

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS – PPGE3M

ESTUDOS FUNDAMENTAIS E DE CONCENTRAÇÃO POR FLOTAÇÃO DE  
PARTÍCULAS MINERAIS FINAS E ULTRAFINAS EM AMOSTRAS DE LAMAS DE  
MINÉRIO FERRO

AMANDA SOARES DE FREITAS

Orientador: Prof. Dr. Rafael Teixeira Rodrigues (UFRGS)

Coorientador: Dr. Elves Matiolo (CETEM/MCTI)

Porto Alegre

2024

AMANDA SOARES DE FREITAS  
MSc. Engenheira de Minas

ESTUDOS FUNDAMENTAIS E DE CONCENTRAÇÃO POR FLOTAÇÃO DE  
PARTÍCULAS MINERAIS FINAS E ULTRAFINAS EM AMOSTRAS DE LAMAS DE  
MINÉRIO FERRO

Orientador: Prof. Dr. Rafael Teixeira Rodrigues (UFRGS)

Coorientador: Dr. Elves Matiolo (CETEM/MCTI)

Porto Alegre

2024

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que apoiaram direta ou indiretamente este trabalho, o meu reconhecimento;

Ao Professor Rafael Teixeira pela orientação, supervisão acadêmica e confiança;

Ao Doutor Elves Matiolo pela oportunidade de trabalhar ao seu lado durante estes seis anos, pelo aprendizado e incentivo à pesquisa científica e tecnológica. Meu reconhecimento pela sua dedicação, orientação e paciência, pelo exemplo de profissional e pessoa;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de doutorado;

A todos os funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo suporte durante estes anos;

Ao laboratório LTM da UFRGS pelo suporte nas análises de química de superfície, em especial ao André Azevedo pela disponibilidade;

A todos os alunos de graduação que participaram deste projeto, em especial ao Rafael Monteiro e ao Gabriel Dutra;

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) por todo o apoio para o desenvolvimento experimental em escala de laboratório e piloto. E sem citar nomes para não esquecer de ninguém, a todos os técnicos do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) e ao Laboratório e Planta Piloto de Flotação que me auxiliaram na execução do trabalho experimental. Um agradecimento especial aos Doutores Hudson Couto, Reiner Neumann pelo suporte durante a pesquisa;

As empresas mineradoras que forneceram a amostra de minério de ferro e o apoio com as análises químicas;

Aos meus amigos que perto ou longe vibraram para o sucesso deste trabalho;

A todos da minha família, em especial ao meu pai, Márcio Ângelo, minha mãe Lúcia e minha irmã Gabriela, a quem dedico esta tese, pelo carinho e suporte durante estes anos;

Ao povo brasileiro e a todos que trabalham pela pesquisa e ensino no Brasil.

## RESUMO

O aproveitamento de lamas de minério de ferro, material composto por partículas finas e ultrafinas ( $< 45 \mu\text{m}$ ) das plantas industriais no Brasil e no mundo tem sido foco de diversos esforços, tanto do ponto de vista de estudos fundamentais quanto de caráter tecnológico. As alternativas possíveis para o tratamento incluem o aumento da distribuição de tamanho de bolhas na flotação buscando o aumento da probabilidade de colisão, e o desenvolvimento de novos reagentes dada a mineralogia complexa. Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da injeção de microbolhas de FAD (MBs-FAD) juntamente com as bolhas geradas nos sistemas convencionais, e aplicação de coletores alternativos do tipo amida-amina (F5530 e DO1671), em substituição às aminas tradicionalmente empregadas na indústria (EDA-C), para avaliar a viabilidade de concentração de três lamas de minério de ferro aplicando flotação em coluna. Tem também por objetivo contribuir para o entendimento dos fenômenos interfaciais através de estudos fundamentais de interação destes novos coletores e minerais de hematita e quartzo através de medidas de potencial eletrocinético, ângulo de contato e tensão superficial. Foram estudadas amostras de lamas denominadas LFA, LFB e LFC (LFC-1). Apesar das LFA e LFB apresentarem características similares no que diz respeito à distribuição granulométrica e composição química e mineralógica, apenas com a LFA foi possível produzir concentrados de Fe com teores  $> 60\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 5\%$  e  $3\%$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e recuperação acima de  $80\%$ , quando foi utilizado o coletor do tipo amida-amina F5530 em substituição ao EDA-C, sem adição de depressor. Para LFC e LFC-1, dentre os coletores avaliados, aplicando  $380 \text{ g/t}$  de F5530 foi alcançado concentrados com  $59\%$  de teor de Fe,  $8\%$  de  $\text{SiO}_2$  e  $3\%$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e recuperação de  $66\%$ , a partir de uma amostra com  $22\%$  de Fe e  $65\%$  de  $\text{SiO}_2$ . Os ensaios com a injeção de MBs-FAD atuando como água de diluição não apresentaram diferença em termos de teor e recuperação de Fe, comparado aos ensaios sem a injeção de MBs-FAD. A partir das medidas de tensão superficial, foi observado que o DO1671 (amida-amina) reduz menos a tensão superficial da água, comprovando que tem menos afinidade pela interface ar-líquido e, portanto, menor ação espumante, comparado ao F5530. Os resultados de potencial eletrocinético e ângulo de contato indicaram que os dois coletores do tipo amida-amina, sem adição de depressor, se adsorvem na superfície dos minerais quartzo e hematita devido a atração eletrostática e por ligações de hidrogênio, comprovado pela redução da carga superficial apresentada em pH de 8 a 10, além de apresentar ângulos de contato acima de  $60^\circ$ , o que confere hidrofobicidade. Com base na revisão da literatura e pelos resultados obtidos neste estudo, pode-se observar que a aplicação do coletor do tipo amida-amina em substituição às aminas amplamente empregadas na concentração de minério de ferro, associado a utilização na flotação em coluna, podem ser apontados como uma solução tanto do ponto de vista econômico quanto técnico para o tratamento de lamas de minério de ferro, que tem representado um dos maiores desafios da indústria mineral brasileira por décadas.

**Palavras-chave:** Flotação. Lama de minério de ferro. Amida-amina. Coluna. Finos. Ultrafinos



## ABSTRACT

Recovery iron ore slimes, a material composed of fine and ultrafine particles ( $< 45 \mu\text{m}$ ) from industrial plants in Brazil and around the world, has been the focus of several efforts, both from the point of view of fundamental and technological studies. Possible alternatives for treatment include increasing the size distribution of bubbles in flotation, seeking to increase the probability of collision, and the development of new reagents given the complex mineralogy. This work aims to evaluate the effect of injecting DAF microbubbles (MBs-DAF) together with the bubbles generated in conventional systems, and applying alternative collectors of the amide-amine type (F5530 e DO1671), replacing the amines traditionally used in industry (EDA-C), to evaluate the feasibility of concentrating three iron ore slimes applying column flotation. It also aims to contribute to the understanding of interfacial phenomena through fundamental studies of the interaction of these new collectors and hematite and quartz minerals through techniques for measuring electrokinetic potential, contact angle and surface tension. Slimes samples called LFA, LFB and LFC (LFC-1) were studied. Although LFA and LFB have similar characteristics with regard to particle size distribution and chemical and mineralogical composition, only with LFA it was possible to produce Fe concentrates with contents  $> 60\%$ ,  $\text{SiO}_2 < 5\%$  and  $3\% \text{Al}_2\text{O}_3$  and recovery above  $80\%$ , when the F5530 amide-amine collector was used to replace EDA-C, without adding a depressant. For LFC and LFC-1, among the collectors evaluated, applying  $380 \text{ g/t}$  of F5530, concentrates with  $59\%$  Fe content,  $8\% \text{SiO}_2$  and  $3\% \text{Al}_2\text{O}_3$  and recovery of  $66\%$  were achieved, from a sample with  $22\%$  Fe and  $65\% \text{SiO}_2$ . The tests with the injection of MBs-FAD acting as dilution water showed no difference in terms of Fe content and recovery, compared to the tests without the injection of MBs-FAD. From surface tension measurements it was observed that DO1671 (amide-amine) reduces surface tension less, proving that it has less affinity for the air-liquid interface and, therefore, less foaming character compared to F5530. The electrokinetic potential and contact angle results indicated that the two amide-amine type collectors, without the addition of depressant, adsorb on the surface of the quartz and hematite minerals due to electrostatic attraction and hydrogen bonds, proven by the reduction in surface charge presented at pH of 8 to 10, in addition to having contact angles above  $60^\circ$ , which confers hydrophobicity. Based on the literature review and the results obtained in this study, it can be observed that the application of the amide-amine type collector to replace the amines widely used in the concentration of iron ore, associated with use in column flotation, can be identified as a solution from both an economic and technical point of view for the treatment of iron ore slimes, which has represented one of the biggest challenges of the Brazilian mineral industry for decades.

**Keywords:** Flotation. Iron ore slimes. Amide-amine. Column. Fines. Ultrafines

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Típico fluxograma de processo aplicado para concentração de minérios de ferro .....	21
Figura 2 - Modelo de três zonas de interação partícula-bolha ao redor da superfície de uma bolha de raio “a” para partículas médias e pequenas. ....	32
Figura 3 - (a) Ilustração esquemática do processo de colisão bolha-partícula, adesão e desprendimento na flotação (b) O arranjo das três zonas para interação bolha-partícula e forças hidrodinâmicas e de superfície atuando no processo realizado por Wang; Liu (2021) reproduzido dos autores Tao; Sobhy (2019) de acordo com o modelo proposto por (DERJAGUIN; DUKHIN, 1961).....	34
Figura 4 - Cálculos das eficiências de colisão ( $E_c$ ), adesão ( $E_a$ ), estabilidade ( $E_s$ ) e a constante de taxa de flotação resultante ( $k$ ) em função do tamanho da partícula de quartzo e parâmetros de tempo de indução (Eq.10 ( $B= 0,6$ )) e aumento da hidrofobicidade da superfície da partícula $A = (a) 0.074, (b) 0.058, (c) 0.051$ (diâmetro da bolha = $1.4 \times 10^{-3}$ m; velocidade da bolha = $0.18 \text{ ms}^{-1}$ ; velocidade superficial do ar = $3.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ; taxa de energia de dissipação $38 \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$ ).....	35
Fonte: Pyke; Fornasiero; Ralston (2003) .....	35
Figura 5 - Representação esquemática de uma partícula de diâmetro $d_p$ deslizando em torno de uma bolha de diâmetro $d_b$ de um ângulo de colisão ou adesão, $\theta_a$ , até um ângulo de deslizamento máximo, $\pi/2$ . $\theta_t$ é o máximo ângulo de colisão possível ou ângulo de tangência .....	37
Figura 6 - Diagrama esquemático de uma célula de flotação reator-separador .....	44
Figura 7 - Eficiência de colisão ( $E_c$ ) entre partículas de quartzo totalmente hidrofobizadas (0 a 60 $\mu\text{m}$ ) e uma bolha ascendente em função do diâmetro da partícula para dois diâmetros de bolha ( $d_b$ ) de 0,77 mm ou 1,52 mm .....	51
Figura 8- O modelo de adsorção de Gaudin-Fuerstenau: esquema de adsorção, isoterma de adsorção, potencial zeta.....	56
Figura 9 – Correlação da densidade de adsorção, ângulo de contato e potencial eletrocinético com $4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ de acetato de dodecilamina na flotação de quartzo .....	58
Figura 10 - Diagrama simplificado contendo o planejamento experimental desenvolvido no estudo. $Q_s$ : química de superfície, $DRX$ : Difração de raios X, $FRX$ : Fluorescência de raios X, $FAD$ : flotação por ar dissolvido .....	65
Figura 11 - (a) Foto amostra de LFA e LFB (b) Foto da amostra LFC recebidas no CETEM .....	66
Figura 12 - Fluxograma de processo que ilustra a coleta da LFC da planta de beneficiamento de minério de ferro no quadrilátero ferrífero.....	66
Figura 13 - (a) Moinho planetário utilizado para cominuição do cristal de hematita e (b) peneiras circulares laboratoriais de 20 e 38 $\mu\text{m}$ utilizadas para ambos cristais de quartzo e hematita .....	67
Figura 14 - Técnica aplicada no processo de sedimentação em provevta pra classificação para LFC ..	69
Figura 15 - Vista parcial da coluna de flotação de 2” utilizada para os estudos de flotação considerando apenas a etapa <i>rougher</i> (a) e detalhe da interface polpa/espuma e zona de transbordo do fluxo do concentrado (b).....	75
Figura 16 - Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação em coluna de 2” e 4” considerando apenas a etapa <i>rougher</i> . Amostras: lama de ferro A (LFA) e Lama de ferro C (LFC e LFC-1).....	76
Figura 17 - Vista superior do tanque pulmão ( $1,3 \text{ m}^3$ ) utilizado para armazenamento da polpa nos estudos de flotação em colunas de 2”, 4” e 6” com configuração do tipo <i>rougher</i> e <i>rougher/cleaner</i> , escala piloto .....	76
Figura 18 - Vista parcial do circuito montado para os ensaios de flotação em coluna de 2” e 4”, com etapa <i>rougher</i> , escala piloto .....	77
Figura 19 - Vista parcial do circuito montado para os ensaios de flotação em coluna de flotação de 2” e 6” com configuração <i>rougher</i> , escala piloto .....	77
Figura 20 - Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação em coluna de 6” considerando apenas a etapa <i>rougher</i> . Amostra: lama de ferro A (LFA) .....	79
Figura 21 - Vista parcial da coluna de flotação de 6” utilizada para os estudos de flotação considerando apenas a etapa <i>rougher</i> (a) e detalhe da interface polpa/espuma e zona de transbordo do fluxo do concentrado (b).....	79
Figura 22 - Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação em coluna de 3” considerando apenas a etapa <i>rougher</i> , escala MPP. Amostra: Lama de ferro B (LFB).....	81

Figura 23 - Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação nas colunas de 6” e 4” considerando circuito <i>rougher/cleaner</i> . Amostra: LFB.....	83
Figura 24 – Sistema montado para injeção de microbolhas de FAD nos ensaios de flotação em coluna com a amostra LFC. $Psat$ : 5 kgf/cm <sup>2</sup> ; $Q_{dil}$ : 0,8 - 2 L/min .....	84
Figura 25 – (a) Tensiômetro da <i>Kruss</i> K100 utilizado para as medidas de CMC e ângulo de contato dos minerais puros de hematita e quartzo (b) Bruker Optics Inc. (2010) (Adaptado). Espectrômetro Vertex 70, da <i>Bruker</i> .....	86
Figura 26 - (a) Amostra no tubo capilar (marcação da altura 2 cm); (b) Cubeta onde é colocado o fluido para a análise; (c) Ascensão capilar em andamento com a amostra .....	88
Fonte: Pereira; Monte (2012) .....	88
Figura 27 - Equipamento Zeta sizer Nano series (Nano-ZS) – Malvern utilizado para as medidas de potencial zeta.....	89
Fonte: produção própria .....	89
Figura 28 - Distribuição granulométrica das frações 1, 2 e 3, classificadas por sedimentação, (a) da LFC (b) LFC-1 determinada por difração <i>laser</i> .....	93
Figura 30 - Caracterização mineralógica por DRX ( <i>Rietveld</i> ) das frações granulométricas 1(F1), 2 (F2) e 3 (F3) obtidas por classificação por sedimentação da amostra LFC .....	94
Figura 31 - Caracterização mineralógica por DRX ( <i>Rietveld</i> ) das frações granulométricas 1(F1), 2 (F2) e 3 (F3) obtidas por classificação por sedimentação da amostra LFC-1 .....	95
Figura 32 - Curva teor <i>versus</i> recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do rejeito e concentrado. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2”. Amostra LFA. $J_{ar}$ = 0,5 cm/s; $J_a$ = 0,2 cm/s. Flotador 5530 = 47 a 191 g/t e Amido de milho = 0 a ~1110 g/t .....	98
Figura 33 - Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nos concentrados finais de flotação. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2”. Amostra LFA. $J_{ar}$ = 0,5 cm/s; $J_a$ = 0,2 cm/s. Flotador 5530 = 47 a 191 g/t e Amido de milho = 0 a ~1110 g/t.....	98
Figura 34 - Curva teor <i>versus</i> recuperação metalúrgica de Fe. Efeito da variação do pH. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2”. Amostra LFA. $J_{ar}$ = 0,5 cm/s; $J_a$ = 0,2 cm/s. Flotador 5530 = 47 a 191 g/t e Amido de milho = 0 a ~1110 g/t .....	100
Figura 35 - Ilustra o concentrado e rejeito obtido no teste 15 nos ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2”. Amostra LFA.....	101
Figura 36 - Curva teor <i>versus</i> recuperação metalúrgica de Fe. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 6”. Amostra LFA. $J_{ar}$ = 0,5 cm/s; $J_a$ = 0,2 cm/s. Flotador 5530 = 49 a 222 g/t e Amido de milho = 0 a 1694 g/t.....	103
Figura 37 - Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nos concentrados finais de flotação. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 6”. Amostra LFA. $J_{ar}$ = 0,5 cm/s; $J_a$ = 0,2 cm/s. Flotador 5530 = 49 a 222 g/t e Amido de milho = 0 a 1694 g .....	104
Figura 38 – Comparativo das curvas teor <i>versus</i> recuperação metalúrgica de Fe. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em colunas de 2” e 6”. Amostra LFA.....	107
Figura 39 – Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nos concentrados finais de flotação. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2” e 6”. Amostra LFA.....	107
Figura 40 - Curva teor <i>versus</i> recuperação metalúrgica de Fe. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 6”. Amostra LFB. $J_{ar}$ = 0,5-0,6 cm/s; $J_a$ = 0,1-0,2 cm/s. Flotador 5530 = 116 a 794 g/t e Amido de milho = 0 a 1751 g/t. pH: 9,5 e 10,5.....	112
Figura 41 - Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nos concentrados finais de flotação. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 3”. Amostra LFB. $J_{ar}$ = 0,5-0,6 cm/s; $J_a$ = 0,1-0,2 cm/s. Flotador 5530 = 116 a 794 g/t e Amido de milho = 0 a 1751 g/t.....	113
Figura 42 - Curva teor <i>versus</i> recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do rejeito e concentrado . Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2”. Amostra LFC. $J_{ar}$ = 0,6 cm/s; $J_a$ = 0,2 cm/s. Flotador 5530 = 225 a 397 g/t e DO1671 = 237 a 418 g/t.....	116
Figura 43 - Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nos concentrados finais de flotação. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2”. Amostra LFC. $J_{ar}$ = 0,6 cm/s; $J_a$ = 0,2 cm/s. Flotador 5530 = 225 a 397 g/t e DO1671 = 237 a 418 g/t.....	117
Figura 44 - Correlação entre a dosagem dos coletores e a recuperação metalúrgica de SiO <sub>2</sub> no rejeito da flotação. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2”. Amostra LFC. $J_{ar}$ = 0,6 cm/s; $J_a$ = 0,2 cm/s. Flotador 5530 = 225 a 397 g/t e DO1671 = 237 a 418 g/t.....	118

Figura 45 - Correlação entre a dosagem dos coletores e o teor de Fe no rejeito de flotação. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2". Amostra LFC. $J_{ar} = 0,6$ cm/s; $J_a = 0,2$ cm/s. Flotador 5530 = 225 a 397 g/t e DO1671 = 237 a 418 g/t.....	119
Figura 46 - Correlação entre o teor de Fe e a RM de Fe nos concentrados de flotação com e sem injeção de MB de FAD. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 2". Amostra LFC. ....	120
$J_{ar} = 0,6$ cm/s; $J_a = 0,2$ cm/s. Flotador 5530 = 325 e 380 g/t.....	120
Figura 47 - Curva teor <i>versus</i> recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do rejeito e concentrado. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 4". Amostra LFC-1. $J_{ar} = 0,4-1,0$ cm/s; $J_{al} = 0,1-0,2$ cm/s; Qdil.: 1-2 L/min. Flotador 5530 = 360 a 411 g/t (384 g/t). pH = 10,5.....	121
Figura 48 - Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de SiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nos concentrados finais de flotação. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 4". Amostra LFC-1. $J_{ar} = 0,2 -1,0$ cm/s; $J_{al} = 0,1 - 0,2$ cm/s; Qdil.: 1-2 L/min. Flotador 5530 = 360 a 411 g/t (384 g/t). pH = 10,5. ....	122
Figura 49 - Avaliação da velocidade superficial de ar ( $J_{ar}=0,6; 0,8$ e $1,0$ ) e a injeção de microbolhas de FAD sobre o teor de SiO <sub>2</sub> para os fluxos do rejeito. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 4". Amostra LFC-1. $J_{al} = 0,1$ cm/s. Qdil.: 2 L/min . Flotador 5530 = ~384 g/t. pH = 10,5.....	123
Figura 50 - Avaliação da velocidade superficial de ar ( $J_{ar}=0,6; 0,8$ e $1,0$ ) e a injeção de microbolhas de FAD sobre o teor de Fe para os fluxos do rejeito. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 4". Amostra LFC-1. $J_{al} = 0,1$ cm/s, Qdil.: 2 L/min. Flotador 5530 = ~384 g/t . pH = 10,5.....	123
Figura 51 - Curva teor <i>versus</i> recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do concentrado. Ensaios de flotação <i>rougher</i> em coluna de 4". Amostra LFC-1. $J_{ar} = 0,4-1,0$ cm/s; $J_{al} = 0,1-0,2$ cm/s. Flotador 5530 = 383 g/t. pH = 10,5. ....	124
Figura 52 - Distribuição granulométrica dos cristais de quartzo e hematita peneirados em - 38 µm + 20 µm para análises de AC e os cristais de quartzo e hematita -20 µm para análise de PZ.....	128
Figura 53 - Espectro infravermelho do coletor Flotador 5530 tipo amida-amina.....	129
Figura 54 - Espectros de <sup>1</sup> H - 400 MHz, CDCL <sub>3</sub> (a) e <sup>13</sup> C - 200 MHz, CDCL <sub>3</sub> (b) da coletor Flotador 5530 do tipo amida-amina.....	130
Figura 55 - Estrutura química da amida-amina N-[3-(Dimetilamina)propil]dodecanamida.....	130
Figura 56 - Espectro experimental encontrado sobreposto ao espectro <sup>13</sup> C RMN analisado.....	130
Figura 57 - Tensão superficial (mN/m) de solução aquosa dos coletores do tipo amida-amina (Flotador 5530 e DO1671) em função da concentração (mg/L).....	131
Figura 58 - Potencial eletrocinético do quartzo e hematita em função do pH ( 2 a 11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (Flotador 5530) para força iônica de NaCl 10 <sup>-3</sup> M.....	134
Figura 59 - Potencial eletrocinético do quartzo em função do pH ( 6 a 11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (Flotador 5530) para força iônica de NaCl 10 <sup>-3</sup> M.....	135
Dosagens de 0 a 150 mg/L.....	135
Figura 60 - Potencial eletrocinético da hematita em função do pH (6 a 11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (Flotador 5530) para força iônica de NaCl 10 <sup>-3</sup> M.....	135
Dosagens de 0 a 200 mg/L.....	135
Figura 61 - Potencial eletrocinético do quartzo em função do pH ( 6 a 11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (DO1671) para força iônica de NaCl 10 <sup>-3</sup> M.....	136
Dosagens de 0 a 200 mg/L.....	136
Figura 62 - Potencial eletrocinético da hematita em função do pH ( 6 a 11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (DO1671) para força iônica de 10 <sup>-3</sup> M NaCl.....	137
Dosagens de 0 a 200 mg/L.....	137
Figura 63 - Medidas de ângulo de contato em mineral de quartzo com desvio padrão (DP) estimado com base em três experimentos, utilizando os coletores Flotador 5530 e DO1671, em pH 10,5. Dosagens de 25 a 100 mg/L.....	139
Figura 64 - Medidas de ângulo de contato em mineral de hematita com desvio padrão (DP) estimado com base em três experimentos, utilizando os coletores Flotador 5530 e DO1671, em pH 10,5. Dosagens de 0 a 100 mg/L.....	140
Figura 65 - Medidas de ângulo de contato em mineral de hematita com desvio padrão (DP) estimado com base em três experimentos, utilizando os coletores Flotador 5530 e DO1671 e depressor amido de milho (100mg/L), em pH 10,5. Dosagens de 75 a 100 mg/L.....	141

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais estudos focados no processamento de lamas de Fe.....	23
Tabela 2 - Dados resumidos para células de flotação mecânicas, de coluna, Jameson e Imhoflot™, considerando seus principais parâmetros .....	50
Tabela 3 - Parâmetros utilizados para classificação por sedimentação .....	69
Tabela 4 - Lista dos reagentes, fabricante, função e modo de aplicação utilizado nos estudos de flotação em coluna .....	73
Tabela 5 - Propriedades do coletor F5530 segundo informações do fabricante.....	73
Tabela 6 - Análise da concentração de íons $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{F}^-$ e $\text{PO}_4^{3-}$ presentes na água da rede de abastecimento da rede do CETEM.....	73
Tabela 7 - Distribuição granulométrica das amostras LFA, LFB, LFC e LFC-1. Determinação em equipamento <i>Malvern</i> .....	91
Tabela 8 - Análise químicas das amostras de lama LFA, LFB e LFC .....	91
Tabela 9 - Composição mineralógica das amostras de lama LFA, LFB e LFC caracterizada através DRX método <i>Rietveld</i> .....	91
Tabela 10 - Composição mineralógica dos fluxos da separação magnética, alimentação ( <i>overflow</i> da deslamagem), concentrado magnético e não magnético (rejeito) – amostra de lama LFC .....	92
Tabela 11 - Análise química das frações granulométricas classificadas obtidas a partir da leitura de FRX. Amostra LFC.....	94
Tabela 12 - Análise química das frações granulométricas classificadas obtidas a partir da leitura de FRX. Amostra LFC-1 .....	95
Tabela 13 - Condições de processo e resumo dos resultados dos estudos de flotação <i>rougher</i> com aplicação de coletor EDA-C, pH: 10,5. Ensaio em coluna de 2". $J_{ar} = 1,0$ cm/s; $J_a = 0,4$ cm/s.....	97
Tabela 14 - Efeito da variação do pH e da dosagem de coletor amida-amina (Flotisor) e amido de milho como depressor sobre a recuperação em massa e metalúrgica de Fe e teor de Fe, $\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ nos concentrados e rejeitos de flotação. Ensaio em coluna de 2". $J_{ar} = 0,5$ cm/s; $J_a = 0,2$ cm/s. Amostra LFA. ....	101
Tabela 15 - Efeito da variação do pH e da dosagem de coletor amida-amina Flotisor 5530 e amido sobre a recuperação em massa e metalúrgica de Fe e teor de Fe, $\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ nos concentrados de flotação. Ensaio de flotação <i>rougher</i> em coluna de 6". Amostra LFA. $J_{ar} = 0,5$ cm/s; $J_a = 0,2$ cm/s. Flotisor 5530 = 49 a 222 g/t e Amido de milho = 0 a 1694 g.....	105
Tabela 16 – Efeito das dosagens de Flotisor 5530, amido de milho gelatinizado e valores de pH sobre o desempenho da flotação nos ensaios de flotação em colunas de 2" e 6". Flotação <i>rougher</i> . Amostra LFA .....	108
Tabela 17 - Caracterização mineralógica média de 10 concentrados e rejeitos obtidos nas colunas de 2" e 6". Amostra LFA.....	108
Tabela 18 - Condições de processo e resumo dos resultados dos estudos de flotação <i>rougher</i> com aplicação de coletor EDA-C como coletor. Ensaio em coluna de 3" Amostra LFB. $J_{ar} = 0,50$ cm/s; $J_a = 0,1$ cm/s. ....	111
Tabela 19 - Resumo dos resultados dos estudos de flotação <i>rougher/cleaner</i> com aplicação de coletor amida amina. Ensaio de flotação em colunas de 6" e 4" e 6 m de altura. Amostra LFB. Rougher: $J_{ar} = 0,3$ cm/s; $J_a = 0,2$ cm/s – Cleaner: $J_{ar} = 0,5$ cm/s; $J_a = 0,2$ cm/s. pH= 10,5.....	114
Tabela 20 - Condições de processo e resumo dos resultados dos estudos de flotação <i>rougher</i> com aplicação dos coletores amida amina (F5530 e DO1671). Ensaio de flotação em colunas de 2" e 6 m de altura. Amostra LFC. $J_{ar} = 0,6$ cm/s; $J_a = 0,2$ cm/s. pH= 10,5. ....	120
Tabela 21 - Condições de processo de flotação <i>rougher</i> com aplicação de coletor amida amina (Flotisor 5530) e injeção de microbolhas de FAD. Ensaio de flotação <i>rougher</i> em coluna de 4" e 6 m de altura. Amostra LFC-1. ....	125
pH 10,5; * microbolhas de FAD .....	125
Tabela 22 – Resumos dos resultados de teor e recuperação de Fe, $\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ dos estudos de flotação <i>rougher</i> em coluna de 4" e 6 m de altura. Amostra LFC-1.....	126
Tabela 23 - Caracterização dos cristais de hematita e quartzo via DRX.....	128
Tabela 24 – Comparativo da CMC de algumas aminas primárias com o coletor do tipo amida-amina, o Flotisor 5530.....	133

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1	CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO .....	17
3.1.1	<i>Separação magnética</i> .....	18
3.1.2	<i>Flotação</i> .....	20
3.2	CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS MINERAIS F-UF DE Fe – TECNOLOGIAS.....	22
3.2.1	<i>Floculação seletiva</i> .....	22
3.2.2	<i>Separação magnética de alto gradiente ou alto campo (WHGMS/WHIMS)</i> .....	29
3.2.3	<i>Flotação</i> .....	30
3.3	ASPECTOS GERAIS DA FLOTAÇÃO .....	31
3.4	FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS F-UF.....	41
3.4.1	<i>Máquinas de flotação para tratamento de partículas minerais F-UF</i> .....	43
3.4.2	<i>Injeção de microbolhas de FAD</i> .....	50
3.4.3	<i>Coletores catiônicos: Amina convencional e amina alternativa</i> .....	53
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>64</b>
4.1	AMOSTRAS.....	65
4.2	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA AMOSTRA.....	66
4.2.1	<i>Caracterização física dos minerais puros</i> .....	67
4.2.2	<i>Caracterização química e mineralógica</i> .....	71
4.3	ESTUDOS DE CARÁTER TECNOLÓGICO: FLOTAÇÃO EM COLUNAS .....	71
4.3.1	<i>Reagentes</i> .....	72
4.3.2	<i>Estudos de flotação em colunas de 2” e 4”, flotação rougher (LFA e LFC e LFC-1)</i> .....	73
4.3.3	<i>Estudos de flotação em coluna de 6”, flotação rougher (LFA)</i> .....	78
4.3.4	<i>Estudos de flotação em colunas de 3”, flotação rougher (LFB)</i> .....	80
4.3.5	<i>Estudos de flotação em colunas de 6” e 4”, circuito rougher/cleaner (LFB)</i> .....	81
4.3.6	<i>Estudos de flotação com injeção de microbolhas (LFC e LFC-1)</i> .....	83
4.4	ESTUDOS FUNDAMENTAIS: QUÍMICA DE SUPERFÍCIE.....	84
4.4.1	<i>Caracterização dos coletores através da CMC, FTIR e RMN</i> .....	85
4.4.2	<i>Análise de ângulo de contato</i> .....	87
4.4.3	<i>Determinação do potencial eletrocinético</i> .....	88
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>90</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE LAMA DE Fe.....	90
5.2	ENSAIOS DE FLOTAÇÃO EM COLUNAS – LFA, LFB e LFC .....	96

5.2.1	<i>Flotação de lama de Fe (LFA) em coluna de 2", flotação RG</i>	96
5.2.2	<i>Flotação de lama de Fe (LFA) em coluna de 6", flotação RG</i>	102
5.2.3	<i>Flotação de lama de Fe (LFB) em coluna (3"), etapa RG</i>	110
5.2.4	<i>Flotação de lama de Fe (LFB) em colunas (6" e 4"), circuito RG/CL</i>	113
5.2.5	<i>Flotação de lama de Fe (LFC) em coluna de 2", flotação RG</i>	115
5.2.6	<i>Flotação de lama de Fe (LFC-1) em coluna de 4", flotação RG</i>	121
5.3	<b>ESTUDOS FUNDAMENTAIS: FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIE</b>	127
5.3.1	<i>Caracterização dos coletores através da CMC, FTIR e RMN</i>	128
5.3.2	<i>Medidas de potencial eletrocinético</i>	133
5.3.3	<i>Medidas de ângulo de contato</i>	138
6	<b>CONCLUSÕES</b>	142
7	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	144
	<b>REFERÊNCIAS</b>	145

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é segundo maior produtor de concentrados de minério de ferro no mundo, e estima-se que o descarte de lamas ( $< 45 \mu\text{m}$ ) em barragens de rejeitos representa entre 20–40% do total do minério lavrado (GALVÃO *et al.*, 2018; LIMA; ABREU, 2019).

