°C (c) e hematita (d)**



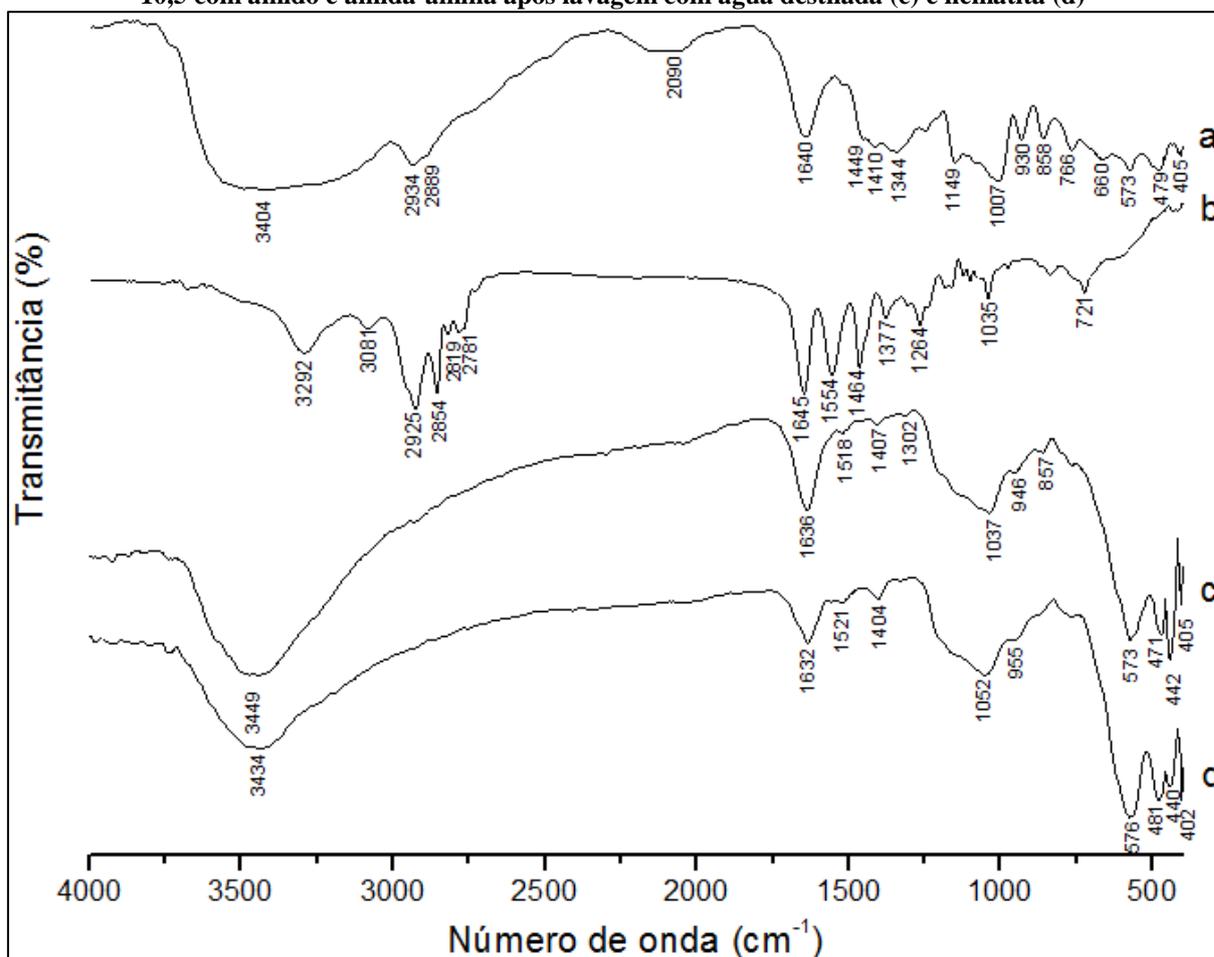
A lavagem com água destilada à temperatura ambiente seguida de água destilada a 80°C da hematita condicionada com amido (Figura 6.40-c) levou ao desaparecimento das bandas devido à vibração de estiramento da ligação CH dos grupos  $\text{CH}_2$  do amido (2930 e 2890  $\text{cm}^{-1}$ ) que

foram observadas com a lavagem somente com água destilada. A banda  $869\text{ cm}^{-1}$  também não foi observada após lavagem com água quente. As bandas  $1048, 949$  e  $771\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser oriundas de deslocamento de bandas tanto do amido quanto da hematita, apesar de tornarem-se menos intensas, são indício de que a lavagem com água destilada a  $80^{\circ}\text{C}$  não removeu completamente o amido adsorvido na hematita, assim como foi observado por Lima (1997).

### 6.7.2.3 Adsorção de amido e amida-amina

A Figura 6.41 ilustra os espectros infravermelhos do amido (a), da amida-amina (b), hematita condicionada com amido e amida-amina após lavagem com água destilada (c) e hematita (d).

**Figura 6.41 - Espectro infravermelho do amido (a), da amida-amina (b), hematita condicionada em pH 10,5 com amido e amida-amina após lavagem com água destilada (c) e hematita (d)**

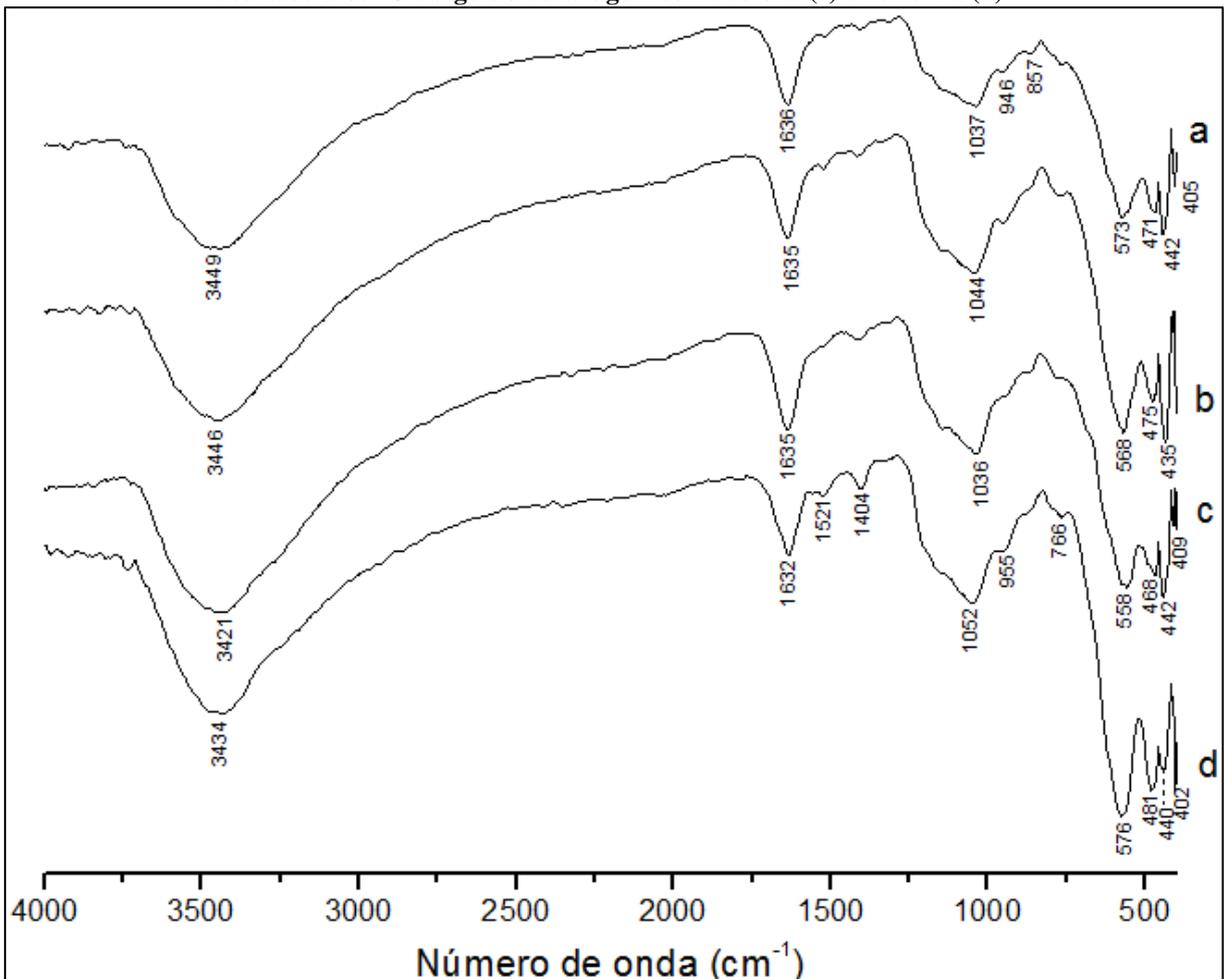


Com a adsorção prévia do amido (Figura 6.41-c) há o aparecimento da banda em  $857\text{ cm}^{-1}$  que é devida a deformação de C-H do amido. As bandas atribuídas à amida-amina, observadas

quando a hematita foi condicionada apenas com este coletor (Figura 6.39-b) não foram mais identificadas, indício de que a adsorção do amido na hematita inibiu a adsorção da amida-amina. Este resultado é coerente com os resultados obtidos na microflotação, em que a presença do amido reduziu ainda mais a flotabilidade da hematita com amida-amina, que já foi baixa mesmo na ausência do depressor (ver Figuras 6.26-6.28). Também é coerente com as medidas de potencial zeta em pH 10,5, em que os valores de potencial eletrocinético da hematita condicionada com amido e amida-amina (-20 mV), somente com a amida-amina (-15 mV) e na ausência de reagentes (-17 mV) foram bastantes similares (ver Figura 6.30).

Na Figura 6.42 observa-se uma diminuição da banda 857  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a deformação C1-H do amido após lavagem com água aquecida a 80°C e solventes.

**Figura 6.42 - Espectro infravermelho da hematita condicionada em pH 10,5 com amido e amida-amina após lavagem com água destilada (a), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80 °C e seguido de lavagem com  $\text{CCl}_4$  (b), lavagem com água destilada seguido de lavagem com água destilada a 80 °C e seguido de lavagem com acetona (c) e hematita (d)**



## 6.8 Flotação em bancada

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios de flotação em bancada, realizados com os minérios de João Pereira e de Brucutu, com os coletores amida-amina e etermonoamina.

### 6.8.1 Minério de João Pereira

A Tabela 6.10 apresenta os resultados dos ensaios de flotação feitos conforme planejamentos fatoriais de experimentos com réplica para amida-amina (pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina) e para etermonoamina (dosagem de amido e dosagem de etermonoamina), contemplando as variáveis respostas analisadas (recuperação em massa e de Fe; teores de Fe e SiO<sub>2</sub> no concentrado; teor de Fe no rejeito e I.S.).

**Tabela 6.10 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada com minério de João Pereira conforme planejamento experimental**

Coletor	Fatores			Variáveis respostas						
	pH	Dosagem de reagente (g/t)		Recuperação (%)		Teor no concentrado (%)		Teor no rejeito (%)		I.S.
		Amido	Coletor	Mássica	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Fe		
Amida-amina	8	0	50	88,8	94,5	42,6	37,5	19,7	2,0	
	10,5	0	100	80,6	93,7	46,1	33,1	12,9	2,9	
	8	0	100	56,3	84,1	58,2	15,8	14,2	4,5	
	8	200	50	82,3	93,5	45,1	33,9	14,5	2,6	
	10,5	200	50	94,4	96,2	41,1	40,1	26,9	1,4	
	8	200	100	55,6	80,3	57,5	17,8	17,7	3,7	
	8	200	100	51,2	77,1	59,7	13,6	18,6	4,1	
	8	0	50	86,1	93,3	43,7	37,2	19,3	2,0	
	10,5	200	100	86,7	93,2	43,0	37,4	20,5	1,9	
	10,5	200	50	92,8	95,8	40,9	41,6	22,9	1,6	
	10,5	0	50	91,5	97,0	42,5	37,7	14,0	2,5	
	10,5	0	50	89,5	96,5	42,6	38,9	13,3	2,5	
	10,5	200	100	89,4	92,8	40,8	41,3	26,8	1,4	
	8	200	50	77,9	91,7	46,7	33,4	14,9	2,7	
	10,5	0	100	84,6	94,1	43,6	36,9	15,1	2,4	
	8	0	100	54,9	83,9	60,5	13,2	14,2	5,1	
Etermonoamina	10,5	0	100	32,9	55,4	66,3	3,5	26,2	6,7	
	10,5	200	100	41,7	69,7	66,7	4,6	20,7	6,9	
	10,5	0	50	43,9	71,9	64,7	6,0	19,8	6,2	
	10,5	0	50	43,3	71,6	65,9	5,1	20,0	6,8	
	10,5	0	100	34,1	56,7	66,3	4,2	26,2	6,0	
	10,5	200	50	51,0	81,1	63,5	8,1	15,4	6,3	
	10,5	200	100	41,3	69,4	67,4	3,5	20,9	7,9	
	10,5	200	50	51,0	81,1	63,1	8,9	15,3	6,0	

A Tabela 6.11 sumariza os efeitos estimados e coeficientes de cada fator e da interação entre eles sobre as variáveis respostas estudadas com um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ).

**Tabela 6.11 - Efeitos estimados e coeficientes de cada variável e a interação entre elas nas variáveis respostas avaliadas para o minério de João Pereira, usando o coletor amida-amina e etermonoamina, para um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ )**

Term	Recuperação (%)				Teor no concentrado (%)								Teor no rejeito (%)				I.S.							
	Mássica		Fe		Fe				SiO <sub>2</sub>				Fe											
	Ef.	Coef.	p	sig	Ef.	Coef.	p	sig	Ef.	Coef.	p	sig	Ef.	Coef.	P	sig	Ef.	Coef.	p	sig	Ef.	Coef.	p	sig
Amida-amina																								
Const.	78,9				91,1				47,1				31,8				17,8				2,7			
A	19,5	9,8	0,00	S	7,6	3,8	0,00	S	-9,2	-4,6	0,00	S	13,1	6,5	0,00	S	2,4	1,2	0,04	S	-1,2	-0,6	0,00	S
B	-0,2	-0,1	0,83	N	-2,1	-1,0	0,00	S	-0,7	-0,3	0,33	N	1,1	0,5	0,29	N	5,0	2,5	0,00	S	-0,5	-0,3	0,00	S
C	-18,0	-9,0	0,00	S	-7,5	-3,7	0,00	S	8,0	4,0	0,00	S	-11,4	-5,7	0,00	S	-0,7	-0,4	0,49	N	1,1	0,5	0,00	S
A*B	4,5	2,3	0,00	S	1,2	0,6	0,04	S	-1,6	-0,8	0,03	S	2,3	1,2	0,04	S	5,4	2,7	0,00	S	-0,4	-0,2	0,01	S
A*C	11,3	5,6	0,00	S	4,5	2,2	0,00	S	-6,4	-3,2	0,00	S	9,0	4,5	0,00	S	0,2	0,1	0,82	N	-0,9	-0,5	0,00	S
B*C	1,9	0,9	0,13	N	-1,0	-0,5	0,07	N	-1,2	-0,6	0,09	N	1,7	0,8	0,12	N	1,8	0,9	0,11	N	-0,4	-0,2	0,02	S
A*B*C	-0,7	-0,3	0,56	N	1,0	0,5	0,09	N	0,6	0,3	0,41	N	-0,8	-0,4	0,45	N	-2,6	-1,3	0,03	S	0,4	0,2	0,02	S
	$\sigma = 2,22$				$\sigma = 0,99$				$\sigma = 1,25$				$\sigma = 1,90$				$\sigma = 1,98$				$\sigma = 0,25$			
Etermonoamina																								
Const.	42,4				69,6				65,5				5,5				20,6				6,6			
B	7,7	3,8	0,00	S	11,4	5,7	0,00	S	-0,6	-0,3	0,17	N	1,6	0,8	0,02	S	-5,0	-2,5	0,00	S	0,4	0,2	0,36	N
C	-9,8	-4,9	0,00	S	-13,6	-6,8	0,00	S	2,4	1,2	0,00	S	-3,1	-1,5	0,00	S	5,9	2,9	0,00	S	0,6	0,3	0,16	N
B*C	0,3	0,1	0,44	N	2,1	1,0	0,00	S	1,4	0,7	0,02	S	-1,4	-0,7	0,04	S	-0,4	-0,2	0,00	S	0,7	0,4	0,10	N
	$\sigma = 0,49$				$\sigma = 0,50$				$\sigma = 0,51$				$\sigma = 0,63$				$\sigma = 0,10$				$\sigma = 0,48$			

S – Sim; N – Não; Ef. – Efeito; Coef. – Coeficiente; S – Significativo; Const. – Constante; A - pH; B – Dosagem de amido (g/t); C – Dosagem de coletor (g/t);  $\sigma$  – desvio padrão.

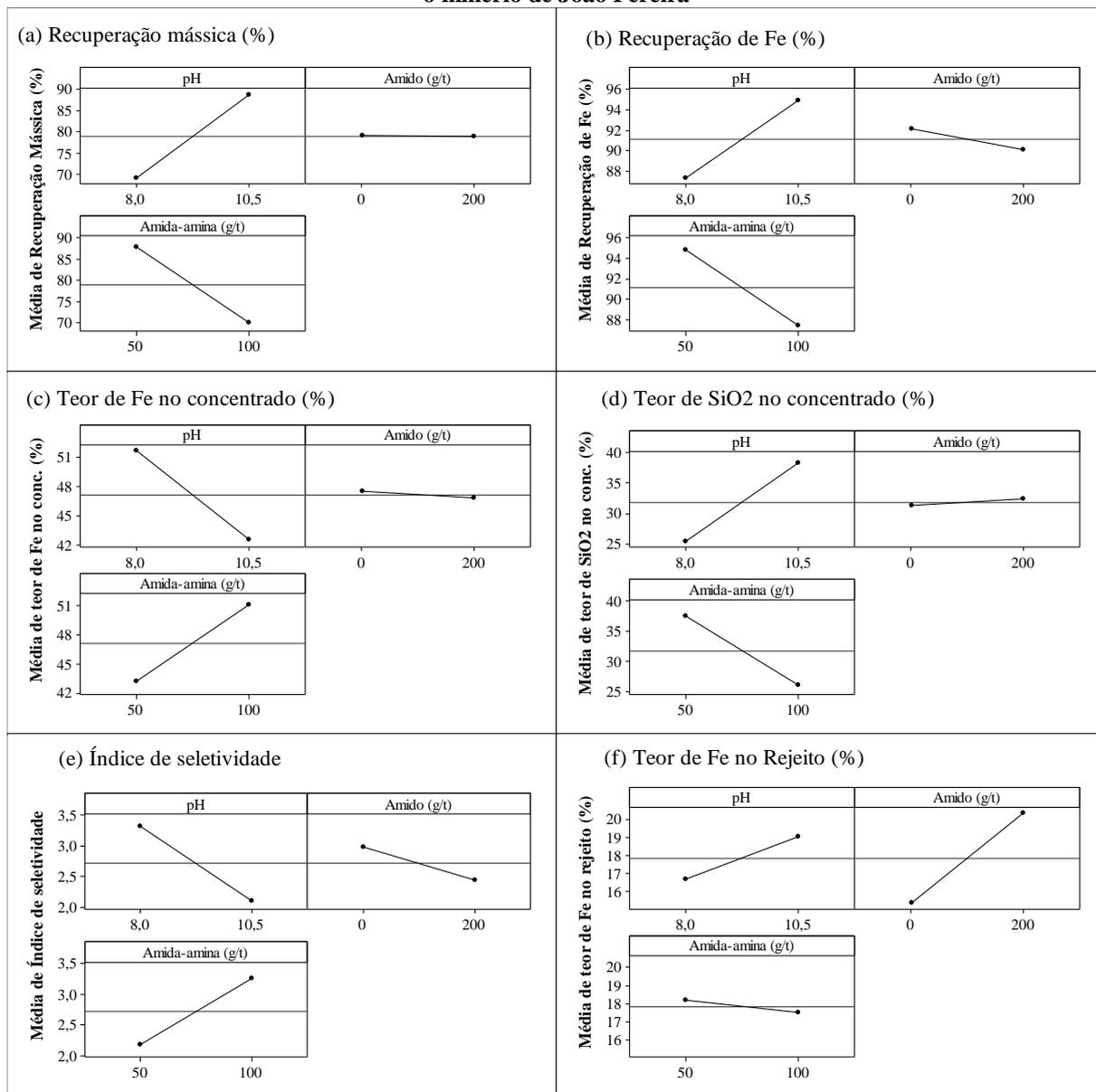
Com o uso da amida-amina o fator dosagem do amido não teve efeito significativo sobre a recuperação em massa e teores de Fe e SiO<sub>2</sub> no concentrado. Além disso, apesar do seu efeito sobre a recuperação de Fe e I.S. ser considerado significativo, a influência do amido foi menos relevante do que a dosagem do coletor e o pH, apresentando menores valores. No caso da etermonoamina, o amido teve efeito significativo para a maioria das variáveis respostas (recuperações mássica e de Fe, teores de SiO<sub>2</sub> no concentrado e de Fe no rejeito). O fator que teve os maiores efeitos para ambos os planejamentos estatísticos foi a dosagem do coletor.

Nas Figuras 6.43 a 6.45 estão apresentados os gráficos de efeitos principais, os gráficos de interações e os gráficos de cubo das variáveis respostas estudadas para a flotação do minério de João Pereira, usando amida-amina como coletor.

Pela Figura 6.43 observa-se que o pH 10,5 levou a maiores recuperações mássicas e de Fe, e conseqüentemente menor teor de Fe e maior teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado do que o pH 8. Como um balanço destes resultados, o I.S. foi maior no pH 8. A maior dosagem de amida-amina (100 g/t) também favoreceu o I.S. A inclinação da reta do fator amido foi a menor para todas as variáveis respostas, com exceção do Fe no rejeito, reflexo do seu efeito pouco significativo sobre os resultados, conforme visto na Tabela 6.11.

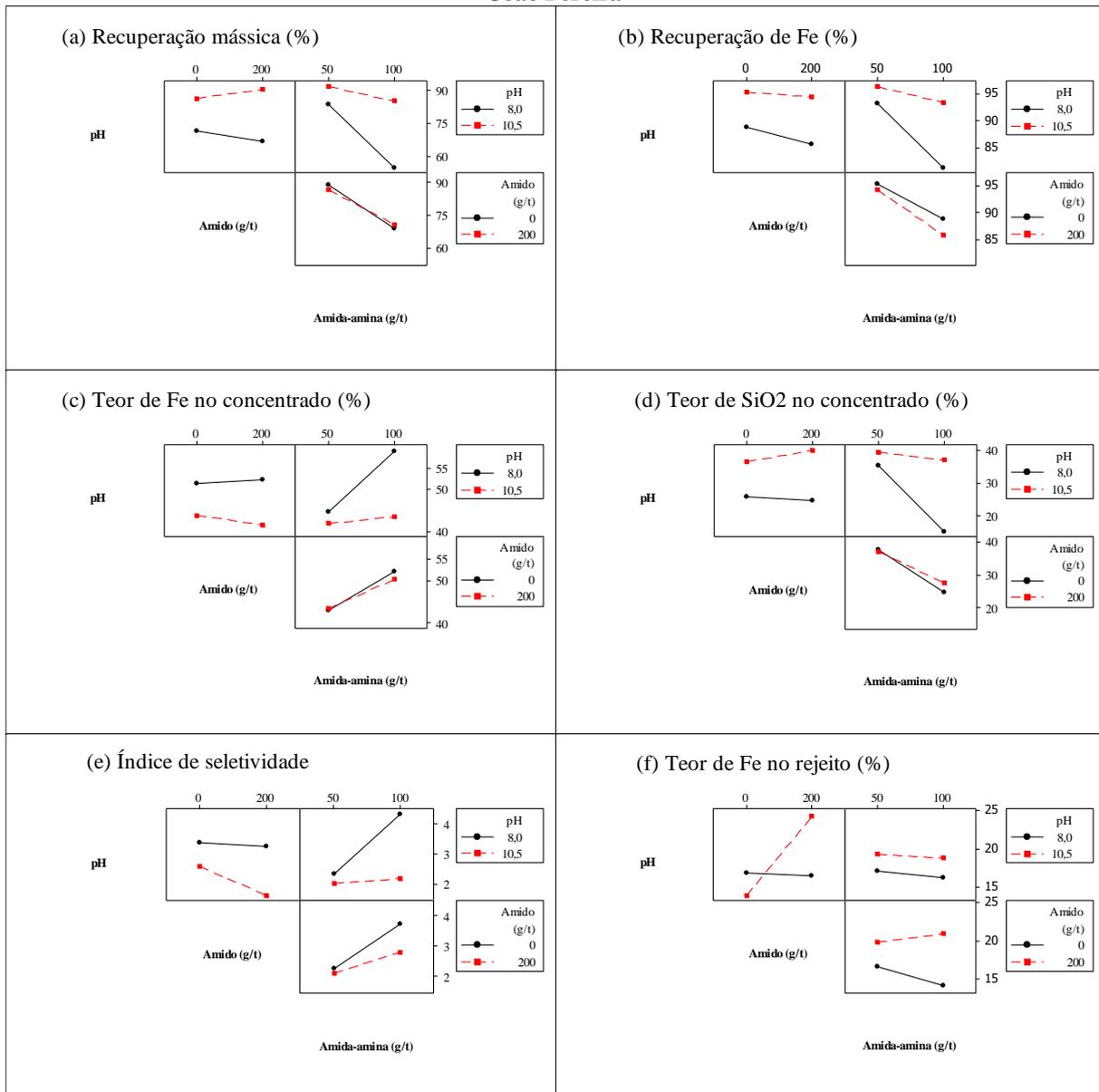
Ao analisar os gráficos de interação (Figura 6.44) observa-se que entre os fatores amido e pH as retas apresentam pequena inclinação para as variáveis respostas, com exceção do teor de Fe no rejeito. Isso mostra o pequeno efeito do amido, independente do pH. Mas é interessante notar que para o teor de Fe no rejeito no pH 8, os resultados são similares na ausência e presença de amido, já no pH 10,5 a presença do amido levou ao aumento dessa variável, o que é indesejável no processo. Observa-se uma interação relevante entre pH e dosagem de amida-amina, com maior inclinação da reta maior em pH 8 do que em pH 10,5. No pH 8 o aumento da dosagem do coletor de 50 para 100 levou a uma melhora significativa da qualidade do concentrado com aumento no teor de Fe e queda no teor de SiO<sub>2</sub>. Com relação a interação entre dosagens de amida-amina e amido as retas obtidas são quase coincidentes, indicando pequena interação e que a influência da amida-amina sobre a flotação foi a mesma, independente do uso ou não de amido.

**Figura 6.43 - Gráficos de efeitos principais referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d) e índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de João Pereira**



A partir dos gráficos de cubo (Figura 6.45) pode-se afirmar que o melhor resultado obtido no planejamento de experimentos com amida-amina, usando como principal critério a qualidade do concentrado foi na condição: amida-amina = 100 g/t, amido = 0 g/t e pH = 8 (Figura 6.45 (c) e (d)). Nota-se que neste pH na presença de amido (200 g/t) foi obtido teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado ligeiramente maior do que sem de amido, e diminuição expressiva nas recuperações mássicas e de Fe e aumento da perda de Fe para o rejeito. Este resultado é coerente com as análises anteriores, feitas a partir da Tabela 6.11 e Figuras 6.43 e 6.44, que mostraram o efeito pouco significativo do amido sobre a flotação do minério de João Pereira.

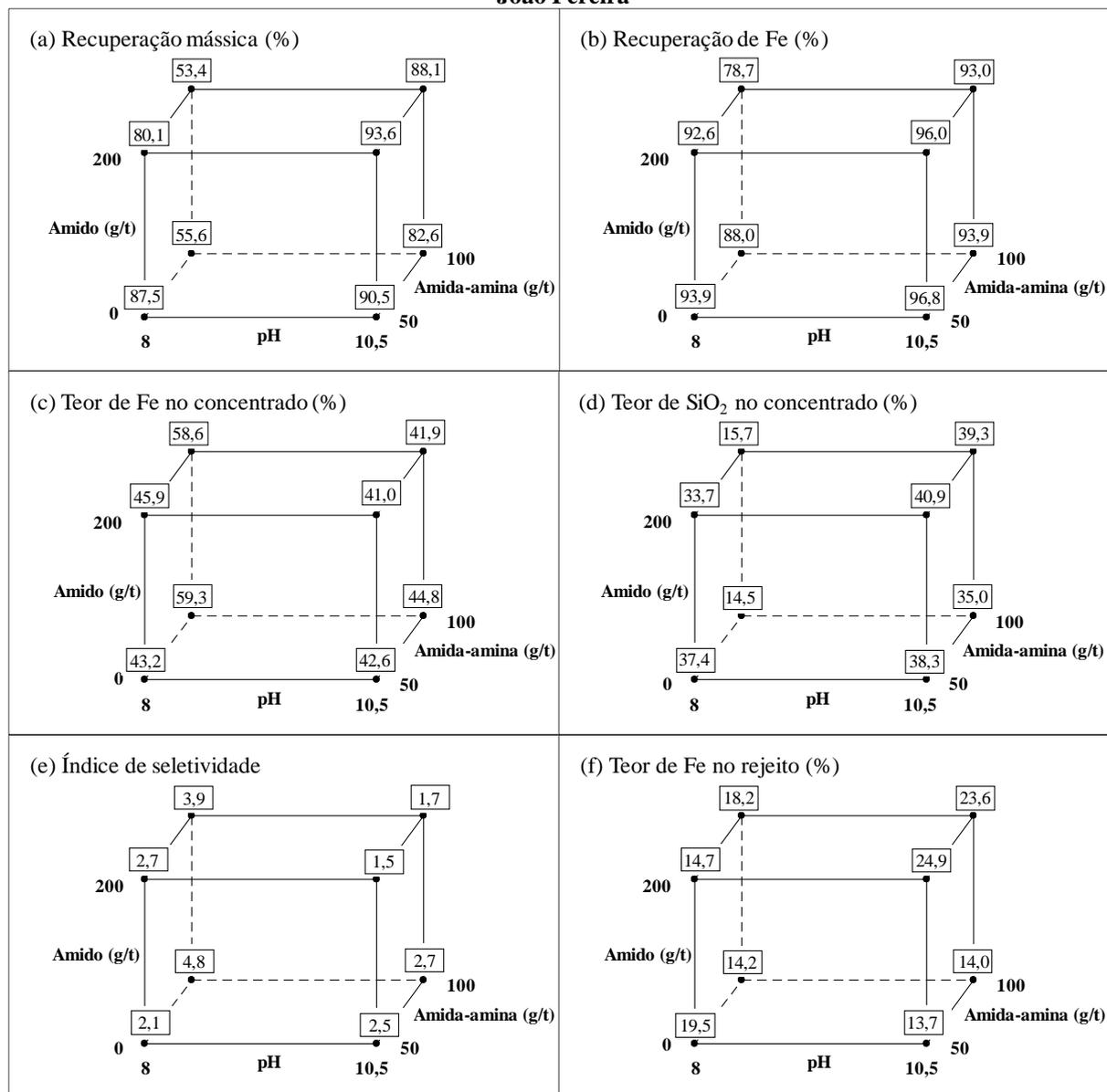
**Figura 6.44 - Gráficos de interação referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d) e índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de João Pereira**



Comportamento similar foi observado nos ensaios de microflotação da hematita e quartzo, onde foi verificada a possibilidade de separação seletiva entre os dois minerais nos valores de pH 8 a 10,5, usando somente amida-amina sem amido (Figura 6.20). Esse resultado também é coerente com os resultados obtidos por Araujo *et al.* (2020), Matiolo *et al.* (2020) e Filippov *et al.* (2021) em estudos de flotação em coluna realizados com lamas de minério de ferro, utilizando amida-amina (Flotisor 5530 e Flotisor 16939), na ausência de amido. Como reportado na literatura, o grupo NH na molécula de amida-amina secundária favorece a formação de ligações de hidrogênio com os grupos silanóis ionizados (Si-O) na superfície do

quartzo, além da atração eletrostática do íon positivo. Outro fator é o efeito de impedimento estérico, devido ao maior volume da molécula, que provavelmente afeta a adsorção do reagente sobre a hematita, favorecendo a seletividade (Araujo *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2019, 2020).

**Figura 6.45 - Gráficos de cubo referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade - I.S. (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de João Pereira**

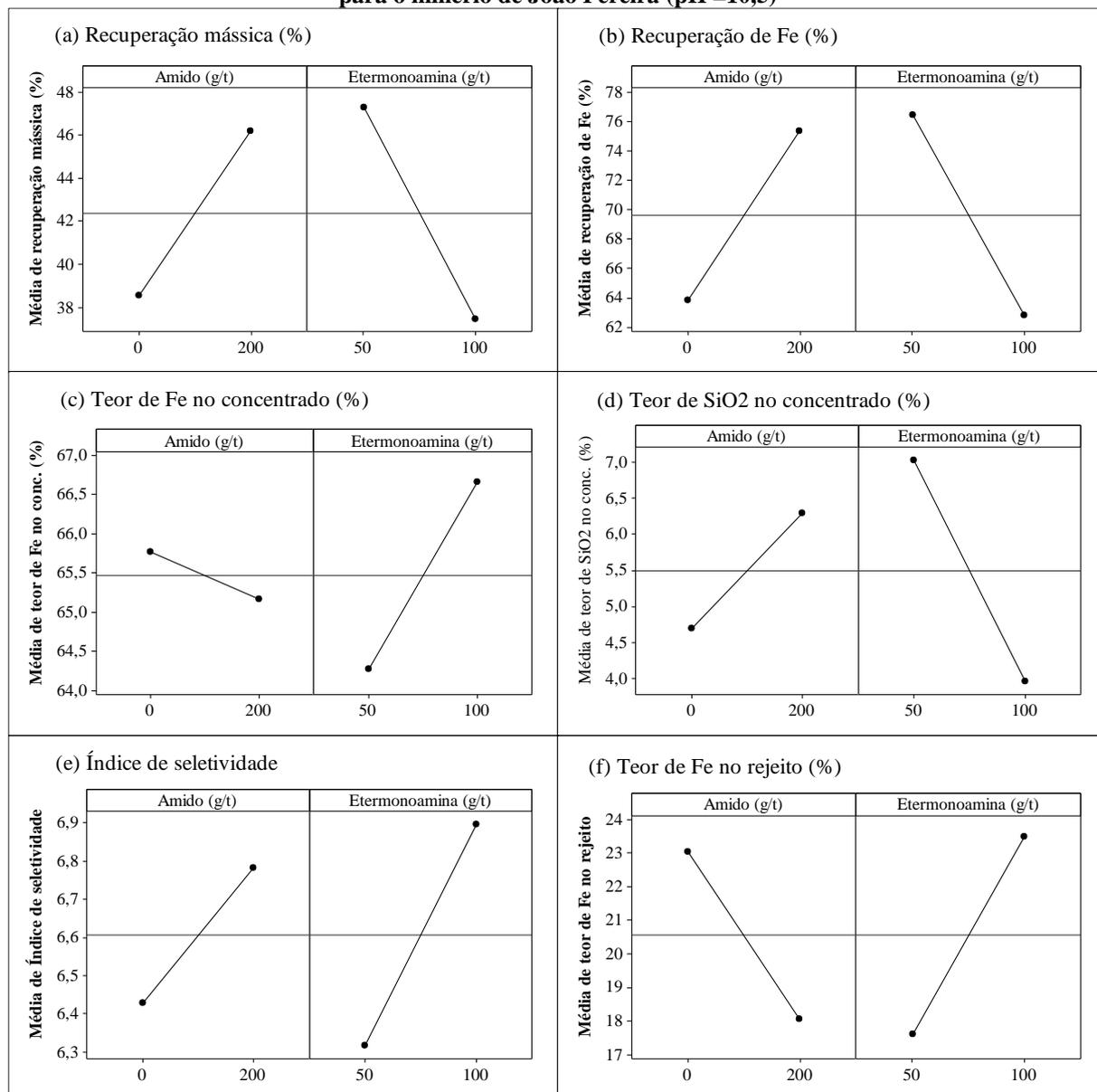


Com relação ao pH, o melhor desempenho da amida-amina ( $pK_a = 8,3$ ) em pH 8 pode estar relacionado com concentração de espécies iônicas (~50%) e moleculares (~50%) do reagente. As espécies moleculares entre as espécies iônicas do reagente ao se adsorver na superfície do quartzo ( $PIE = 1,8$ ) evita a repulsão eletrostática entre as cabeças polares dos cátions. Há ainda a tendência de coagulação da hematita, devido a predominância das forças atrativas de van der