As lamas de minério de ferro são compostas, principalmente, por óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita) e minerais silicatados, em especial quartzo, caulinita e gibbsita, que são partículas finas e ultrafinas (“F-UF”  $< 45 \mu\text{m}$ ) descartadas pelo fluxo do *overflow* da deslamagem, operação unitária que precede à flotação nas plantas de beneficiamento de minério de ferro. Dentre as técnicas/tecnologias avaliadas para concentrar esta fração de partículas minerais está a floculação seletiva, a flotação e separação magnética combinados ou não com a etapa de deslamagem em hidrociclones (CASTRO; PERES, 2013; DEY *et al.*, 2015; JENA *et al.*, 2015; KUMAR; MANDRE, 2016, 2017; LIMA *et al.*, 2016; MA; BRUCKARD; HOLMES, 2009; MA; MARQUES; GONTIJO, 2011; PANDA *et al.*, 2017; PRAES; ALBUQUERQUE; LUZ, 2013; RAO *et al.*, 2011; RAO; MARKANDEYA; SHARMA, 2016; TAMMISHETTI *et al.*, 2016; THELLA; MUKHERJEE; RAJSHEKAR, 2010; THELLA; MUKHERJEE; SRIKAKULAPU, 2012).

Devido às exigências da produção de minério de ferro *pellet-feed* com relação ao teor dos principais contaminantes, como a sílica e aluminossilicatos, por exemplo, a flotação catiônica com configuração reversa tem sido a tecnologia mais empregada tanto para a concentração de minérios oxidados de baixo teor de ferro, quanto para as lamas produzidas destes mesmos depósitos (FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014).

Na flotação de minério de ferro com configuração reversa, éter-aminas e éter-diaminas primárias têm sido os coletores de silicatos dominantes desde a década de 1960, e o amido de milho gelatinizado é aplicado como depressor dos minerais portadores de ferro.

A principal causa para a baixa recuperação por flotação de partículas F-UF que apresentam pequena massa e baixa inércia pode ser atribuída a uma baixa probabilidade de colisão entre as partículas e bolhas de gás geradas pelas máquinas de flotação, que apresentam em geral tamanho entre 300 – 2000  $\mu\text{m}$  (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; TRAHAR; WARREN, 1976; YOON; LUTTELL, 1989).

Várias técnicas/tecnologias de flotação foram desenvolvidas visando aumentar a eficiência da coleta de partículas pelas bolhas de ar, seja aplicando células de flotação do tipo reator-separador, como as células Jameson, Imnhoflot e Stackcell (EVANS; ATKINSON;



JAMESON, 1995; HARBORT *et al.*, 2003; JAMESON, 1988, 2010) e colunas de flotação, (FINCH; DOBBY, 1990), aumentando a distribuição de tamanho de bolhas de gás através da injeção de nano e/ou microbolhas em associação a bolhas de tamanhos convencionais (AHMED; JAMESON, 1985; ANFRUNS; KITCHENER, 1977; BENNETT; CHAPMAN; DELL, 1958; CAPPONI *et al.*, 2023; DAI *et al.*, 1998; DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; HEWITT; FORNASIERO; RALSTON, 1995; REAY; RATCLIFF, 1973; SOLARI; GOCHIN, 1992; YOON; LUTTRELL, 1986) ou com a aplicação de novos reagentes mais seletivos para minérios com ganga mais complexa (Budenberg, 2016; Forsmo *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2017, 2019; Weng *et al.*, 2013; Xia *et al.*, 2009; Yoon *et al.*, 1992; Zhao *et al.*, 2003a, 2003b; Zhu *et al.*, 2018).

A coluna de flotação é uma tecnologia projetada com objetivo de aumentar a probabilidade de colisão partícula-bolha devido ao regime de fluxo menos turbulento e, mais importante, diminuir o arraste de partículas hidrofílicas para a fração flotada devido à profundidade da camada de espuma e ao uso de água de lavagem no topo da célula. Além de permitir a recuperação de partículas por flotação para cerca de 5 – 10  $\mu\text{m}$  (FINCH, 1995; WYSLOUZIL, 2009). Esta tecnologia vem sendo utilizada desde a década de 80 e as primeiras aplicações foram principalmente em circuitos *cleaner* e mais tardiamente no tratamento de partículas F-UF, em especial no Brasil, em minérios de ferro e fosfato. Apesar da flotação em coluna ser considerada um dos métodos mais eficientes para concentrar partículas F-UF, algumas variações da prática convencional de flotação são necessárias para melhorar seu desempenho metalúrgico (YOON *et al.*, 1992). A aplicação de técnicas/tecnologias em conjunto com o reator em coluna, como a injeção de microbolhas ( $\sim 70 \mu\text{m}$ ) associadas a bolhas convencionais, já foram extensivamente estudados em escala de bancada e indicam um aumento da eficiência da colisão partícula-bolhas que, conseqüentemente leva a um aumento da eficiência da flotação (BULATOVIC; SALTER, 1989; CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2015; CAPPONI *et al.*, 2023; FARROKHPAY *et al.*, 2020; RODRIGUES; RUBIO, 2007; ROSA; RUBIO, 2018; RULYOV, 2001; RULYOV; FILIPPOV; KRAVCHENKO, 2020; SOLARI; GOCHIN, 1992). Especificamente em relação ao processamento de minério de ferro, somada a aplicação desta técnica, a indústria química vem trabalhando no desenvolvimento de novos coletores catiônicos, como as aminas diferentemente estruturadas, com objetivo de aumentar a biodegradabilidade e solubilidade pelo aumento do número de grupos hidrofílicos, afim de torná-los ainda mais seletivos na separação dos minerais de Fe e minerais de ganga. Em especial, observa-se o aumento da aplicação de amida-aminas que 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 (Araujo *et al.*, 2020; Budenberg, 2016; Wittelsheim *et al.*, 1967; Zhao *et al.*, 2003a, 2003b).

A problemática da flotação de partículas minerais F-UF já vem sendo enfrentada há anos pela indústria mineral, porém os principais problemas técnicos e econômicos ainda persistem. Além da complexidade do tratamento destas partículas, cada lama de minério de ferro apresenta diferentes características e, por esta razão não há uma solução padrão para o processamento eficiente desse tipo de material. Cada vez mais esforços devem ser realizados para avaliar a aplicação de tecnologias já existentes em conjunto com técnicas inovadoras com intuito de propor novas abordagens para concentração de lamas de diferentes depósitos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar alternativas técnicas para concentração de amostras de lamas de minério de ferro por flotação e contribuir para o entendimento dos fenômenos de interação coletor/partícula mineral através de estudos fundamentais.

Com base nesse conhecimento, pretende-se aumentar a eficiência e sugerir alternativas técnicas para o aproveitamento de lamas de minério de ferro através da flotação, além de propor novas abordagens para concentração de lamas de diferentes depósitos.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Nos estudos de caráter tecnológico, foram considerados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a caracterização física, química e mineralógica das amostras de lama de minério de ferro provenientes do quadrilátero ferrífero;
- Avaliar, em escala piloto, a concentração das amostras de lama de minério de ferro através da flotação catiônica reversa em colunas testando os circuitos *rougher e rougher/cleaner* com injeção de bolhas convencionais (300 – 2000  $\mu\text{m}$ ) aplicando o coletor tradicional amina e dois diferentes tipos de coletores amida-amina, avaliando a necessidade ou não da utilização de amido de milho como depressor;
- Avaliar o efeito de colunas de flotação com diferentes capacidades e o sistema de geração de bolhas;
- Avaliar, em escala piloto, o desempenho da flotação de lamas de minério de ferro com a injeção de microbolhas de FAD junto com as bolhas convencionais aplicando dois diferentes tipos de coletores amida-amina;

Nos estudos fundamentais, foram considerados os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar os cristais de hematita e quartzo através da técnica de difração de raios X (DRX);
- Caracterizar o coletor catiônico dos grupo amida-amina que apresentar o melhor desempenho metalúrgico através das análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de *fourier* (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN);

- Determinar a concentração micelar crítica (CMC) dos coletores catiônicos do grupo amida-amina através do tensiômetro *Kruss K100*;
- Avaliar a molhabilidade da superfície dos minerais a partir de medidas de ângulos de contato em diferentes concentrações de amida-amina;
- Avaliar o comportamento da superfície dos minerais a partir da medição de potencial eletrocinético em diferentes concentrações dos coletores do tipo amida-amina e valores de pH para avaliar o mecanismo de adsorção.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O desenvolvimento deste trabalho foi dividido em quatro tópicos: No primeiro tópico são descritos os processos aplicados na concentração de minério de ferro e, no tópico seguinte, especificamente sobre a concentração de partículas F-UF abordando as principais tecnologias utilizadas. Considerando a grande aplicação da tecnologia de flotação, foi dedicado um tópico sobre seus aspectos gerais, abordando os modelos desenvolvidos, para então entender quais os principais processos que afetam o desempenho das partículas F-UF. No último tópico são apresentadas informações pertinentes sobre o tema central deste estudo: a concentração de partículas F-UF, incluindo uma breve descrição sobre as principais características que afetam seu desempenho na flotação, as principais máquinas de flotação e suas especificações, aprofundando em algumas das principais alternativas para melhorar sua performance que são: injeção de microbolhas de FAD e aplicação de coletores catiônicos alternativos para o aumento da hidrofobicidade das partículas. Estas técnicas/tecnologias foram aplicadas neste estudo com o objetivo de aumentar o desempenho da flotação em coluna de partículas minerais F-UF de ferro de diferentes depósitos do Brasil.

#### 3.1 CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

Embora uma parcela significativa da produção total de minério de ferro ainda seja beneficiada por operações simples de britagem e peneiramento (os chamados *Direct Shipping Ores* – DSO), uma parcela relevante dos concentrados de ferro é obtida com o auxílio de diversos métodos de concentração. Os minérios de alto teor estão agora limitados a alguns países, como na Austrália, Brasil, Canadá e Índia e o processamento é realizado por métodos a seco e úmido (LU *et al.*, 2020; USGS, 2023). O processamento a seco inclui basicamente a britagem e peneiramento para separar frações granulométricas (geralmente compostos de partículas na faixa de tamanho variando de 35 mm a 6,3 mm) e finos (tamanho inferior a 6,3 mm). Quando realizado o método à úmido, embora a faixa de tamanho de partícula do minério granulado permaneça a mesma, os finos são normalmente divididos em finos de sinterização na faixa de tamanho de 6,3 mm a 0,15 mm e alimentação de pelotização para partículas abaixo de 0,15 mm. As operações para esta faixa de tamanho incluem classificação à úmido de finos e remoção de partículas ultrafinas ou lamas (LU *et al.*, 2020; MORAES; RIBEIRO, 2018).

O Brasil é o segundo maior produtor de concentrado de minério de ferro, alcançando cerca de 430 Mt em 2021 com um teor de ferro médio de 63,4% (ANM, 2022; USGS, 2023). Os preços do minério de ferro dependem do teor de Fe (índice padrão de 62% Fe), com pagamentos

relacionados diretamente ao teor de Fe contido, além de teor dos outros contaminantes como sílica, alumina, fósforo, enxofre, álcalis e titânio, entre outros, que penalizam o preço final de mercado (ANM, 2022; LU *et al.*, 2020; MORRIS, 2001; USGS, 2023).

A maior parte do ferro economicamente importante está ligada a óxidos e hidróxidos, como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\text{FeOOH}$ ), limonita ( $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) (Vieira *et al.*, 2009). Elementos contaminantes, como P, Al, Si, Ti, Mn, V, etc., também costumam estar presentes na estrutura mineral de óxidos de ferro devido à substituição catiônica por Fe na rede cristalina. Os minerais de óxido e hidróxido de ferro são frequentemente intercrescidos com sílica, caulinita, gibbsita, silicatos, carbonatos, fosfato e outros minerais de ganga (HAGEMANN *et al.*, 2016; VIEIRA *et al.*, 2009). Eficiente beneficiamento do *run-of-mine* (ROM) do minério de ferro geralmente passa por um processamento mineral, usando técnicas como britagem, peneiramento, moagem, separação gravítica, separação magnética (baixa, média e alta intensidade) e flotação para remover impurezas indesejáveis (HOUOT, 1983; LU *et al.*, 2020; MA, 2012).

### 3.1.1 Separação magnética

Entre as operações de beneficiamento mais empregadas pela indústria de minério de ferro, os métodos de separação magnética têm importância fundamental, sejam empregados isoladamente ou em combinação com outras operações, como concentração gravítica e flotação. Tecnologias de separação magnética de baixa intensidade (LIMS) à úmido e a seco são usadas para processar minérios que contêm minerais com fortes propriedades magnéticas, como magnetita e titanomagnetita. Por exemplo, separadores LIMS são instalados na planta industrial de *Kiruna*, na Suécia, para processar um minério de magnetita com baixo teor de fósforo contendo mais de 60% de Fe (SÖDERMAN *et al.*, 1996). Outro exemplo de aplicação fica na planta de processamento mineral de *Qidashan*, na China, para extrair magnetita de minérios de hematita ou limonita-magnetita (ZENG; DAHE, 2003). Outras aplicações de LIMS no processamento de minérios de ferro são em *Mesabi* e *Marquette Iron Ranges* nos EUA e das operações do *Savage River* e do *Project Magnet da OneSteel* na Austrália (DAVID; LARSON; LI, 2011). No Brasil também há aplicações de LIMS nas plantas industriais de fosfato (*Mosaic*) e nióbio (CBMM) em Araxá (MG) para recuperação e aproveitamento da magnetita associada aos depósitos carbonatítico (IBRAM, 2022).

A separação magnética úmida de alto campo ou separação magnética úmida de alta intensidade (WHGMS/WHIMS) é usada para separar os minerais contendo ferro com propriedades magnéticas fracas como hematita, goethita e limonita de minerais de ganga (SVOBODA, 1987,

2001). No Brasil é amplamente empregado nas plantas industriais de concentração de minério de ferro, em especial após a aplicação de matrizes ferromagnéticas e, com a disponibilização do separador denominado Jones ou carrossel. Uma característica importante de todos os separadores do tipo Jones é a folga entre as placas. Quanto menor for a lacuna, mais forte será o gradiente magnético criado na matriz. No entanto, as lacunas reduzidas limitam a aplicação de partículas finas ( $< 75 \mu\text{m}$ ). A menor folga na aplicação industrial é de aproximadamente 1,5 mm e a maior geralmente fica próxima de 5 mm. Geralmente o tamanho máximo de partícula a ser alimentado em um separador deve ser pelo menos 3 vezes menor que o tamanho da lacuna. O bloqueio das matrizes é um sério problema operacional neste tipo de separadores, que pode ser causada pela presença de magnetita e por partículas com formato especial, como partículas escamosas e alongadas, e tamanho próximo ao da lacuna utilizada (PINTO, 2020; ROCHA, 2018; SILVA, 2014). Separadores magnéticos do tipo carrossel podem ser encontrados em minas da Vale, como na mina de Brucutu, para a produção de concentrado para sinterização ( $< 1 \text{ mm} > 0,5\text{mm}$ ) em conjunto com os separadores de média intensidade, como é o caso do WDRE (*Wet Drum Rare Earth*), para retirar a magnetita e evitar problemas com o entupimento das matrizes. Ou apenas utilizando o separador do tipo carrossel, como é o caso da mina de Fábrica, localizada em Ouro Preto (MG), para gerar concentrado de ferro para pelletização ( $< 0,5 \text{ mm}$ ), com abertura  $> 2,5 \text{ mm}$  e campo  $< 0,8 \text{ T}$ , devido à característica do minério (PINTO, 2020). Também se observa a aplicação de WHGMS/WHIMS para a redução do teor de Fe ( $< 10\%$ ) nos rejeitos de flotação, como é o caso das minas de Alegria, Conceição, Timbopeba, Brucutu e Cauê. Nestes circuitos o concentrado magnético retorna para uma etapa de flotação, de forma a garantir que o concentrado de ferro atenda a especificação química para a pelletização (PENA; MARQUES, 2011; PINTO, 2020).

Xiong; Liu; Chen (1998) também relatam que os maiores problemas enfrentados pelos separadores WHGMS/WHIMS convencionais são o entupimento da matriz e o arraste das partículas não magnéticas quando são aplicados para tratar minérios metálicos, incluindo minérios de hematita, porque esse tipo de material contém grandes porções de minerais fracamente magnéticos e partículas relativamente grossas. Estas características enfraquecem as forças magnéticas e podem prejudicar a qualidade do produto magnético. Com o objetivo de minimizar esses problemas, a separação magnética de pulso de alto gradiente (PHGMS) vem sendo desenvolvida desde 1981 e em 1986 vários modelos de anel vertical *SLon* (VPHGMS) e outros modelos de separadores magnéticos pulsantes de alto gradiente foram projetados (LIU; CHEN; XIONG, 1991; XIONG *et al.*, 1989).

Em 1995, durante um período de 6 meses, foram realizados testes para comparar os separadores WHIMS-2000 e SLon-2000 para um minério de ferro oxidado de baixo teor na planta de processamento mineral de *Chong Changling* (XIONG, 1997). O material que alimentou os testes foi a fração não magnética de um separador de média intensidade (MIMS), com granulometria menor que 2 mm ( $40\% < 74 \mu\text{m}$ ) e com aproximadamente 26% de teor de Fe. O concentrado do SLon-2000 apresentou 41% de teor de Fe e 79% de recuperação comparado ao concentrado do WHIMS-2000 que apresentou 34% de teor de Fe e 72% de recuperação.

Xiong; Liu; Chen (1998) explicaram que o aumento do teor e recuperação do ferro está relacionado aos efeitos pulsantes. Pulsações na polpa aumentam a taxa de colisões entre as partículas magnéticas e a matriz favorecendo sua recuperação. Além de aumentar as forças competitivas que atuam nas partículas não magnéticas. Este cenário é favorável para eliminar o arraste mecânico das partículas não magnéticas. Por exemplo, a mina de ferro de *Gushan* na China parou completamente de usar processos gravíticos (espirais e centrífugas) para usar a separação magnética em seu fluxograma de processamento de hematita. O fluxograma incorpora separadores WHIMS e SLon na etapa *scavenger*. A mudança da separação magnética melhorou o teor e a recuperação do ferro em 2,95% e 13,80%, respectivamente.

Vários outros tipos de separadores magnéticos de alta intensidade estão disponíveis no mercado, como o Separador Rev3TM, que usa um design de carrossel como o separador Jones, mas com ímãs permanentes de ferrite como única fonte de campo magnético. É uma evolução do design do outro separador que utiliza ímãs permanentes e matrizes denominado de “*Ferrous Whells*”. O design de matrizes de alto fluxo magnético permite que o Rev3TM concentra minerais com baixa suscetibilidade magnética de maneira eficiente (DOBBINS; DUNN; SHERRELL, 2009; DWORZANOWSKI, 2012; XIONG; LU; HOLMES, 2015).

### 3.1.2 Flotação

No Brasil estima-se que 60% da fabricação de aço seja produzido através do concentrado de ferro obtido por meio da tecnologia de concentração por flotação. A flotação se estabeleceu como um método eficiente para remover impurezas do minério de ferro, em especial a flotação catiônica com configuração reversa, que é a rota de flotação mais tradicional, onde silicatos (principalmente quartzo) são recuperados na fase da espuma e os óxidos de ferro permanecem suspensos na fase de polpa (ARAUJO; VIANA; PERES, 2005; FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014; HOUOT, 1983; MA, 2012; MA; MARQUES; GONTIJO, 2011).

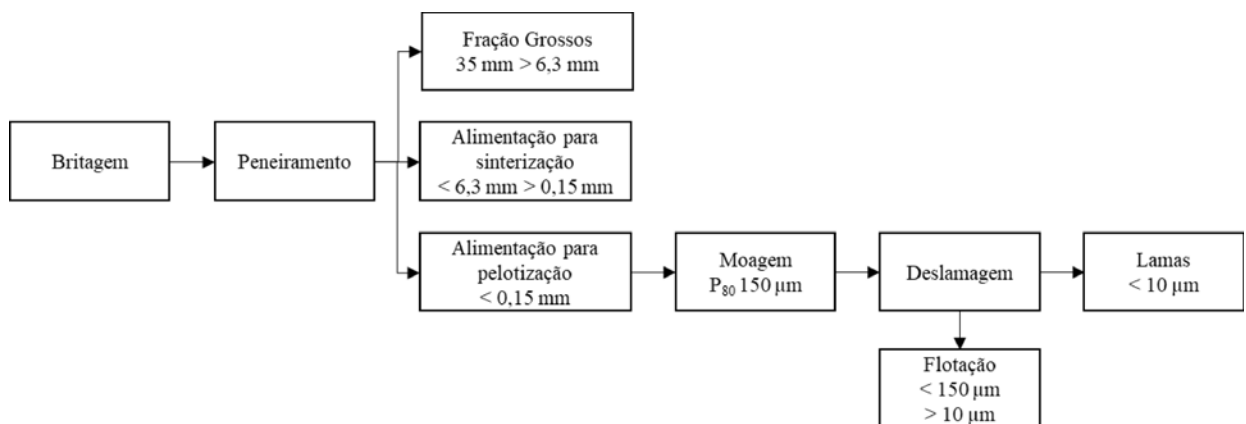
Éter-aminas e éter-diaminas primárias têm sido os coletores dominantes desde a década de 1960. Para aumentar a seletividade, na maioria dos casos um depressor de hematita é necessário,



com o amido de milho e seus derivados frequentemente utilizados. Os depressores alternativos aos amidos incluem uma ampla gama de outros polímeros, como a carboximetilcelulose (CMC), ácidos húmicos, poliacrilamidas entre outros (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005; SANTOS; OLIVEIRA, 2007; TURRER *et al.*, 2007). O pH tem uma importância considerável tanto na seletividade quanto na recuperação dos minerais portadores de Fe. Minérios hematíticos são frequentemente concentrados por flotação em condições alcalinas, com pH na faixa de 9 a 11. As éter-aminas e éter-diaminas usadas como coletores contêm cadeias de hidrocarbonetos de 10 a 14 átomos de comprimento. A introdução do grupo éter aumenta a solubilidade e torna o coletor mais ativo, provavelmente aumentando sua adsorção na superfície do quartzo, pois a ligação de hidrogênio pode desempenhar um papel na criação de interação extra de adsorção entre os grupos silanol (SiOH) e o oxigênio próximo à cabeça polar da amônia desses surfactantes. A especiação dessas bases fracas mostra a presença de espécies iônicas e não-iônicas atingindo proporções iguais na mesma faixa de pH onde ocorrem a maioria das aplicações de flotação para minérios hematíticos (pH 9 a 11) (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005; LU *et al.*, 2020; SANTOS; OLIVEIRA, 2007).

A Figura 1 apresenta o fluxo típico que alimenta a etapa de flotação na indústria de minério de ferro que consiste em partículas na faixa de tamanho entre 10  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$  (LYNCH *et al.*, 1981). A fração de partículas ultrafinas, também denominada de lamas (< 10  $\mu\text{m}$ ) é removida usando hidrociclones antes da flotação e o tamanho superior é limitado a 5–10% maior que 150  $\mu\text{m}$ . A flotação é realizada em circuitos consistindo em células mecânicas, colunas ou uma combinação de ambos os tipos (LIMA *et al.*, 2016).

Figura 1 - Típico fluxograma de processo aplicado para concentração de minérios de ferro



Fonte: produção própria

A rota de flotação catiônica com configuração reversa foi desenvolvida pela “*Bureau of Mines*” (USBM) em Minnesota, EUA, e a importância da deslamagem antes da flotação foi relatada por *Clemmer* na década de 40 (CLEMMER, 1947). A grande quantidade de partículas ultrafinas contida nestas lamas aumenta a dosagem necessária do coletor catiônico e reduz a seletividade (FARROKHPAY; FILIPPOV; FORNASIERO, 2020; MIETTINEN; RALSTON; FORNASIERO, 2010; TRAHAR; WARREN, 1976). As partículas minerais ultrafinas mais prejudiciais são aquelas associadas à goethita e ao quartzo, mas outros minerais ultrafinos, como a caulinita, também são prejudiciais e devem ser eliminados antes da flotação (LIMA; ABREU, 2019).

### 3.2 CONCENTRAÇÃO DE PARTÍCULAS MINERAIS F-UF DE Fe – TECNOLOGIAS

A Tabela 1 resume os principais estudos focados nos aspectos tecnológicos e científicos da recuperação de partículas minerais F-UF de Fe. As principais alternativas para tratar esta fração incluem a floculação seletiva (KUMAR; MANDRE, 2016, 2017; PANDA *et al.*, 2017; TAMMISHETTI *et al.*, 2016), uma combinação de hidrociclones e flotação (CASTRO; PERES, 2013; DEY *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2016; MA; BRUCKARD; HOLMES, 2009; MA; MARQUES; GONTIJO, 2011; PRAES; ALBUQUERQUE; LUZ, 2013; RAO *et al.*, 2011; THELLA; MUKHERJEE; RAJSHEKAR, 2010; THELLA; MUKHERJEE; SRIKAKULAPU, 2012) e uma combinação de hidrociclones e separação magnética (JENA *et al.*, 2015; RAO; MARKANDEYA; SHARMA, 2016).

#### 3.2.1 Floculação seletiva

A primeira aplicação comercial da floculação seletiva iniciou em 1974, na mina de *Tilden* da empresa *Cleveland-Cliffs Iron Co.* nos EUA, para concentração de minérios de ferro do tipo taconitas. O desenvolvimento desta tecnologia iniciou devido ao aumento considerável de perda de partículas ultrafinas de minério de ferro ( $< 10 \mu\text{m}$ ) através da aplicação da deslamagem anterior à flotação, desenvolvida na década de 40 (CLEMMER, 1947; HOUOT, 1983). Devido a expressiva perda deste fluxo o USBM intensificou os estudos para concentrar esta fração através do processo denominado “deslamagem seletiva”, enquanto os ultrafinos de minerais silicatados são eliminados. Assim, a partir de 1962, foram realizadas pesquisas sobre o processo de floculação seletiva como tecnologia de concentração de partículas ultrafinas (FROMMER, 1968; FROMMER; COLOMBO, 1966).