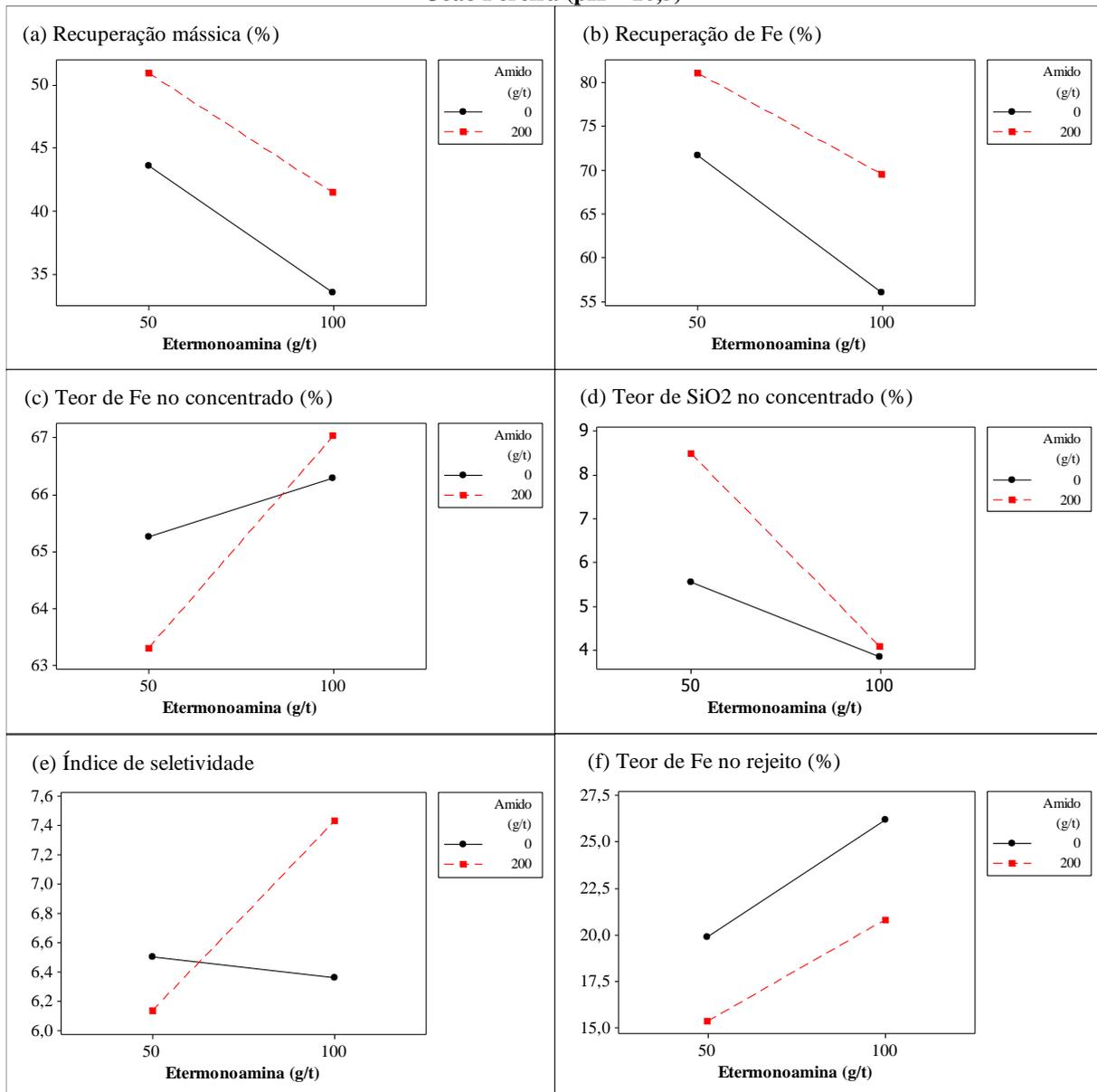
Walls para pH próximo ao seu ponto isoelétrico que na maioria das vezes ocorre em pH ~7 (Alexandrino *et al.*, 2016; Mhonde, 2016; Somasundaran & Moudgil, 1987; Zhang *et al.*, 2019).

Nas Figuras 6.46 a 6.48 estão apresentados os gráficos de efeitos principais, os gráficos das interações e os gráficos de cubo das variáveis respostas estudadas para a flotação do minério de João Pereira, usando etermonoamina como coletor.

**Figura 6.46 - Gráficos de efeitos principais referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito -I.S. (f) para o minério de João Pereira (pH =10,5)**



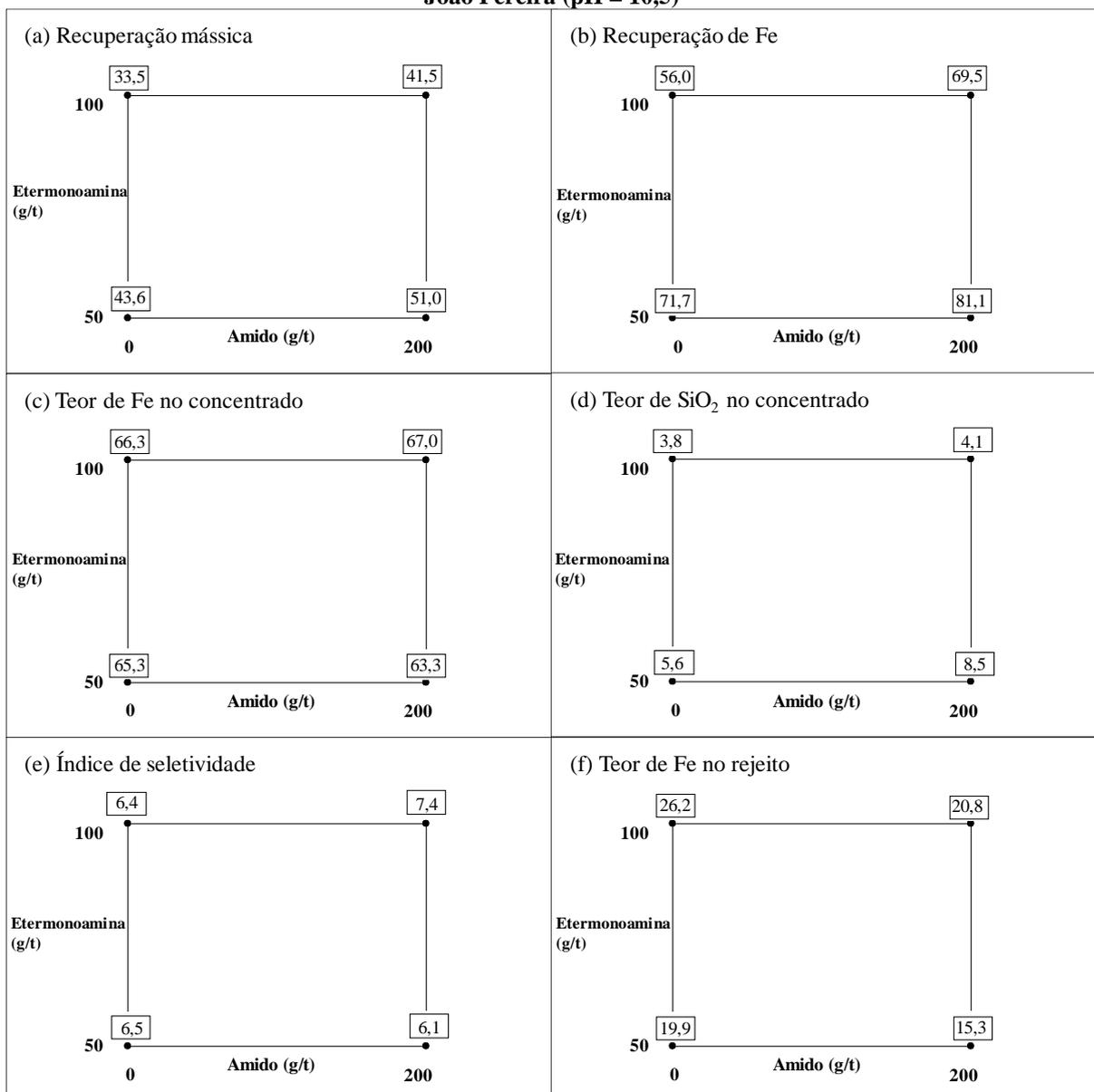
**Figura 6.47 - Gráficos de interação referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –I.S. (f) para o minério de João Pereira (pH = 10,5)**



Observando a Figura 6.46 nota-se que no caso da etermonoamina a presença do amido foi essencial para o aumento das recuperações mássica e de Fe, o que refletiu em um leve aumento no teor de SiO<sub>2</sub> e queda no teor de Fe no concentrado. Para o fator dosagem de etermonoamina, o aumento de 50 para 100 g/t melhorou a qualidade do concentrado (redução do teor de SiO<sub>2</sub> e aumento do teor de Fe), mas como esperado levou a uma queda das recuperações mássica e de Fe. Na Figura 6.47 observa-se que há efeito de interação entre os fatores sobre o I.S e teores de Fe e SiO<sub>2</sub> no concentrado. O aumento do I.S foi significativo com o aumento da dosagem de etermonoamina somente quando o amido está presente, enquanto que na ausência do amido

permaneceu praticamente constante, independente da dosagem do coletor. Assim como os efeitos significativos do fator amido observados na Tabela 6.11, isso mostra que para a etermonoamina, diferente do que foi observado para a amida-amina, o amido é essencial para aumento da seletividade na flotação catiônica reversa, o que está coerente com diversos estudos reportados na literatura (Araujo *et al.*, 2005; Lima, 1997; Nakhaei & Irannajad, 2018).

**Figura 6.48 - Gráficos de cubo referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito -I.S. (f) para o minério de João Pereira (pH = 10,5)**



Ao comparar os resultados obtidos com amida-amina e etermonoamina (Tabela 6.10 e Figuras 6.45 e 6.48), de modo geral, observam-se recuperações mássicas e de Fe mais altas para a

amida-amina (Figuras 6.45 (a) e (b)) do que para etermonoamina (Figuras 6.48 (a) e (b)). Efeito inverso foi observado para os I.S (Figuras 6.45 e 6.48 (e)) e teores de Fe nos rejeitos (Figuras 6.45 e 6.48 (f)). A condição de melhor resultado obtido com a etermonoamina, definida para ser utilizada como padrão de comparação no caso do minério de João Pereira, foi: etermonoamina = 100 g/t, amido = 200 g/t e pH = 10,5. Apesar do amido se mostrar essencial para aumento de recuperação mássica e de Fe com a etermonoamina, sem amido as qualidades dos concentrados obtidos também podem ser consideradas boas (teor de Fe no concentrado >64% e SiO<sub>2</sub> < 6,0 %). No entanto, tanto a recuperação mássica quanto a de Fe foram menores, especialmente para dosagem de 100 g/t de coletor (ver Figura 6.48 (a) e (b)).

Baseados nos melhores resultados obtidos para a amida-amina (pH 8 e sem amido) e pelos maiores valores de recuperação mássica e de Fe em relação a etermonoamina, foram efetuados ensaios complementares com dosagens mais elevadas de amida-amina nestas condições, cujos resultados estão apresentados na Tabela 6.12. A Tabela 6.12 também mostra os resultados de ensaios com etermonoamina em pH 8.

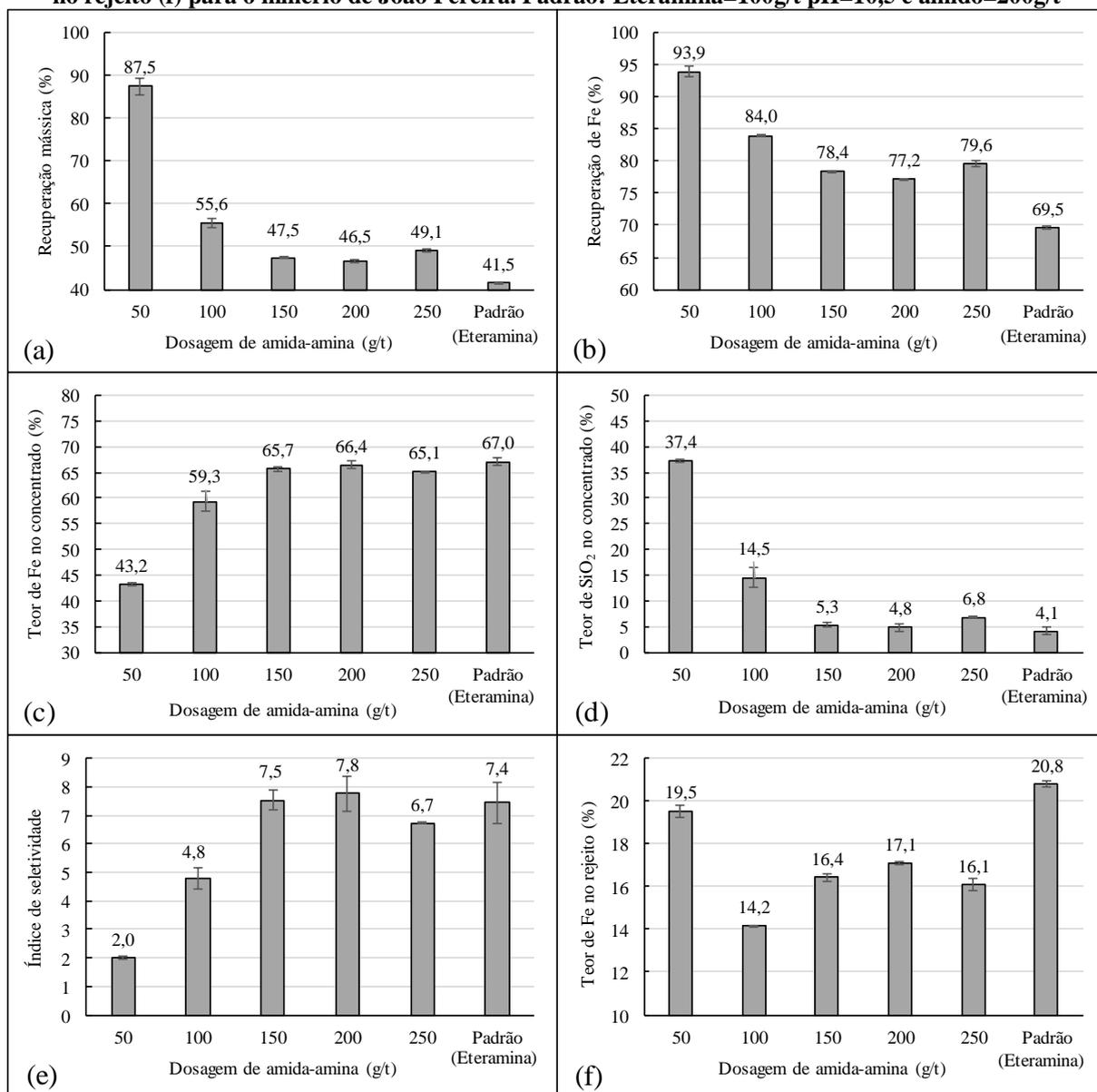
**Tabela 6.12 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada complementares com minério de João Pereira**

Coletor	Fatores			Variáveis respostas					I.S.
	pH	Dosagem de reagente (g/t)		Recuperação (%)		Teor no concentrado (%)		Teor no rejeito (%)	
		Amido	Coletor	Mássica	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Fe	
Amida-amina	8	0	150	47,7	78,3	65,6	5,7	16,6	7,3
	8	0	150	47,3	78,4	65,9	5,0	16,3	7,8
	8	0	200	46,2	77,1	67,1	4,3	17,1	8,2
	8	0	200	46,8	77,3	65,8	5,3	17,0	7,3
	8	0	250	48,9	79,2	65,1	6,7	16,3	6,7
	8	0	250	49,3	79,9	65,1	6,9	15,9	6,7
Etermonoamina	8	200	100	49,6	78,5	63,3	8,1	17,1	5,8
	8	200	100	50,6	78,7	62,8	9,7	17,5	5,2

Comparando os resultados obtidos com etermonoamina em pH 8 com as mesmas condições (etermonoamina = 100 g/t e amido = 200 g/t) em pH 10,5 (Tabela 6.10) observou-se que a redução do pH levou a piora na seletividade da flotação. As recuperações mássicas e de Fe aumentaram em ~ 9% e 8%, respectivamente, mas no concentrado o teor de SiO<sub>2</sub> alterou de 4,1% para 8,8%, confirmando para a etermonoamina o melhor pH de flotação em 10,5.

A Figura 6.49 ilustra os resultados com dosagens crescentes de amida-amina na ausência de amido e também o melhor resultado obtido com a etermonoamina, utilizado como padrão de comparação.

**Figura 6.49 - Influência do aumento da dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), I.S. (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de João Pereira. Padrão: Eteramina=100g/t pH=10,5 e amido=200g/t**



Nota-se na Figura 6.49 que a qualidade do concentrado melhora significativamente com o aumento da dosagem de amida-amina. Pode-se afirmar que um ótimo resultado foi obtido para dosagem de 150 g/t de amida-amina, pois verifica-se aumento de ~5% no teor de Fe e diminuição de ~9% no teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado, obtido em relação à dosagem de 100 g/t

deste coletor. Tanto o teor de Fe quanto de SiO<sub>2</sub> no concentrado, bem como o I.S. para a condição descrita anteriormente, são similares àqueles obtidos no ensaio padrão com etermonoamina. Porém, observa-se aumento de ~6 e ~9% na recuperação mássica e de Fe, respectivamente, e queda no teor de Fe no rejeito de 4%, resultados bastante positivos. Araujo *et al.* (2020) e Matiolo *et al.* (2020) em estudos com lamas de minério de ferro também observaram a necessidade de maior dosagem de amida-amina do que as eteraminas convencionais para obtenção de bons resultados na flotação. Apesar da dosagem de amida-amina 50% maior do que de etermonoamina, ficou evidente a possibilidade de flotação de minério de ferro sem uso de amido, além de maior recuperação mássica e de Fe do que os níveis obtidos com a etermonoamina.

Na dosagem de 250 g/t de amida-amina observa-se que há uma leve tendência de queda do I.S. na flotação, com aumento das recuperações de Fe e mássica e piora na qualidade do concentrado (Figura 6.49). Para a polpa com 45% de sólidos as dosagens de 100, 150, 200 e 250 g/t de amida-amina correspondem às concentrações iniciais de 81, 122, 163 e 203 mg/L, respectivamente. Na dosagem de 250 g/t, a concentração de amida-amina é maior do que a CMC deste reagente determinada entre 100 e 150 mg/L (Figura 6.13). Logo, a piora dos resultados das variáveis respostas pode estar relacionada com a formação de micelas, que por serem partículas coloidais se precipitam como slime coating na superfície dos minerais, diminuindo a seletividade do processo (Rao, 2004; Somasundaran & Moudgil, 1987).

### 6.8.1.1 Mistura de coletores

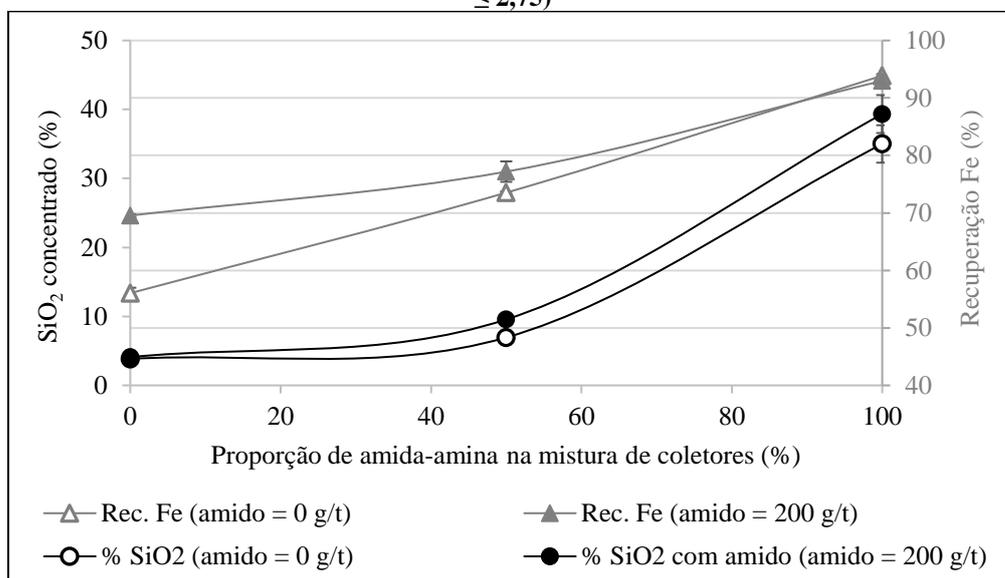
A Tabela 6.13 apresenta os resultados de flotação em bancada com mistura dos coletores amida-amina: etermonoamina na proporção 50:50 g/t, na ausência e presença de amido, em pH 10,5.

**Tabela 6.13 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada usando mistura de coletores com minério de João Pereira**

Coletor	Fatores			Variáveis respostas					I.S.
	pH	Dosagem de reagente (g/t)		Recuperação (%)		Teor no concentrado (%)		Teor no rejeito (%)	
		Amido	Coletor	Mássica	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Fe	
	10,5	200	50+50	48,1	75,9	63,2	9,0	18,5	5,2
Amida-amina + Etermonoamina	10,5	200	50+50	50,2	78,4	62,7	10,1	17,4	5,1
	10,5	0	50+50	45,6	73,7	64,9	6,5	19,4	6,1
	10,5	0	50+50	45,8	73,4	63,8	7,4	19,6	5,6

Com os dados obtidos a partir do planejamento estatístico com 100 g/t com cada um dos coletores neste mesmo pH (Tabela 6.10) foi possível construir o gráfico da Figura 6.50, mostrando a influência da proporção de amida-amina na mistura de coletores sobre o teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado e recuperação de Fe. Observa-se que com 50% de amida-amina na mistura de coletores (100 g/t) há um aumento da recuperação de Fe em relação a mesma dosagem de etermonoamina, principalmente na ausência de amido, que foi de 56,0% para 73,5%. O teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado também subiu de 3,8 para 6,9%. Mas ainda assim, a estratégia de usar uma mistura de coletores se mostra como uma boa alternativa a depender dos custos dos reagentes e especificação requerida para o produto.

**Figura 6.50 - Teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado e recuperação de Fe em função da proporção de amida-amina na mistura de etermonoamina e amida-amina (100 g/t) para o minério de João Pereira, pH=10,5 ( $0,22 \leq \sigma \leq 2,75$ )**



### 6.8.2 Minério de Brucutu

Na Tabela 6.14 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de flotação do minério de Brucutu em função dos fatores estudados pelos planejamentos fatoriais de experimentos com amida-amina (pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina) e etermonoamina (dosagem de amido e dosagem de amina) sobre as variáveis respostas analisadas (recuperação em massa e de Fe; teores de Fe e SiO<sub>2</sub> no concentrado; teor de Fe no rejeito e I.S.).

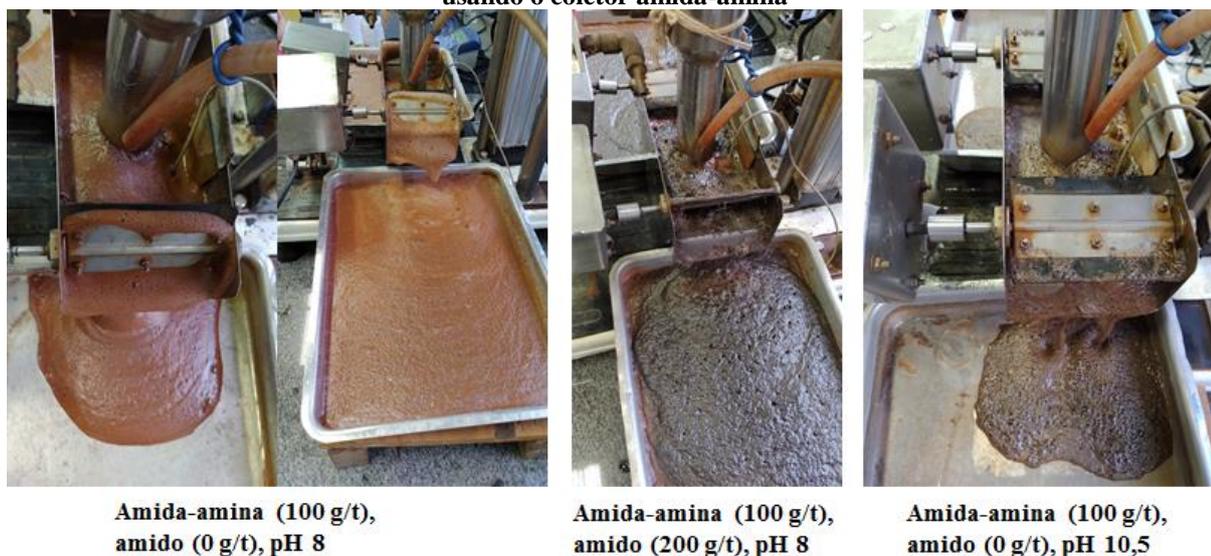
Uma observação relevante a partir da análise da Tabela 6.14 é que nos ensaios realizados com amida-amina em pH 8 e ausência de amido, foram obtidas recuperações mássicas e de Fe

próximas de 100% e valores de I.S muito baixos ( $< 1,0$ ), o que indica que a flotação nessas condições, independente da dosagem do coletor, efetivamente não aconteceu. Visualmente era possível observar grande geração de espuma, porém pouco mineralizada e com cor amarronzada devido apenas ao arraste de argilominerais, e com aspecto diferente de outras condições, conforme Figura 6.51. Esse comportamento foi diferente do observado para o minério de João Pereira, em que no pH 8 e ausência de amido foram obtidos excelentes resultados.

**Tabela 6.14 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada com minério de Brucutu conforme planejamento experimental**

Coletor	Fatores		Variáveis respostas						I.S.
	pH	Dosagem de reagente (g/t)		Recuperação (%)		Teor no concentrado (%)		Teor no rejeito (%)	
		Amido	Coletor	Mássica	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Fe	
Amida-amina	8,0	200	100	35,7	53,8	65,3	5,2	31,1	4,7
	8,0	200	100	36,5	55,9	66,6	3,6	30,2	5,8
	10,5	0	100	61,4	87,3	61,3	11,0	14,1	5,6
	10,5	0	100	57,8	83,6	63,1	8,9	16,9	5,6
	10,5	0	50	76,6	92,9	52,3	24,1	13,2	3,6
	8,0	0	100	96,6	96,4	43,2	37,4	46,5	0,8
	10,5	200	50	92,8	97,3	45,3	34,4	16,1	2,4
	8,0	0	100	96,3	96,4	43,2	37,0	42,5	0,9
	10,5	200	100	58,5	84,5	62,8	9,0	16,3	5,7
	10,5	200	50	89,7	96,3	46,1	32,4	15,6	2,6
	8,0	200	50	51,8	72,9	62,5	9,4	24,9	4,1
	8,0	0	50	98,1	97,9	43,1	37,2	46,4	0,7
	10,5	200	100	62,0	86,9	60,9	11,9	14,9	5,2
	8,0	200	50	55,2	77,2	60,7	12,5	22,1	3,9
	8,0	0	50	98,2	98,0	42,8	37,8	46,6	0,7
	10,5	0	50	77,2	95,0	52,5	23,4	9,3	4,5
Etermonoamina	10,5	0	100	13,6	20,2	64,1	5,5	39,8	3,5
	10,5	0	100	12,7	18,7	61,9	6,7	39,4	3,2
	10,5	200	100	22,9	35,1	65,5	4,6	36,0	4,3
	10,5	0	50	19,2	27,4	61,3	10,8	38,5	2,5
	10,5	200	50	31,3	45,7	62,3	8,7	33,8	3,3
	10,5	0	50	18,1	26,5	62,7	7,6	38,4	3,1
	10,5	200	100	21,0	32,4	66,3	3,3	36,7	5,1
	10,5	200	50	29,2	44,4	65,4	5,5	33,8	4,2

**Figura 6.51 - Aspecto visual de diferentes condições de ensaios de flotação com o minério de Brucutu, usando o coletor amida-amina**



A Tabela 6.15 apresenta os efeitos estimados e coeficientes de cada fator e da interação entre eles sobre as variáveis respostas estudadas com um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ ). Nota-se que no caso do minério de Brucutu, usando amida-amina como coletor, os três fatores estudados (pH, dosagem de amido e dosagem de coletor) foram significativos sobre as variáveis respostas, com exceção do fator pH sobre a recuperação mássica. Grande parte das interações entre os fatores também foram significativas para as variáveis respostas analisadas. No caso da etermonoamina o fator dosagem de amido foi significativo sobre as recuperações mássica e de Fe (maiores valores de efeito), teor de Fe no rejeito e I.S. O fator dosagem da etermonoamina foi significativo para recuperações mássica e de Fe e teor de Fe no rejeito. Verificou-se então, que quando o coletor usado foi a etermonoamina, nenhum dos fatores e suas interações tiveram efeito significativo sobre teores de Fe e  $\text{SiO}_2$  no concentrado.

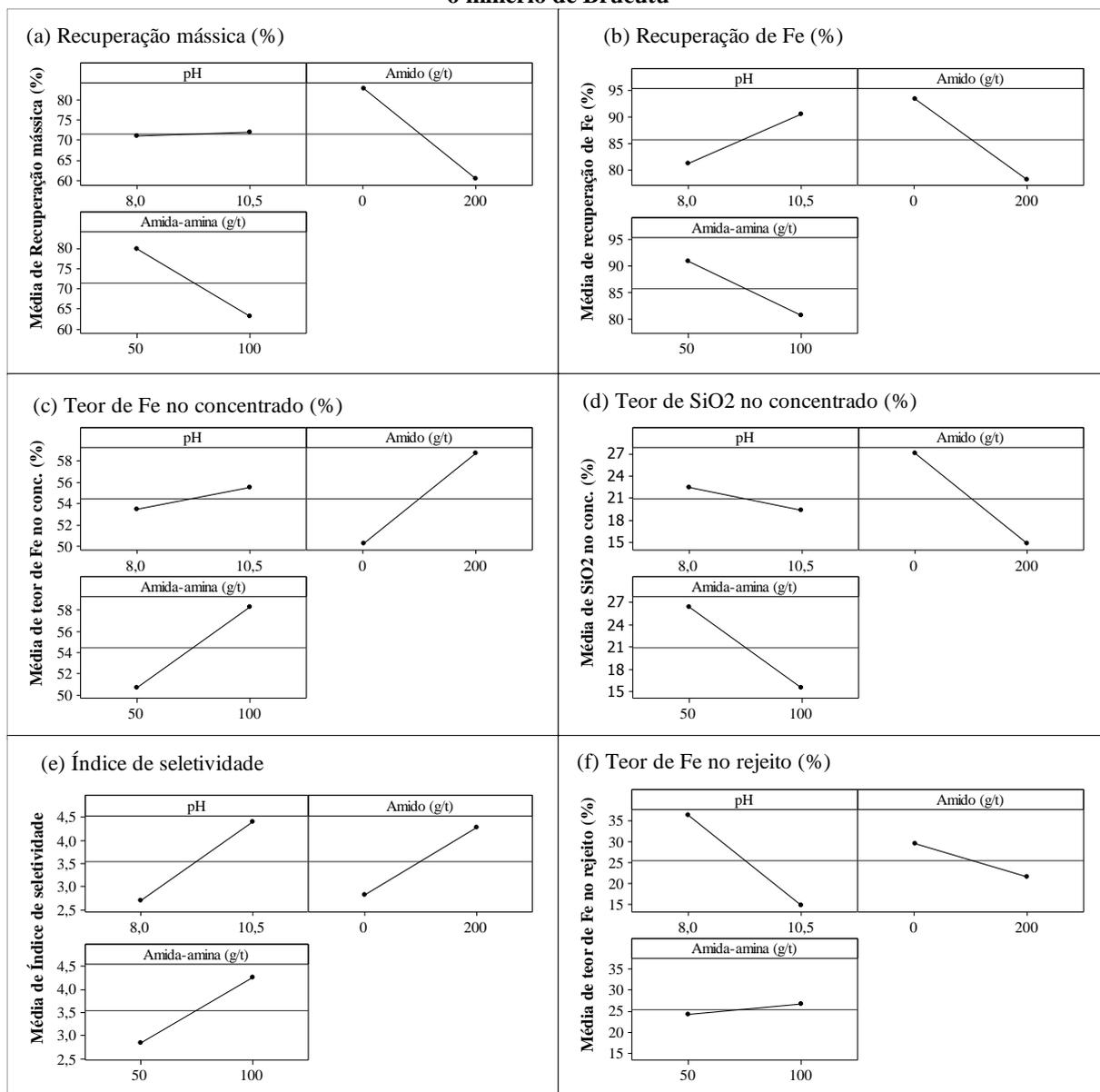
Nas Figuras 6.52 a 6.54 estão apresentados os gráficos de efeitos principais, os gráficos das interações e os gráficos de cubo das variáveis respostas estudadas para a flotação do minério de Brucutu, usando amida-amina.

**Tabela 6.15 - Efeitos estimados e coeficientes de cada variável e a interação entre elas nas variáveis respostas avaliadas para o minério de Brucutu, usando o coletor amida-amina e etermonoamina, para um nível de confiança de 95% ( $\alpha = 0,05$ )**

Term	Recuperação (%)				Teor no concentrado (%)								Teor no rejeito (%)				I.S.								
	Mássica				Fe				Fe				SiO <sub>2</sub>				Fe								
	Ef.	Coef.	p	sig	Ef.	Coef.	p	sig	Ef.	Coef.	p	sig	Ef.	Coef.	p	sig	Ef.	Coef.	p	sig	Ef.	Coef.	p	sig	
Amida-amina																									
Const.		71,5	0,00			85,8	0,00			54,5	0,00			21,0	0,00			25,4	0,00			3,5	0,00		
A	1,0	0,5	0,29	N	9,4	4,7	0,00	S	2,1	1,1	0,00	S	-3,1	-1,5	0,00	S	-21,7	-10,9	0,00	S	1,7	0,9	0,00	S	
B	-22,5	-11,3	0,00	S	-15,3	-7,7	0,00	S	8,6	4,3	0,00	S	-12,3	-6,1	0,00	S	-8,1	-4,0	0,00	S	1,5	0,7	0,00	S	
C	-16,8	-8,4	0,00	S	-10,3	-5,2	0,00	S	7,7	3,8	0,00	S	-10,9	-5,4	0,00	S	2,3	1,2	0,03	S	1,4	0,7	0,00	S	
A*B	30,0	15,0	0,00	S	16,9	8,4	0,00	S	-12,1	-6,1	0,00	S	17,4	8,7	0,00	S	10,4	5,2	0,00	S	-2,3	-1,2	0,00	S	
A*C	-7,3	-3,7	0,00	S	0,6	0,3	0,53	N	5,3	2,7	0,00	S	-7,5	-3,7	0,00	S	-0,3	-0,1	0,75	N	0,8	0,4	0,00	S	
B*C	-7,4	-3,7	0,00	S	-5,3	-2,7	0,00	S	2,6	1,3	0,00	S	-3,8	-1,9	0,00	S	1,2	0,6	0,23	N	0,6	0,3	0,01	S	
A*B*C	0,5	0,3	0,56	N	4,0	2,0	0,00	S	0,5	0,3	0,26	N	-0,7	-0,4	0,31	N	-3,4	-1,7	0,01	S	0,1	0,0	0,78	N	
		$\sigma = 1,70$				$\sigma = 1,73$				$\sigma = 0,88$				$\sigma = 1,37$				$\sigma = 1,76$				$\sigma = 0,39$			
Etermonoamina																									
Const.		21,0	0,00	S		31,3	0,00			63,7	0,00			6,6	0,00			37,1	0,00			3,6	0,00		
B	10,2	5,1	0,00	S	16,2	8,1	0,00	S	2,4	1,2	0,08	N	-2,1	-1,1	0,15	N	-3,9	-2,0	0,00	S	1,1	0,6	0,03	S	
C	-6,9	-3,5	0,00	S	-9,4	-4,7	0,00	S	1,6	0,8	0,21	N	-3,1	-1,6	0,06	N	1,8	0,9	0,00	S	0,7	0,4	0,09	N	
B*C	-1,4	-0,7	0,14	N	-1,9	-0,9	0,09	N	0,5	0,3	0,65	N	0,0	0,0	0,98	N	0,7	0,3	0,04	S	0,2	0,1	0,57	N	
		$\sigma = 1,11$				$\sigma = 1,21$				$\sigma = 1,47$				$\sigma = 1,70$				$\sigma = 0,32$				$\sigma = 0,48$			

S – Sim; N – Não; Ef. – Efeito; Coef. – Coeficiente; S – Significativo; Const. – Constante; A - pH; B – Dosagem de amido (g/t); C – Dosagem de coletor (g/t);  $\sigma$  – desvio padrão.