Tabela 1 - Principais estudos focados no processamento de lamas de Fe

<b>Processo empregado</b>	<b>Referências</b>	<b>Caracterização da amostra</b>	<b>Principais características</b>	<b>Principais resultados e conclusões</b>
	Tammishetti et al., 2016	Amostra rica de lama de Fe proveniente do <i>overflow</i> do hidrocilone, sendo considerada rejeito do beneficiamento da mina de <i>Noamundi</i> na Índia. A lama utilizada tem $P_{90}$ em 42 $\mu\text{m}$ ; DRX: hematita, goethita, gibbsita, caulinita e quartzo;	Os ensaios foram realizados em escala piloto, utilizando um processo de separação por floculação seletiva; Foi usado um polímero natural como floculante: Amido de milho e goma de guar; pH foi ajustado entre 10,5 – 11,5 usando soda cáustica	Os resultados atingidos nos ensaios na planta piloto indicaram que é possível produzir um concentrado com teor de 65% de Fe e 2,5% de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com recuperações de 80% de Fe partindo de uma alimentação com 60% de Fe e 5% de $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O rejeito tinha menos de 40% de Fe. Para amostras de lama com teor mais baixo, de 53% de Fe e 7% de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi produzido um concentrado com teor de 64% de Fe e 3 % de $\text{Al}_2\text{O}_3$ e rejeitos apresentando teor de 36% de Fe com recuperação de 63,5% de Fe.
Floculação seletiva	Kumar; Mandre, 2017	A lama de minério de ferro utilizada foi coletada na barragem de rejeitos localizada na planta de processamento em <i>Kiriburu</i> na Índia. DRX: hematita, goethita, limonita, quartzo, caulinita, gibbsita e magnetita. A lama de ferro analisou 59% de Fe, 5% de $\text{SiO}_2$ , 3,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e 5% de LOI	Foi estudado o beneficiamento da lama de minério de ferro através da floculação seletiva utilizando a poliacrilamida e goma guar como floculantes, junto com hexametáfostato de sódio como dispersante.	Os testes utilizando esse método demonstraram que: O teor máximo atingido foi de 65% de Fe com recuperação de 66% de Fe utilizando 0,09 mg/g de poliacrilamida com pH 10 e 0,5 kg/t de hexametáfostato de sódio. O teor máximo atingido foi de 63% de Fe com recuperação de 68% com 0,21 mg/g de goma de guar com pH regulado para 10 utilizando 0,5 mg/g de agente dispersante.

continuação

Processo empregado	Referências	Caracterização da amostra	Principais características	Principais resultados e conclusões
Floculação seletiva	Kumar; Mandre, 2016	As amostras de lama de Fe utilizadas foram coletadas da barragem de rejeitos da mina de <i>Kiriburu</i> , Índia. DRX: hematite, goethita, quartzo e caulinita. Amostra com alto teor de Fe, 58%, 4,7% SiO <sub>2</sub> , 3,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O beneficiamento dos rejeitos de minério de ferro pelo processo de floculação seletiva foi estudado usando amido e goma guar como agentes floclulante, junto com hexametáfosfato de sódio como dispersante.	O processo de floculação seletiva demonstrou que o teor de Fe pode ser aprimorado de 58% a 65% usando amido como floclulante, atingindo uma recuperação de 62%. Contudo, foi possível obter um teor de 63% de Fe com uma recuperação de 68% utilizando a goma guar como floclulante.
	Thella; Mukherjee; Srikakulapu, 2012	Amostra de lama de Fe contida na barragem de rejeitos da mina <i>Joda East</i> , Índia. P <sub>70</sub> em 25 µm e P <sub>80</sub> em 45 µm. Amostra cabeça com teor de 55% de Fe, 7,5% de SiO <sub>2</sub> e 6,6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Foram aplicadas operações de hidrocliconagem, em dois estágios, e avaliado a flotação catiônica reversa com uso de amina como coletor e flotação aniônica direta com uso de ácidos graxo.	Ao final do circuito foi possível obter um concentrado com teor de 64% de Fe, 2,7% de alumina e 2% de sílica, com recuperação na etapa de flotação de 69% e com recuperação global (Deslamagem em dois estágios e flotação catiônica reversa) de 34%.
Flotação em células mecânicas	Ma et al., 2011	Alimentação 1: P <sub>80</sub> 109 µm com teor de 40% de Fe, 39% de SiO <sub>2</sub> e 1,4% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Alimentação 2: <i>Underflow</i> do hidrociclone com P <sub>80</sub> em 129 µm e teor de 40% de Fe, 41% de sílica, 0,6% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; DRX: hematita, associada a quartzo, caulinita, talco e muscovita.	O trabalho teve como objetivo comparar a aplicação da flotação catiônica reversa em pH 10,5 com a flotação aniônica reversa em pH 11,5 em escala bancada. Os reagentes utilizados foram o amido (depressor) Oleato de sódio, EDA C e EDA 3C como coletores. Também foi investigado os efeitos da deslamagem como uma etapa anterior a flotação.	A flotação aniônica reversa apresentou um melhor desempenho de Fe na faixa granulométrica de 5-10 µm atingindo uma recuperação de 58% de Fe. A flotação catiônica reversa apresentou um melhor desempenho de Fe na faixa granulométrica > 210 µm, atingindo 90% de recuperação de Fe; Sem realizar a deslamagem, a flotação catiônica reversa produziu concentrados com teor de 68% de Fe e 50% de recuperação, utilizando dosagens de 1500g/t de amido. Já na flotação aniônica reversa os concentrados apresentaram teor de 55,8% de Fe e 72% de recuperação com dosagens de 2000g/t de amido

continuação

Processo empregado	Referências	Caracterização da amostra	Principais características	Principais resultados e conclusões
	Rao et al., 2011	A amostra de lama de ferro da mina <i>Joda East</i> . 77% do material < 37 µm, P <sub>80</sub> 42 µm; DRX: hematita, goethita, caulinita. A flotação foi alimentada com teor de 54% de Fe, 6,7% de SiO <sub>2</sub> e 6,8% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Foi estudada a recuperação de Fe através da flotação direta do <i>overflow</i> do material classificado, investigando a efetividade do silicato de sódio com diferentes proporções de sílica - soda como depressor para sílica e minerais carreadores de sílica.	Foi produzido um concentrado com teor de 59% de Fe, 4,7 % de SiO <sub>2</sub> e 5% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e recuperação de Fe de 41,3%. Utilizando Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> com razão molar de 2,2 de sílica – soda sendo usada como depressor com uma vazão de 0,2 kg/t.
Flotação em células mecânicas	Castro; Peres, 2013	Lama de minério de ferro ( <i>overflow</i> ) proveniente da planta da Samarco. Alimentação: 50% Fe, 19% de SiO <sub>2</sub> e 4% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A amostra passou por microdeslamagem (sedimentação), seguido da flotação catiônica reversa; foi utilizado amido de mandioca como depressor e eterdiamina e etermonoamina separados ou em misturas como coletores.	O melhor resultado encontrado foi com teor de 1,2% de sílica e 50% de recuperação metalúrgica de Fe utilizando dosagens de 1250 g/t de amido de mandioca e de 450 g/t da éterdiamina e pH 10,5.
	Ma; Bruckard; Holmes, 2009	Amostras de caulinita da Georgia, fornecida pela Ward's, P <sub>80</sub> 7 µm. DRX: 93% de caulinita e 7% de illita. Coletores caulinita: Flotigam EDA 3 como etermonoamina e Flotigam 29835-2L como eterdiamina	Foi investigado o efeito do coletor do tipo éter amina (mono e diamina), pH e força iônica na flotação catiônica da caulinita em escala bancada	Em ambos os coletores, a recuperação na flotação diminuiu com o aumento do pH, se contrapondo a flotação catiônica de óxidos (como a sílica) no qual a recuperação aumenta com o pH. Em relação à força iônica, a recuperação na flotação de caulinita aumentou junto com a força iônica, fato que não foi observado nos óxidos. É proposto que o potencial zeta determinado nas partículas de caulinita em ambiente de alta força iônica ocasionou uma agregação aleatória das partículas de caulinita expondo a superfície hidrofóbica na presença de eteraminas.

continuação

Processo empregado	Referências	Caracterização da amostra	Principais características	Principais resultados e conclusões
	Praes; Albuquerque; Luz, 2013	Alimentação é o rejeito da separação magnética: 36% de teor de Fe e 43% de SiO <sub>2</sub> e 2,8% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Após deslamagem: 34% de teor de Fe e 47% de SiO <sub>2</sub> , 66% da massa e 40% de Fe < 37 µm ( <i>underflow</i> da deslamagem)	Flotação em coluna com diâmetro de 5 cm e altura de 6 m. Condicionamento: 35% p/p e para a flotação foi de 25% p/p, ajustando o pH com hidróxido de sódio e utilizando CMC e amido de milho como depressores e seis diferentes coletores do tipo amina, sendo primárias e secundárias.	Os testes com CMC apresentaram resultados ligeiramente superiores quando comparado com o amido de milho, contudo, devido ao custo benefício o amido continua sendo o mais indicado (~300 g/t). Foi possível atingir os objetivos do trabalho usando uma etapa <i>rougher</i> em coluna de flotação, obtendo um concentrado com teor de 66% de Fe e SiO <sub>2</sub> abaixo de 1%, pH 10,5
Flotação em coluna	Dey et al., 2015	Alimentação: 59% de Fe, 5% de SiO <sub>2</sub> e 5% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Índia). P <sub>80</sub> 25 µm (40% Fe). DRX: hematita, goethita, quartzo e gibbsita. Flotação: MIBC (100 g/t), silicato de sódio (3 kg/t) e oleato de sódio como coletor.	Foi realizado o circuito de deslamagem + flotação aniônica direta em coluna Foi avaliado os efeitos de altura da espuma (17 e 30 cm), velocidade superficial do ar (0,5 e 1,5 cm/s) e dosagem de coletor na recuperação de massa e no teor de Fe no processamento da lama de minério de ferro.	Nas colunas de flotação o efeito do Jar (1,5 cm/s) foi mais impactante que os outros parâmetros estudados. Com 3,5 kg/t de oleato de sódio, Jar de 1,5 cm/s e 17 cm de camada de espuma foi obtido um concentrado com 61,5% de teor de Fe com 61% de recuperação de Fe.
	Araujo et al., 2020	Alimentação: 41%Fe, 24% SiO <sub>2</sub> e 6,8% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>underflow</i> do espessador) – Mina de Brucutu; P <sub>50</sub> 9 um; DRX: hematita (35%), goethita (25%), caulinita (17%) e quartzo (15%); Flotação: amida amina - Flotisor 16939(500 g/t), NaOH e DowFroth250C como espumante; pH 10,5.	Foi realizado flotação reversa em coluna, etapa <i>rougher</i> , em duas células diferentes, uma coluna retilínea convencional (CC) e uma coluna modificada de três produtos (C3P), visando obter produtos com teores de Fe > 62%Fe. Foi aplicado: condicionamento de alta intensidade (CAI)	CC: Concentrado com 50% de teor de Fe, 11% de SiO <sub>2</sub> e 91% de recuperação Fe com 13% de teor de Fe no rejeito; C3P: Concentrado com 49% de teor de Fe, 12% de SiO <sub>2</sub> e 90% de recuperação de Fe com 10% de teor de Fe no rejeito;

continuação

Processo empregado	Referências	Caracterização da amostra	Principais características	Principais resultados e conclusões
Flotação em coluna	Filippov et al., 2021	Alimentação: 44%Fe, 31% SiO <sub>2</sub> e 2,9% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (underflow do espessador) Mina Vargem Grande 2;83% < 20 µm; DRX: Minerais de Fe (70,2%), caulinita (4,2%) e quartzo (25%); Flotação: amida amina - Flotador 5530 (160 g/t), NaOH e pH 10,5, Jg: 1,94 cm <sup>3</sup> /s	Testes contínuos em escala piloto aplicando flotação catiônica (estágio <i>rougher</i> ) em coluna (500 mm de diâmetro) e o coletor amida-amina Flotador 5530	Concentrado <i>rougher</i> : 53% de ter de Fe e 92% de rec. Fe %; 53% de rec. de SiO <sub>2</sub> ; Devido à variabilidade das características das lamas na planta industrial houve alterações no desempenho da flotação em coluna.
	Jena et al., 2015	Amostra de lama de minério de ferro: 56% de Fe, 5% de SiO <sub>2</sub> , 7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . A amostra foi classificada: > 500 µm (50-54% Fe e 5 SiO <sub>2</sub> ) < 500 µm (57% de Fe, 5% SiO <sub>2</sub> ) < 45 µm (53% de Fe) DRX: hematita, goethita, gibbsita, quartzo e caulinita.	Os estudos de caracterização da amostra foram realizados por métodos de DRX, SEM – EDS, FESEM e QEMSCAN. Além disso, foi realizado estudos de beneficiamento usando hidrociclone e separação magnética.	continuação Não foi observada a liberação total dos minerais portadores de ferro da ganga (silicatos e aluminossilicatos). Nos estudos de beneficiamento foi possível verificar com os testes de hidrocicloneagem e separação magnética, a produção de um concentrado contendo 62% de Fe com 71% de recuperação mássica.
Separação Magnética	Rao; Markandeya; Sharma, 2016	Amostra de lama de ferro proveniente da mina de Donimalai: 49% Fe, 14% SiO <sub>2</sub> , 8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e P <sub>80</sub> em 37µm; DRX: hematita, goethita com a ganga sendo composta por quartzo, caulinita e argila ferruginosa.	O circuito testado consiste na operação de deslamagem, usando hidrociclone no qual o <i>underflow</i> é submetido a separação magnética de alta intensidade. O concentrado produzido na separação magnética é o resultado final, além disso, o trabalho busca otimizar os parâmetros da deslamagem e separação magnética	<i>Underflow</i> : 57% de Fe, 9% de SiO <sub>2</sub> , 6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com uma recuperação de 65% em massa. Na etapa de separação magnética foi possível produzir concentrados com : - 67,4% Fe, 1,1% SiO <sub>2</sub> , 1,3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com uma recuperação de 43% e recuperação mássica de 58% de Fe. - 66% Fe, 1,5% SiO <sub>2</sub> , 1,9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com recuperação de Fe de 45% e recuperação mássica de 60 % de Fe
				conclusão

A floculação seletiva foi estudada como uma etapa de pré-concentração da flotação com configuração reversa, dando condições para que a flotação alcance maior eficiência ou também como uma operação unitária para a recuperação e beneficiamento das frações finas ( $< 45 \mu\text{m}$ ). Os primeiros resultados foram obtidos com flotação aniônica reversa, mas devido ao progresso mundial realizado na flotação catiônica, esta rota tornou-se o complemento da floculação seletiva (COLOMBO, 1980; COLOMBO; FROMMER, 1976; DICKS; MORROW, 1978).

Kumar; Mandre (2017) avaliaram a floculação seletiva para tratamento de lamas de minério de ferro da Índia aplicando poliacrilamina e goma guar como floculante e hexametáfosfato de sódio como dispersante. Os resultados indicaram que com a floculação seletiva, foram produzidos concentrados com teor de Fe de 65%, a partir de uma amostra com 58%, e recuperação de Fe de 66% usando poliacrilamina como floculante e, quando utilizada goma guar o teor de ferro foi para 63%, alcançando recuperação de Fe de aproximadamente 68%.

Panda et al. (2017) realizaram um estudo sobre a aplicação do processo de floculação seletiva para o beneficiamento de misturas sintéticas de minerais de ferro e caulinita em diferentes proporções bem como de rejeitos de minério de ferro provenientes da Índia. Foram utilizados o amido de trigo degradado como floculante e silicato e hexametáfosfato de sódio como dispersante. Os resultados mostraram que foi possível atingir 66% de Fe, com 2,7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 3,7% de  $\text{SiO}_2$  com 80% de recuperação usando uma mistura sintética na proporção de 70:30, com 47% de teor de Fe na alimentação e 90% da caulinita abaixo de  $14 \mu\text{m}$ . A partir de rejeitos naturais de minério de ferro, com 51% Fe e  $P_{90}$  de  $37 \mu\text{m}$  foi obtido concentrado com mais de 60% de Fe, porém recuperação da ordem de 40%.

Embora o sistema hematita/quartzo tenha sido amplamente estudado em vários países e por vários autores, persiste ainda uma série de problemas que demandam solução. Um dos principais problemas na floculação seletiva é a seleção de floculantes adequados que se adsorvam seletivamente no mineral desejado (YARAR; KITCHENER, 1970). As dificuldades na adsorção seletiva são agravadas pela contaminação das espécies minerais que ocorre durante a moagem, reduzindo as diferenças nas propriedades superficiais e dificultando a separação. Esta contaminação exige a necessidade do estudo e uso de agentes dispersantes, lixiviantes ou quelantes, específicas em cada caso e cuja aplicação deve ser cuidadosamente analisada (COELHO, 1976).

De acordo com o estudo desenvolvido por Costa (1985) mantidas as demais propriedades físicas e físico-químicas constantes, foi observado que os parâmetros de separação são muito sensíveis a proporção de partículas floculáveis. Assim, para teores baixos de hematita na alimentação, o material floculado resultante apresenta valores baixos de recuperação e teor de



$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A autora conclui que os valores de recuperação aumentaram quase linearmente com o aumento do teor de hematita na alimentação. Para valores muito baixos de teor de hematita na alimentação a floculação é em grande proporção impedida pela presença de grande número de partículas não floculáveis, isto é, a probabilidade de interações efetivas entre as partículas que estão cobertas pelo polímero floculante é muito pequena, o que a baixa recuperação. A existência de um número muito grande de partículas de ganga faz com que os flocos formados sejam normalmente por elas contaminadas, por aprisionamento ou por adesão-adsorção, levando a baixos teores de Fe no concentrado. Por esta razão a maioria dos estudos recentes, de cunho tecnológico, são aplicando floculação seletiva para concentração de lamas/rejeitos de minério de Fe provenientes da Índia, que possui altos teores de Fe na alimentação (~50-58%) e exige um teor em torno de 2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  (KUMAR; MANDRE, 2016, 2017; PANDA *et al.*, 2017; TAMMISHETTI *et al.*, 2016).

### 3.2.2 Separação magnética de alto gradiente ou alto campo (WHGMS/WHIMS)

Outra tecnologia bastante empregada na concentração de partículas F-UF de minerais portadores de ferro, como a hematita, goethita e limonita são os separadores magnéticos úmidos de alto gradiente ou alto campo (WHGMS/WHIMS) (JENA *et al.*, 2015; RAO; MARKANDEYA; SHARMA, 2016).

No entanto, os problemas observados para a concentração de partículas minerais de ferro acima de 45  $\mu\text{m}$  são intensificados para a concentração das partículas abaixo desse tamanho (LIU; CHEN; XIONG, 1991; XIONG, 1997; XIONG *et al.*, 1989; YANG; LIU; CHEN, 1993). Com o desenvolvimento da tecnologia pulsante de separação magnética de alto gradiente (PHGMS), desde 1981, vários modelos de PHGMS vem sendo utilizados na indústria mineral na China para o tratamento da fração denominada de finos (50-60% < 74  $\mu\text{m}$ ). Em 1986, o PHGMS modelo *SLon*, foi aplicado em doze minas para beneficiamento de hematita, limonita, siderita, ilmenita e outros minerais (XIONG; LIU; CHEN, 1998). Estudos em escala piloto e industrial mostraram ganhos com relação ao teor e recuperação de Fe quando empregado o *SLon* em substituição total do WHIMS ou quando foram testados operando em conjunto (XIONG, 1997; XIONG; LIU; CHEN, 1998).

No Brasil esta tecnologia pulsante de separação magnética de alto gradiente, em especial o modelo *SLon*, comercializado pela *Metso-Outotec*, vem sendo aplicado em algumas plantas de processamento de minério de ferro para a concentração de “lamas (~ < 10  $\mu\text{m}$ )” referente ao fluxo do *overflow* da deslamagem. Menezes *et al.* (2022) desenvolveram estudos em escala piloto com WHIMS e VPHGMS (*SLon*) considerando diferentes configurações em termos de

parâmetros de operação e rotas. Foi utilizada amostra de lama de Fe proveniente do quadrilátero ferrífero analisando 38,1% de Fe, 33,4% de SiO<sub>2</sub> e 5,9% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 87% da amostra passante em 38 µm e 42% abaixo de 10 µm. Os melhores resultados obtidos foram com a rota aplicando hidrociclonagem e VPHGMS alcançando um concentrado com 67,1% de teor de Fe e recuperação mássica e metalúrgica global de 16% e 27%, respectivamente.

Oliveira (2006) desenvolveu estudos em escala piloto com o *underflow* do espessador de lammas (P<sub>50</sub> 20 µm) da usina de Conceição (Vale), considerando duas rotas de concentração. A primeira com dois estágios de concentração magnética, em concentradores WHIMS do modelo *Ferrous Wheel*, etapas *rougher e cleaner*; e a segunda com deslamagem e flotação em célula mecânica. Aplicando a primeira rota foi obtido uma recuperação em massa global de 10%, com teor de Fe em torno de 66%, teor de SiO<sub>2</sub> abaixo de 3% e teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menor que 1%. Já com a segunda rota foi obtido um concentrado *cleaner* com 68% de Fe, com uma recuperação global de 34%, com 0,68% de SiO<sub>2</sub> e 0,41% de SiO<sub>2</sub>.

### 3.2.3 Flotação

A produção industrial de minério de ferro *pellet* e outras matérias-primas metalúrgica de alta qualidade, como *fluxed pellets* e matérias-primas para redução direta (DRI), requerem um *pellet feed* fino com conteúdo limitado de sílica, óxido de alumínio e outras impurezas. Estas exigências levaram ao aumento do uso de flotação (ao contrário dos processos gravíticos e da separação magnética) para reduzir o conteúdo de impurezas prejudiciais e produzir concentrados de ferro com teor elevado. O alto potencial de flotação para o beneficiamento de minérios de ferro oxidados de baixo teor foi enfatizado por Iwasaki (1983). Segundo Peres; Mapa (2008), a flotação catiônica de configuração reversa é crítica para a produção de finos de *pellet feed* em todas as plantas de processamento no Brasil.

Rocha; Cançado; Peres (2010) realizaram estudos com duas amostras de lama de Fe, tanto com as lammas atualmente produzidas quanto com as lammas que representam as que serão geradas no futuro. Foi observado que aplicando flotação catiônica reversa em coluna, escala piloto, utilizando uma alta dosagem de depressor (>1000 g/t) o processo foi seletivo, produzindo concentrados com baixos teores de impureza e altos níveis de recuperação de ferro (> 60%). Para o material que representa as lammas geradas no futuro, os resultados indicaram que não foram necessárias dosagens elevadas de coletor, nas dosagens de 1000 g/t de amido e 30 g/t de amina, foi alcançado um concentrado ultrafino com teor de sílica inferior a 1% e um teor de sílica + alumina inferior a 2%, adequado para produção de *pellets* que atendam as especificações químicas para o processo de redução direta. As recuperações metalúrgicas de massa e ferro

atingiram, respectivamente, 42% e 81% na etapa de flotação, e 18% e 33% global. A alta seletividade do processo produziu rejeitos contendo 12% de Fe apenas com uma etapa *rougher*. O uso controlado da água de lavagem, foi essencial para a remoção das partículas finas de minerais de ferro da espuma que foram arrastadas.

Com base na revisão da literatura pode-se observar a inexistência de uma solução padrão para o processamento eficiente de partículas minerais F-UF (< 45  $\mu\text{m}$ ) de ferro na indústria mineral, pois os depósitos apresentam características diferentes e, portanto, enfrentam diferentes desafios ao tentar concentrá-las. Considerando a flotação como a tecnologia mais adequada para o tratamento de partículas F-UF, o tópico a seguir será dedicado a entender os subprocessos que compreendem a flotação e, a partir deles, propor aplicações de técnicas/tecnologias em conjunto com a flotação para melhorar sua eficiência e aumentar a recuperação das partículas minerais F-UF de interesse.

### 3.3 ASPECTOS GERAIS DA FLOTAÇÃO

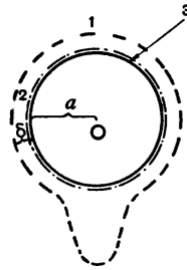
A flotação é uma tecnologia de separação físico-química que explora a diferença na hidrofobicidade da superfície de partículas minerais junto a bolhas de gás formadas na fase aquosa (PARKINSON; RALSTON, 2011; WILLS; FINCH, 2016). A interação bolha-partícula durante a flotação é composta de colisão, adesão e desprendimento (*detachment*). A flotação ocorre após colisão e adesão das partículas hidrofóbicas às bolhas de gás que subsequentemente são transportadas para a fase de espuma e recuperadas na fase flotada (normalmente o concentrado mineral de valor), enquanto as partículas hidrofílicas são mantidas na fase de polpa e descarregadas como rejeitos (normalmente como minerais de ganga). No processo denominado de “flotação com configuração reversa”, onde a ganga é obtida na fase flotada e o mineral de valor é mantido na fase de polpa. Um processo eficiente de separação por flotação é governado principalmente por variáveis de dois aspectos fundamentais: química de superfície e hidrodinâmica. A teoria já foi abordada de forma abrangente por vários autores (BULATOVIC, 2007, 2010; CROZIER, 1992; FUERSTENAU, 2007; FUERSTENAU; SOMASUNDARAN, 2003; HARRIS; RUNGE; WHITEN, 2002; JOHNSON; MUNRO, 2002; NGUYEN; SCHULZE, 2003; RAO; LEJA, 2004).

O movimento e interação de bolhas e partículas no tanque de flotação são os fenômenos mais importantes deste processo. Conseqüentemente, o estudo da interação entre partículas minerais e bolhas de gás é de grande importância para melhorar a eficiência de flotação e aumentar a recuperação dos minerais de interesse. A modelagem deste processo tem sido discutida por vários pesquisadores há décadas, como foi apresentado na revisão escrita por Dai; Fornasiero;

Ralston (2000). Na década de 30, Taggart (1927) acreditava que o mecanismo de interação bolha-partícula em uma máquina de flotação acontecia através da precipitação de bolhas nas superfícies de partículas minerais hidrofóbicas em zonas supersaturadas de gás. Outro mecanismo também defendido, e o mais aceito até hoje, é que a interação ocorre através da colisão das partículas minerais hidrofóbicas com as bolhas antes da adesão (GAUDIN, 1932; RAMSEY; MALOZEMOFF, 1941; SUTHERLAND, 1947). Portanto, na década de 60 os autores Derjaguin; Dukhin (1961) reforçando a teoria do mecanismo de colisão, introduziu o modelo de 3 zonas durante a interação bolha-partícula, para partículas médias e pequenas conforme ilustrado na

Figura 2.

Figura 2 - Modelo de três zonas de interação partícula-bolha ao redor da superfície de uma bolha de raio “ $a$ ” para partículas médias e pequenas.



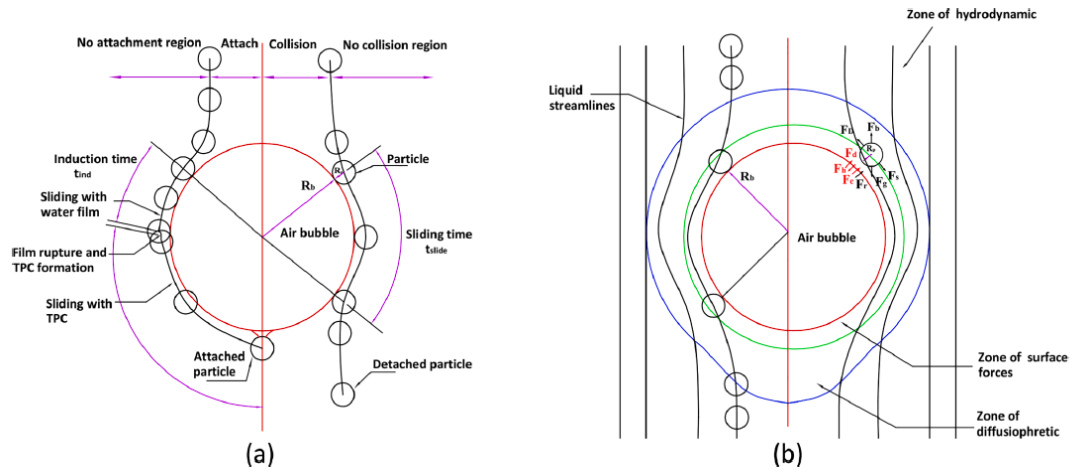
Fonte: Derjaguin; Dukhin (1961)

Na Zona 1 predomina as forças hidrodinâmicas, sendo a região mais distante da bolha. As forças de arraste hidrodinâmicas atuam para varrer a partícula ao redor da bolha, as forças viscosas tendem a retardar esse movimento relativo entre a partícula e a bolha, enquanto as forças inerciais e de gravidade da partícula impulsionam a partícula em direção à superfície da bolha. A interação entre a partícula e a bolha nesta zona é um verdadeiro subprocesso de colisão natural. Na Zona 2, o fluxo de líquido ao redor da superfície ascendente da bolha cria um fluxo tangencial que varre íons adsorvidos ou surfactantes da hemi-superfície superior da bolha em direção à parte traseira da bolha. Devido às suas diferentes mobilidades, os íons são concentrados de maneira não uniforme perto na parte traseira da bolha, o que resulta em um forte campo elétrico entre a superfície superior e as partículas em colisão. Portanto, o movimento das partículas na Zona 2 é controlado por, além das forças existentes na Zona 1, forças difusionais e eletroforéticas. Como resultado, esta zona é chamada de zona difusioforética e a interação bolha-partícula nesta zona também corresponde a um subprocesso de colisão. No entanto, para partículas de dimensões coloidais, as forças difusionais e eletroforéticas são mais importantes do que as forças gravitacionais e inerciais. Portanto, no

desenvolvimento de modelos de colisão para tamanho de partículas de flotação de diâmetro  $\geq 3 \mu\text{m}$ , as forças difusionais e eletroforéticas são geralmente negligenciadas. Na Zona 3, as forças de superfície tornam-se importantes. Dependendo do sinal da força total, a taxa de afinamento do filme líquido entre a partícula e a bolha pode ser acelerada ou retardada e, portanto, a adesão de partículas à superfície da bolha pode ser promovida ou proibida. Como resultado, a interação bolha-partícula na Zona 3 pode ser considerado como um subprocesso de adesão (DERJAGUIN; DUKHIN, 1961).

A Figura 3 é uma ilustração modificada do modelo proposto pelos autores (DERJAGUIN; DUKHIN, 1961), a Figura 3a apresenta esquematicamente o processo de colisão, adesão e desprendimento da bolha-partícula na flotação e a Figura 3b mostra a disposição das três zonas mencionadas e as forças que atuam sobre uma partícula que se aproxima da bolha (DERJAGUIN; DUKHIN, 1961; NGUYEN; SCHULZE, 2003; TAO; SOBHY, 2019; WANG; LIU, 2021). Essas forças podem ser geralmente separadas em forças hidrodinâmicas e forças de superfície, em que as forças hidrodinâmicas incluem força de arraste ( $F_D$ ), força gravitacional ( $F_g$ ), força de empuxo ( $F_b$ ), força aerodinâmica ( $F_s$ ) e força de afinamento do filme de bolhas ( $F_r$ ) e as forças de superfície incluem força dispersiva de Van Der Waals ( $F_d$ ), força eletrostática ( $F_e$ ) e força hidrofóbica ( $F_h$ ). Na zona distante da superfície da bolha, as forças hidrodinâmicas agem para levar a partícula a se aproximar e varrer a superfície da bolha, enquanto as forças de superfície começam a dominar quando a partícula está próxima à superfície da bolha e favorecem a adesão da partícula à superfície da bolha rompendo a fina camada intermediária e formando uma linha de contato trifásica entre a bolha e a partícula (NGUYEN; SCHULZE; RALSTON, 1997).