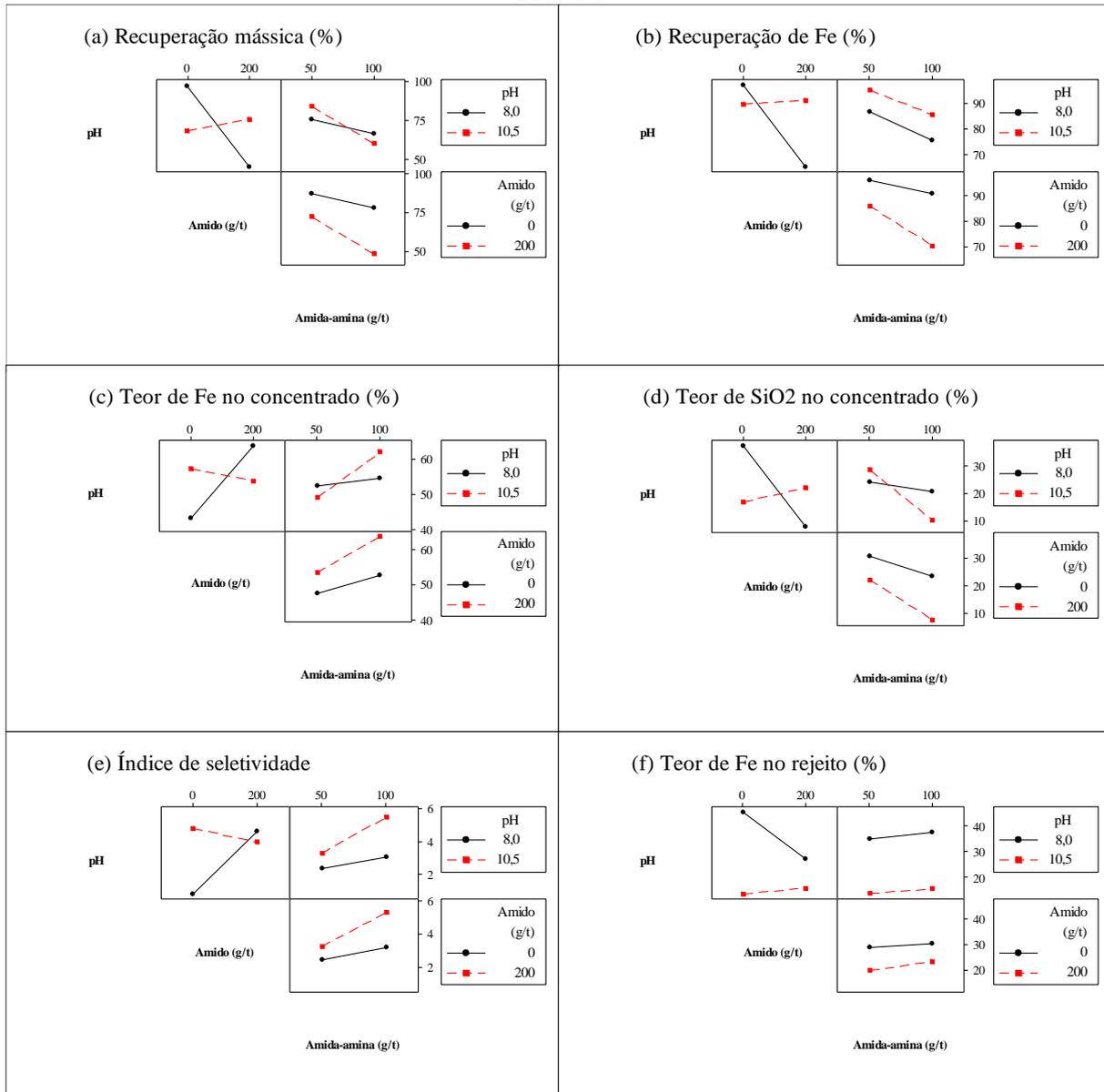
**Figura 6.52 - Gráficos de efeitos principais referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d) e índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de Brucutu**



Pelos gráficos de efeitos principais da Figura 6.52, observa-se que para as condições pré-estabelecidas no planejamento estatístico os fatores pH, amido e amida-amina em seus níveis mais altos aumentam o I.S da flotação. O pH apresentou retas com pequena inclinação para recuperação mássica e teores de Fe e SiO<sub>2</sub> no concentrado, indicando pouca influência nos resultados. Já para o teor de Fe no rejeito ocorreu uma queda significativa de ~35% para ~15% alterando o pH 8 para pH 10,5. Diferente do que é normalmente esperado, o uso do amido apresentou como efeito principal, a redução nas recuperações mássica e de Fe. Este resultado

foi influenciado pelo comportamento exposto anteriormente, a partir da análise da Tabela 6.14, de não ocorrência da flotação na ausência de amido em pH 8, o que deslocou a média das recuperações para valores maiores.

**Figura 6.53 - Gráficos de interação referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d) e índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de Brucutu**



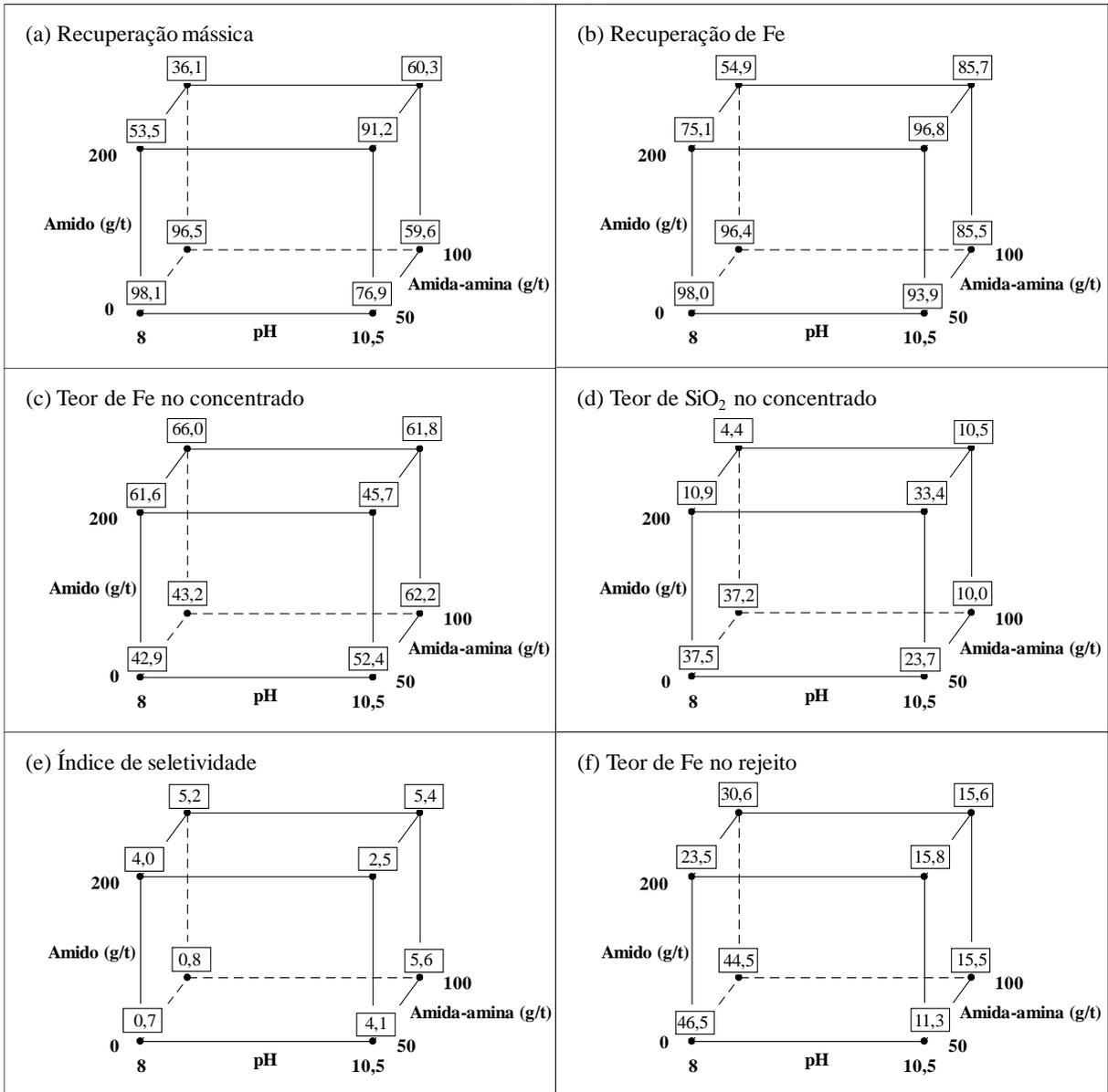
Os gráficos de interação entre os fatores (Figura 6.53) neste caso, em que há comportamentos bastante distintos para cada condição, favorecem a compreensão do processo. Pode-se notar que na interação dos fatores pH e dosagem de amido as retas apresentam inclinações para sentidos diferentes para todas as variáveis respostas. No pH 8 a adição do amido levou a uma

redução significativa das recuperações mássicas e de Fe, o que não era esperado, devido a função de depressor dos minerais de ferro deste reagente (Araujo *et al.*, 2005; Nakhaei & Irannajad, 2018; Peres & Correa, 1996). Esse resultado foi influenciado pela não ocorrência da flotação na ausência de amido neste pH, gerando um produto praticamente igual ao minério alimentado, o que mascarou a análise do efeito do amido. Já em pH 10,5, o uso do amido praticamente não alterou as variáveis respostas analisadas. A possibilidade de realizar a flotação reversa do minério de Brucutu na ausência de amido é coerente com os resultados dos ensaios de microflotação de quartzo e hematita e também dos ensaios de flotação do minério de João Pereira. Para ambos pH's e sem e com amido, o aumento da dosagem de amida-amina leva a menores recuperações mássica e de Fe, além de menor teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado e maior teor de Fe no concentrado.

A partir dos gráficos de cubo (Figura 6.54) que apresenta a média de cada condição avaliada com amida-amina, pode-se inferir que o melhor resultado obtido a partir do planejamento de experimentos aplicado, usando como principal critério a qualidade do concentrado foi na condição: amida-amina = 100 g/t, amido = 0 g/t e pH = 10,5. Os resultados nesta condição foram muito similares aos obtidos com amida-amina = 100 g/t, pH = 10,5 e com amido, comprovando a discussão anterior, a partir da Figura 6.53, sobre o pequeno efeito do amido em pH 10,5. O fato de não ser necessário usar amido na flotação quando o coletor é uma amida-amina foi comum aos minérios de João Pereira e Brucutu. Já o pH ideal de flotação foi pH 8 para João Pereira e 10,5 para Brucutu, o que pode estar relacionado a diferenças do estado de agregação/dispersão dos minérios, cujo estudo não foi contemplado neste trabalho. Nos estudos de caracterização realizados a principal diferença observada entre os minérios foi na análise química por frações (Tabelas 6.5 e 6.6) em que Brucutu apresentou maior teor de SiO<sub>2</sub> na fração grossa. Visualmente observou-se grande presença de hematita especular no minério de Brucutu, o que não foi observado para João Pereira.

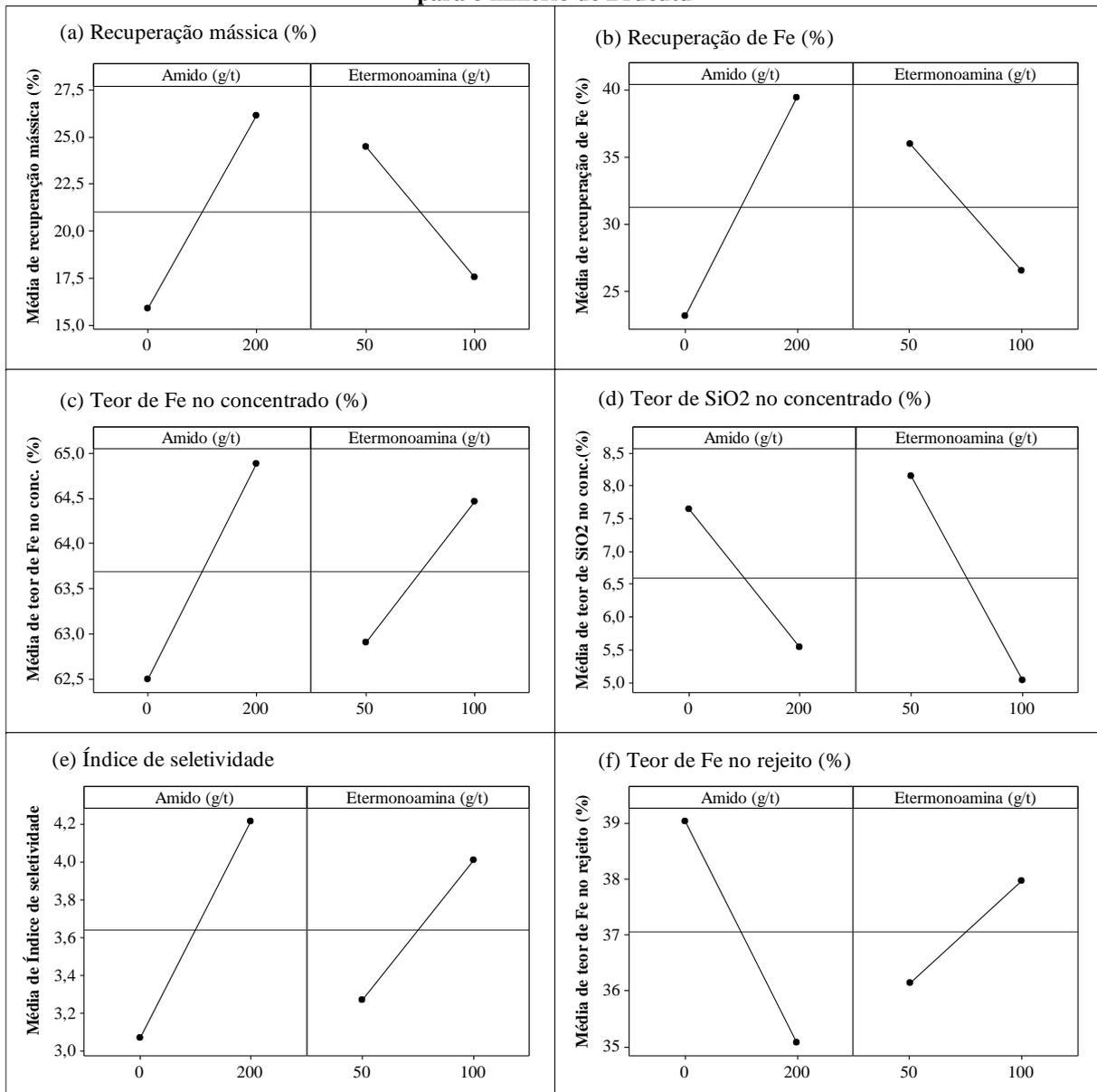
Nas Figuras 6.55 a 6.57 estão apresentados os gráficos de efeitos principais, os gráficos das interações e os gráficos de cubo das variáveis respostas estudadas para a flotação do minério de Brucutu, usando etermonoamina como coletor.

**Figura 6.54 - Gráficos de cubo referentes a influência dos fatores pH, dosagem de amido e dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade – I.S. (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de Brucutu**



Na Figura 6.55 verifica-se que as dosagens de amido e de etermonoamina em seus níveis mais altos (200 e 100 g/t, respectivamente) aumentaram o I.S e o teor de Fe no concentrado e reduziram o teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado. A adição do amido também foi essencial para o aumento das recuperações mássicas e de Fe.

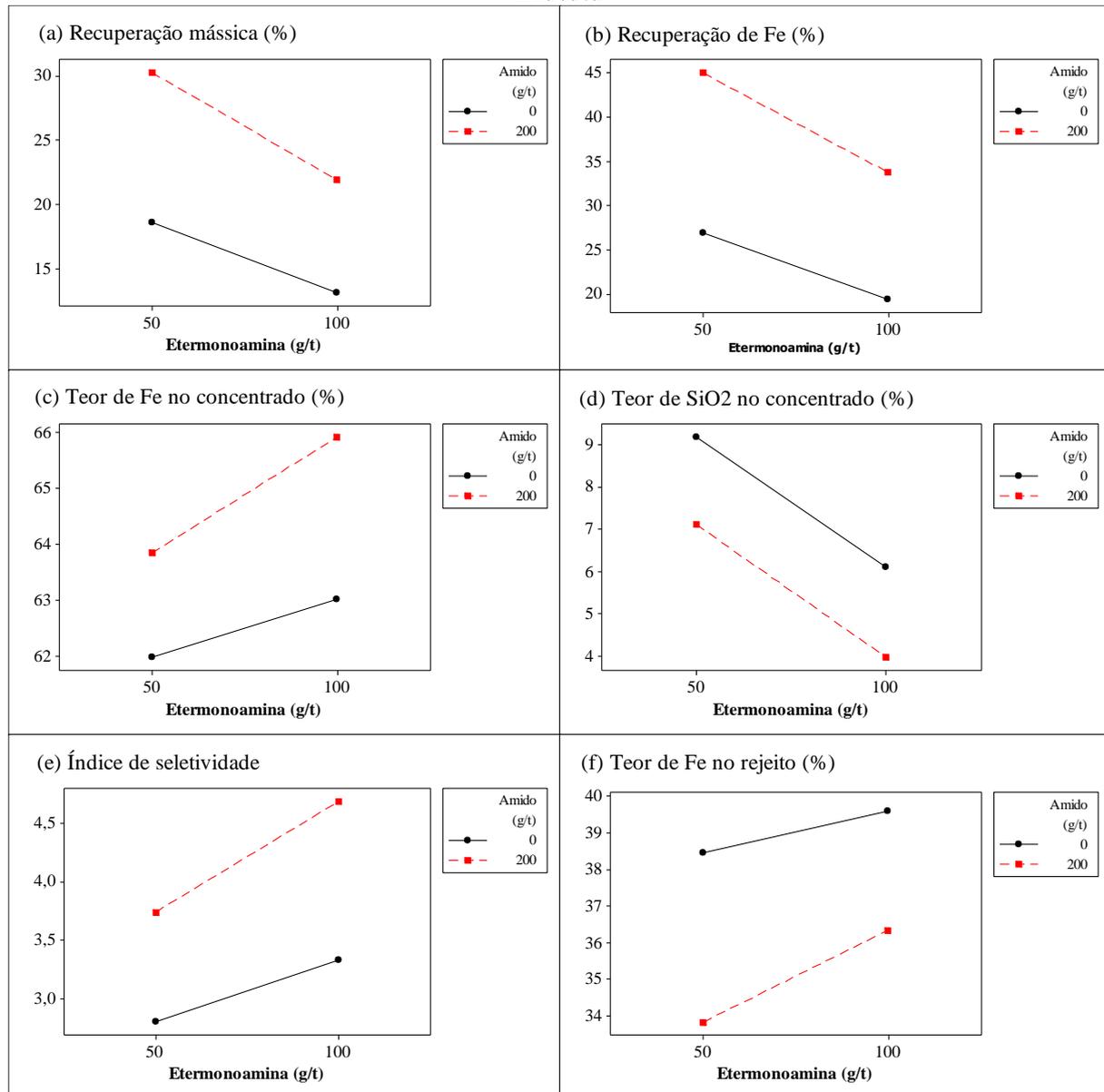
**Figura 6.55 - Gráficos de efeitos principais referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –I.S. (f) para o minério de Brucutu**



Na Figura 6.56 observa-se que as linhas dos fatores dosagem de amido e etermonoamina são praticamente paralelas para as variáveis respostas, indicando ausência de interação e que, por exemplo, a relação entre amido e determinada variável resposta analisada independe do valor da dosagem de etermonoamina. Essa análise é coerente com os valores de efeito da interação entre os fatores da Tabela 6.15, que foi significativo apenas para teor de Fe no rejeito, que na Figura 6.56 apresentam as retas não paralelas. Ainda assim, pode-se verificar que independentemente da dosagem de etermonoamina, as melhores recuperações e teores de Fe e SiO<sub>2</sub> no concentrado são obtidos na presença do amido, similar com o obtido para o minério de

João Pereira e com dados reportados na literatura (Araujo *et al.*, 2005; Lima *et al.*, 2013; Nakhaei & Irannajad, 2018).

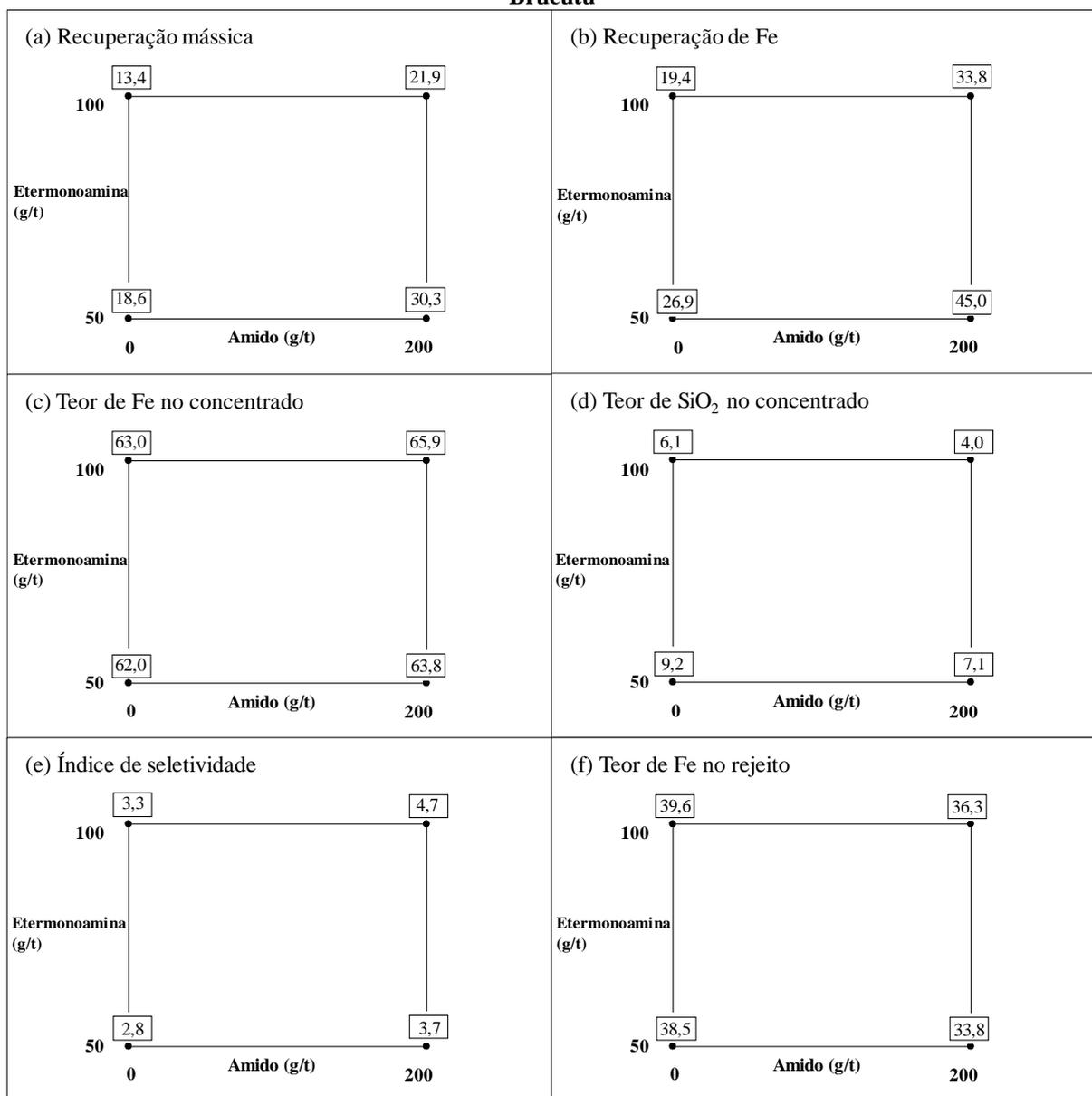
**Figura 6.56 - Gráficos de interação referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –I.S. (f) para o minério de Brucutu**



Considerando os níveis dos fatores definidos nos planejamentos estatísticos, ao comparar os resultados com os dois coletores, observam-se recuperações mássicas e de Fe bem mais altas com a amida-amina (Figuras 6.54 (a) e (b)) do que para etermonoamina (Figuras 6.57 (a) e (b)). Em pH 10,5, os teores de Fe no rejeito com amida-amina (< 16%) foram significativamente menores do que com a etermonoamina (> 33%). Com relação à qualidade do produto, de modo

geral, foram obtidos maiores teores de SiO<sub>2</sub> e menores teores de Fe nos concentrados com amida-amina do que com etermonoamina. Com exceção do pH de flotação ideal, as tendências de comportamento com o uso de amida-amina e etermonoamina foram similares para os minérios de João Pereira e Brucutu.

**Figura 6.57 - Gráficos de cubo referentes a influência dos fatores dosagem de amido e dosagem de etermonoamina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito –S.I. (f) para o minério de Brucutu**



No caso do minério de Brucutu, levando em conta os melhores resultados obtidos com amida-amina (pH 10,5 e sem amido) e as maiores recuperações mássica e de Fe em relação a etermonoamina (veja Figuras 6.54 e 6.57) foram realizados ensaios complementares com

maiores dosagens de amida-amina (150, 200, 250 e 300 g/t) nestas condições. A etermonoamina, com os fatores e níveis predefinidos no planejamento estatístico, apesar da boa qualidade de concentrado ( $\text{SiO}_2 < 4\%$  e  $\text{Fe} > 65\%$ ), apresentou alto teor de Fe no rejeito ( $> 33\%$ ). Por isso foi realizado um ensaio complementar com dosagem de amido = 500 g/t. Os resultados dos ensaios complementares estão apresentados na Tabela 6.16. A elevação da dosagem de amido de 200 g/t para 500 g/t, com 100 g/t de etermonoamina, levou a um aumento de ~ 31% na recuperação mássica, de ~50% na recuperação metálica e a uma alteração no I.S. de 4,7 para 14,2. Este resultado reforçou novamente o quanto o amido é essencial quando o coletor é uma amina convencional como a etermonoamina. O minério de Brucutu apresenta alta proporção de hematita especular, que apesar de serem mais densas do que o quartzo, devido ao seu formato são mais suscetíveis ao mecanismo de arraste, dificultando o desempenho da flotação e exigindo maior dosagem do depressor (Araujo *et al.*, 2003; Arroyo, 2014; Matos *et al.*, 2021).

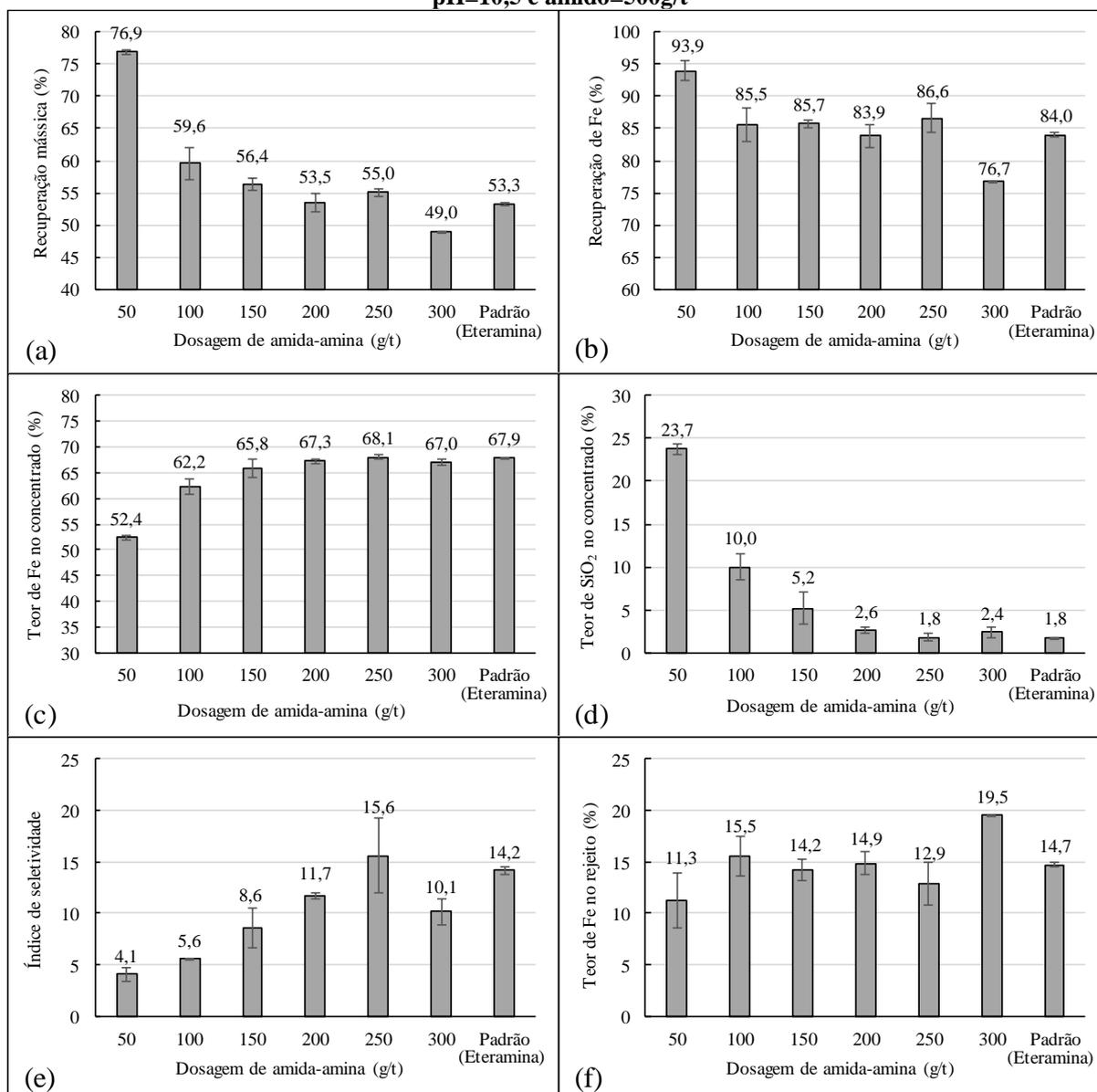
**Tabela 6.16 - Resultados dos ensaios de flotação em bancada complementares com minério de Brucutu**

Coletor	Fatores		Variáveis respostas						I.S.
	pH	Dosagem de reagente (g/t)		Recuperação (%)		Teor no concentrado (%)		Teor no rejeito (%)	
		Amido	Coletor	Mássica	Fe	Fe	$\text{SiO}_2$	Fe	
Amida-amina	10,5	0	150	57,1	85,3	65,0	6,5	14,9	7,2
	10,5	0	150	55,8	86,1	66,6	3,9	13,5	10,0
	10,5	0	200	52,5	82,6	67,2	2,3	15,6	11,9
	10,5	0	200	54,5	85,1	67,3	2,9	14,1	11,5
	10,5	0	250	54,6	85,0	67,6	2,1	14,4	13,1
	10,5	0	250	55,5	88,2	68,5	1,5	11,4	18,2
	10,5	0	300	49,0	76,8	67,0	2,8	19,5	9,3
	10,5	0	300	48,9	76,7	67,1	2,0	19,6	11,0
Etermonoamina	10,5	500	100	53,2	83,8	67,9	1,8	14,9	13,9
	10,5	500	100	53,4	84,3	67,9	1,8	14,5	14,4

A Figura 6.58 apresenta os resultados dos ensaios com dosagens crescentes de amida-amina e também o melhor resultado obtido com a etermonoamina (pH 10,5, amido = 500 g/t e etermonoamina = 100 g/t), que foi definido como padrão de referência para o minério de Brucutu. É notável a melhora na qualidade do concentrado (aumento no teor de Fe e queda no teor de  $\text{SiO}_2$ ) alcançada com o aumento da dosagem de amida-amina. Com a dosagem de 150 g/t obtêm-se um produto com teor de Fe  $> 65\%$  e  $\text{SiO}_2$  de ~ 5%. Mas comparando com o padrão da etermonoamina, pode-se afirmar que o melhor resultado obtido foi com a dosagem de 200 g/t de amida-amina, cujo concentrado apresentou teor de Fe  $> 67\%$ . As recuperações mássicas e de Fe, teor de  $\text{SiO}_2$  no concentrado e teor de Fe no rejeito também foram bastante similares para ambos coletores. Apesar do dobro da dosagem requerida de amida-amina para o minério

de Brucutu, o uso deste tipo de coletor novamente mostrou a possibilidade de eliminação do amido na flotação de minério de ferro, cuja dosagem neste caso é bem alta (~ 500 g/t).

**Figura 6.58 - Influência do aumento da dosagem de amida-amina sobre a recuperação mássica (a), recuperação de Fe (b), teor de Fe no concentrado (c), teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (d), índice de seletividade (e) e teor de Fe no rejeito (f) para o minério de Brucutu. Padrão: Eteramina = 100g/t pH=10,5 e amido=500g/t**



As dosagens de 100, 150, 200, 250 e 300 g/t de amida-amina utilizadas nos ensaios com polpa a 45% de sólidos correspondem as concentrações iniciais de 82, 123, 164, 205 e 245 mg/L. Uma redução no I.S da flotação do minério de Brucutu é observada para dosagem de 300 g/t de amida-amina, quando a concentração do coletor em meio aquoso é significativamente maior do que a sua CMC (~150 mg/L). Para o minério de João Pereira a queda do I. S. ocorreu com 250

g/t. Visualmente, na dosagem de 300 g/t foi observado um excesso de espuma, que pode ser atribuída a tensão superficial mais baixa, devido à alta atividade de superfície da amida-amina (Figura 6.13). Isso pode ocasionar maior capacidade de formação de espuma e de transportar mais água e conseqüentemente, aumentar o arraste de partículas de minerais de ferro, prejudicando o desempenho da flotação (Lima *et al.* 2016, Matos *et al.*, 2021).