Figura 3 - (a) Ilustração esquemática do processo de colisão bolha-partícula, adesão e desprendimento na flotação (b) O arranjo das três zonas para interação bolha-partícula e forças hidrodinâmicas e de superfície atuando no processo realizado por Wang; Liu (2021) reproduzido dos autores Tao; Sobhy (2019) de acordo com o modelo proposto por (DERJAGUIN; DUKHIN, 1961)



Fonte: Wang; Liu (2021)

No mesmo estudo os autores Derjaguin; Dukhin, (1961) propuseram que a “taxa de recuperação de flotação” ou a eficiência de coleta ( $v_3=Ec_{ol}$ ) das partículas pelas bolhas é proporcional ao número de partículas que cruzam o limite entre a Zona 2 e a Zona 3 por unidade de tempo, que é o mesmo que a eficiência de colisão ( $v_2=Ec$ ) multiplicado pela probabilidade de que essas partículas entrem com sucesso na Zona 3 e formam um ângulo de contato com a bolha, que seria o mesmo que a eficiência de adesão ( $\omega_3 = Ea$ ) determinada pela Eq. 1 (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; SCHULZE, 1989). Considerando o desprendimento das partículas aderidas a superfície da bolha então um novo fator é adicionado, o  $Es$ , eficiência de estabilidade do agregado bolha-partícula. Com estes fatores a equação se aplica apenas à zona de coleta na célula de flotação. Se a zona de espuma também for considerada, então é necessário incluir um outro fator adicional,  $Ef$ , que é a eficiência de transporte de partículas através da fase espuma. Portanto a equação que define a eficiência de colisão bolha-partícula pode ser descrita como a Eq. 2.

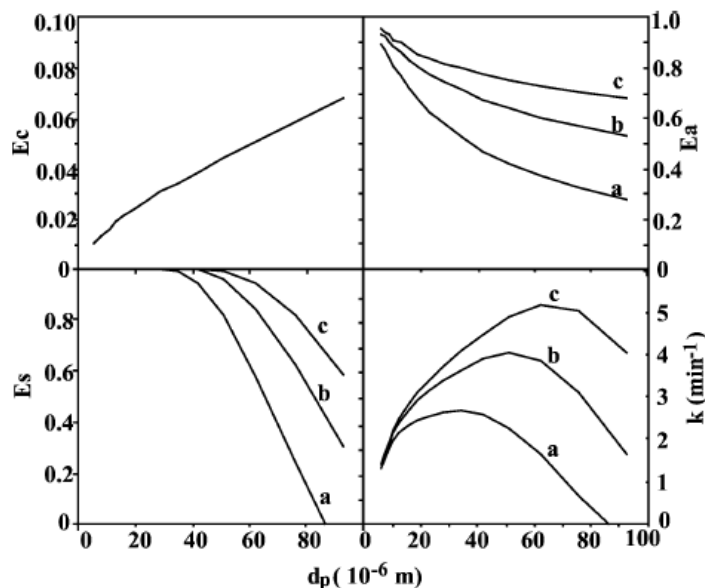
$$v_3:v_2.\omega_3 = Ec_{ol}:Ec.Ea \quad (1)$$

$$Ec_{ol} = Ec.Ea.Es.Ef \quad (2)$$

Vários modelos foram propostos para a avaliação de eficiências de colisão, adesão e

estabilidade, especialmente com relação a eficiência de colisão que foi extensivamente estudado. Dentre eles, os modelos de colisão mais relevantes para flotação de partículas finas se encontram resumidos no trabalho de (Miettinen; Ralston; Fornasiero, (2010). (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; HASSANZADEH *et al.*, 2018; NGUYEN *et al.*, 2016; PHAN *et al.*, 2003; RALSTON; DUKHIN; MISHCHUK, 2002). No entanto a aplicabilidade de cada modelo é restrita às simplificações e suposições (por exemplo, condições de fluxo de fluido, mobilidade da superfície da bolha) inerentes a cada um. A Figura 4 mostra um exemplo de cálculos das eficiências (ou probabilidades) dos subprocessos de interação partícula-bolha, ou seja, colisão ( $E_c$ ), adesão ( $E_a$ ) e estabilidade ( $E_s$ ) e a constante de taxa de flotação resultante  $K = Fc.Ec.Ea.Es$  em função do tamanho da partícula de quartzo para condições hidrodinâmicas selecionadas e características das partículas (PYKE; FORNASIERO; RALSTON, 2003). O modelo de Sutherland descreve o fluxo de água ao redor da superfície da bolha, considerando-as muito maiores do que as usadas na prática em flotação, devido à suposição de fluxo potencial (alto número de Reynolds, com  $m = 3$ ) e analisa a colisão partícula-bolha usando uma equação simplificada de movimento de partículas sem considerar forças inerciais. Isso significa que as partículas seguem as linhas de fluxo do fluido em direção à bolha.

Figura 4 - Cálculos das eficiências de colisão ( $E_c$ ), adesão ( $E_a$ ), estabilidade ( $E_s$ ) e a constante de taxa de flotação resultante ( $k$ ) em função do tamanho da partícula de quartzo e parâmetros de tempo de indução (Eq.10 ( $B=0,6$ )) e aumento da hidrofobicidade da superfície da partícula  $A = (a) 0.074, (b) 0.058, (c) 0.051$  (diâmetro da bolha =  $1.4 \times 10^{-3}$  m; velocidade da bolha =  $0.18 \text{ ms}^{-1}$ ; velocidade superficial do ar =  $3.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ; taxa de energia de dissipação  $38 \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$ ).



Fonte: Pyke; Fornasiero; Ralston (2003)

Neste modelo, assume-se que a superfície da bolha é completamente móvel. Sob essas suposições, Sutherland (1947) conclui que a eficiência de colisão partícula-bolha ( $E_c$ ) pode ser quantificada de acordo com a Eq. 3. Yoon, (2000) propõe uma equação generalizada, representada pela Eq. 4 onde  $A$  e  $n$  são parâmetros dependentes do número de Reynolds. Independente da suposição de cada modelo, todos preveem que a eficiência da colisão partícula-bolha,  $E_c$ , aumenta com o diâmetro da partícula ( $d_p$ ) e com a diminuição do diâmetro da bolha ( $d_b$ ) (ALVAREZ-SILVA *et al.*, 2016; BROŹEK; MŁYNARCZYKOWSKA, 2007; DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999, 2000; DIAZ-PENAFIEL; DOBBY, 1993; FINCH; DOBBY, 1991; HERNÁINZ; CALERO, 2001; KALINOWSKI; KAULA, 2013; LAPLANTE; KAYA; SMITH, 1989; POLAT; CHANDER, 2000; SCHUHMANN, 1942; VINNETT; NAVARRA; WATERS, 2019).

$$E_{c-SU} = \frac{3d_p}{d_b} \quad (3)$$

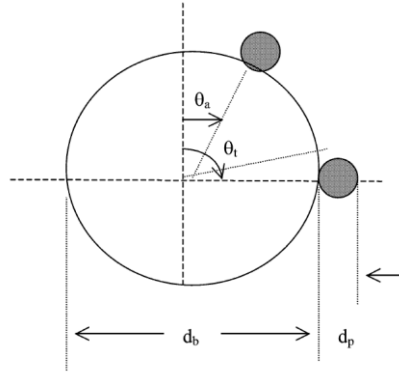
$$E_c = A \left(\frac{d_p}{d_b}\right)^n \quad (4)$$

Embora o modelo de Sutherland seja direto e simples de implementar, também é conhecido por superestimar consideravelmente a eficiência de colisão. As forças de inércia são geralmente negligenciadas sob a suposição tradicional de retardo de superfície, que corresponde aos tamanhos de bolha moderadamente pequenos a intermediários na presença de surfactantes. A abordagem de retardo de superfície assume que os movimentos dos líquidos e partículas são retardados perto da superfície da bolha (RALSTON; DUKHIN; MISHCHUK, 1999).

O modelo GSE é atualmente o modelo de colisão mais abrangente, pois considera a influência das forças inerciais, mobilidade da superfície da bolha e tamanho de partícula. Este modelo produz uma equação analítica de forma fechada para as condições em que a superfície da bolha é considerada móvel, o número de Stokes está na faixa intermediária e os efeitos positivos e negativos da força inercial são levados em consideração (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000). Quando as forças inerciais são introduzidas, é preciso reconhecer que a pressão hidrodinâmica e as forças centrífugas atuam sobre a partícula. Ambas as forças e, portanto, a força total resultante, dependem do ângulo. Existe, portanto, um ângulo de colisão máximo possível,  $\theta_t$ , chamado de ângulo de tangência, além do qual a colisão é evitada. A Figura 5 representa, de acordo com o modelo, como o ângulo  $\theta_t$  é formado. A colisão da partícula-bolha ocorre uniformemente sobre a seção da superfície da bolha entre os ângulos  $\theta = 0$  e  $\theta = \theta_t$  onde o ângulo  $\theta$  é medido a partir da superfície superior da bolha ascendente, e o ângulo  $\theta_t$  é o máximo possível ângulo de colisão.



Figura 5 - Representação esquemática de uma partícula de diâmetro  $d_p$  deslizando em torno de uma bolha de diâmetro  $d_b$  de um ângulo de colisão ou adesão,  $\theta_a$ , até um ângulo de deslizamento máximo,  $\pi/2$ .  $\theta_t$  é o máximo ângulo de colisão possível ou ângulo de tangência



Fonte: Dai; Fornasiero; Ralston, 2000; Ralston; Dukhin (1999) e Ralston; Dukhin; Mishchuk, (1999)

A solução analítica obtida é descrita por (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999) na Eq. 5. Onde  $\theta_t$  é o ângulo de tangência (ângulo máximo de colisão) de acordo com a Eq.6 e  $K_3$  e o número adimensional  $\beta$  são definidos como a Eq. 7 e Eq. 9, respectivamente (RALSTON; DUKHIN; MISHCHUK, 1999).

$$E_{C-GSE} = \exp \left[ \left( 3K_3 \left( \ln \frac{3}{E_{C-SU}} - 1.8 \right) - \frac{4 \left( \frac{2}{3} + \frac{\cos^3 \theta_t}{3} - \cos \theta_t \right)}{\sin^4 \theta_t} \right) X \cos \theta_t \right] X \sin^2 \theta_t X E_{C-SU} \quad (5)$$

$$\theta_t = \arcsen \left( 2\beta \left[ (1 + \beta^2)^{\frac{1}{2}} - \beta \right] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$K_3 = K \frac{(\rho_P - \rho_f)}{\rho_P} \quad (7)$$

onde  $\rho_P$  e  $\rho_f$  são as densidades de partícula e fluido, respectivamente. O número adimensional  $\beta$  representa a importância relativa das contribuições interceptativas e inerciais para o processo de colisão, enquanto  $K$  é o número de Stokes que caracteriza a razão das forças inerciais de uma partícula e a resistência viscosa do fluido definida pela Eq. 8.

$$K = \frac{\rho_P \nu_b d_P^2}{9\eta d_b} \quad (8)$$

$$\beta = \frac{4d_P \rho_P}{3K d_b (\rho_P - \rho_f)} \quad (9)$$

onde  $v_b$  e  $d_p$  é a velocidade de subida e o diâmetro da bolha e  $\eta$  é a viscosidade do líquido. Tem-se sugerido que quando  $K < 0,1$ , as forças inerciais podem ser desprezadas, enquanto que quando  $K > 0,1$ , as forças inerciais devem ser incorporadas aos modelos de colisão (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999). Também foi demonstrado que quando a partícula é assumida como um ponto de massa para fins de cálculos mais diretos, a deposição inercial de partículas só pode ocorrer em  $K > 1/12$ . Portanto, o valor de  $1/12$  ( $=0,083$ ) é considerado como o número crítico de Stokes ( $K_{cr}$ ) (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; RALSTON; DUKHIN; MISHCHUK, 1999). O papel essencial da deposição inercial de partículas foi verificado e descrito quantitativamente para números de Stokes acima do valor crítico (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000). Para partículas de dimensões intermediárias sob a condição de  $K \approx K_{cr}$  e para a deposição inercial de grandes partículas na bolha ascendente onde  $K \gg K_{cr}$ , as forças inerciais tornam-se positivas e fortes o suficiente para afetar a eficiência da colisão (RALSTON; DUKHIN; MISHCHUK, 1999; SCHULZE, 1989).

Em comparação com o subprocesso de colisão, a adesão de partículas com a bolha é mais eficiente para tamanho de partículas menores como pode ser observado na Figura 4. Para entender esta relação existem dois tipos de modelos para adesão de partícula-bolha, os modelos cinéticos e termodinâmicos (DOBBY; FINCH, 1987; YOON; LUTTELL, 1989). No modelo cinético, a ligação só ocorre se o tempo de deslizamento de uma partícula na superfície da bolha for maior ou igual ao tempo de indução (DOBBY; FINCH, 1987). O tempo de indução é inversamente proporcional à hidrofobicidade/ângulo de contato da partícula (mas também à interação eletrostática partícula-bolha), e é o tempo para a drenagem do filme líquido intermediário entre uma partícula e a bolha, sua ruptura e a formação de três linhas de contato de fase estáveis (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; YE; MILLER, 1988). Nos modelos termodinâmicos, a ligação só ocorre se a energia cinética da partícula (dependente da massa da partícula e da agitação/turbulência) que se aproxima de uma bolha for maior do que a energia necessária para romper o líquido intermediário filme e formar uma linha de contato trifásica estável que é um conceito semelhante ao tempo de indução no modelo cinético (Miettinen; Ralston; Fornasiero, 2010; Scheludko; Toshev; Bojadjev, 1976; Yoon, 2000). O tempo de indução pode ser representado pela equação empírica 10 (Albijanic et al., 2010; Dai; Fornasiero; Ralston, 1999; Ye; Miller, 1989).

$$t_{ind} = A (dp)^B \quad (10)$$

Os parâmetros A e B são desconhecidos, com A dependente principalmente do ângulo de contato da partícula e do tamanho da bolha, enquanto B independente do ângulo de contato, concentração de KCl ou tamanho da bolha (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999). O tempo de indução diminui com a diminuição do tamanho e aumento do ângulo de contato da partícula (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; HEWITT; FORNASIERO; RALSTON, 1995). Em particular, um aumento acentuado na eficiência de adesão é encontrado quando o tamanho da partícula diminui para menos de 20  $\mu\text{m}$ , o que é atribuído ao longo tempo de deslizamento das partículas finas ao redor da bolha (DOBBY; FINCH, 1987). A este respeito, as partículas finas têm maior eficiência de adesão do que as partículas grossas, mesmo quando têm um tempo de indução mais longo, e isso causa uma diminuição da seletividade na flotação de partículas finas. Além disso, o tamanho da bolha também influencia a adesão bolha-partícula. Dai; Fornasiero; Ralston (1999) e Sobhy; Tao (2013) desenvolveram estudos com a aplicação de nano e microbolhas e relataram um aumento da probabilidade de adesão e conseqüentemente uma melhor recuperação do mineral de interesse. Isso é explicado pelo fato de que o raio de filme menor de uma bolha pequena geralmente tem uma taxa de drenagem mais rápida e um tempo de expansão mais curto para uma linha de contato trifásica, conseqüentemente, um tempo de indução menor com bolhas pequenas (NEWCOMBE; RALSTON, 1994). Tao; Sobhy (2019) chegaram a uma conclusão semelhante em seu estudo recente sobre os efeitos de nanobolhas nas interações hidrodinâmicas entre partículas-bolhas e descobriram que o filme líquido intermediário poderia romper até 50% mais rápido na presença de nanobolhas na superfície da partícula.

A modelagem da eficiência de adesão é menos estudada que os demais subprocessos. O modelo baseado na magnitude relativa do tempo de indução e do tempo de deslizamento foi desenvolvido por Dobby; Finch (1987) onde a fração de partículas aderidas é relacionada à área projetada, examinando a distribuição dos ângulos de colisão e a velocidade de deslizamento das partículas conforme representado pela Eq. 11.

$$E_a = \sin^2 \theta a / \sin^2 \theta t \quad (11)$$

Onde  $\theta a$  é conhecido como ângulo de adesão, um valor crítico do ângulo de colisão onde o tempo de indução é igual ao tempo de deslizamento.  $\theta t$  é o ângulo máximo de colisão e é uma função complexa do número de Reynolds da bolha.

A probabilidade de estabilidade ( $E_s$ ) do agregado depende da força de ligação entre a bolha e a partícula em relação às forças externas de tensão no ambiente. Se a força de ligação for maior

que a soma de todas as forças de tensão, então este agregado permanece estável em seu longo caminho desde a fase de polpa até a fase de espuma. A razão entre as forças de desprendimento ( $F_{det}$ ) e as forças de adesão ( $F_{att}$ ) caracteriza a estabilidade do agregado. Esta razão é um parâmetro adimensional,  $B_o^*$ , análogo ao número de Bond e pode ser derivada na Eq. 12 (CRAWFORD; RALSTON, 1988; HUH; SCRIVEN, 1971; PYKE; FORNASIERO; RALSTON, 2003; SCHULZE, 1984).

$$E_s = 1 - \exp\left(1 - \frac{1}{B_o^*}\right) \quad (12)$$

Em resumo a Eq. 4 e a Figura 4 ressalta que a razão fundamental para a baixa taxa de flotação de partículas F-UF é principalmente devido à sua baixa eficiência de colisão com bolhas de flotação convencionais de um determinado tamanho e velocidade (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; TRAHAR; WARREN, 1976; YOON; LUTTELL, 1989).

Em comparação com o subprocesso de colisão, a ligação de partículas finas com a bolha é menos afetada pelas forças hidrodinâmicas, em vez disso, as forças de superfície desempenham o papel dominante no adelgaçamento e ruptura do filme de água entre a partícula e a bolha. Em geral, a adesão ocorre se o tempo de indução for menor que o tempo de contato. O tamanho da partícula e a hidrofobicidade da superfície são dois fatores importantes que influenciam o tempo de indução e, portanto, de adesão. Quanto menor o tamanho da partícula e maior o ângulo de contato mais eficiente é a ligação partícula-bolha (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; HEWITT; FORNASIERO; RALSTON, 1995; SCHULZE, 1989; YE; MILLER, 1989).

Os modelos de estabilidade (ou desprendimento) de bolhas de partículas só se aplicam a partículas grossas (maiores que 80  $\mu\text{m}$ ). Eles preveem que a estabilidade do agregado partícula-bolha é ditado pelo equilíbrio das forças de desprendimento (principalmente gravidade e forças externas de aceleração controladas pelo tamanho das partículas e agitação/turbulência na célula) e forças de adesão (principalmente força capilar) controlado pela hidrofobicidade da partícula/ângulo de contato) (SCHULZE, 1993).

É de conhecimento de todos especialistas da área que a flotação de minerais é particularmente eficiente para uma faixa de tamanho de partícula variando entre 20–100  $\mu\text{m}$ , como representado pela conhecida “Curva do Elefante” realizada em 1981 por Lynch e colaboradores (KOHMUENCH *et al.*, 2018; LYNCH *et al.*, 1981; TRAHAR; WARREN, 1976). Esta curva mostra uma máxima recuperação em torno de 100  $\mu\text{m}$  e uma diminuição no desempenho da flotação para partículas de tamanho menor (< 20  $\mu\text{m}$ ) e maior (> 100  $\mu\text{m}$ ). As causas para a

baixa flotação de partículas “finas-ultrafinas” (“F-UF”  $< 45 \mu\text{m}$ ) são diferentes das frações mais “grosseiras” ( $> 100 \mu\text{m}$ ) (GAUDIN; SCHUHMANN; SCHLECHTEN, 1942) e, portanto, essas partículas requerem diferentes surfactantes e condições hidrodinâmicas durante seu condicionamento e flotação (PEASE; CURRY; YOUNG, 2006). A baixa recuperação de partículas grossas e F-UF pode ser atribuído ao desprendimento e a uma baixa colisão entre as partículas e bolhas, respectivamente (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; FARROKHPAY; FORNASIERO, 2017; GONTIJO; FORNASIERO; RALSTON, 2007; SUTHERLAND, 1947).

Este estudo tem como foco melhorar a recuperação das partículas F-UF ( $< 45 \mu\text{m}$ ) aumentando a eficiência de colisão destas com as bolhas. O tópico a seguir será dedicado a entender seus limites de flotação e mostrar a importância de alguns parâmetros-chave para a separação seletiva deste tamanho de partículas.

### 3.4 FLOTAÇÃO DE PARTÍCULAS F-UF

A baixa recuperação na flotação de partículas minerais F-UF são muito bem conhecidas e nos últimos anos esforços de pesquisa têm sido dedicados visando o aumento da eficiência na flotação desta faixa de tamanho afim de garantir acesso a estes recursos minerais. Esse problema já vem sendo enfrentado há séculos pela indústria mineral, porém os principais problemas técnico e econômico ainda persistem e hoje é mais pressionado devido ao aumento no volume de rejeito depositados (ADIANSYAH *et al.*, 2015; FUERSTENAU, 1980; GAUDIN; GROH; HENDERSON, 1931; RUBIO *et al.*, 2003, 2006; RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002; TRAHAR, 1981).

Compreender os limites da flotação de partículas F-UF é a chave para obter uma separação seletiva. As limitações na flotação foram fundamentalmente revisadas em alguns estudos e a razão principal para a baixa taxa de flotação destas partículas é devido à sua baixa eficiência de colisão com bolhas de flotação convencionais ( $300 - 2000 \mu\text{m}$ ) decorrente à pequena massa e baixa inércia (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 2000; TRAHAR; WARREN, 1976; YOON; LUTTELL, 1989). Outra principal característica é a área superficial muito maior do que as partículas grossas e, portanto, necessitam de maiores dosagens de coletores devido à alta taxa de adsorção. Elas também tendem a ser mais afetadas por recobrimento superficiais, denominado de “*slime coating*”, que as torna mais reativas (oxidadas no caso de sulfetos) e mais afetadas pela química da água e íons na solução (FARROKHPAY; FILIPPOV; FORNASIERO, 2020; JAMESON, 2010; MIETTINEN; RALSTON; FORNASIERO, 2010; PEASE; CURRY; YOUNG, 2006; TRAHAR; WARREN, 1976). Outro comportamento

característico desta fração é a forte influência na estabilidade da espuma, que é definida como a altura de espuma em equilíbrio em uma polpa aerada, que é dependente do tamanho das partículas (BARBIAN *et al.*, 2005). Foi demonstrado que partículas finas aumentam a altura da espuma e, conseqüentemente, a sua estabilidade (AKTAS; CILLIERS; BANFORD, 2008). Como resultado de um estudo, partículas de galena de 10 µm podem prolongar a vida útil da espuma de uma solução aquosa de álcool de 17 segundos a várias horas, enquanto partículas de galena de 30 µm aumentam a vida útil da espuma para 60 segundos (PUGH, 2005). Experimentos usando partículas de sílica menores que 0,7 µm também mostraram que a espuma se torna mais estável à medida que o tamanho da partícula diminui (TANG *et al.*, 1989). No entanto, uma espuma muito estável pode aumentar sua viscosidade devido à presença de partículas F-UF e reduzir a drenagem das partículas hidrofílicas de volta à polpa e, portanto, aumentar a recuperação de água e o arraste destas partículas. Na flotação, o arraste é um processo mecânico pelo qual partículas minerais F-UF, abaixo de 15 µm, são arrastadas junto com as bolhas ascendentes na polpa, mas não estão ligadas a elas. Com este processo, tanto partículas hidrofóbicas quanto hidrofílicas podem entrar na zona de espuma e ser reportadas para o flotado, o que resulta em baixa seletividade (KYZAS; MATIS, 2019).

Somasundaran, (1986) e Farrokhpay; Filippov; Fornasiero (2020) e Miettinen; Ralston; Fornasiero (2010) publicaram estudos de revisão sobre os limites da flotação de partículas finas onde mostraram a importância dos parâmetros chave, como o tipo de máquina de flotação, tamanho da bolha e hidrofobicidade.

Os trabalhos de Evans; Atkinson; Jameson (1995), Harbort *et al.* (2003) e Jameson, (1988, 2010) são focados na avaliação do tipo de máquina de flotação, outros autores abordam o efeito do tamanho de bolhas aplicando nano e microbolhas (AHMED; JAMESON, 1985; ANFRUNS; KITCHENER, 1977; BENNETT; CHAPMAN; DELL, 1958; CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2015; CAPPONI *et al.*, 2019, 2023; DAI *et al.*, 1998; DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; HEWITT; FORNASIERO; RALSTON, 1995; REAY; RATCLIFF, 1973; RODRIGUES; RUBIO, 2007; SOLARI; GOCHIN, 1992; YOON; LUTTRELL, 1986), e por fim os autores (Budenberg, 2016; Forsmo *et al.*, 2008; Liu; Yang; Zhong, 2017; Liu *et al.*, 2019; Weng *et al.*, 2013; Xia *et al.*, 2009; Yoon *et al.*, 1992; Zhao *et al.*, 2003a, 2003b; Zhu *et al.*, 2018) desenvolveram estudos relacionados ao desenvolvimento de coletores alternativos às tradicionais aminas comumente aplicadas na concentração de minério de ferro

### 3.4.1 Máquinas de flotação para tratamento de partículas minerais F-UF

A máquina de subaeração *Denver* foi considerada revolucionária na década de 1930 e a ampla aceitação das células de flotação mecânica só se tornou realidade na década de 1950 (EVANS; ATKINSON; JAMESON, 1995; JAMESON, 1988). A coluna de flotação foi desenvolvida no início da década de 1960, embora só na década de 1980 tenha havido um aumento no interesse e na aplicação comercial (FINCH; DOBBY, 1990). Atualmente, observa-se uma aplicação ampla desses dois tipos de reatores, de forma única ou então combinada, no tratamento dos mais variados minérios no mundo, como por exemplo sulfetos (cobre, chumbo, zinco), ferro, fosfato, potássio, nióbio, ouro etc.

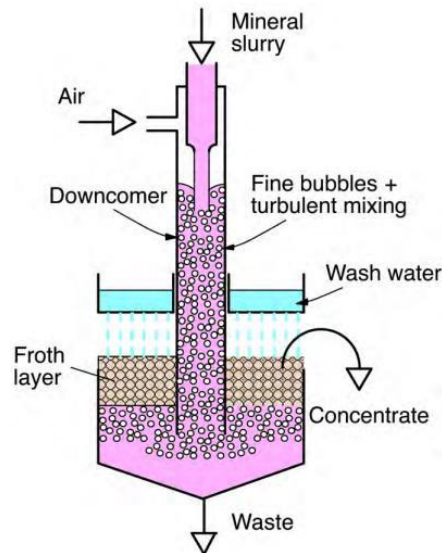
Ao longo das últimas três décadas novas máquinas de flotação foram desenvolvidas para flotação de partículas finas. Com o objetivo de aumentar a eficiência de colisão ( $E_c$ ) e consequentemente a taxa de flotação, estas novas máquinas restringiram o volume onde ocorre a colisão bolha-partícula, fornecendo energia suficiente para garantir que cada colisão resulte em uma adesão ( $E_a$ ) bem-sucedida. Algumas são compostas por dois estágios, por isso são chamadas de máquinas do tipo reator-separador (Jameson, Concorde Cell™, StackCell™, dentre outras), já que a colisão e adesão entre partículas e bolhas ocorre no reator, e o agregado bolha-partícula resultante é então liberado no separador (FARROKHPAY *et al.*, 2020; JAMESON, 2010).

A Jameson Cell foi desenvolvida em 1986 e a sua primeira instalação foi em 1989 em uma planta de beneficiamento de carvão na Austrália. Desde então há mais de 430 de máquinas instaladas para flotação de diversos tipos de minérios (carvão, metais de base, potássio) em diferentes países e, em 2006, correspondeu a 80% da capacidade instalada de flotação da indústria de carvão na Austrália (HARBORT *et al.*, 2003; HARBORT; ALEXANDER., 2006). Após o desenvolvimento da Jameson a célula “Imhoflot” foi desenvolvida pelo Dr. Rainer Imhof e foi introduzido na mineração há mais de 25 anos pela *Maelgwyn*, que são máquinas com reator-separador denominadas de células pneumáticas. A Figura 6 apresenta um diagrama esquemático de uma célula de flotação reator-separador, que pode ser dividido em três zonas principais:

- 1- O *downcomer* (reator), onde ocorre o primeiro contato bolhas-partícula. A polpa alimentada é bombeada para o *downcomer* através de uma placa de orifício, criando um jato de alta pressão. O jato de líquido corta e então arrasta o ar, que é naturalmente aspirado. Devido à alta velocidade de mistura e à grande área interfacial, aumenta a eficiência de colisão e adesão entre as partículas e bolhas;
- 2- Na zona de polpa os agregados partícula-bolha formados entram então no separador

- onde a turbulência é muito menor (o que reduz o desprendimento de bolhas de partículas) e são transportados para a zona de espuma para recuperação de partículas;
- 3- A zona de espuma do tanque é onde as partículas arrastadas são removidas da espuma por drenagem e/ou lavagem de espuma.

Figura 6 - Diagrama esquemático de uma célula de flotação reator-separador



Fonte: Jameson (2014)

Além disso, a alta pressão, condição no reator e sua liberação no separador promovem a nucleação de gás na polpa (formação de nano e microbolhas) e em superfícies minerais hidrofóbicas, o que aumenta ainda mais a colisão e adesão de bolha-partícula (e também pode resultar em melhor separação mineral) (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1998).

Estudos apontaram que até 30% das partículas finas de rejeitos de uma planta existente foram recuperado usando este tipo de células de flotação (BATTERSBY *et al.*, 2011). Da mesma forma, a recuperação de  $P_2O_5$  aumentou de 44% em uma célula de flotação “Agitair” para 59% usando um reator-separador enquanto o teor de  $P_2O_5$  também aumentou de 28% para 33% na flotação de minério fosfatado onde 70% das partículas eram inferiores a 30  $\mu m$  (FORNASIERO; FILIPPOV, 2017). O trabalho realizado pela empresa Eriez mostrou o benefício de usar essas máquinas de flotação de dois estágios, como StackCell™ (HUSSEY; THANASEKARAN; KOHMUENCH, 2017; MANKOSA *et al.*, 2018). Em particular, os resultados da flotação de carvão fino e minerais de sulfeto de cobre mostraram que StackCell™ fornece um grande aumento na cinética de flotação em relação as máquinas de flotação convencionais (MANKOSA *et al.*, 2018).

Está bem documentado que as unidades de flotação pneumática, incluindo coluna de flotação,



são mais eficazes do que as células convencionais em termos de recuperação de partículas finas (BATTERSBY *et al.*, 2011). O sistema pneumático e as células mecânicas convencionais diferem quanto à necessidade de ar comprimido e agitação, o que permite economias substanciais de energia em células pneumáticas (JAMESON, 2006).