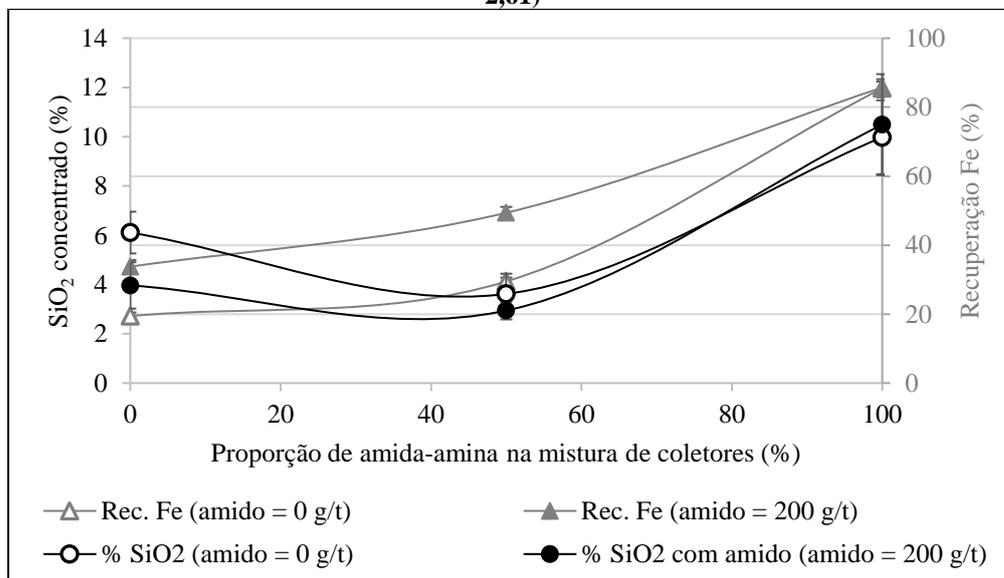
### 6.8.2.1 Mistura de coletores

Os resultados de flotação com o minério de Brucutu, usando uma mistura de 100 g/t dos coletores amida-amina: etermonoamina na proporção 50:50 g/t, com e sem amido em pH 10,5, são apresentados na Tabela 6.17 e Figura 6.59.

**Tabela 6.17 - Resultados dos ensaios de flotação usando mistura de coletores com minério de Brucutu**

Fatores				Variáveis respostas					
Coletor	pH	Dosagem de reagente (g/t)		Recuperação (%)		Teor no concentrado (%)		Teor no rejeito (%)	I.S.
		Amido	Coletor	Mássica	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Fe	
	10,5	0	50+50	18,8	28,7	66,1	3,0	38,1	5,0
Amida-amina + Etermonoamina	10,5	0	50+50	19,6	30,3	65,6	4,2	36,8	4,4
	10,5	200	50+50	32,2	50,6	67,2	2,7	31,2	6,6
	10,5	200	50+50	30,2	48,2	67,0	3,2	31,3	6,0

**Figura 6.59 - Teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado e recuperação de Fe em função da proporção de amida-amina na mistura de etermonoamina e amida-amina (100 g/t) para o minério de Brucutu, pH=10,5 (0,36 ≤ σ ≤ 2,61)**



Ao analisar a influência da proporção de amida-amina na mistura de coletores sobre o teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado e a recuperação de Fe (Figura 6.59), nota-se que com 50% de amida-amina

na mistura a recuperação de Fe aumenta em ~ 10% sem amido e ~15% com amido, enquanto que os teores de SiO<sub>2</sub> no concentrado para ambas condições reduzem.

### 6.8.2.2 Partição em 75 µm de concentrados e rejeitos

Uma classificação dos concentrados e rejeitos de ensaios de flotação com o minério de Brucutu usando amida-amina (amida-amina = 150 g/t, amido = 0 g/t e pH = 10,5) e etermonoamina (etermonoamina = 100 g/t, amido = 500 g/t e pH = 10,5) foi realizada através de peneiramento a úmido em peneira com abertura de 75 µm. Na Tabela 6.18 estão apresentados os resultados de percentagem retida e passante para cada amostra e suas respectivas composições químicas e PPC. Observa-se que as partições em 75 µm, tanto para os concentrados quanto para os rejeitos, são bastante similares para ambos coletores. Com relação a composição química, nota-se uma diferença mais significativa na fração +75 µm dos concentrados, que apresentou menor teor de Fe e maior teor de SiO<sub>2</sub> com amida-amina do que com a etermonoamina. Isso pode indicar uma dificuldade da amida-amina na flotação de partículas grossas (+150 µm), que no caso de Brucutu é bem pobre (Fe = 26% e SiO<sub>2</sub> = 61%). Porém, estudos mais detalhados devem ser realizados para melhor entendimento deste comportamento.

**Tabela 6.18 - Composição química, PPC e partição granulométrica de concentrados e rejeitos de ensaios de flotação com minério de Brucutu**

Condição	Fração granulométrica	Partição (%)	Teores (%)								
			Fe	SiO <sub>2</sub>	P	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	PPC
Amida-amina 150 g/t, amido 0 g/t, pH 10,5	+75 Concentrado	26,43	60,19	12,4	0,018	0,29	0,099	0,061	0,014	0,017	0,65
	-75 Concentrado	73,57	67,85	1,58	0,014	0,22	0,072	0,088	0,023	0,012	0,48
	+75 Rejeito	50,61	3,39	94,47	0,006	0,25	0,001	0,004	0,005	0,075	0,02
	-75 Rejeito	49,39	24,24	64,12	0,014	0,97	0,067	0,048	0,017	0,058	0,60
Eteramina 100 g/t, amido 500 g/t, pH 10,5	+75 Concentrado	28,59	66,42	4,49	0,018	0,26	0,102	0,072	0,015	0,017	0,49
	-75 Concentrado	71,41	68,37	1,32	0,013	0,20	0,070	0,087	0,014	0,019	0,45
	+75 Rejeito	51,74	4,14	93,29	0,007	0,25	0,008	0,001	0,008	0,076	0,08
	-75 Rejeito	48,26	27,23	59,08	0,017	0,98	0,085	0,049	0,026	0,055	0,69

### 6.8.3 Considerações gerais dos ensaios de flotação

Nos ensaios de flotação em bancada foram utilizadas duas amostras de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero oriundas das minas de João Pereira (região oeste) e de Brucutu (região

leste). Os dois minérios apresentaram distribuição granulométrica similares ( $d_{80}$  João Pereira = 116  $\mu\text{m}$  e  $d_{80}$  Brucutu = 112  $\mu\text{m}$ ), e hematita e quartzo como principais mineral-minério e de ganga, respectivamente. Com relação à composição química, quanto aos teores globais (João Pereira: Fe= 40,0% e  $\text{SiO}_2$  = 41,2%, Brucutu: Fe = 42,6% e  $\text{SiO}_2$  = 38,2%) ambos podem ser classificados como de minérios de baixos teores, porém se diferem na composição por faixa granulométrica, principalmente na fração granulométrica +150  $\mu\text{m}$  (João Pereira: Fe = 61,0% e  $\text{SiO}_2$  = 11,6%, Brucutu: Fe = 26,7% e  $\text{SiO}_2$  = 61,6%).

Para os dois minérios foi confirmada a possibilidade de realizar a flotação reversa com amida-amina na ausência de amido, enquanto que para a etermonoamina a presença do amido foi essencial para aumento de recuperações mássica e de Fe. Para as mesmas dosagens de coletores, verificou-se que a amida-amina, em relação à etermonoamina, levou a maiores recuperações mássica e de Fe, porém com maior teor de  $\text{SiO}_2$  e menor teor de Fe no concentrado, sendo, portanto, menos seletiva. Para dosagens de amida-amina maiores do que da etermonoamina, 50% maior no caso do minério de João Pereira e 100% maior no caso do minério de Brucutu, mas com a vantagem de não usar amido, foram obtidos resultados de recuperação e qualidade do concentrado, no geral, similares. Apesar da maior dosagem requerida, esse resultado é muito interessante tanto do ponto de vista econômico, pela eliminação do amido e conseqüentemente também do uso de NaOH para sua gelatinização, quanto para o controle da flotação, devido a diminuição de uma variável de processo. Segundo Budemberg (2016) as amida-aminas também podem ter menor custo, pois as suas reações de síntese são realizadas em apenas uma etapa, enquanto as eteraminas convencionais exigem diversos processos que são onerosos e impactam no custo do produto. Um ponto de atenção com relação à dosagem é que por apresentar baixo CMC (entre 100 e 150 mg/L), uma dosagem de amida-amina pouco acima da ideal pode prejudicar a flotação, conforme foi observado para os dois minérios.

O comportamento dos dois minérios foi diferente quanto ao pH ideal de flotação quando o coletor é a amida-amina, que no caso de João Pereira foi em pH 8 e de Brucutu pH 10,5. Nos ensaios de microflotação, na concentração de 5 mg/L de amida-amina, a flotabilidade do quartzo e da hematita nos valores de pH 8 e 10,5 e sem o uso de amido foi de 82 e 94% e 35 e 14%, respectivamente. Apesar da janela de seletividade na separação entre quartzo e hematita ter sido maior em pH 10,5, ela existe em pH 8, e pode ser favorecida por alguma característica específica do minério, como estado de agregação/dispersão. Como mostrado na Tabela 4.2 os

PIEs dos minerais podem ser bastante variáveis. Em adição, o pka da amida-amina (8,3) pode influenciar os resultados devido às concentrações de espécies iônicas (~50%) e moleculares (~50%) do reagente. Em outros estudos reportados na literatura usando amida-amina foram obtidos melhores desempenho na flotação de minérios com granulometria convencional em pH 8,5 (Mamed, 2016) e em pHs 9,5 e 11 (Budemberg, 2016), e na flotação de lamas em pH 10,5 (Araujo *et al.*, 2020; Filippov *et al.*, 2021; Matiolo *et al.*, 2020). Outros estudos com novos coletores catiônicos (Tabela 4.5) também mostram uma tendência de ampliação da faixa ótima de flotação do quartzo para ~ pH 7 a 10, que para a amina convencional é ~ pH 10. Com base nestes resultados, o pH e a dosagem ideal para aplicação do coletor amida-amina devem ser avaliados e definidos para cada minério especificamente, e é interessante analisar mais profundamente a sua relação com a textura e estado de agregação/dispersão do minério.

## 7 CONCLUSÕES

A amida-amina apresentou menores valores de tensão superficial, indício de maior atividade de superfície, e menor valor de CMC (~ 150 mg/L) do que a etermonoamina (~ 800 mg/L). O pH de equilíbrio entre as espécies iônicas e moleculares da amida-amina ( $pK_a = 8,3$ ) também foi menor do que da etermonoamina ( $pK_a = 9,4$ ).

A flotabilidade do quartzo com amida-amina foi superior a 80% na faixa de pH de 6 a 10,5, sendo o valor máximo (94%) obtido em pH 10,5. A flotabilidade da hematita com amida-amina foi significativamente menor do que a do quartzo, alcançando o valor máximo (40%) em pH 8. Em pH 10,5 foi obtida a maior janela de seletividade na separação entre os dois minerais (81%), sendo a flotabilidade da hematita (13%) e do quartzo (94%).

Na comparação com a etermonoamina, nas frações granulométricas mais grossas (-212+75  $\mu\text{m}$  e -75+38  $\mu\text{m}$ ) as flotabilidades do quartzo com amida-amina foram significativamente superiores às obtidas com etermonoamina. No caso da fração mais fina do quartzo (-38  $\mu\text{m}$ ) em concentrações de até 10 mg/L de coletor, a flotabilidade foi maior quando usou-se a etermonoamina, e acima disso tornou-se maior com o uso da amida-amina. O maior poder de coleta do quartzo pela amida-amina pode ser atribuído à sua menor CMC e maior atividade superficial em relação à etermonoamina.

A flotabilidade da hematita nas três frações granulométricas (212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$ , -38  $\mu\text{m}$ ), na ausência de amido, foi significativamente menor com a amida-amina (<10%) do que com a etermonoamina (20 a 40%). Esse comportamento indica menor afinidade da amida-amina com a superfície da hematita comparada à etermonoamina, e é um forte indício de que o uso de amido pode ser reduzido ou eliminado com a amida-amina. Já no caso da etermonoamina, a adição do amido foi essencial para impedir a hidrofobização e flotabilidade da hematita.

As medidas de potencial eletrocinético indicaram que a amida-amina altera significativamente a carga superficial do quartzo e da hematita para valores mais positivos, levando a um deslocamento dos valores de PIE dos dois minerais e reversão de carga até pH 8, que é próximo ao  $pK_a = 8,3$  do reagente e tem-se predominância das espécies iônicas. Em pH 10,5, a alteração do potencial eletrocinético foi praticamente nula para a hematita e expressiva para o quartzo.

Com a etermonoamina também ocorreu alteração do potencial zeta dos minerais para valores mais positivos, mas em intensidade bem menor do que com a amida-amina.

O uso do método colorimétrico verde de bromocresol foi validado para quantificação de amida-amina em concentrações entre 15 e 100 mg/L. Nas três frações granulométricas (212+75  $\mu\text{m}$ , -75+38  $\mu\text{m}$ , -38  $\mu\text{m}$ ) a densidade de adsorção da amida-amina foi consideravelmente maior do que da etermonoamina, tanto no quartzo quanto na hematita. Comparando os dois minerais, a densidade de adsorção dos coletores foi sempre maior no quartzo do que na hematita.

A presença de amida secundária (RCONHR<sup>+</sup>) na fórmula química do reagente foi identificada por meio da análise do espectro infravermelho da amida-amina. Nos espectros infravermelho do quartzo e da hematita condicionados com amida-amina foi observado o aparecimento de bandas que também estavam presentes no espectro de referência da amida-amina, comprovando sua adsorção nos minerais. A diminuição acentuada dessas bandas da superfície dos minerais após lavagem com CCl<sub>4</sub> e álcool etílico complementou as medidas de potencial zeta, e evidenciou que a adsorção da amida-amina no quartzo e hematita é física.

Os ensaios de flotação em bancada confirmaram para os minérios de João Pereira em pH 8 e Brucutu em pH 10,5, ambos na fração granulométrica convencional (-150  $\mu\text{m}$ ), a possibilidade de realizar a flotação catiônica reversa sem amido, usando a amida-amina como coletor. Para a etermonoamina o amido foi crucial para aumento de recuperação mássica e de Fe. Para as mesmas dosagens, verificou-se que a amida-amina foi menos seletiva do que a etermonoamina, o que pode ser devido a presença de partículas de quartzo >75 $\mu\text{m}$ , principalmente no caso do minério de Brucutu. Porém, com dosagens entre 1,5 a 2 vezes maior de amida-amina e sem o uso de amido foram obtidos resultados de recuperação mássica e de Fe e qualidade do concentrado similares, evidenciando o potencial do novo coletor.

## 8 CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Esta tese é uma importante contribuição para a escassa literatura sobre a aplicação do coletor amida-amina na flotação de minério de ferro, e se configura dentre os primeiros trabalhos que caracterizam esse coletor quanto aos valores de pKa e CMC e apresentam estudos fundamentais (microflotação, potencial zeta e quantificação da densidade de adsorção) com minerais puros (quartzo e hematita). Essas pesquisas clássicas são fundamentais para o desenvolvimento de novos coletores e visam determinar as condições físico-químicas para a separação seletiva dos minerais, etapa essencial para o uso industrial desse tipo de reagente. Além disso, os ensaios de flotação em bancada para granulometria convencional do minério de ferro (-150  $\mu\text{m}$ ), executados com planejamento estatístico, confirmaram a possibilidade de eliminação do uso de depressor, que havia sido assinalada em outros trabalhos, porém realizados com lamas. Esse resultado é muito relevante do ponto de vista econômico e de simplificação de rota de processo para a indústria do minério de ferro. Assim, os estudos realizados conferem a este trabalho um caráter inovador.

## 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados deste trabalho sugere-se explorar as seguintes linhas de pesquisa:

- a) avaliar a cinética de flotação de minério de ferro, comparando o coletor amida-amina e uma eteramina convencional;
- b) realizar estudo de agregação/dispersão com minerais quartzo e hematita utilizando o coletor amida-amina;
- c) estudar as propriedades de espumante (formação e estabilidade da espuma) do coletor amida-amina e seus efeitos na flotação catiônica reversa de minério de ferro, comparando com uma eteramina convencional;
- d) realizar estudos fundamentais com outros minerais-minério (goethita e magnetita) e minerais de ganga (caulinita e dolomita);
- e) elucidar o mecanismo de adsorção da amida-amina sobre a hematita através das técnicas espectroscopia XPS e microscopia de força atômica (MFA);
- f) estudar a ocorrência de interação entre amido e amida-amina;
- g) avaliar uso combinado dos coletores amida-amina e eteramina para diferentes proporções e condições físico-químicas.