De forma geral, a partir dos dados da literatura a eficiência do processo de flotação em células convencionais reduz significativamente para partículas F-UF. No entanto, uma vez que tais células têm sido utilizadas há muitos anos em todas as etapas de flotação e o risco de utilização de novas células para o setor de mineração é relativamente alto, elas ainda são a preferência da indústria (HASSANZADEH *et al.*, 2022). Outra questão crítica que restringe a aplicabilidade de células pneumáticas (reator-separador) é a possibilidade de reduzir a escala e realizar ensaios laboratoriais. Uma vez que a existência e o design destas novas células em escala de laboratório/piloto são limitados e o dimensionamento em escala industrial se baseia nos dados laboratoriais fornecidos pelas células mecânicas. Tabosa *et al.* (2020) descreveram o procedimento para dimensionar em escala industrial a célula Jameson com base em testes de flotação em escala de bancada. De acordo com os autores, a célula Jameson pode ser modelada usando dados experimentais obtidos através de testes com a etapa *cleaner* em células mecânicas utilizando uma polpa diluída (~10%*s* (p/p)) a partir de um concentrado *rougher* com um valor de recuperação fixo (teste desenvolvido pela *Glencore Technology* para simular o desempenho da célula Jameson através de testes de flotação em laboratório). Como o desempenho das células Jameson foi equivalente à etapa *cleaner* em três estágios de células mecânicas convencionais, o teste normalmente inclui três estágios *cleaner*. Apesar da célula Jameson ter um bom desempenho nas etapas *cleaner* e *re-cleaner*, não há dados suficientes na literatura para sua eficiência nas etapas *rougher* e *scavenger* quando comparado às células mecânicas convencionais (HASSANZADEH *et al.*, 2022).

No contexto do tratamento de partículas F-UF, a coluna de flotação tem papel fundamental como tecnologia viável na flotação desse tipo de material, sendo o Brasil pioneiro na sua aplicação em etapas além da flotação *cleaner*, sendo o exemplo mais importante o desenvolvimento na flotação de finos de apatita (< 20  $\mu\text{m}$ ) no início dos anos 90, onde em apenas uma etapa *rougher* de flotação foi possível a obtenção de concentrados finais, sem necessidade de etapas adicionais de limpeza (GUIMARÃES; PERES, 2003). A primeira comercializada foi instalada em 1981, em Quebec (Canadá), no estágio *cleaner* para concentração de molibdênio e, desde então, a tecnologia ganhou popularidade, especialmente em metais básicos e carvão (FINCH; DOBBY, 1990). O princípio básico da flotação em coluna é o uso de fluxo contracorrente de bolhas de ar e partículas minerais. Isto é alcançado injetando

ar na base da coluna e a alimentação próximo ao topo. As partículas hidrofóbicas colidem e aderem às bolhas e são transportadas para a zona de espuma. Partículas hidrofílicas e menos hidrofóbicas são removidas do fundo da coluna. Na zona de espuma, a água de lavagem é adicionada, proporcionando assim uma vazão líquida descendente de líquido chamada “bias positivo”. A existência de uma tendência positiva evita o arraste hidráulico das partículas finas para o concentrado (YIANATOS, 1989). As vantagens deste reator incluem baixo custo de instalação, custos operacionais e a capacidade de operar com grandes profundidades de espuma, permitindo a produção de concentrados de qualidade significativamente superior em comparação com as células convencionais (HASSANZADEH *et al.*, 2022).

Outro aspecto importante na flotação em colunas são os tipos de aspersores que são utilizados, capazes de gerar micro e nanobolhas (FINCH, 1995). Desde a aplicação de colunas de flotação em circuitos industriais na década de 80, o sistema de geração de bolhas em escala industrial não era de senso comum. Vários estudos foram realizados com foco na avaliação do desempenho da flotação em função do gerador de bolhas em escala piloto (HULS; LACHANCE; DOBBY, 1991; MACKAY; FOOT; SHIRTS, 1988; MATIOLO *et al.*, 2019; PENG; YU, 2015; TORTORELLI *et al.*, 1997). Mackay; Foot; Shirts (1988) relataram uma pesquisa que levou ao desenvolvimento de um método simples de geração de bolhas externo para uma coluna de flotação, denominado de contator USBM. Os resultados da aplicação deste método indicaram que a concentração do espumante (tensão superficial da solução), o diâmetro do orifício da ponta de injeção e a velocidade da polpa através da passagem pelo orifício (uma função da pressão e do tamanho do orifício da ponta), a pressão operacional teve um efeito no tamanho da bolha e no tempo de residência de ar da coluna. Já o tamanho do meio de contato teve um efeito mínimo no tamanho da bolha e no *hold up* de ar. E por esta razão na década de 80 este sistema foi ampliado com sucesso para uso em colunas de flotação comercial e operado em diversas plantas de processamento mineral e laboratórios de pesquisa de beneficiamento mineral, pois permita amplo controle do tamanho das bolhas e *hold up* de ar na coluna em comparação com *spargers* porosos convencionais (ou placa porosa). Além de ser simples de construir, fácil de operar, permite manutenção *on-stream*. A placa porosa (*sparger* poroso) foi o método mais utilizado na flotação em colunas e foi praticamente a única técnica aplicada a colunas até a introdução, em meados da década de 1980, do método desenvolvido por USBM (FINCH; DOBBY, 1991). Então em 1991, Huls; Lachance; Dobby (1991) avaliaram dois sistemas de “sparges” em uma coluna de flotação piloto com 0,9 m de diâmetro: placa porosa e o sistema de contato externo. Ao comparar a recuperação de cobre e a recuperação de níquel, observou-se que a eficiência de separação era virtualmente idêntica para ambos os tipos de

gerador de bolhas. Para viabilizar a aplicação de placas porosas nas colunas de flotação em pequena escala (laboratório) era comum estas serem fabricadas com um material poroso inflexível, como aço poroso, bronze, vidro ou plástico. Porém a *Column Flotation Company of Canada Ltd.* mostrou que a placa porosa com um meio inflexível obstruiria com sólidos e/ou precipitados dentro de várias horas ou dias e, portanto, era inadequado para uso industrial (FINCH; DOBBY, 1991). Em meados da década de 90, Finch (1995) na parte IV de sua revisão sobre a aplicação da coluna de flotação em escala industrial indicou que designs apropriados de aspersores podem ser capazes de dissolver o ar e promover a cavitação/nucleação para “ativar” seletivamente as partículas, recobrando-as com bolhas pequenas e que os desenvolvimentos futuros podem combinar a geração de bolhas com a coleta de partículas no que pode ser melhor definido como um “reator” em vez de um “*sparger*”.

A geração de bolhas para colunas de flotação em escala industrial inclui jateamento, misturadores estáticos e tubo de cavitação enquanto no laboratório e escala piloto o dispositivo mais comum é o tubo poroso (BERGH *et al.*, 2018). Segundo Harbort; Clarke (2017) em escala industrial, cerca de 41% da capacidade total instalada usa misturadores de ar/água e menos de 15% usa tubo de cavitação. Bergh *et al.* (2018) relataram que no Chile, por exemplo, o borbulhador mais aplicado é um *sparger* com apenas um orifício para saída (*jetting sparger*). Em geral, o controle e a geração de tamanho de bolha são melhores executados em escala piloto e não em escala industrial. Não apenas o diâmetro médio da bolha é menor em escala piloto, mas também a distribuição de tamanho não muda devido a degradação do “*sparger*”, problema comum em plantas industriais o que acarreta o aumento do tamanho da bolha (BERGH *et al.*, 2018). A cinética da flotação diminui com o aumento do diâmetro médio da bolha levando a uma menor recuperação na zona de coleta. Bergh *et al.* (2018) descreve uma metodologia para estimar os impactos econômicos relacionados à degradação dos “*spargers*” em colunas de flotação em escala industrial no Chile. Os autores consideram o uso do sistema de geração de bolhas do tipo “*jetting sparger*” que são os modelos mais utilizados nas colunas do Chile. Eles também relataram que não é uma prática comum a adição de água com ar para evitar o entupimento devido à qualidade da água de processo disponível. Assim, os autores concluem o trabalho enfatizando que os custos de implementação do procedimento desenvolvido para quantificar a magnitude das perdas econômicas em escala industrial devido ao desgaste dos aspersores são cobertos pelos ganhos obtidos com a adoção de um programa de manutenção periódica do sistema de geração de bolhas utilizado, o “*jetting sparger*”.

A flotação em coluna é, de longe, a tecnologia mais dominante no setor de fosfato e indústria de minério de ferro no Brasil (Harbort; Clarke, 2017). A primeira aplicação industrial de

colunas de flotação no país foi na flotação de silicatos para concentrar o minério de ferro da Samarco Mineração no início dos anos 90. Logo uma grande expansão da aplicação desta tecnologia foi observada nos circuitos de flotação de minério de ferro (FLINT *et al.*, 1992). Estima-se que 67% da capacidade instalada de flotação em coluna de minério de ferro esteja no Brasil (Harbort; Clarke, 2017). A aplicação da coluna de flotação para a concentração de minérios de fosfato representa 4% da capacidade total (Harbort; Clarke, 2017). No Brasil, a segunda aplicação de colunas de flotação foi no beneficiamento de minério fosfático. As primeiras seis colunas começaram operando em 1993 em Araxá (MG) para flotação de barita, apatita grossa e apatita fina e ultrafina (GUIMARÃES; PERES, 2003; TAKATA, 2009). Tanto na aplicação de minério de ferro quanto na aplicação de fosfato, o sistema de geração de bolhas aplicado foi o *sparger* CESL que é um dispositivo de mistura ar/água. Ao longo dos vinte anos de aplicação deste tipo de gerador de bolhas, entupimentos e desgastes dos furos foram observados nas plantas industriais, levando a perdas de recuperação na zona de coleta, além de aumento nos custos de manutenção. Em meados dos anos 2000, na usina de beneficiamento de fosfato de Araxá, foram realizados ensaios piloto utilizando uma coluna de 20" de diâmetro e 10 m de altura (2 t/h de alimentação sólida) com o objetivo de avaliar, de forma comparativa, o tudo de cavitação e o *sparger* de mistura ar/água. Com os resultados obtidos nesse estudo, a partir de 2008, todos os *spargers* de mistura ar/água foram substituídos por tubos de cavitação na planta industrial. Aumentos na recuperação entre 10 e 15% foram observados especialmente para o circuito de finos. Em poucos anos, todos os sistemas de geração de bolhas de mistura ar/água foram substituídos por tubos de cavitação em todas as plantas de fosfato no Brasil. Na mineração de ferro, a mesma tendência foi observada e, finalmente, a maior planta de concentração de pirocloro do mundo (localizada em Araxá) também relatou a aplicação de flotação em coluna usando tubos de cavitação para gerar bolhas. De fato, todos os novos projetos de flotação em coluna desenvolvidos no Brasil levaram, quase inteiramente, ao uso de tubos de cavitação na geração de bolhas (Harbort; Clarke, 2017).

Apesar do sistema de geração de bolhas baseado no princípio da cavitação hidrodinâmica ser estudado a bastante tempo, a sua aplicação em escala industrial é de certa forma recente. As bolhas de pequeno diâmetro são geradas à medida que a pressão em um líquido que flui é momentaneamente reduzida, diminuindo sua pressão de vapor, causada por um estreitamento repentino do caminho do fluxo e um aumento na velocidade do fluxo. Esta técnica apresenta excelente capacidade de coleta de partículas F-UF na flotação em coluna devido a introdução de micro e nanobolhas na flotação, que aumenta o fluxo total da área superficial da bolha e melhora a taxa de flotação de partículas finas (LASKOWSKI, 2001).

A Tabela 2 resume as principais características das células mecânicas convencionais (CM) e de coluna de flotação (CF), e das células pneumáticas (reator-separadoras) Jameson (JC) e Imhoflot™ (IF) com base nos dados disponíveis na literatura. As principais vantagens destas células sobre as convencionais foram identificadas como: 1) alta turbulência no *downcomer* levando a um aumento na eficiência de colisão e adesão bolha-partícula; 2) geração de microbolhas (100–700 µm) permitindo interações favoráveis entre partículas finas e as bolhas, 3) valores altos de *Hold up* (ou seja, 30-70%) em comparação com os respectivos valores de 5-20% para células mecânicas e de coluna, 4) baixo tempo de residência (< 4 min) levando a uma menor taxa de oxidação superficial de partículas F-UF, particularmente nas etapas de cleaner/recleaner, e v) baixo consumo de energia, manutenção, operação e custos de capital. Estas vantagens sobre as células mecânicas convencionais estão ligadas aos aspectos hidrodinâmicos e seus designs únicos, permitindo-lhes ser mais eficazes no processamento de partículas finas (HASSANZADEH *et al.*, 2022; VINNETT; CONTRERAS; YIANATOS, 2009; YIANATOS, 1989).

Colunas de flotação e máquinas do tipo reator/separador têm sido consideradas soluções promissoras para os problemas de baixa eficiência de colisão encontrados pelas células mecânicas convencionais. Diversos equipamentos de flotação foram desenvolvidos ao longo dos anos e hoje se observa aplicação industrial dessas máquinas (LYNCH *et al.*, 2007). Porém, é necessário observar que cada tecnologia pode ser potencialmente usada para diferentes fins e até mesmo para faixas mais amplas de partículas dependendo da mineralogia. E além disso, a escolha de cada tecnologia também pode estar ligada a uma particularidade regional, visto que as células reatores-separadores são mais aplicadas na indústria mineral da Austrália e China e as colunas de flotação na América.

Tabela 2 - Dados resumidos para células de flotação mecânicas, de coluna, Jameson e Imhoflot™, considerando seus principais parâmetros

<b>Máquina de flotação</b>	<b>CM</b>	<b>CF</b>	<b>JC</b>	<b>IF</b>
Ano da primeira instalação	1930's	1960's	1980's	1980's
Tempo médio de residência	4 a 20	9 a 41	1 a 5	1 a 4
Velocidade superficial de gás (Jg, cm/s)	0,5-2,0*	0,5-1,5*	0,5-4	0,1-0,7**
Gás hold up ( $\epsilon_g$ , %)	5 a 20	5 a 25	40 a 60	30 a 70
Tamanho de bolhas (mm)	0,7 a 3,0	0,7 a 3,0 <sup>#</sup>	0,3 a 0,7	0,1 a 0,3
Água de lavagem	sim (RCL)	sim	sim	não
Etapas de aplicação	RG - SCV***	CL	CL/Sca	CL/Sca
Taxa de alimentação	Alta	Média	Alta	Alta
Footprint	Alta	Média	Baixa	Baixa
Profundidade da camada de espuma	Baixa	Alta	Média	Média
Intensidade da mistura (turbulência)	Média	Baixa	Alta	Alta
Manutenção	Muito Alto	Médio	Baixo	Baixo
Custo de capital	Alto	Alto	Baixo	Baixo

Sca: Scalper (Concentrado final em apenas uma etapa);

\*#Vinnett; Contreras; Yianatos (2009) e Yianatos (1989)

\*\* Na parte separadora da célula, e dentro do downcomer o valor é 10 – 70 cm/s;

\*\*\* RG-SCV: RG, CL, RCL, SCV e Sca;

Fonte: Hassanzadeh et al. (2022); Vinnett; Contreras; Yianatos (2009) e Yianatos (1989)

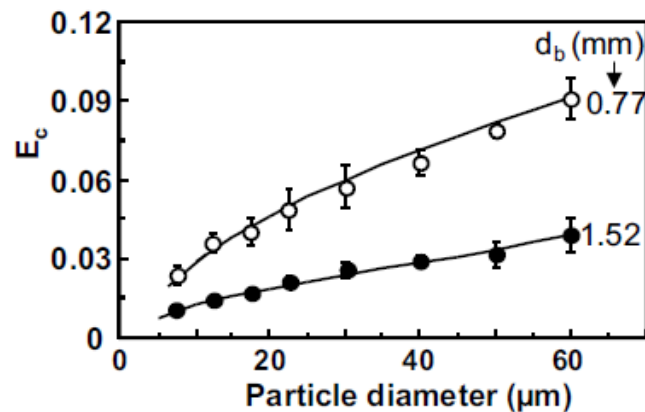
### 3.4.2 Injeção de microbolhas de FAD

Bolhas de tamanho médio e grande ( $d_b$ ) na faixa de 300 - 2000  $\mu\text{m}$  (aproximadamente) são ideais para flotação de partículas minerais de tamanhos ( $d_p$ ) da ordem de 10 - 150  $\mu\text{m}$  (RAMIREZ *et al.*, 1999; REAY; RATCLIFF, 1973; RODRIGUES; RUBIO, 2007; RUBIO; SOUZA; SMITH, 2002). Tais bolhas são comumente produzidas por dispersão direta de ar comprimido em células e colunas de flotação convencionais. De acordo com um grande número de estudos e modelos de flotação a eficiência de coleta de partícula-bolha e a taxa de flotação aumentam com a diminuição do tamanho da bolha (AHMED; JAMESON, 1985; ANFRUNS; KITCHENER, 1977; BENNETT; CHAPMAN; DELL, 1958; CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2015; CAPPONI *et al.*, 2023; DAI *et al.*, 1998; DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999; HEWITT; FORNASIERO; RALSTON, 1995; REAY; RATCLIFF, 1973; ROSA; RUBIO, 2018; YOON; LUTTRELL, 1986). Como exemplo, a Figura 7 mostra que a diminuição do diâmetro da bolha de 1,52 para 0,77 mm, em um estudo fundamental e em condições simplificadas, resulta no aumento da eficiência de colisão de bolhas com partículas de quartzo (menores ou iguais a 60  $\mu\text{m}$ ) (DAI; FORNASIERO; RALSTON, 1999).

Existem diferentes maneiras de gerar micro e nanobolhas: usando flotação por ar dissolvido (FAD) (YALCIN; BYERS, 2006), picobolhas (FAN; TAO, 2008), eletroflotação e gás *aphrons*

(CILLIERS; BRADSHAW, 1996; WATERS; HADLER; CILLIERS, 2008). No entanto, todos estes métodos têm limitações na sua aplicação. Por exemplo, Cilliers; Bradshaw (1996) mostraram que dispersões coloidais de gás *aphrons* estáveis não podem ser mantidas em escala industrial.

Figura 7 - Eficiência de colisão ( $E_c$ ) entre partículas de quartzo totalmente hidrofobizadas (0 a 60  $\mu\text{m}$ ) e uma bolha ascendente em função do diâmetro da partícula para dois diâmetros de bolha ( $d_b$ ) de 0,77 mm ou 1,52 mm



Fonte: Dai; Fornasiero; Ralston (1999)

A FAD se baseia na lei de Henry, onde a solubilidade do ar em uma solução aquosa é proporcional à pressão parcial do ar a temperatura constante. Ao injetar o ar em água num saturador sob pressão (300-600 kPa), as moléculas de ar se dissolvem na água. A solução fica supersaturada quando a pressão é liberada e as moléculas de gás precipitam como microbolhas (diâmetro entre 10 a 100  $\mu\text{m}$ ). Segundo Solari, (1981), o pequeno tamanho das bolhas produzidas na FAD é a sua principal vantagem com respeito aos processos de flotação que utilizam geração mecânica de bolhas.

A FAD é extensamente utilizada em diversos setores industriais, sendo notável na indústria de papel, processamento de alimentos, petroquímica, tratamento de água potável e sistemas de espessamento de lodos industriais e municipais, onde a seletividade não é necessária (BRATBY; MARAIS, 1977; SOLARI, 1981). No setor mineral, o emprego de microbolhas de FAD para o beneficiamento de minérios atraiu atenção apenas em escalas de laboratório para a concentração de partículas minerais finas e ultrafinas e misturas sintéticas, com poucos resultados de aplicação em escala industrial (CAPPONI *et al.*, 2023; GUERRA; SOLARI, 1985; RUBIO *et al.*, 2003; SAAVEDRA, 1980).

Na FAD, o número, o tamanho e a velocidade crescente das bolhas de gás podem ser muito pequenos para ascender com sucesso as partículas aderidas às bolhas. Em vez disso, esta técnica

baseia-se num processo de duas fases, em que as primeiras microbolhas são formadas na superfície da partícula hidrofóbica após a pressão do gás liberada na polpa e, em segundo lugar, a interação destas partículas cobertas com as microbolhas com bolhas de tamanho convencional na célula de flotação (DZIENISIEWICZ; PRYOR, 1950; KLASSEN; MOKROUSOV, 1963; RODRIGUES; RUBIO, 2007; RULYOV; TUSSUPBAYEV; KRAVTCHENCO, 2015).

A flotação é melhorada devido também ao resultado da ligação mais forte de bolhas de tamanho convencional com microbolhas (por coalescência) cobrindo as partículas hidrofóbicas (MISHCHUK; RALSTON; FORNASIERO, 2002, 2006).

A injeção de bolhas tal como as nanobolhas (diâmetro médio de 150 - 200 nm) e as microbolhas (diâmetro médio de 70  $\mu\text{m}$ ), associadas ou não a bolhas convencionais (diâmetro médio de 1 mm) melhoram a recuperação de partículas F-UF, pois corresponde a um aumento na área superficial de bolhas ( $S_b$ ) e portanto em um aumento da probabilidade de colisão com as partículas, para uma determinada vazão de gás (CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2015; ENGLERT; RODRIGUES; RUBIO, 2011; FAN; ZHAO; TAO, 2012; RUBIO *et al.*, 2006; SOBHY; TAO, 2013; SOBHY, 2013; TANG *et al.*, 1989). Os métodos mais comuns de gerar microbolhas, com ampla aplicação industrial são a flotação com ar dissolvido (FAD) e cavitação hidrodinâmica (CH) (YALCIN; BYERS, 2006; ZHOU *et al.*, 1997; ZHOU; XU; FINCH, 1994).

Um problema com a FAD, na área de processamento mineral, é que o volume de gás produzido é muito menor do que comparado com os sistemas mecânicos. A taxa de fluxo de ar (*holdup*) é tipicamente de 10  $\text{m}^3/\text{m}^3$  de polpa em uma célula mecânica, enquanto na flotação por ar dissolvido é de cerca de 0,007  $\text{m}^3$  de ar/ $\text{m}^3$  de água (MATIS, 1995). Outro problema é que as microbolhas causam altas recuperações de água, sendo observado que o arraste dos minerais hidrofílicos para a zona da espuma é proporcional à recuperação de água (LIU; WANNAS, 2004; SCHWARZ; GRANO, 2005; TRAHAR; WARREN, 1976).

Dzienisiewicz; Pryor, (1950) e Klassen; Mokrousov (1963) propuseram que nucleação de ar em partículas minerais durante a flotação por ar dissolvido ajudou na adesão dessas partículas a bolhas de tamanho convencional. A recuperação é melhorada principalmente porque a adesão de uma bolha grande a uma partícula mineral por coalescência com uma cobertura de microbolhas na partícula é mais favorável termodinamicamente em comparação com a ligação direta (MISHCHUK; RALSTON; FORNASIERO, 2006). Assim, a coalescência bolha-bolha é mais favorecida do que as ligações bolha-partícula, uma vez que a interação *van der Waals* é atrativa no primeiro caso.

Outros estudos em escala de laboratório indicam que o método para melhorar a flotação de



partículas minerais F-UF envolve a aplicação de microbolhas de FAD como transportadores em sistemas de flotação em combinação com bolhas convencionais. Este método é relativamente simples e pode ser usado em linhas de flotação existentes sem custos adicionais elevados. Até pequena adição de microbolhas leva a um aumento significativo na taxa de flotação de partículas finas (CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2015; FARROKHPAY *et al.*, 2020; RULYOV; TUSSUPBAYEV; KRAVTCHENCO, 2015; TUSSUPBAYEV; RULYOV; KRAVTCHENCO, 2016). Basařová; Zawala; Zedníková (2019) também discutiu recentemente a interação de pequenas bolhas com grandes partículas em flotação.

Entretanto, observações práticas em colunas de flotação industriais mostraram que bolhas muito pequenas são comumente arrastadas para o afundado, podendo este fenômeno ser ainda maior com o uso de microbolhas. Desta forma, tem-se que, tanto em aplicações na área de processamento mineral quanto em tratamento de água/efluentes, os fenômenos e mecanismos complexos que ocorrem na flotação por ar dissolvido de partículas F-UF não são ainda completamente compreendidos (FARROKHPAY; FILIPPOV; FORNASIERO, 2020).

### 3.4.3 *Coletores catiônicos: Amina convencional e amina alternativa*

A hidrofobicidade da superfície das partículas é outro parâmetro chave para o aumento da eficiência de flotação. Em se tratando do minério de ferro, os maiores desafios para concentração de partículas minerais F-UF de minério de Fe, além da distribuição de tamanho está relacionada à mineralogia complexa e aspectos, como a porosidade, a área superficial e etc. Além da baixa probabilidade de colisão, essas características trazem como consequência o alto consumo específicos de reagentes e baixa seletividade em termos de hidrofobicidade das partículas (FARROKHPAY; FILIPPOV; FORNASIERO, 2020; MIETTINEN; RALSTON; FORNASIERO, 2010).

A flotação catiônica com configuração reversa remove os silicatos usando coletores do tipo amina e, para aumentar a seletividade na maioria dos casos polímeros com médio peso molecular são utilizados. (ARAUJO; VIANA; PERES, 2005; SANTOS; OLIVEIRA, 2007; TURRET *et al.*, 2007). Nos primeiros anos, aminas graxas primárias, como a dodecilamina, eram usadas na flotação catiônica com configuração reversa. As aminas graxas eram de baixa solubilidade na polpa e foram posteriormente substituídas por éteraminas mais solúveis. Papini; Brandão; Peres (2001) comparou a eficiência de vários coletores catiônicos, incluindo monoamina graxa, diamina graxa, étermonoamina e éterdiamina. Verificou-se que as éteraminas ( $R-O-(CH_2)_3-NH_2$ ) são geralmente mais eficientes que as aminas graxas e que as étermonoaminas obtiveram um desempenho superior às éterdiaminas. A introdução do grupo

éter ( $[\text{O}-\text{CH}_2]_3$ ) aumenta a solubilidade e torna o coletor mais ativo, provavelmente aumentando sua adsorção na superfície do quartzo, pois a ligação de hidrogênio pode desempenhar um papel na criação de interação extra de adsorção entre os grupos silanol ( $\text{SiOH}$ ) e o oxigênio próximo à cabeça polar da amônia desses surfactantes (ARAUJO; VIANA; PERES, 2005; LU *et al.*, 2020; SANTOS; OLIVEIRA, 2007; VIDYADHAR; RAO; CHERNYSHOVA, 2003). 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).

A teoria clássica sobre os mecanismos de adsorção de aminas no quartzo é de natureza eletrostática, estabilizadas por associação hidrofóbica das cadeias de hidrocarbonetos. Esse ponto de vista foi amplamente apoiado na literatura. Por exemplo, Gaudin e Fuerstenau (1955) apud Novich e Ring (1985), observaram que a flotação de hematita/quartzo usando aminas só ocorreram quando os óxidos estavam negativamente carregados e assim propuseram que os íons de amônio (aminium) na interface óxido-água são mantidos eletrostaticamente na camada de Stern como contra-íons individuais se comportando quase como um eletrólito indiferente (FUERSTENAU, 1956, 1957; IWASAKI; COOKE; CHOI, 1960; SMITH; HADDENHAM; SCHROEDER, 1973; SOMASUNDARAN; HEALY; FUERSTENAU, 1964). A especiação dessas bases fracas mostra a presença de espécies iônicas e não-iônicas atingindo proporções iguais na mesma faixa de pH onde ocorrem a maioria das aplicações de flotação para minérios hematíticos (pH 9 a 11). No entanto um estudo em 2002, usando espectroscopia de infravermelho, demonstrou que cátions amina formam fortes ligações de hidrogênio com os grupos silanol superficiais de quartzo (VIDYADHAR; RAO; CHERNYSHOVA, 2003).

A base experimental para o modelo desenvolvido por Gaudin e Fuerstenau (1955) apud Novich e Ring (1985) é a relação simultânea entre adsorção, eletroforese e dados de micelização. A isoterma de adsorção, curva de potencial e o esquema do diagrama são dados na Figura 8. A teoria de adsorção de Gaudin-Fuerstenau, consiste em três estágios principais:

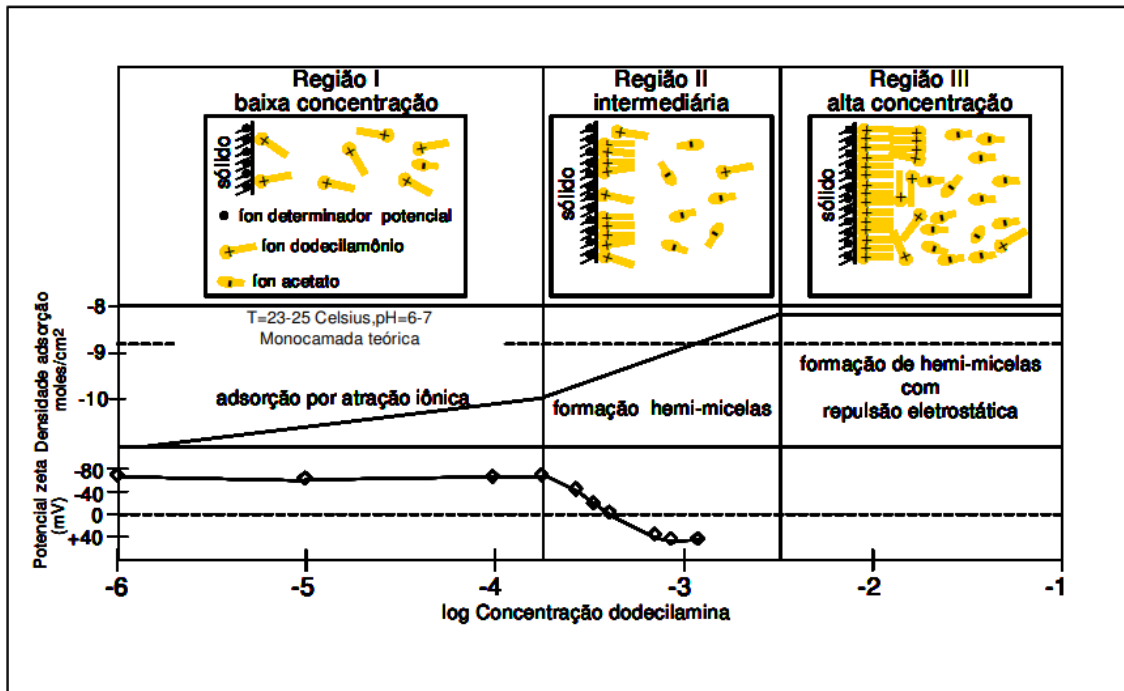
- 1: Na região de baixa concentração, os íons alquilamônio adsorvem em locais negativos na superfície do quartzo, orientados com a cabeça carregada em direção à superfície e a cauda de hidrocarboneto na solução. Isto é mostrado por um aumento na densidade de adsorção com o aumento da concentração da solução de equilíbrio. As medições de potencial nesta região são suspeitas, uma vez que o potencial diminui para valores mais negativos à medida que carga positiva é adicionada à interface;
- 2: Formação de micelas de superfície em concentração intermediária. O início da faixa de concentração intermediária é marcado por um rápido aumento no potencial zeta e um aumento

na densidade de adsorção. Usando a teoria de *Gouy-Chapman*, os autores calcularam a concentração de íons na dupla camada difusa usando uma concentração de solução correspondendo aos pontos de inflexão para o potencial e a densidade de adsorção. A concentração de íons próxima à superfície foi aproximadamente igual à CMC. Observando que a quebra brusca nessas propriedades interfaciais é análoga às transições bruscas nas propriedades da solução no CMC, Gaudin e Fuerstenau postularam a presença de micelas superficiais. A concentração de hemi-micelas, HMC, é definido como a concentração da solução em que uma mudança abrupta nas propriedades interfaciais (por exemplo, densidade de adsorção, potencial zeta) acontece. Isto é consistente com a definição de CMC, em relação às propriedades da solução (por exemplo, condutividade, tensão superficial). A relação entre a formação de micelas e hemi-micelas é apoiada por relações simultâneas entre CMC e HMC em função do pH da solução, comprimento da cadeia e temperatura. Com base em uma densidade teórica de adsorção de monocamada para amina em quartzo de  $7,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ , considerou-se que a formação de hemi-micelas ocorre na superfície antes da cobertura da monocamada. Após a cobertura da monocamada, os autores sugeriram que uma segunda camada se forma com as caudas de hidrocarbonetos orientadas para a superfície e a amina carregada dirige-se para a solução. Isso é responsável pela reversão de carga que o potencial zeta atinge no início da região de alta concentração.