## 10 REFERÊNCIAS

- Aguiar, M. A. M. (2014). *Clatratos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro*. 107f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Alexandrino, J. S., Peres, A. E. C., Lopes, G. M., & Rodrigues, O. M. S. (2016). Dispersion degree and zeta potential of hematite. *Revista Escola de Minas*, 69(2), 193–198. <https://doi.org/10.1590/0370-44672014690073>
- Araujo, A. C., Amarante, S. C., Souza, C. C., & Silva, R. R. R. (2003). Ore mineralogy and its relevance for selection of concentration methods in processing of Brazilian iron ores. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 112(APRIL). <https://doi.org/10.1179/037195503225011439>
- Araujo, A. C., Viana, P. R. M., & Peres, A. E. C. (2005). Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*, 18(2), 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.08.023>
- Araujo, V. A., Lima, N., Azevedo, A., Bicalho, L., & Rubio, J. (2020). Column reverse rougher flotation of iron bearing fine tailings assisted by HIC and a new cationic collector. *Minerals Engineering*, 156. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106531>
- Arroyo, C. E. O. (2014). *Caracterização Geometalúrgica e Modelagem Geoestatística da mina de Brucutu*. 184f. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- Barbosa, L. C. de A. (2008). Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. In *Universidade Federal de Viçosa*.
- Beisiegel, V. de R., Bernardelli, A. L., Drummond, N. F., Ruff, A. W., & Tremaine, J. W. (1973). Geologia e recursos minerais da Serra dos Carajás. *Revista Brasileira de Geociências*, 3(4), 215–242. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1973215242>
- Budemberg, G. (2016). *Síntese de Coletores para flotação de minério de ferro*. 130f. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Lorena.
- Carey, F. (2000). *Organic Chemistry* (F. Carey (ed.); 4th ed.). McGraw-Hill Higher Education, Virginia.
- Carlson, J. J., & Kawatra, S. K. (2013). Factors affecting zeta potential of iron oxides. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 34(5), 269–303. <https://doi.org/10.1080/08827508.2011.604697>
- Castro, S. H., Vurdela, R. M., & Laskowski, J. S. (1986). The surface association and precipitation of surfactant species in alkaline dodecylamine hydrochloride solutions. *Colloids and Surfaces*, 21(C), 87–100. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(86\)80084-1](https://doi.org/10.1016/0166-6622(86)80084-1)

- Clout, J. M. F., & Manuel, J. R. (2015). Mineralogical, chemical, and physical characteristics of iron ore. *Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability*, 45–84. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-156-6.00002-2>
- Clout, J. M. F., & Simonson, B. M. (2005). Precambrian Iron Formations and Iron Formation-Hosted Iron Ore Deposits. In *One Hundredth Anniversary Volume*. <https://doi.org/10.5382/av100.20>
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (2013). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. In *An Introduction to the Rock-Forming Minerals* (2nd ed.). Longman. <https://doi.org/10.1180/dhz>
- Denardin, C. C., & Silva, L. P. (2009). Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*, 39(3), 945–954. <https://doi.org/10.1590/s0103-84782009005000003>
- Farmer, V. C. (1974). *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society.
- Fernandes, P. A. (2017). *Efeito do Tipo de Éter Amina na Hidrofobicidade do Quartzo no Processo de Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro*. 86f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Ferreira, R. F., & Lima, R. M. F. (2016). Evolução do espectro de liberação na moagem de itabiritos em diferentes tamanhos e a resposta na flotação. *Tecnologia Em Metalurgia Materiais e Mineração*, 13(4), 302–309. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.1041>
- Filippov, L. O., Severov, V. V., & Filippova, I. V. (2014). An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 127, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.01.002>
- Filippov, L. O., Silva, K., Piçarra, A., Lima, N., Santos, I., Bicalho, L., Filippova, I. V., & Peres, A. E. C. (2021). Iron ore slimes flotation tests using column and amidoamine collector without depressant. *Minerals*, 11, 699.
- Finch, J. A., & Smith, G. W. (1973). Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 45(1), 81–91. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(73\)90244-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(73)90244-0)
- Friedli, F. (1990). Amidoamine surfactants. In J. M. Richmond (Ed.), *Cationic Surfactants* (pp. 51–100). Marcel Dekker, Inc.
- Fuerstenau, M. C., & Somasundaran, P. (2003). Flotation. In M. C. FUERSTENAU & K. N. HAN (Eds.), *Principles of Mineral Processing* (pp. 245–306). SME.
- Gonçalves, G. M. C., & Lima, R. M. F. (2020). Proposal for an environmentally sustainable

- beneficiation route for the amphibolitic itabirite from the Quadrilátero Ferrífero-Brazil. *Minerals*, 10(10), 1–13. <https://doi.org/10.3390/min10100897>
- Haselhuhn, H. J., & Kawatra, S. K. (2015). Effects of water chemistry on hematite selective flocculation and dispersion. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 36(5), 305–309. <https://doi.org/10.1080/08827508.2014.978318>
- Henriques, A. B. (2012). *Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: Hematita, Goethita e Magnetita*. 206f. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Houot, R. (1983). Beneficiation of iron ore by flotation - Review of industrial and potential applications. *International Journal of Mineral Processing*, 10(3), 183–204. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(83\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0301-7516(83)90010-8)
- Iwasaki, I., Cooke, S. R. B., & Colombo, A. F. (1960). Flotation Characteristics of Goethite. 25 p. *Report of Investigations 5593*. Washington, United States of the Interior, Bureau of Mines.
- Kar, B., Sahoo, H., Rath, S. S., & Das, B. (2013). Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation. *Minerals Engineering*, 49, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.05.004>
- Kou, J., Tao, D., & Xu, G. (2010). A study of adsorption of dodecylamine on quartz surface using quartz crystal microbalance with dissipation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 368(1–3), 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.017>
- Lelis, D. F. (2014). *Influência de cátions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  na flotação reversa de minério de ferro*. 88f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- Lelis, D. F., da Cruz, D. G., & Lima, R. M. F. (2019). Effects of calcium and chloride ions in iron ore reverse cationic flotation: fundamental studies. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 40(6), 402–409. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1666122>
- Li, X., Zhang, Q., Hou, B., Ye, J., Mao, S., & Li, X. (2017). Flotation separation of quartz from colophane using an amine collector and its adsorption mechanisms. *Powder Technology*, 318, 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.06.003>
- Lima, N. P., Pinto, T. C. de S., Tavares, A. C., & Sweet, J. (2016). The entrainment effect on the performance of iron ore reverse flotation. *Minerals Engineering*, 96–97, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.05.018>
- Lima, N. P., Valadão, G. E. S., & Peres, A. E. C. (2013). Effect of amine and starch dosages on

- the reverse cationic flotation of an iron ore. *Minerals Engineering*, 45, 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.001>
- Lima, R. M. F. (1997). *Adsorção de amido e amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação*. 238f. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Lima, R. M. F., Brandão, P. R. G., & Peres, A. E. C. (2005). The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. *Minerals Engineering*, 18(2 SPEC. ISS.), 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.10.016>
- Lima, R. M. F., Lopes, G. M., & Gontijo, C. F. (2011). Aspectos mineralógicos, físicos e químicos na flotação catiônica reversa de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero - MG. *Tecnologia Em Metalurgia Materiais e Mineração*, 8(2), 126–131. <https://doi.org/10.4322/tmm.2011.020>
- Liu, A., Fan, J. C., & Fan, M. Q. (2015). Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (0 0 1) surface in the aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing*, 134, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.11.001>
- Liu, Q., Zhang, Y., & Laskowski, J. S. (2000). The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: An acid/base interaction. *International Journal of Mineral Processing*, 60(3–4), 229–245. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(00\)00018-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00018-1)
- Liu, W. G., Wei, D. Z., & Cui, B. Y. (2011). Collecting performances of N-dodecylethylene-diamine and its adsorption mechanism on mineral surface. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 21(5), 1155–1160. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60836-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60836-4)
- Liu, W., Liu, W., Dai, S., & Wang, B. (2018). Adsorption of bis(2-hydroxy-3-chloropropyl) dodecylamine on quartz surface and its implication on flotation. *Results in Physics*, 9, 1096–1101. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.014>
- Liu, W., Liu, W., Wang, X., Wei, D., & Wang, B. (2016). Utilization of novel surfactant N-dodecyl-isopropanolamine as collector for efficient separation of quartz from hematite. *Separation and Purification Technology*, 162, 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.033>
- Liu, W., Liu, W., Wei, D., Li, M., Zhao, Q., & Xu, S. (2017). Synthesis of N,N-Bis(2-hydroxypropyl)laurylamine and its flotation on quartz. *Chemical Engineering Journal*, 309, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.036>

- Liu, W., Liu, W., Zhao, Q., Peng, X., Wang, B., Zhou, S., & Zhao, L. (2019). Investigating the performance of a novel polyamine derivative for separation of quartz and hematite based on theoretical prediction and experiment. *Separation and Purification Technology*, 237. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116370>
- Liu, W., Liu, W., Zhao, Q., Shen, Y., Wang, X., Wang, B., & Peng, X. (2020). Design and flotation performance of a novel hydroxy polyamine surfactant based on hematite reverse flotation desilication system. *Journal of Molecular Liquids*, 301. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112428>
- Lopes, G. M., & Lima, R. M. F. (2009). Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio. *Rem: Revista Escola de Minas*, 62(3), 323–329. <https://doi.org/10.1590/s0370-44672009000300010>
- Luz, J. A. M., & Lima, R. M. F. (2007). Medidas da tensão superficial. In J. A. SAMPAIO, S. C. A. FRANÇA, & P. F. A. BRAGA (Eds.), *Tratamento de Minérios – Prática Laboratoriais* (pp. 473–490). CETEM.
- Ma, M. (2012). Froth Flotation of Iron Ores. *International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing*, 1(2), 56–61. <https://doi.org/10.5923/j.mining.20120102.06>
- Magalhães, M. S., Brandão, P. R. G., & Tavares, R. P. (2007). Types of goethite from Quadrilátero Ferrífero's iron ores and their implications in the sintering process. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 116(1), 54–64. <https://doi.org/10.1179/174328507X163931>
- Mamed, C. R. S. (2016). *Mitigação dos efeitos de cátions  $Ca^{2+}$  na flotação catiônica reversa de minério de ferro*. 76p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Marins, T. F., Rodrigues, O. M. S., Reis, É. L., & Beltrão, J. G. (2020). Utilising starches from sugarcane and cassava residues as hematite depressants. *Minerals Engineering*, 145. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106090>
- Matiolo, E., Couto, H. J. B., Lima, N., Silva, K., & de Freitas, A. S. (2020). Improving recovery of iron using column flotation of iron ore slimes. *Minerals Engineering*, 158. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106608>
- Matos, V. E., Nogueira, S. da C. S., Silva, G., Kowalczyk, P. B., & Peres, A. E. C. (2021). Differences in etheramines froth properties and the effects on iron ore flotation. Part II: Three-phase systems. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1–8. <https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1888725>

- Mhonde, N. P., Wiese, J. G., & McFadzean, B. (2017). Comparison of collector performance for a South African and a Brazilian iron ore considering mineralogical characteristics. *Minerals Engineering*, *113*, 55–67. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.08.006>
- Mhonde, Ngoni Pepukai. (2016). *Investigating collector and depressant performance in the flotation of selected iron ores*. 145f. Dissertation (Master Degree) University of Cape Town, Cape Town.
- Montes-Sotomayor, S., Houot, R., & Kongolo, M. (1998). Flotation of silicate gangue iron ores: mechanism and effect of starch. *Minerals Engineering*, *11*(1), 71–76.
- Moreira, G. F., Peçanha, E. R., Monte, M. B. M., Leal Filho, L. S., & Stavale, F. (2017). XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. *Minerals Engineering*, *110*, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.014>
- Morrison, R. T., & Boyd, R. N. (1972). Derivados Funcionais dos ácidos carboxílicos. In R. T. MORRISON & R. N. BOYD (Eds.), *Química Orgânica* (6th ed., pp. 758–803). Fundação Calouste Gulbenkian.
- Nakhaei, F., & Irannajad, M. (2018). Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *39*(2), 89–124. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1391245>
- Neder, E. ., & Leal Filho, L. S. (2006). The use of fatty amines and their derivatives in flotation of Brazilian ores. *Holos*, *22*, 53–75.
- Neder, E. E. (2005). *As aminos graxas e seus derivados: uma revisão de sua síntese, propriedades e utilização na flotação de minérios*. 83f. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Papini, R. M., Brandão, P. R. G., & Peres, A. E. C. (2001). Cationic flotation of iron ores: Amine characterization and performance. *Minerals and Metallurgical Processing*, *18*(1), 5–9. <https://doi.org/10.1007/bf03402863>
- Parks, G. (1975). Adsorption in the Marine Environment. In G. RILEY, J.P., SKIRROW (Ed.), *Chemical Oceanography* (2nd ed., pp. 241–308). Academic Press.
- Partridge, A. C., & Smith, G. W. (1971). Flotation and adsorption characteristics of the hematite-dodecylamine-starch system. *Canadian Metallurgical Quarterly*, *10*(3), 229–234. <https://doi.org/10.1179/cmq.1971.10.3.229>
- Patra, A. S., Nulakani, N. V. R., Pavan Kumar, Y., Subramanian, V., Dash, J., & Mukherjee, A. K. (2018). Design and synthesis of novel polyamine collector to recover iron values from iron ore slimes. *Powder Technology*, *325*, 180–191.

<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.10.045>

- Pattanaik, A., & Venugopal, R. (2018). Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. *Colloids and Interface Science Communications*, 25, 41–65. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.06.003>
- Pavlovic, S., & Brandão, P. R. G. (2003). Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. *Minerals Engineering*, 16(11), 1117–1122. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.06.011>
- Pearse, M. J. (2005). An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Minerals Engineering*, 18(2 SPEC. ISS.), 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.09.015>
- Peçanha, E. R., Albuquerque, M. D. da F., Simão, R. A., Leal Filho, L. de S., & Monte, M. B. de M. (2019). Interaction forces between colloidal starch and quartz and hematite particles in mineral flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 562, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.026>
- Peres, A. E. C., & Correa, M. I. (1996). Depression of iron oxides with corn starches. *Minerals Engineering*, 9(12), 1227–1234. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(96\)00118-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(96)00118-5)
- Raju, G. B., Holmgren, A., & Forsling, W. (1997). Adsorption of dextrin at mineral/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 193(2), 215–222. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5004>
- Rao, S. R. (2004). *Surface chemistry of froth flotation – Fundamental* (S. R. Rao (ed.); 2nd ed.). Kluwer Academic/Plenum.
- Rocha, G. M., Machado, N. R. D. S., & Pereira, C. A. (2018). Effect of ground corn and cassava flour on the flotation of iron ore tailings. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 1510–1514. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.004>
- Rosière, C. A., & Chemale Jr., F. (2013). Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero - Uma visão geral e discussão. *Geonomos*, 8(2), 27–43.
- Sahoo, H., Rath, S. S., Jena, S. K., Mishra, B. K., & Das, B. (2015). Aliquat-336 as a novel collector for quartz flotation. *Advanced Powder Technology*, 26(2), 511–518. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.12.010>
- Scott, J. L., & Smith, R. W. (1992). Ionic strength effects in diamine flotation of quartz and magnetite. *Minerals Engineering*, 5(10–12), 1287–1294. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(92\)90165-6](https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90165-6)

- Shrimali, K., Yin, X., Wang, X., & Miller, J. D. (2017). Fundamental issues on the influence of starch in amine adsorption by quartz. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 522, 642–651. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.031>
- Silva, C. C. (1999). A concentração de minério de ferro com alto grau de hidratação. *II Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro*, 106–118.
- Silva, F. M. F. da. (2009). *Quantificação de éter-aminas em rejeito da flotação de minério de ferro em função da granulometria.* , Universidade Federal de Ouro Preto.
- Silva, E. M. S., Peres, A. E. C., Silva, A. C., Florêncio, D. L., & Caixeta, V. H. (2019). Sorghum starch as depressant in mineral flotation: Part 2 - Flotation tests. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.002>
- Silva, K., Filippov, L. O., Piçarra, A., Filippova, I. V., Lima, N., Skliar, A., Faustino, L., & Filho, L. L. (2021). New perspectives in iron ore flotation: use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. *Minerals Engineering*, 170. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107004>
- Sivamohan, R. (1990). The problem of recovering very fine particles in mineral processing - A review. *International Journal of Mineral Processing*, 28(3–4), 247–288. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(90\)90046-2](https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90046-2)
- Smith, R. W., & Akhtar, S. (1976). Cationic Flotation of Oxides and Silicates. In M. C. FUERSTENAU (Ed.), *Flotation, A. M. Gaudin Memorial* (pp. 87–116). AIME.
- Smith, R. W., & Scott, J. L. (1990). Mechanisms of Dodecylamine Flotation of Quartz. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 7(2), 81–94. <https://doi.org/10.1080/08827509008952667>
- Solomons, T. W. G., & Fryhle, C. B. (2012). Família de compostos de carbono. In T. W. G. SOLOMONS & C. B. FRYHLE (Eds.), *Química Orgânica* (10th ed., pp. 53–99). LTC.
- Somasundaran, P. (1969). Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 31(4), 557–565. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(69\)90056-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(69)90056-3)
- Somasundaran, P., & Moudgil, B. M. (1987). Reagents in mineral technology. In *Reagents in mineral technology*. Marcel Dekker, INC.
- Souza, H. S. (2014). *Concentração de rejeito de manganês por flotação*. 134f. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Takeda, S., & Usui, S. (1987). Adsorption of dodecylammonium ion on quartz in relation to its flotation. *Colloids and Surfaces*, 23(1–2), 15–28. <https://doi.org/10.1016/0166->

- Trahar, W. J. (1981). A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 8(4), 289–327. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(81\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(81)90019-3)
- Turrer, H. D. G. (2007). *Polímeros depressores na flotação de minério de ferro*. 203f. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Veloso, C. H., Filippov, L. O., Filippova, I. V., Ouvrard, S., & Araujo, A. C. (2018). Investigation of the interaction mechanism of depressants in the reverse cationic flotation of complex iron ores. *Minerals Engineering*, 125, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.031>
- Vidyadhar, A., Hanumantha Rao, K., Chernyshova, I. V., Pradip, & Forssberg, K. S. E. (2002). Mechanisms of amine-quartz interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256(1), 59–72. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7895>
- Visek, K. E. (1990). Fatty acid amide surfactants. In J. M. RICKMOND (Ed.), *Cationic surfactants: Organic Chemistry* (pp. 1–50). Marcel Dekker, Inc.
- Weisseborn, 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*, 99(1), 11–27. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03111-P](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03111-P)
- 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*, 47(3–4), 197–211. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(95\)00096-8](https://doi.org/10.1016/0301-7516(95)00096-8)
- Weng, X., Mei, G., Zhao, T., & Zhu, Y. (2013). Utilization of novel ester-containing quaternary ammonium surfactant as cationic collector for iron ore flotation. *Separation and Purification Technology*, 103, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.015>
- Wittelsheim, R. B., Ensisheim, M. M., & Corneilles, Z. (1967). *Amine-Amide collectors for the treatment of potash ores* (Patent No. 3,596, 763).
- Yoshida, M. I., Carvalho, C. de F., & Araújo, D. M. (2007). *Método de quantificação de aminas em resíduos de flotação de minério de ferro* (Patent No. PI 0705593-5).
- Yuhua, W., & Jianwei, R. (2005). The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt. *International Journal of Mineral Processing*, 77(2), 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2005.03.001>

- Zhang, X., Gu, X., Han, Y., Parra-Álvarez, N., Claremboux, V., & Kawatra, S. K. (2019). Flotation of Iron Ores: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42(3), 184–212. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1689494>
- Zhao, S. M., Wang, D. Z., Hu, Y. H., Liu, B. D., & Xu, J. (2003). The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. *Minerals Engineering*, 16(12), 1391–1395. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.09.002>