3: Adsorção de multicamadas em altas concentrações de surfactante. Atingindo-se altas concentrações de amina, em condições neutras ou levemente alcalinas, a adsorção ocorre apenas pela atração de *van der Waals* das cadeias de hidrocarbonetos. A adsorção cessa quando a interface agora carregada positivamente está recoberta, formando a segunda camada de amina com as cabeças polares orientadas em direção à solução, o que corresponderia a uma densidade de adsorção de apenas  $14,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ .

Smith e Scott (1990) também descreveram o mecanismo de adsorção da amina no quartzo. Para valores baixos de pH e superiores ao PIE do quartzo, o mecanismo proposto está de acordo com o modelo desenvolvido por Gaudin - Fuerstenau, que as interações são eletrostáticas, elevando a hidrofobicidade da superfície, 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.

Figura 8- O modelo de adsorção de Gaudin-Fuerstenau: esquema de adsorção, isoterma de adsorção, potencial zeta



Fonte: Gaudin e Fuerstenau (1955) apud Novich e Ring (1985)

A eficiência das aminas para hidrofobizar as partículas minerais são dependentes, principalmente, da solubilidade, tamanho da cabeça polar, comprimento e ramificação da cadeia hidrocarbônica, concentração micelar crítica (CMC), constante de dissociação e pH (SMITH; AKHTAR, 1976).

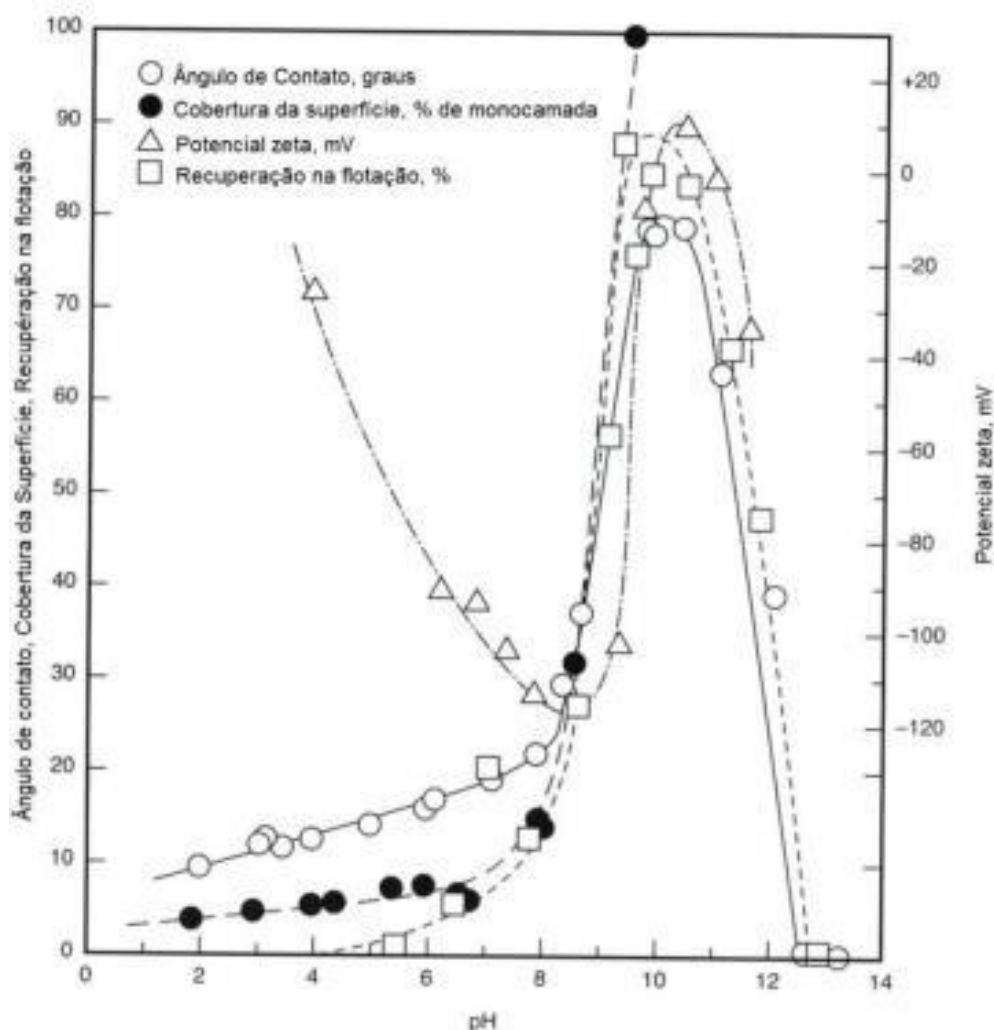
O tamanho da cadeia é inversamente proporcional a solubilidade e CMC. Aminas com maior número de carbonos na cadeia hidrocarbônica apresentam menor solubilidade e menor CMC, como por exemplo a dodecilamina (12C) apresenta solubilidade de  $2 \cdot 10^{-5}$  M e CMC de  $1,3 \cdot 10^{-2}$  M. Já a tetradecilamina (14C) apresenta solubilidade de  $1 \cdot 10^{-6}$  M e CMC de  $4,1 \cdot 10^{-3}$  M (SMITH; AKHTAR, 1976).

As aminas primárias, secundárias e terciárias, ionizam em função do pH e as aminas quaternárias, ionizam completamente em toda faixa de pH. A constante de dissociação determina a proporção de espécie iônica e molecular no sistema em um determinado pH (MORRISON; BOYD, 1972; SMITH; HADDENHAM; SCHROEDER, 1973; SOMASUNDARAN; MOUDGIL, 1987). Pegando como exemplo o diagrama de distribuição de espécies da dodecilamina em função do pH, a espécie  $\text{RNH}^{3+}$  predomina em pH ácido. Em pH 10 a concentração desta espécie cai com a precipitação de  $\text{RNH}_2$  e em pH 10,65 as espécies  $\text{RNH}^{3+}$  e  $\text{RNH}_2$  (aq) estão presentes na mesma concentração (Smith e Akhtar, 1976).

Foram realizadas medidas de tensão superficial da dodecilamina em função da sua concentração e do pH e foi identificado que este afeta significativamente a tensão superficial. Para pH abaixo de 10 a tensão superficial é reduzida e, a partir deste pH ocorre a hidrólise de  $\text{RNH}^{3+}$  para  $\text{RNH}_2$  e este valor aumenta rapidamente devido ao aumento do 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 (Finch e Smith, 1973). Castro; Vurdela; Laskowski (1986) alcançaram os mesmos resultados, na faixa de pH 9-10 em que ocorre a precipitação e a tensão superficial atinge o mínimo. Esses fenômenos são interpretados em termos da formação de associações de aminas neutras, sua interação com íons *aminium* (na solução e na interface solução/gás) e precipitação de partículas coloidais. Fuerstenau (1957) observou que a recuperação de quartzo e magnetita usando dodecilamina é máxima na faixa de pH com menor tensão superficial.

Fuerstenau (1957) apresenta a correlação da densidade de adsorção, ângulo de contato e potencial eletrocinético na flotação de quartzo ( $< 10 \mu\text{m}$ ) com  $4.10^{-5}$  mol/L de acetato de dodecilamina, em função do pH de 5 a 9,8 (Figura 9). Foi observado que a partir do pH 7 as curvas apresentaram um rápido crescimento até aproximadamente pH 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, também chamados de hemimicelas, formados pela associação de cadeias hidrocarbônicas. Com o aumento do pH, o potencial zeta do quartzo torna-se mais negativo, 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 hemimicelas altamente carregadas são formadas. A concentração de espécies não iônicas, vai aumentando com o aumento do pH e requerem menor adsorção para formação de hemimicelas, possuem menor CMC. Em pH 11 há uma queda da recuperação da flotação e ângulo de contato pode ser atribuída aos poucos íons presentes e menor concentração de amina no interior da dupla camada elétrica.

Figura 9 – Correlação da densidade de adsorção, ângulo de contato e potencial eletrocinético com  $4 \times 10^{-5}$  mol/L de acetato de dodecilamina na flotação de quartzo



Fonte: Fuerstenau (1957)

Lima (1997) avaliou por meio de espectroscopia no infravermelho que a adsorção do acetato de eteramina em pH 10,5 na hematita e quartzo pode ocorrer por atração eletrostática entre a superfície desses minerais, carregadas negativamente, e o cátion *eteraminium*, e também por ligações de *van der Waals* entre as cadeias hidrocarbônicas do íon *eteraminium* entre si e da eteramina molecular, presentes no sistema.

Kou; Tao; Xu (2010) avaliaram os mesmos mecanismos propostos por Lima (1997) que interações eletrostáticas entre o íon *aminium* e a superfície mineral ocorre em baixas concentrações de hidrocloreto de dodecilamina em pH 6, formando uma camada rígida e fina e, em pH 9,5 há a co-adsorção do íon *aminium* e amina molecular, formando uma camada rígida e mais espessa. A formação de hemimicelas ocorre em concentrações médias e, em altas

concentrações (acima da CMC) ocorre a precipitação superficial da molécula neutra na superfície mineral, formando uma camada de adsorção espessa, porém frouxa e dissipada.

Turrer *et al.* (2007) realizou medições de potencial zeta do quartzo e hematita na presença de amido e amina. Foi observado 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. Na superfície do quartzo foi observado que 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. Montes-Sotomayor; Houot; Kongolo (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.

O desenvolvimento de coletores catiônicos alternativos para melhorar a eficiência de separação por flotação tem sido explorada cada vez mais. Até agora, várias aminas e seus derivados, como aminas graxas, amida amina, éter aminas, poliaminas, sais de amônia quaternária, amônias primárias de organossilício e assim por diante, foram investigados como coletores catiônicos na flotação de minério de ferro (Liu *et al.*, 2019; Xia *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2003a, 2003b). Foi relatado que a introdução de outros grupos polares ativos (-O-, -OH, -NH<sub>2</sub>, -C=ONH-, e assim por diante) na dodecilamina (DDA) é uma forma eficaz de melhorar o desempenho da flotação catiônica reversa de minérios de ferro (LIU; YANG; ZHONG, 2017; LIU *et al.*, 2019; WENG *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2018). Esses estudos indicaram que a adição de outros grupos polares ativos aumentaria a adsorção do reagente nas superfícies minerais devido à atração eletrostática e também poderia manter as interações da cadeia de hidrocarbonetos com a formação de hemimicelas devido ao aumento das repulsões dos grupos funcionais igualmente carregados (FORSMO *et al.*, 2008). A presença de outro grupo polar ativo (o grupo hidrofílico) também aumenta a solubilidade do coletor e melhora a elasticidade do filme líquido em redor das bolhas, melhorando assim o desempenho da espuma (FORSMO *et al.*, 2008; LIU *et al.*,

2019). Budenberg (2016) estudou a influência da parte polar do coletor na flotação de um típico minério de ferro brasileiro combinando amida-aminas com éter amins e comparou-as com reagentes convencionais de alquil amina. Os melhores resultados foram obtidos com o amida-aminas N-(3-(dimetilamino) propil)-dodecanamida) e uma mistura com N-(2-(2-aminoetil-amino) etil)-dodecanamida) tendo cadeias abertas e maior carga positiva (especialmente em pH > 10). Quando o nitrogênio protonado na estrutura molecular apresentava baixa carga positiva, a flotação apresentou pouca seletividade e maior perda de hematita para o rejeito.

Aminas diferentemente estruturadas, incluindo amins modificadas e poliaminas, amida-aminas em combinação ou não com éter amins e alquilfosfônio, têm despertado considerável interesse recentemente na área da flotação catiônica com configuração reversa de ferro. (BUDEMBERG, 2016; CASSOLA; SILVA; BARTALINI, 2011; CHEN *et al.*, 2017; LIU; YANG; ZHONG, 2017; LIU *et al.*, 2019; LU *et al.*, 2020; SCOTT; SMITH, 1992) 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 resultante dos grupos alquil orgânicos mais volumosos presentes nesses novos coletores (Budenberg, 2016; Chen *et al.*, 1999; Liu; Yang; Zhong, 2017; Liu *et al.*, 2019; Lu *et al.*, 2020; Scott e Smith, 1992). Segundo Araujo *et al.* (2020) 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.

As amida-aminas são surfactantes catiônicos, sintetizados a partir da reação de ácido carboxílico (ácido graxo de cadeia curta) com poliaminas (NEDER; FILHO, 2006). Wittelsheim *et al.*, (1967) patentearam uma composição de um coletor do tipo amida-amina para flotação de silvinita grossa (> 0,6 mm). Nessa faixa granulométrica os resultados com amina convencional (8 a 22 átomos de carbono) não apresentavam um bom desempenho. A composição do novo coletor compreendia: (A) pelo menos cerca de 90% em peso de uma amina alifática primária de 16-18 átomos de carbono, ou seus sais solúveis em água; e (B) cerca de 0,5 a 10 por cento em peso de 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 amins saturadas primárias e uma proporção muito baixa de amins secundárias ou terciárias e amins insaturadas em relação ao teor total de amins. Assim, uma composição coletora particularmente eficiente pode ser



preparada adicionando a amida a um reagente de amina contendo mais de 90 por cento, e preferencialmente mais de 95 por cento de aminas primárias em relação à quantidade total. Além do teste realizado para a flotação de silvinita, os autores consideram que os coletores amida-amina podem ser utilizados com os diversos reagentes auxiliares convencionais geralmente empregados em operações de flotação: depressores, como amido, farinha de guar, proteínas, derivados de celulose, etc.; espumantes, tais como óleo de pinho, metilisobutilcarbinol e seus análogos; reguladores de pH; floculadores; e/ou dispersantes.

Estudos a respeito da aplicação deste tipo de coletores podem ser encontrados na literatura. Dentre eles, alguns se concentram em melhorar a flotabilidade de minerais de argila (caulinita e illita) de minérios de bauxita diaspórica em vez de um coletor catiônico típico, dodecilamina (Hu; Liu; Xu, 2003; Xu; Plitt; Liu, 2004; Zhao *et al.*, 2003b).

De acordo com Xu; Plitt; Liu (2004) o coletor catiônico amida-amina apresentou melhor coleta para caulinita e menor dependência de pH do que a amina tradicional. Zhao *et al.* (2003b) investigaram as propriedades superficiais e o comportamento de flotação de aluminossilicatos incluindo caulinita, illita e pirofilita, usando N-(3-aminopropil)-dodecanamida como coletor, denominado APDA. Com base nos espectros FT-IR e no potencial zeta, a ionização da hidroxila superficial, bem como troca isomórfica de íons superficiais, é responsável pelas cargas superficiais minerais. Os mecanismos de interações da superfície mineral com o coletor dependem do pH da polpa. Na região ácida, as interações das superfícies minerais com o coletor eram principalmente eletrostáticas, mas na região alcalina, as interações são principalmente devidas a ligações de hidrogênio. Em pH alcalino o APDA está principalmente na forma de molécula neutra, não havendo forças eletrostáticas entre as moléculas do coletor e a superfície do aluminossilicato. O APDA precipita na superfície mineral, formando uma ligação de hidrogênio com íons de oxigênio na superfície. Os átomos de hidrogênio têm cargas mais positivas no grupo  $\text{NH}_2$  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  $\text{NH}_2$  no APDA, formando uma ligação de hidrogênio entre eles.

Budemberg (2016) estudou a influência da parte polar do coletor na flotação em bancada de um minério de ferro típico brasileiro combinando amida-aminas com éter aminas e comparando-as com reagentes convencionais de alquilamina, na faixa de  $\text{pH}=9,5$  e 11 utilizando amido de milho como depressor. Os melhores resultados foram obtidos com as moléculas amida-amina que, através de simulação de cargas das moléculas, apresentaram carga positiva maior que as

demais, principalmente em pH acima de 10: N-(3-(dimetilamino)propil)dodecanamida e N-(2-(2-aminoetil-amino)etil)-dodecanamida.

Rocha *et al.* (2021) avaliou os efeitos do coletor tipo amida-amina (Flotonor 10118) em comparação com acetato de eteramina convencional (ambos coletores catiônicos) nas propriedades superficiais do quartzo e da hematita. O novo coletor amida-amina apresentou valores de CMC e pKa de 100 mg/L e 8,2 significativamente inferiores aos da eteramina, que alcançou valores de 800 mg/L e 9,4, respectivamente. Medições de potencial zeta e espectros infravermelhos revelaram que a adsorção do coletor amida-amina na superfície de quartzo ocorreu principalmente por atração eletrostática. Ensaio de microflotação indicam que janela de seletividade entre a flotação de quartzo e hematita utilizando amida amina foi maior em pH 10,5 (aproximadamente 80% para 5 mg/L).

Silva *et al.* (2021) também estudaram um coletor do tipo amida amina (Flotonor 5530 - Clariant), cuja molécula e estrutura química são N-[3-(Dimetilamino) propil] dodecanamida e  $C_{17}H_{36}N_2O$ , respectivamente. O coletor de amida amina apresentou seletividade significativa para o quartzo enquanto a flotação de hematita e caulinita foram inibidas em pH 10 sem a presença de depressor. A flotabilidade do quartzo foi explicada pelo aumento do ângulo de contato de  $10^\circ$  para cerca de  $50^\circ$  sem impactar significativamente o ângulo de contato medido da hematita ( $9,4^\circ$  a  $17^\circ$ ). De acordo com os autores a alta flotabilidade do quartzo provavelmente está ligada ao efeito de impedimento estérico devido ao aumento significativo do volume da cabeça polar em comparação com os coletores catiônicos convencionais, como a eteramina. A explicação considerada neste trabalho está de acordo com o efeito demonstrado por Liu *et al.* (2020a) na flotação reversa de quartzo e hematita em relação ao desempenho de um coletor com alto impedimento estérico.

No Brasil, a primeira aplicação de amida-amina em flotação (Flotigam 5530) foi relatada por Souza *et al.* (2016) onde os autores usaram este coletor para flotação de caulinita para concentrar rejeito do processamento de minério de manganês. Os resultados mostraram que uma possível rota poderia ser alcançada para a concentração de rejeitos, já deslamados, aplicando flotação catiônica com configuração reversa em meio ácido usando amida-amina como um coletor e na presença de um ativador de silicato e um agente dispersante.

Araujo *et al.*, (2020) a partir de uma amostra do *underflow* do espessador da mina de Brucutu (Vale-Brasil), com  $90\% < 10 \mu m$  e 40-43% de teor de Fe, utilizando um novo coletor catiônico (Flotonor 16939) foram avaliadas duas rotas de concentração: flotação *rougher* em coluna convencional, assistida de condicionamento de alta intensidade (CAI) e a concentração em uma coluna modificada de três produtos (C3P). Em ambas as rotas testadas foram obtidos afundados

com aproximadamente 50% de teor de Fe e recuperações em torno de 90% e flotados com teor de Fe abaixo de 15%, aplicando 300 g/t de amida amina como coletor (Flotisor 16939 – Clariant) sem a utilização de depressor.

Filippov *et al.* (2021) realizaram teste de flotação *rougher* em coluna, escala piloto, com o *underflow* do espessador da planta industrial de Vargem Grande 2 (Brasil) utilizando 160 g/t de amida amina (N-[3-(Dimetilamino) propil] dodecanamida) como coletor, sem o uso do depressor, em pH 10,5. Em média foram obtidos %Fe no concentrado de 53% de Fe, recuperação de Fe de 91,5% e recuperação de SiO<sub>2</sub> na espuma de 53,1%.

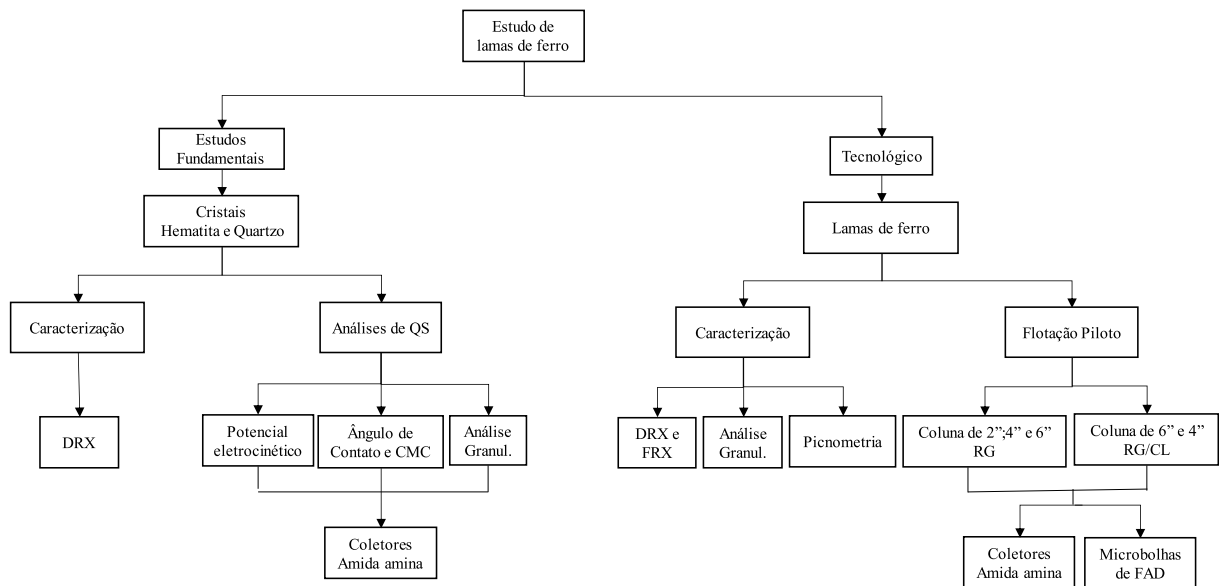
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os materiais e a metodologia aplicados nos estudos realizados com amostras de lama de ferro provenientes do quadrilátero ferrífero, denominadas de lama de ferro A e B (LFA - LFB) com características semelhantes, e a lama de ferro C (LFC) com característica distinta das duas primeiras. Para isso o trabalho foi dividido em duas linhas principais, uma linha de caráter tecnológico e outra de estudos fundamentais.

A parte experimental tecnológica deste trabalho foi realizada na Planta Piloto de Flotação, no Centro de Tecnologia Mineral (SEDPI-COPTM-CETEM-MCTI) no município do Rio de Janeiro-RJ. As análises químicas dos produtos oriundos das operações unitárias foram realizadas nos laboratórios químicos das empresas que forneceram as amostras e as análises mineralógicas foram realizadas no setor de caracterização tecnológica (SCT) do CETEM. Os estudos de flotação da lama de ferro em escala piloto foram realizados nas colunas de 2", 3", 4" e 6", com borbulhador do tipo poroso e tubo de cavitação, considerando circuito *rougher* e *rougher/cleaner*. Além disso, também foram realizados testes com a injeção de microbolhas de FAD em associação às bolhas convencionais geradas nas colunas. Nesta primeira etapa do estudo foram determinadas/avaliadas as seguintes variáveis de processo: vazões de ar e água de lavagem, tempo de residência, dosagem e tipo de reagente, e tipo de borbulhador. Foi investigado o efeito de tais variáveis sobre a recuperação em massa e metalúrgica de Fe, o teor de Fe e dos principais contaminantes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nos produtos de flotação.

A parte experimental dos estudos fundamentais com minerais puros de quartzo e hematita foi realizada nos laboratórios do CETEM e no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFRGS. Após a caracterização dos cristais de quartzo e hematita, estes minerais foram classificados em uma faixa granulométrica estreita, de  $-38+20 \mu\text{m}$ , para as medidas de ângulo de contato (AC) e tensão superficial (TS), e  $-20 \mu\text{m}$  para as medidas de potencial zeta (PZ). As medidas de AC e TS foram realizados no tensiômetro *Kruss K100* e as medidas de PZ foram realizadas no equipamento *Malvern Zetasizer Nano*. A Figura 10 apresenta o diagrama experimental simplificado.

Figura 10 - Diagrama simplificado contendo o planejamento experimental desenvolvido no estudo. *Qs*: química de superfície, *DRX*: Difração de raios X, *FRX*: Fluorescência de raios X, *FAD*: flotação por ar dissolvido



Fonte: produção própria

#### 4.1 AMOSTRAS

Para os estudos de caráter tecnológico na primeira etapa foram utilizadas as amostras LFA e LFB, que correspondem ao *overflow* da deslamagem. O fluxo de lama contendo 35% de sólidos em peso foi coletado na saída do *underflow* do espessador da planta industrial, e a polpa foi armazenada em 24 tambores com volume de 200 litros cada, totalizando 2 toneladas de minério base seca, enviadas ao CETEM.

Na segunda etapa foi utilizada uma amostra LFC, enviada em dois lotes diferentes denominadas de LFC e LFC-1, provenientes da mina do quadrilátero ferrífero, em Minas Gerais e cedida ao CETEM em 4 tambores com volume de 200 litros, no primeiro lote com 40% de sólidos e no segundo lote com 78%. Estas amostras de lama são oriundas do fluxo de rejeito da separação magnética (*SLon - Outotec*) do *overflow* da deslamagem, como apontado na Figura 12. As Figura 11 (a)(b) apresentam as fotos do armazenamento das bombonas contendo as amostras de lama de ferro nas dependências do CETEM.

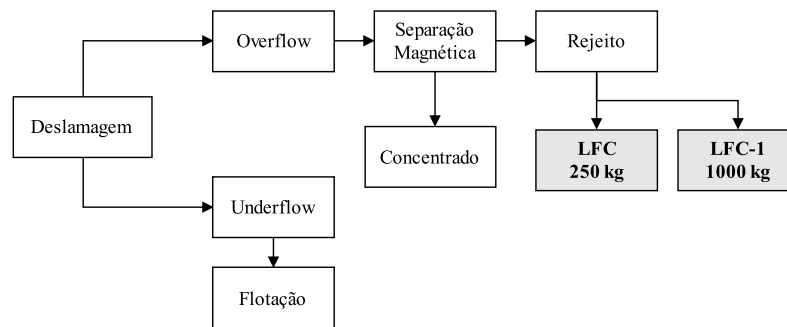
Nos estudos fundamentais, o cristal de hematita utilizado é proveniente do Quadrilátero Ferrífero e o quartzo é um cristal de rocha que foi adquirido. A preparação e as análises de ambas as amostras estão descritas no tópico 4.2.1.

Figura 11 - (a) Foto amostra de LFA e LFB (b) Foto da amostra LFC recebidas no CETEM



Fonte: produção própria

Figura 12 - Fluxograma de processo que ilustra a coleta da LFC da planta de beneficiamento de minério de ferro no quadrilátero ferrífero



Fonte: produção própria

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA AMOSTRA

Toda a caracterização física e mineralógica foi realizada no setor de caracterização tecnológica (SCT) do CETEM. A caracterização química foi realizada nos laboratórios parceiros das empresas. A caracterização das amostras compreendeu em uma série de análises conforme descrito abaixo:

- Caracterização do coletor do tipo amida-amina que apresentou o melhor desempenho metalúrgico nos testes de flotação, aplicando as técnicas de FTIR, RMN e CMC (tópico 4.4.1);
- Caracterização física, química e mineralógica de três frações granulométricas da LFC obtidas por sedimentação em proveta;
- Análise de distribuição de tamanho de partículas através da técnica de difração a laser das amostras de lama de ferro, além dos produtos classificados dos cristais de hematita e quartzo para as análises de superfície;

- Análise da densidade das amostras através da picnometria de gás hélio para as amostras de lama de Fe;
- Análise de teores pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) para os óxidos e elementos: Fe; SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>; MgO e CaO;
- Análise da alimentação e dos principais produtos das lamas de ferro, e também dos cristais de hematita e quartzo por difração de raios X (DRX) com refinamento do método de *Rietveld*; com o objetivo de identificar e determinar de forma semiquantitativa as fases minerais presentes nas amostras.

#### 4.2.1 Caracterização física dos minerais puros

O cristal de hematita estava em forma de lascas, para adequar à granulometria necessária, a amostra foi cominuída em um moinho planetário com corpo moedor de bolas de aço, *Pulverisette 6 da Fritsch*, como ilustrado na Figura 13 (a). Já o preparo utilizado no cristal de quartzo incluiu a cominuição, classificação e limpeza, e a metodologia pode ser encontrada em detalhes no trabalho de Rodrigues (2004). Ambas as amostras foram cominuídas até obtenção de 100% passante em 38  $\mu\text{m}$ . A classificação das amostras foi realizada através do micro peneiramento à úmido utilizando peneiras laboratoriais circulares (5") com malhas de 38 e 20  $\mu\text{m}$  conforme

Figura 13 (b). As massas obtidas nesta fração (-38 + 20  $\mu\text{m}$  e - 20  $\mu\text{m}$ ) foram secas em estufa a 80°C, gerando alíquotas para aplicação nos estudos de físico-química de superfície.

Figura 13 - (a) Moinho planetário utilizado para cominuição do cristal de hematita e (b) peneiras circulares laboratoriais de 20 e 38  $\mu\text{m}$  utilizadas para ambos cristais de quartzo e hematita



(a)



(b)

Fonte: produção própria

A distribuição de tamanho de partículas (DTP), dos cristais de hematita e quartzo e dos produtos da operação unitária de flotação (concentrado e rejeito), foi determinada pela técnica de difração laser, também conhecida por espalhamento de luz, no setor de caracterização tecnológica - SCT

do CETEM. Foi utilizado o equipamento da *Malvern*, modelo *Master sizer 2000 SM*, capaz de analisar partículas na faixa de diâmetro entre 0,1 – 2000  $\mu\text{m}$ . Após a análise granulométrica da LFC apresentar  $D_{20}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  nos valores de 4,5  $\mu\text{m}$ , 12,4  $\mu\text{m}$  e 26,8  $\mu\text{m}$ , optou-se por classificar a amostra através da técnica de sedimentação devido à grande proporção de partículas na faixa de tamanho abaixo do praticado em micro peneiramento, mínimo de 20  $\mu\text{m}$ . A densidade real das duas amostras foi determinada por picnometria de gás hélio (Picnômetro marca *Micromeritics*, modelo *AccuPyc II 1340*). Antes das análises, as amostras foram secas a 60°C por 24 horas. O picnômetro de gás hélio é constituído por um recipiente de volume conhecido (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e câmara de expansão (ligadas por uma válvula de expansão). Para a análise as amostras foram quarteadas de modo que ocupassem  $\frac{3}{4}$  do volume da câmara (10  $\text{cm}^3$ ) onde se coloca a amostra. Em seguida, o sistema foi levado à pressão atmosférica, a câmara de expansão foi isolada pelo fechamento da válvula de expansão, e a câmara que contém a amostra foi pressurizada com gás hélio até uma pressão  $P_1 = 134,5$  kPa. Posteriormente, a válvula de expansão foi aberta, o que conduz à redução da pressão de  $P_1$  para  $P_2$ . Admitindo-se o comportamento ideal do gás hélio, o volume do sólido pode ser calculado a partir da Eq. 13.

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (13)$$

Em que  $V_a$  é o volume da câmara que contém a amostra,  $V_e$  é o volume da câmara de expansão e  $V_s$  é o volume do sólido. A densidade é calculada pela razão entre a massa de mineral introduzida no sistema e  $V_s$ .

- *Classificação por sedimentação em proveta (Stokes)*

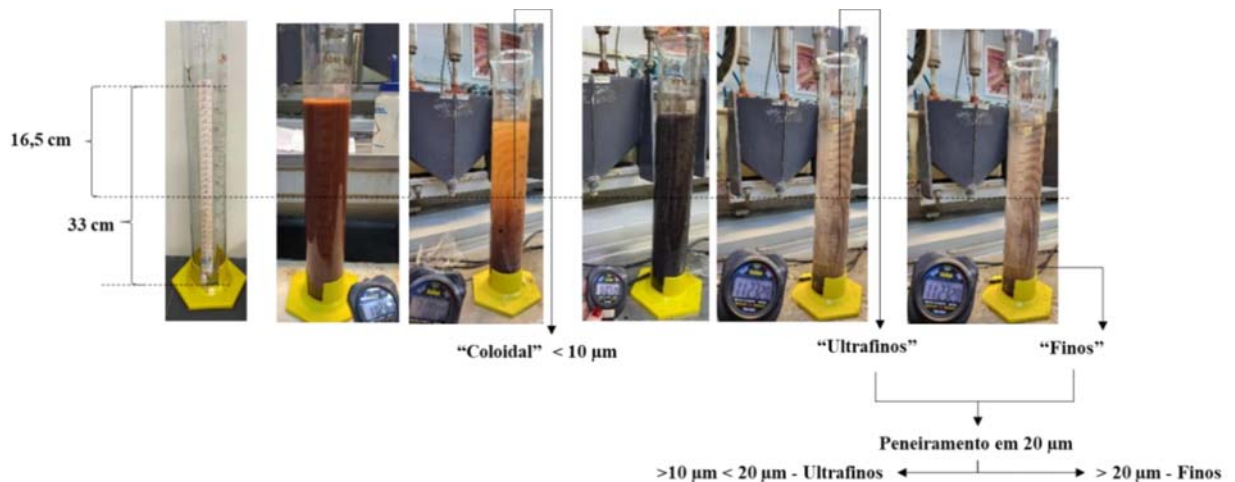
Para a caracterização química e mineralógica por faixa granulométrica foi realizado a classificação da LFC em três tamanhos utilizando a sedimentação em proveta e peneiramento a úmido. Deste modo a amostra foi classificada em frações denominadas de 1, 2 e 3, segundo a velocidade terminal ( $v_t$ ), número de Reynolds ( $R_e$ ) e o efeito população considerando o modelo proposto por Concha e Almendra (1978) apud Massarani (2001). Os principais parâmetros estão descritos na Tabela 3, tempo de sedimentação (min); velocidade terminal de sedimentação ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e diâmetro hidráulico ( $\mu\text{m}$ ) (DStokes) para quartzo e hematita.

A amostra de lama, com 10 %s, foi disperso em água MiliQ, com pH em torno de 10,5 em uma proveta de 1 L e colocada em repouso (Figura 14) (LIMA; LUZ, 2001; WILLS; NAPIER-



MUNN, 2006). Após um tempo determinado, diferente para cada fração, foi coletada metade do volume da proveta (500 mL), com o auxílio de uma bomba peristáltica acoplada a MPP. A mangueira de 12 mm de diâmetro foi imersa na polpa até a profundidade “ $h_1$ ” (16,5 cm) abaixo do nível da polpa, correspondendo a 50% da profundidade “ $h$ ” (33 cm). A proveta foi preenchida novamente até o volume de 1 L e agitada, repetindo-se o procedimento. Este procedimento foi realizado até que a amostra coletada não apresentasse quantidade significativa de sólidos em suspensão. O tempo de sedimentação aguardado para a coleta do material sobrenadante foi de 2 horas para a fração 1, denominada “coloidal”. O tempo de sedimentação da segunda fração, denominada “ultrafinos” foi de 11 min e, a terceira fração foi coletada após a sedimentação completa da fração 2, até o sobrenadante estar bem clarificado (sem sólido suspenso). Após a sedimentação foi identificado que a separação da fração “Ultrafinos” foi ineficiente, por esta razão foi utilizado a peneira de 20  $\mu\text{m}$ . Com a classificação por peneiramento à úmido foi obtido a fração “Ultrafinos”  $10 \mu\text{m} < d < 20 \mu\text{m}$  e a fração de “Finos” com as partículas maiores que  $d > 20 \mu\text{m}$ , conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Técnica aplicada no processo de sedimentação em provevta pra classificação para LFC



Fonte: produção própria

Tabela 3 - Parâmetros utilizados para classificação por sedimentação

Parâmetro	Fração 1 “Coloidal”	Fração 2 “Ultrafinos”	Fração 3 “Finos”
Tempo de sedimentação ( $T_s$ ), min	120	$120 > T_s > 11$	$< 11$
Velocidade Terminal de sedimentação ( $V_t$ ), ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,138	1,525	5,109
Diâmetro hidráulico ( $d$ Stokes) para quartzo, $\mu\text{m}$	$< 5,7 \mu\text{m}$	$5,7 > d > 19,0$	$> 19$
Diâmetro hidráulico ( $d$ Stokes) para hematita, $\mu\text{m}$	$< 3,3 \mu\text{m}$	$3,3 > d > 11,0$	$> 11$

\* a distância percorrida durante a sedimentação relativo aos 500 mL foi de 16,5 cm ( $h_1 = 16,5$  cm); Densidades adotadas:  $\rho_{\text{quartzo}} = 2600 \text{ kg.m}^{-3}$  e  $\rho_{\text{hematita}} = 5300 \text{ kg.m}^{-3}$ .  
Esta técnica separa as partículas com base na resistência ao movimento em um fluido. Esta resistência determina a velocidade terminal ( $V_t$ ) que a partícula atingirá quando em sedimentação em um fluido sob a ação da gravidade. A velocidade terminal pode ser obtida pela equação de Stokes descrita na Eq. 14.

$$V_t = \frac{d_p^2 g (\rho_p - \rho_L)}{18\eta} \quad (14)$$

$V_t$  = velocidade terminal da partícula ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $d_p$  = diâmetro da partícula (m),  $g$  = aceleração da gravidade ( $\text{m.s}^{-2}$ ),  $\rho_p$  = densidade da partícula ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $\rho_L$  = densidade do fluido ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) e  $\eta$  = viscosidade do fluido ( $\text{N.s.m}^{-2}$ ) ( $\eta = 0,001 \text{ N.s.m}^{-2}$  para água a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

A lei de Stokes é derivada para partículas esféricas, partículas não esféricas também atingirão uma velocidade terminal, mas essa velocidade será influenciada pela forma das partículas. Portanto esta pode ser substituída na equação de Stokes para dar um valor de " $d_p$ ", que pode ser usado para caracterizar a partícula, denominado "diâmetro esférico equivalente de Stokes" (ou simplesmente "diâmetro de Stokes" ou "diâmetro de sedimentação").

A lei de Stokes só é válida na região do fluxo laminar, que estabelece um limite superior de tamanho para as partículas ( $d < 40 \text{ } \mu\text{m}$ ) e inferior de  $1 \text{ } \mu\text{m}$ , que podem ser testadas por métodos de sedimentação em um determinado líquido. O limite é determinado pelo número de Reynolds da partícula, uma quantidade adimensional definida pela Eq. 15.

$$Re = \frac{V_t d_p \rho_L}{\eta} \quad (15)$$

Um grande número de dados experimentais apresentados na literatura evidencia que a velocidade terminal de uma partícula tem seu valor substancialmente reduzido pela presença de outras partículas. A maioria das correlações apresentadas na literatura referem-se a amostras com partículas "arredondadas", em faixa granulométrica "estreita" representada por um diâmetro médio que possivelmente não caracteriza a fluidodinâmica da suspensão. Como consequência da caracterização incompleta do sistema particulado, as correlações da literatura podem diferir substancialmente entre si (MASSARANI, 2001). Nesta caracterização foi usado a correlação para partículas irregulares e outras resultantes dos dados experimentais reunidos por Concha e Almendra (1978) apud Massarani (2001) expressa na Eq. 17, com base no número

de  $Re$  calculado pela Eq. 16. A porosidade ( $\varepsilon$ ) é definida na pela retirada da fração volumétrica da fase sólida na suspensão ( $C_v$ ) descrita na Eq. 16.

$$\varepsilon = 1 - C_v \quad (16)$$

$$Re_\infty < 0,2, \frac{u}{v_\infty} = \begin{cases} 0,83 \varepsilon^{3,94}, & 0,5 < \varepsilon \leq 0,9 \\ 4,8\varepsilon - 3,8, & 0,9 < \varepsilon < 1 \end{cases} \quad (17)$$

$Re$  = número de Reynolds,  $V_t$  = velocidade terminal de sedimentação da partícula ( $\text{m.s}^{-1}$ )  $d_p$  = diâmetro da partícula (m),  $\rho_L$  = densidade do fluido ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) e  $\eta$  = viscosidade do fluido ( $\text{N.s.m}^{-2}$ ) ( $\eta = 0,001 \text{ N.s.m}^{-2}$  para água a 20 °C).

#### 4.2.2 Caracterização química e mineralógica

As análises químicas das amostras, tanto para efeito de caracterização quanto dos produtos dos ensaios de flotação, foram realizadas através da técnica de fluorescência de raios X (FRX) nos laboratórios químicos das empresas que forneceram as amostras.

As análises por DRX, pelo método do pó, foram executadas em um equipamento *Bruker-D4 Endeavor*, nas seguintes condições de operação: radiação  $\text{CoK}\beta$  (40kV/40mA), compasso de  $0,02^\circ 2\theta$ , tempo de contagem de 184 segundos por passo em detector linear sensível à posição do tipo silicone *driftLynxEye*, coletados de  $5$  a  $105^\circ 2\theta$ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF04+ (ICDD, 2014) em *software BrukerDiffrac Plus*. O tempo total de aquisição de cada espectro, para esta etapa do trabalho, foi de aproximadamente 90 minutos. Análises semiquantitativas, a partir dos dados de raios X, foram calculadas pelo método de refinamento de espectro multifásico total (método de *Rietveld*), com *software Bruker AXS Topas*, v. 5. As informações de estruturas cristalinas das fases refinadas são oriundas do banco de dados da Bruker AXS, do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*, FIZ Karlsruhe), e do banco de dados aberto COD (*Crystallographic Open Database*). Os dados da goethita foram modificados para cálculo de substituição isomórfica de Fe-Al segundo fórmula de Schulze (1984) foi implementada segundo os autores Knorr e Neumann, (2011) como parte do refinamento.

### 4.3 ESTUDOS DE CARÁTER TECNOLÓGICO: FLOTAÇÃO EM COLUNAS

Os estudos de flotação catiônica reversa foram realizados com as três amostras de lama conforme recebidas, ou seja, sem a aplicação de nenhuma operação unitária previamente. Para

definição do circuito conceitual foram realizados experimentos em escala piloto e mini planta piloto, sendo:

- Estudos de flotação *rougher* em coluna de 2” de diâmetro (6 m de altura) com borbulhador do tipo poroso, escala piloto (LFA e LFC);
- Estudos de flotação *rougher* em coluna de 6” de diâmetro (6 m de altura), com borbulhador do tipo cavitação, escala piloto (LFA);
- Estudos de flotação *rougher* em coluna de 4” (6 m de altura), com borbulhador do tipo poroso, escala piloto (LFC-1);
- Estudos de flotação *rougher* em coluna de 3” de diâmetro (2 m de altura), com borbulhador do tipo cavitação, MPP (LFB);
- Estudos de flotação *rougher/cleaner* em colunas de 6” e 4” (6 m de altura), com borbulhadores do tipo cavitação e poroso, escala piloto (LFB).

Nos estudos de flotação catiônica reversa das lamelas de Fe foram avaliadas as seguintes variáveis de processo:

- Efeito da dosagem de dois tipos de coletor do tipo amida-amina e um do tipo amina (Tabela 4);
- Efeito da variação do pH (8,5; 9,5 e 10,5);
- Efeito da velocidade superficial de ar ( $J_{ar}$ ) e água de lavagem ( $J_a$ ) (cm/s)
- Efeito da capacidade da coluna e do tipo de borbulhador;
- Efeito da injeção de microbolhas de FAD juntamente com bolhas convencionais.

Todas estas variáveis foram avaliadas sobre a recuperação em massa e metalúrgica de hematita, teor de Fe e dos principais contaminantes quartzo e caulinita, teores de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ . Esse capítulo descreve o procedimento experimental empregado nos ensaios de flotação nas duas escalas testadas e a descrição dos reagentes utilizados no processo de flotação.

#### 4.3.1 Reagentes

A Tabela 4 apresenta a lista de reagentes, fabricante, função e modo de aplicação, utilizados nos estudos de flotação, e também nos ensaios de estudos fundamentais. A Tabela 5 apresenta as informações relacionadas as propriedades dos coletores, amida-amina Flotisor 5530

fornecida pela *Clariant* e o coletor DO1671, que foram informadas nas FISPQ.

Tabela 4 - Lista dos reagentes, fabricante, função e modo de aplicação utilizado nos estudos de flotação em coluna

Reagentes	Fabricante/Fornecedor	Função	Modo de aplicação na flotação
Flotisor 5530 (F5530)	<i>Clariant</i>	Coletor do tipo amida amina	Solução entre 0,1% a 0,2%
DO1671	-----	Coletor do tipo amida amina	Solução entre 0,1% a 0,2%
EDA-C	<i>Clariant</i>	Coletor do tipo amina	Solução entre 0,1% a 0,2%
Amido de milho	<i>Flotik</i>	Depressor	Após gelatinização com NaOH (Solução entre 0,1-2,0%)
NaOH	-----	Gelatinização do amido de milho e ajuste de pH	Solução entre 0,1%

Tabela 5 - Propriedades do coletor F5530 segundo informações do fabricante

Propriedades	Flotisor 5530
Estado físico	Líquido
Ponto de fulgor(°C)	168
Início de ebulição (°C)	> 200
Ponto de fusão (°C)	19
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,9
Solubilidade em água 20°C	Insolúvel
Solubilidade em acetona 20°C	Solúvel
Solubilidade em etanol 20°C	Solúvel

A água utilizada nos estudos flotação foi a água de abastecimento do CETEM. A Tabela 6 apresenta os resultados de uma análise para os íons Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Tabela 6 - Análise da concentração de íons Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> presentes na água da rede de abastecimento da rede do CETEM

Íon	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Água CETEM (mg/L)	5,7	1,0	0,6	0,3

#### 4.3.2 Estudos de flotação em colunas de 2” e 4”, flotação rougher (LFA e LFC e LFC-1)

A Figura 16 apresenta o fluxograma simplificado adotado nos estudos de flotação catiônica reversa, utilizando as colunas de 2” e 4”, considerando apenas etapa *rougher* para ambas as amostras de lama de ferro do quadrilátero ferrífero (LFA e LFC).

As Figura 18 e Figura 20 apresentam fotos do sistema de flotação em coluna, composto pelas

colunas de 4", 6" e 2", localizadas na planta piloto do CETEM e fornecidas pela *Eriez*, Delta, Canadá. Nestes ensaios foram utilizadas as colunas com diâmetro interno de 2" (51 mm) e 4" (82 mm) e altura total de 6 metros.

Previamente à flotação, a polpa contendo entre 35-50% de sólidos em peso foi armazenada em tanques pulmão com capacidades de 1300-300 L equipado com agitador mecânico e com uma bomba do tipo vertical utilizada tanto para recirculação da polpa no tanque como para alimentação do circuito de condicionamento.

A partir do tanque pulmão a polpa foi alimentada, com controle de vazão, através de uma bomba peristáltica ao primeiro tanque de condicionamento no qual foi adicionado o depressor (quando aplicado), e o coletor foi condicionado no segundo tanque, ambos dosados com bombas dosadoras peristálticas da marca *Watson-Marlow* com ajuste de vazão digital (Figura 17). O pH foi controlado através de uma bomba do tipo diafragma da marca *Etatron* nas faixas de 8,5; 9,5 e 10,5.

O sistema de condicionamento, tanto para o depressor quanto para o coletor, e o ajuste de pH são compostos por um ou dois tanques cilíndricos com volume útil de 6 L cada um e possuem um sistema de agitação equipado com dois impelidores e com controle de velocidade feito por um inversor de frequência. O tempo médio de residência em cada condicionador foi em torno de 19 minutos e a transferência da polpa entre os tanques é feita por gravidade. Após o condicionamento com os reagentes, a polpa, também por gravidade, verteu até o terceiro tanque do circuito que possui as mesmas características dos tanques de condicionamento, onde a polpa foi diluída até 15-20% de sólidos em peso com adição de água com vazão controlada por um rotâmetro ou através da injeção de microbolhas de FAD (4.3.6). Após a diluição, a polpa foi alimentada através de uma bomba peristáltica para o circuito de flotação.

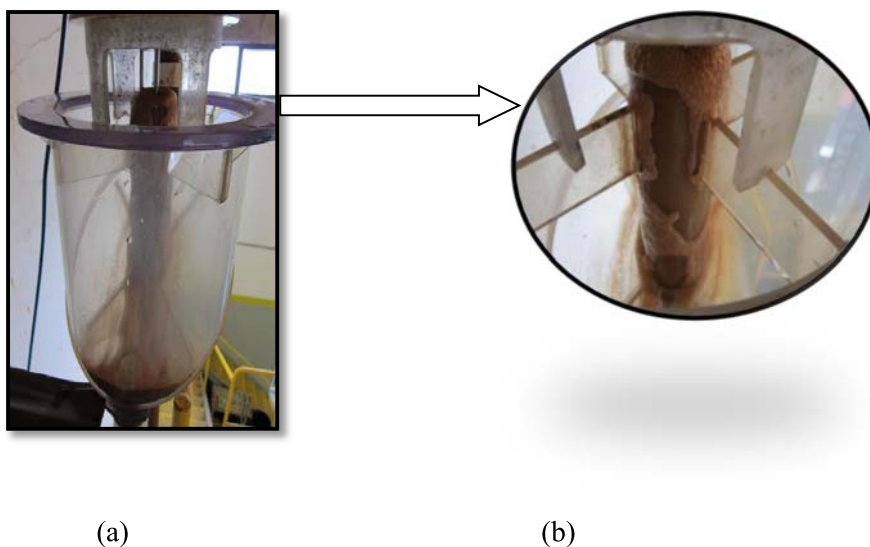
Em relação à operação da coluna de flotação, o controle de injeção de ar e água de lavagem foi feito através de rotâmetros. O controle da altura da camada de espuma foi realizado através da variação da vazão da bomba de retirada do afundado que é controlada por um sensor de medição de pressão instalado na coluna (Figura 15). A altura da camada de espuma em todos os ensaios variou entre 30-50 cm para a etapa *rougher*. A taxa de alimentação variou entre 6-24 kg/h de sólidos base seca e o tempo médio de residência da polpa na coluna de flotação variou entre 12-52 minutos. Para a LFA a velocidade superficial do ar ( $J_{ar}$ ) variou de 0,5 a 1,5 cm/s e a da água de lavagem ( $J_a$ ) variou de 0,2 – 0,4 cm/s. Nos ensaios com a LFC, utilizando a coluna de 2" a velocidade superficial do ar ( $J_{ar}$ ) e da água de lavagem ( $J_a$ ) foi fixado em 0,6 cm/s e 0,2 cm/s, respectivamente. Para os ensaios realizados na coluna de 4", com a amostra LFC-1, a velocidade superficial do ar ( $J_{ar}$ ) foi avaliada nos valores de 0,4 – 0,6 – 0,8 – 1 (cm/s) e a água de lavagem

( $J_a$ ) foi de 0,1 a 0,2 cm/s.

Após ajustado o nível desejado da variável em estudo, esperou-se um intervalo que variou entre 60 e 90 minutos, dependendo da variável estudada, para que fosse estabelecido o estado estacionário do processo e então era tomada uma amostra simultânea do fluxo do afundado e uma do flutuado por um tempo entre 3-10 minutos. As amostras de polpa dos produtos da flotação foram pesadas, secadas em estufa a temperatura entre 80-100 °C e após secas foram preparadas alíquotas para análises químicas e mineralógicas (quando aplicável). Com os dados dessas amostragens foram calculados todos os parâmetros de processo, como balanços de massa e metalúrgico, tempos de residência, capacidade de carregamento, etc. Nos estudos de flotação foram avaliadas as seguintes variáveis de processo:

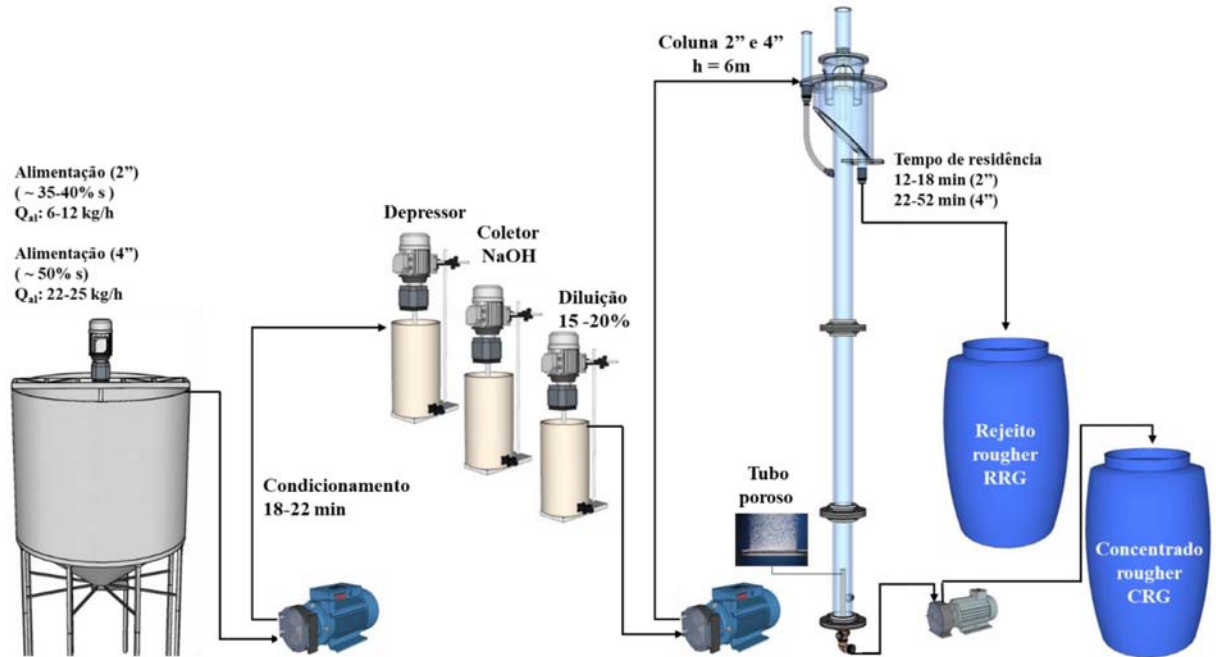
- Efeito da dosagem de depressor (quando aplicável);
- Efeito do tipo e dosagem de coletor e do pH;
- Efeito da variação da velocidade superficial do ar ( $J_{ar}$ ) e da água de lavagem ( $J_a$ ) e da vazão de diluição ( $Q_{dil.}$ );
- Efeito da injeção de microbolhas de FAD em conjunto com as bolhas convencionais.

Figura 15 - Vista parcial da coluna de flotação de 2" utilizada para os estudos de flotação considerando apenas a etapa *rougher* (a) e detalhe da interface polpa/espuma e zona de transbordo do fluxo do concentrado (b)



Fonte: produção própria

Figura 16 - Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação em coluna de 2" e 4" considerando apenas a etapa rougher. Amostras: lama de ferro A (LFA) e Lama de ferro C (LFC e LFC-1)



Fonte: produção própria

Figura 17 - Vista superior do tanque pulmão (1,3 m<sup>3</sup>) utilizado para armazenamento da polpa nos estudos de flotação em colunas de 2", 4" e 6" com configuração do tipo *rougher* e *rougher/cleaner*, escala piloto



Fonte: produção própria



Figura 18 - Vista parcial do circuito montado para os ensaios de flotação em coluna de 2" e 4", com etapa *rougher*, escala piloto



Fonte: produção própria

Figura 19 - Vista parcial do circuito montado para os ensaios de flotação em coluna de flotação de 2" e 6" com configuração *rougher*, escala piloto



Fonte: produção própria

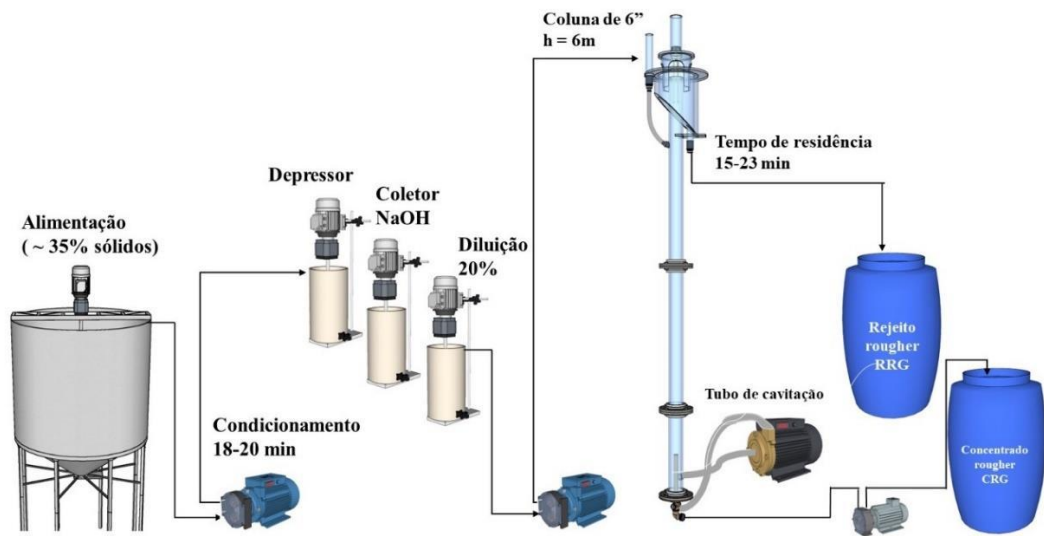
#### 4.3.3 Estudos de flotação em coluna de 6", flotação rougher (LFA)

A Figura 20 apresenta o fluxograma simplificado adotado nos estudos de flotação catiônica reversa em uma coluna de 6", considerando a etapa *rougher* para a LFA. A coluna de flotação possui diâmetro de 6" (152 mm) e altura de 6 metros. Os estudos de flotação seguiram, em termos gerais, os mesmos procedimentos adotados nos estudos de flotação em coluna de 2". A maior diferença avaliada entre os ensaios foi a escala e o tipo de borbulhador aplicado, sendo utilizado o tubo poroso na coluna de 2" e o borbulhador do tipo tubo de cavitação na coluna de 6". Esta avaliação foi realizada apenas com a amostra LFA.

Assim como adotado para os estudos de flotação em coluna de 2", a polpa contendo entre 34 - 36% sólidos em peso foi armazenada num tanque pulmão com capacidade de 1300 L dotado com agitador mecânico e com uma bomba do tipo vertical utilizada tanto para recirculação da polpa no tanque como para alimentação do circuito de condicionamento. A partir do tanque pulmão a polpa foi alimentada com controle de vazão através de uma bomba peristáltica ao primeiro tanque de condicionamento onde foi adicionado o depressor e a soda, ambos dosados com bombas dosadoras do tipo diafragma com ajuste de vazão manual. O sistema de condicionamento tanto para o depressor quanto para o coletor é constituído por dois tanques cilíndricos com volume útil de 20 L cada um e com um sistema de agitação equipado de dois impelidores e com controle de velocidade feito por um inversor de frequência. O tempo médio de residência em cada condicionador foi em torno de 10 minutos e a transferência da polpa entre os tanques feita por gravidade. Após o condicionamento com os reagentes, a polpa, também por gravidade, verte até o terceiro tanque do circuito que possui as mesmas características dos tanques de condicionamento, onde a polpa foi diluída até 20% de sólidos em peso com adição de água com vazão controlada por um rotâmetro. Após a diluição, a polpa foi alimentada através de uma bomba peristáltica para a coluna de flotação.

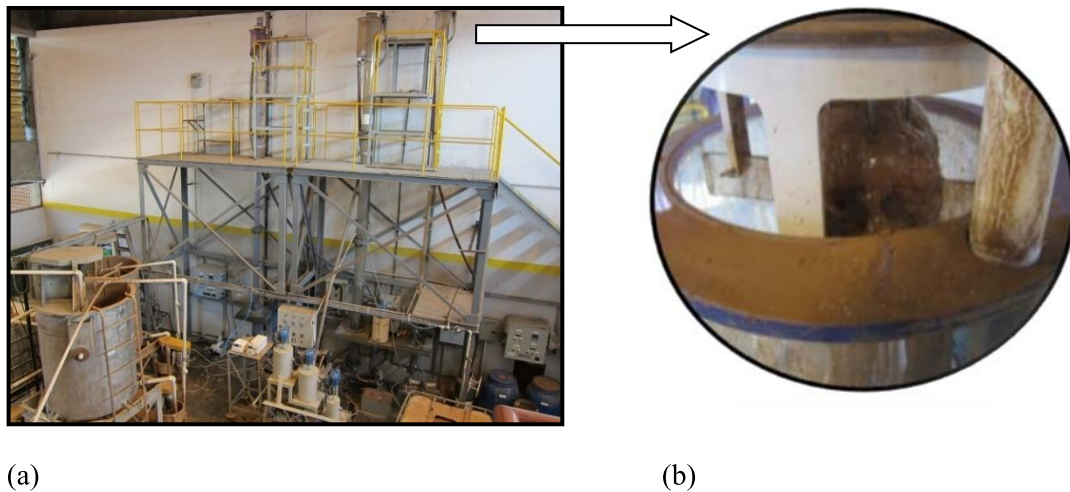
O controle da altura da camada de espuma foi feito através da variação da vazão da bomba de retirada do afundado que é controlada por um sensor de medição de pressão instalado na coluna. A Figura 21 apresenta a zona de transbordo da coluna de 6". A altura da camada de espuma em todos os ensaios variou entre 40-50 cm. A taxa de alimentação variou entre 65-72 kg/h de sólidos base seca e o tempo médio de residência da polpa na coluna de flotação variou entre 15 a 23 minutos. A velocidade superficial do ar ( $J_{ar}$ ) foi de 0,5 cm/s e a da água de lavagem ( $J_a$ ) foi ajustada para 0,2 cm/s.

Figura 20 - Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação em coluna de 6'' considerando apenas a etapa *rougher*. Amostra: lama de ferro A (LFA)



Fonte: produção própria

Figura 21 - Vista parcial da coluna de flotação de 6'' utilizada para os estudos de flotação considerando apenas a etapa *rougher* (a) e detalhe da interface polpa/espuma e zona de transbordo do fluxo do concentrado (b)



(a)

(b)

Fonte: produção própria

O critério de amostragem adotado foi igual aos ensaios realizados com a coluna de 2''. Com os dados dessas amostragens foram calculados todos os parâmetros de processo, como balanços de massa e metalúrgico, tempos de residência, capacidade de carregamento, etc. Foram avaliadas as seguintes variáveis de processo:

- Efeito da dosagem de depressor (quando aplicável);
- Efeito do tipo e dosagem de coletor e variação do pH;
- Avaliar o efeito de colunas de flotação com diferentes capacidades e o sistema de geração de bolhas;

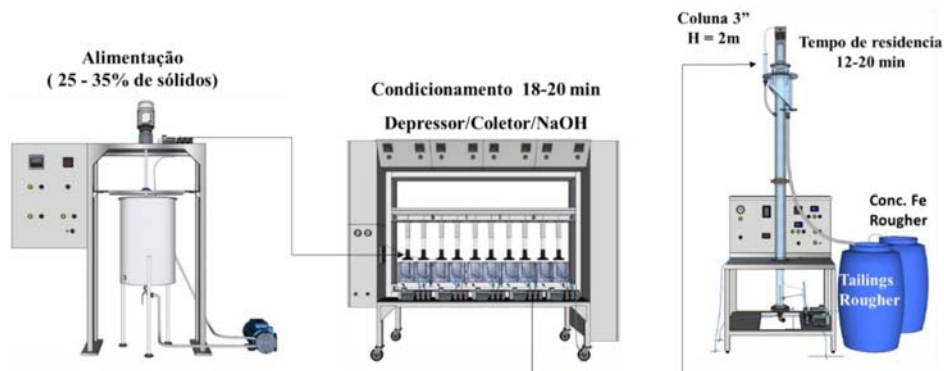
#### 4.3.4 Estudos de flotação em colunas de 3", flotação rougher (LFB)

A Figura 22 mostra a coluna de flotação 3" (76 mm) aplicada aos estudos de flotação *rougher* da amostra LFB, escala MPP. Os testes de flotação catiônica reversa, foram realizados em uma coluna com um diâmetro interno de 3", altura de 2 m e volume de 6,8 L, composto por três módulos ajustáveis. A polpa com 25-35% de sólidos em peso foi condicionada em quatro células de flotação da MPP, fornecida pela *Eriez*, sendo duas para o depressor (quando aplicável) e as outras duas para os coletores. O tempo médio de condicionamento foi em torno de 9 min tanto para o coletor quanto para o depressor.

O pH foi ajustado usando NaOH nos valores de 8,5, 9,5 e 10,5. Após o condicionamento, a polpa foi diluída para 20% de sólidos em peso e foi alimentada diretamente na coluna de 3". A taxa de alimentação variou entre 5-8 kg/h de sólidos base seca e o tempo de residência na coluna de flotação foi de 12 a 20 minutos e a altura da camada de espuma em todos os testes variou de 20 a 30 cm e foi controlada pela variação da vazão de bomba de retirada. A velocidade superficial do ar ( $J_{ar}$ ) variou de 0,5 a 0,6 cm/s e a da água de lavagem ( $J_a$ ) foi ajustada para 0,1 cm/s. Cada ensaio de flotação teve duração de 60-90 minutos e, após cada ensaio a amostra do concentrado *rougher* (produto afundado) e os rejeitos (produto flutuado) foram coletados por 5 min. As amostras de polpa dos produtos da flotação foram pesadas, floculadas e secadas em estufa a temperatura entre 80-100 °C e após secas foram preparadas alíquotas para análises químicas e mineralógicas para determinação do balanço metalúrgico. Com os dados dessas amostragens foram calculados todos os parâmetros de processo, como balanços de massa e metalúrgico, tempos de residência, capacidade de carregamento, etc. Foram avaliadas as seguintes variáveis de processo:

- Efeito da dosagem de depressor (quando aplicável);
- Efeito do tipo e dosagem de coletor e variação do pH;
- Efeito da variação da velocidade superficial do ar ( $J_{ar}$ ) e da água de lavagem ( $J_a$ ).

Figura 22 - Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação em coluna de 3" considerando apenas a etapa *rougher*, escala MPP. Amostra: Lama de ferro B (LFB)



Fonte: produção própria

#### 4.3.5 Estudos de flotação em colunas de 6" e 4", circuito *rougher/cleaner* (LFB)

Após a avaliação das principais variáveis de processo e otimização da etapa *rougher* ( $J_a$ ,  $J_{ar}$ , dosagem de reagentes, capacidade de carregamento, camada de espuma e tempo de residência,) utilizando a coluna de 3" (*rougher*) para amostra de LFB, também foi testado em escala piloto a adição de uma etapa de limpeza (*cleaner*), utilizando a coluna de 6" para realizar a etapa *rougher*, com borbulhador do tipo tubo de cavitação; e a coluna de 4" (82 mm) para a etapa *cleaner*, com borbulhador do tipo tubo poroso e 6 m de altura.

Assim como adotado para os estudos de flotação em coluna de 2" e 6", circuito *rougher*, também foi adotado para os ensaios com configuração *rougher/cleaner* a homogeneização da polpa contendo entre 25% de sólidos em peso em um tanque pulmão com capacidade de 1300 L dotado com agitador mecânico e com uma bomba do tipo vertical utilizada tanto para recirculação da polpa no tanque como para alimentação do circuito de condicionamento.

A partir do tanque pulmão a polpa alimentou, com controle de vazão através de uma bomba peristáltica, o primeiro tanque de condicionamento onde foi adicionado o depressor (quando aplicável) e a soda, ambos dosados com bombas dosadoras do tipo peristálticas da marca *Watson-Marlow* com ajuste de vazão digital. O sistema de condicionamento tanto para o depressor e ajuste de pH quanto para o coletor é constituído por dois tanques cilíndricos com volume útil de 20 L cada um e que possuem um sistema de agitação dotado com dois impelidores e com controle de velocidade feito por um inversor de frequência. O tempo médio de residência em cada condicionador foi em torno de 10 minutos e a transferência da polpa entre os tanques feita por gravidade. Após o condicionamento com os reagentes, a polpa, também por gravidade, verte até o terceiro tanque do circuito que possui as mesmas

características dos tanques de condicionamento, onde a polpa é diluída até 20% de sólidos em peso, com adição de água com vazão controlada por um rotâmetro. Após a diluição, a polpa é alimentada através de uma bomba peristáltica para a coluna de flotação com diâmetro de 6". O circuito testado é aberto, portando o fluxo do concentrado *rougher* (afundado) alimenta a etapa *cleaner* (coluna de 4"), também através de uma bomba peristáltica. O produto afundado da coluna de 4" foi considerado o concentrado final (concentrado *cleaner* – CCL) e o flotado da etapa *rougher* (RRG) e da *cleaner* (RCL) correspondem ao o rejeito final (RF) do circuito *rougher/cleaner* (Figura 23).

O controle de injeção de ar e água de lavagem foi realizado através de rotômetros. O controle da altura da camada de espuma foi feito através da variação da vazão da bomba de retirada do rejeito que é controlada por um sensor de medição de pressão instalado na coluna. Nos ensaios com a amostra LFB a taxa de alimentação variou entre 60-70 kg/h base seca. O valor de  $J_{ar}$  testado foi de 0,3 cm/s e o valor de  $J_a$  avaliado foi de 0,2 cm/s. O tempo de residência na etapa de flotação variou entre 15-23 minutos dependendo da condição de processo testada e da etapa (*rougher* ou *cleaner*).

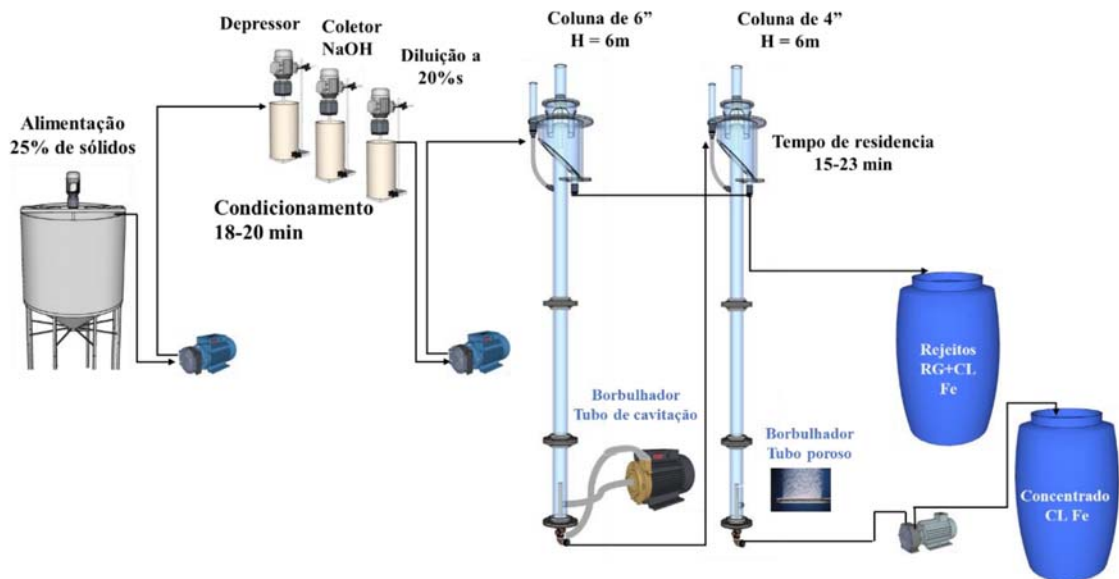
Após ajustado o nível desejado da variável de estudo, o critério de amostragem adotado foi um intervalo de 60 a 90 minutos, dependendo da variável estudada, para que seja estabelecido o estado estacionário do processo e então foi tomada uma amostra simultânea do fluxo do CRG e dos rejeitos RRG e RCL por um tempo entre 1-3 minutos. As amostras de polpa dos produtos da flotação foram pesadas, secadas em estufa a temperatura entre 80-100 °C e após secas foram preparadas alíquotas para análises químicas e mineralógicas.

Com os dados dessas amostragens foram calculados todos os parâmetros de processo, como balanços de massa e metalúrgico, tempos de residência, capacidade de carregamento, etc. Foram avaliadas as seguintes variáveis de processo:

- Efeito da dosagem de depressor e da variação do pH;
- Efeito da dosagem e tipo de coletor;
- Efeito da adição de uma etapa de limpeza (*cleaner*).



Figura 23 - Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação nas colunas de 6" e 4" considerando circuito *rougher/cleaner*. Amostra: LFB



Fonte: produção própria

#### 4.3.6 Estudos de flotação com injeção de microbolhas (LFC e LFC-1)

O sistema montado de injeção de microbolhas de FAD é composto por um vaso saturador projetado para ensaios contínuos, com capacidade de até 10 L/min, tipo leito de percolação (70 cm de *Pall rings*), constituído de um vaso de pressão em aço carbono, manômetro para controle da pressão, válvula de segurança e de alívio do excesso de ar (PSV) e sistema de depressurização do fluxo (válvula agulha de 1/4"). No vaso saturador foi injetado ar comprimido e a pressão ( $P_{sat}$ ) aplicada foi de 4 kgf/cm<sup>2</sup>, controlada por um filtro-regulador (*Bell air*). Neste sistema a água, provida do sistema de abastecimento do CETEM, alimentou o saturador através de uma bomba helicoidal marca NETZCH modelo NM015BY02S12B (controlada por um inversor de frequência marca WEG) a uma vazão de 0,8, 1,0 e 2,0 L/min controlada por um rotâmetro da OMEL (0 a 5 NL/min) (Figura 24).

Os ensaios de flotação com injeção de microbolhas de FAD foram realizados seguindo o procedimento do ensaio padrão, utilizando as colunas de 2" e 4" (73), adicionando as microbolhas através da injeção direta de água saturada na base do segundo tanque de condicionamento junto com a polpa já condicionada com os reagentes, como diluição da polpa para alimentar os ensaios de flotação. Após o tempo de residência de 21 min no segundo tanque, a polpa com microbolhas alimentou a coluna de flotação através de uma bomba peristáltica.

Figura 24 – Sistema montado para injeção de microbolhas de FAD nos ensaios de flotação em coluna com a amostra LFC.  $P_{sat}$ : 5 kgf/cm<sup>2</sup>;  $Q_{dil}$ : 0,8 - 2 L/min



Fonte: produção própria

#### 4.4 ESTUDOS FUNDAMENTAIS: QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

Com o objetivo de contribuir na compreensão do fenômeno de interação-adsorção dos dois tipos de coletores catiônicos amida-amina e do depressor amido na superfície dos cristais de quartzo e hematita foram realizados o estudo da molhabilidade através da determinação do ângulo de contato e a determinação do potencial eletrocinético (potencial zeta). A água de alta pureza (Tipo I, MilliQ® Element, Millipore), com resistividade maior que 18,2 M $\Omega$  cm<sup>-1</sup> (a 298 K), foi utilizada no preparo das soluções com diferentes concentrações dos coletores do tipo amida



amina e na limpeza da superfície dos minerais.

Antes de iniciar os experimentos os cristais de hematita e quartzo foram adequados à granulometria conforme procedimento descrito no tópico 4.2.1, com 100% da amostra passante em 38  $\mu\text{m}$ . A limpeza da superfície foi realizada com a polpa a 50% com os minerais em água MiliQ, aquecida à uma temperatura de 60-80°C sob agitação em uma placa magnética durante 15-20 minutos. Após o aquecimento a amostra foi lavada novamente com a água MiliQ e filtrada à vácuo em filtros com microporos de 14  $\mu\text{m}$ . A fração filtrada seguiu para secagem na estufa a 40°C por 1 hora. A cada procedimento de limpeza adotado foi analisado o ângulo de contato para os minerais hematita e quartzo para validar o método. A determinação do ângulo de contato e do potencial eletrocinético só foram realizadas quando ambos apresentaram valor zero ( $\theta \leq 20^\circ$ ), atribuindo caráter hidrofílico e comprovando assim a eficiência do procedimento de limpeza.

Antes de realizar as análises de química de superfície, os cristais e os surfactantes foram caracterizados. Os cristais foram caracterizados através de DRX (4.2.2).

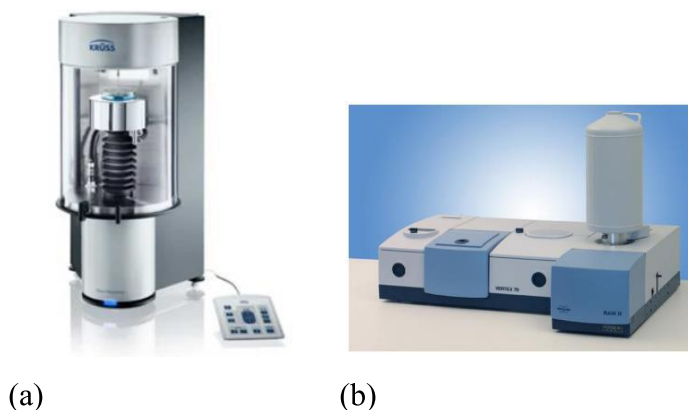
#### 4.4.1 Caracterização dos coletores através da CMC, FTIR e RMN

O coletor que apresentou o melhor desempenho metalúrgico neste estudo foi caracterizado aplicando a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN) para a determinação de sua estrutura e peso molecular, além da análise de concentração micelar crítica (CMC) avaliada através da tensão superficial.

A medida de tensão superficial da solução do coletor aplicado neste estudo foi realizada com o tensiômetro *Kruss K100* (Figura 25(a)). Neste equipamento as medidas de tensão superficial foram 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). A partir dos dados obtidos de força o *software* do tensiômetro fornece a tensão superficial em mN/m. As medidas de tensão superficial foram realizadas para diferentes concentrações dos coletores (0 a 1500 mg/L), em pH natural ( $\sim 7,5$ ) e pH 10,5, na temperatura em torno de 25 °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. 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.

Figura 25 – (a) Tensiômetro da *Kruss* K100 utilizado para as medidas de CMC e ângulo de contato dos minerais puros de hematita e quartzo (b) Bruker Optics Inc. (2010) (Adaptado). Espectrômetro Vertex 70, da *Bruker*



Fonte: produção própria

Os espectros infravermelhos a transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos pelo espectrômetro *Bruker* modelo *Vertex 70* (Figura 25(b)). E a leitura com infravermelho foi realizada utilizando uma pastilha de KBr (Sigma-Aldrich), onde foi depositado um filme do reagente e a técnica utilizada foi por transmissão. Os espectros foram obtidos na resolução ( $4\text{ cm}^{-1}$ ), no intervalo espectral de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  e com número de varreduras individuais de 200 vezes com supressão de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . A fonte utilizada é do tipo *Globar*, beam-splitter de KBr e o detector RT-DLaTGS.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  das amostras dos coletores analisados foram obtidos, respectivamente, a  $400\text{MHz}$  e a  $200\text{MHz}$  em um espectrômetro *Bruker* (AVANCE 400), utilizando-se uma sonda dual (5 mm) de detecção direta de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O solvente empregado foi o clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) com volume de  $500\text{ }\mu\text{L}$ . Para determinação da caracterização da estrutura química foi utilizada  $100\text{ }\mu\text{L}$  de cada amostra. O espectro utilizado foi de RMN $^1\text{H}$ , com 16 números de *scans* em um tempo de aquisição de  $4,08\text{s}$ . E também o espectro de RMN $^{13}\text{C}$  quantitativo, com 20480 *scans* e  $0,63\text{s}$  de tempo de aquisição.

#### 4.4.2 Análise de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas no equipamento *Tensiometer* (Tensiômetro) *Krüss* K100 (Figura 25 (a)), através do método de ascensão capilar pela técnica de *Washburn*. O método de *Washburn* (MW) é uma técnica robusta de medição de ângulo de contato baseado na taxa do fluxo de líquido em um leito compactado de partículas em pó (fluxo de líquidos através de tubos capilares de raio conhecido ( $r$ ), de acordo com a Lei de *Poiseuille* (SUTERA; SKALAK, 1993). O método considera a altura/peso usando o conceito de ascensão capilar (DOVE; BUCKTON; DOHERTY, 1996; YUAN; LEE, 2013). O MW pode ser obtido monitorando a altura ( $h$ ) da frente do líquido ascendente *versus* o tempo ( $t$ ) através de um leito de partículas compactadas e  $h$  calculado com base na Eq. 18 (SUBRAHMANYAM; PRESTIDGE; RALSTON, 1996). O MW também pode ser conduzido monitorando a massa ( $m$ ) do líquido ascendente ao longo de um leito de partículas em função do tempo ( $t$ ) com base na Eq. 19 (SIEBOLD *et al.*, 2000). Onde a viscosidade dinâmica ( $\eta$ ), gravidade específica ( $\rho$ ) e tensão superficial ( $\gamma_{LG}$ ) do líquido ascendente são variáveis conhecidas. O raio representativo ( $r$ ) da rede de tubos capilares que compõem o leito compactado de partículas é representado pela constante capilar ( $c$ ) na Eq. 19.

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r\gamma_{LG} \cos \theta}{2\eta} \quad (18)$$

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c\rho\gamma_{LG} \cos \theta}{\eta} \quad (19)$$

$m$  = massa de líquido absorvido;  $t$  = tempo gasto para a absorção;  $\rho$  = massa específica do líquido;  $\gamma_{LG}$  = tensão superficial do líquido;  $\eta$  = viscosidade dinâmica do líquido;  $\theta$  = ângulo de contato de avanço;  $c$  = constante capilar;  $r$  = raio do tubo capilar e  $h$  = altura do líquido.

Como as amostras estavam pulverizadas foi realizado o método de sorção, em que a amostra foi adicionada a um tubo capilar (50 mm de altura, 10 mm de diâmetro) e cuidadosamente compactada até atingir 20 mm de altura, sob a base do tubo composta por uma vedação circular metálica (78,5 mm<sup>2</sup>) mantendo a amostra sobre um papel de filtro permeável (Figura 26(a)). Em cada ensaio, um novo papel de filtro permeável foi colocado na placa de vidro metálica. Após a compactação o tubo capilar foi pendurado no equipamento dotado de uma eletrobalança, representada nas Figura 26 (b)(c), que se desloca de forma ascendente e descendente até a superfície do líquido. À medida que a amostra se aproxima lentamente da superfície do líquido

contido no *vessel* começa a ser calculado o ganho de massa em função do tempo e assim iniciado a leitura. Na medição do ângulo de contato foi utilizado o n-heptano e n-hexano para obter a constante de capilaridade e água MiliQ em pH=10,5 para a medição dos ângulos. Ensaios foram realizados com captura de 540 pontos e com tempo de leitura de cerca de 180 segundos. A taxa de absorção do líquido ( $m^2/t$ ) foi determinado automaticamente e o ângulo de contato calculado pela Eq. 19, uma vez que os valores utilizados para água (pH 10,5) foram  $\eta = 1,0$  mPa.s,  $\rho = 1,0$  g/mL,  $\gamma_{LG} = 70,8$  mN/m e para n-heptano  $\eta = 0,41$  mPa s,  $\rho = 0,68$  g/mL,  $\gamma_{LG} = 20,40$  mN/m, eram conhecidos a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . A constante capilar ( $c$ ) na Eq. 19 é dependente da porosidade do leito das partículas após a realização da compactação. O “ $c$ ” foi calculado pela percolação de um líquido de referência n-heptano e n-hexano. O valor de “ $c$ ” foi determinado em triplicada, em média  $c = 4.10^{-6} \pm 0,04$  cm<sup>5</sup> para o mineral de quartzo e  $c = 2.55^{-6} \pm 0,04$  cm<sup>5</sup> para o mineral de hematita já que foi realizado o mesmo procedimento para a compactação e a granulometria foi a mesma.

Figura 26 - (a) Amostra no tubo capilar (marcação da altura 2 cm); (b) Cubeta onde é colocado o fluido para a análise; (c) Ascensão capilar em andamento com a amostra.



Fonte: Pereira; Monte (2012)

#### 4.4.3 Determinação do potencial eletrocinético

As medidas de potencial eletrocinético do quartzo e hematita foram realizadas pelo equipamento da marca *Malvern Instruments*, modelo *Zetasizer Nano ZS*, do LTM/UFRGS (Figura 27). Para cada ensaio de determinação de potencial zeta, foi utilizado o NaCl  $10^{-3}$  mol/L como eletrólito suporte para manter a força iônica do meio constante. Os chamados eletrólitos indiferentes são substâncias para as quais o aumento de sua concentração em solução não interfere no ponto isoelétrico de um determinado mineral. Por outro lado, as espécies  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  são determinadoras de potencial (IDP).

Para a determinação do potencial eletrocinético foi adicionado uma suspensão com a porcentagem de sólidos (0,1%) para ambos minerais. Os moduladores de pH foram o NaOH e HCl. O equipamento utiliza a equação de *Henry* com a aproximação de *Smoluchowski* para realizar o cálculo do potencial zeta através do *Zetasizer Software* v. 6.20. As leituras foram realizadas em triplicata para cada amostra, variando o pH de 2 a 11, com tempo de leitura de cerca de 120 segundos. Foram realizadas leituras com o mineral puro e depois condicionado com diferentes concentrações para os dois tipos de coletor testados (0, 2,5, 5, 40, 50, 100, 150 e 200 mg/L).

Figura 27 - Equipamento Zeta sizer Nano series (Nano-ZS) – Malvern utilizado para as medidas de potencial zeta



Fonte: produção própria

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da caracterização física, química e mineralógica das três amostras de lama Fe (LFA, LFB e LFC) assim como os resultados dos estudos de concentração por flotação em colunas com configuração reversa. Os resultados foram avaliados sobre o desempenho metalúrgico em termos de teor e recuperação de Fe e dos principais contaminantes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Também são apresentados os resultados dos estudos fundamentais que, além de caracterizar os cristais de hematita e quartzo e os coletores aplicados, também avaliaram a interação destes coletores utilizados sobre a superfície dos cristais quanto à sua molhabilidade (ângulo de contato) e o potencial eletrocinético para diferentes dosagens e valores de pH.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE LAMA DE Fe

As densidades das amostras determinadas por picnometria de gás hélio foi de  $3,9 \text{ g/cm}^3$  para LFA e LFB e  $3,4 \text{ g/cm}^3$  para LFC. O segundo lote da amostra LFC, que alimentou os ensaios de flotação *rougher* utilizando a coluna de 4", foi denominada de LCT-1.

A Tabela 7 apresentam as distribuições granulométrica da amostra das lamas LFA, LFB, LFC e LFC-1 e as Tabela 9 e Tabela 8 apresentam a composição mineralógica de cada amostras determinada por DRX (Refinamento *Rietveld*) e os resultados da análise química determinada via FRX das lamas LFA, LFB, LFC e LFC-1. A distribuição granulométrica das amostras mostrou que as três amostras apresentaram distribuições similares, com os diâmetros característicos  $D_{32}$ ,  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  de  $4,5 \mu\text{m}$ ,  $2,0 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$  e  $32 \mu\text{m}$  respectivamente para LFA;  $4,7 \mu\text{m}$ ,  $1,9 \mu\text{m}$ ,  $11 \mu\text{m}$  e  $38 \mu\text{m}$  para LFB e  $5,2 \mu\text{m}$ ,  $2,3 \mu\text{m}$ ,  $12,3 \mu\text{m}$  e  $37 \mu\text{m}$  para LFC. A amostra LFC-1 apresentou ser uma amostra mais grosseira, com  $D_{32}$ ,  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  de  $12,2 \mu\text{m}$ ,  $7,7 \mu\text{m}$ ,  $27,5 \mu\text{m}$  e  $90,9 \mu\text{m}$ .

As análises químicas para ambas as amostras LFA e LFB mostraram que o teor de Fe analisado foi em torno de 40-45%. Quanto aos principais contaminantes, destacaram-se  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com teores de 29% e 3% para a LFA e 33% e 5% para a LFB, respectivamente (Tabela 8). Ambas as amostras (LFA e LFB) são provenientes do *underflow* do espessador. Já a amostra LFC, que representa o rejeito da separação magnética, apresentou teores mais baixo de Fe, de 31% e 4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além de maior teor quanto ao principal contaminante, com 50% de  $\text{SiO}_2$  quando comparado às demais amostras LFA e LFB. E a amostra, LFC-1, proveniente do mesmo fluxo da LFC, apresentou teor de Fe inferior, de 21,5%; e quanto aos principais contaminantes, destacaram-se  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com teores de 65% e 2,6%.

Tabela 7 - Distribuição granulométrica das amostras LFA, LFB, LFC e LFC-1. Determinação em equipamento *Mastersize*

Amostras	D <sub>32</sub> μm	D <sub>10</sub> μm	D <sub>50</sub> μm	D <sub>90</sub> μm
LFA	4,5	2,0	10,3	32,5
LFB	4,7	1,9	10,9	38,3
LFC	5,2	2,3	12,3	37,2
LFC-1	12,2	7,7	27,5	90,9

Tabela 8 - Análise químicas das amostras de lama LFA, LFB e LFC

Amostras	Fe (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P (%)	Mn (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)
LFA	45,2	28,6	3,1	0,09	0,09	0,13	0,05	0,06
LFB	39,6	33,4	5,1	0,09	0,10	0,10	0,20	0,70
LFC	30,8	50,4	3,9	0,07	0,09	0,09	0,05	0,12
LFC-1	21,5	64,7	2,6	0,05	0,10	-	-	-

Os estudos de caracterização mineralógica (DRX com refinamento *Rietveld*) indicaram que os minerais mais abundantes na amostra LFA são hematita (51,5%), quartzo (27,9%), goethita (13,3%), caulinita (4,6%), magnetita (0,6%), ilita (1,6%) e gibsita (0,5%). Comparando com a amostra LFB o teor de hematita e quartzo foram bem próximos, com valores de 54,6% e 28,9%, respectivamente. A maior diferença foi para os teores de goethita, que apresentou teor bem inferior de 6,4% e o teor de caulinita que foi maior, alcançando valor de 6,8%. Os outros minerais presentes são a ilita (2,4%), além de talco (0,6%) e clorita (0,3%) somados representaram nas amostras LFA e LFB 2,1 a 3,3%, respectivamente. A LFC é a amostra de menor teor, com teor de hematita de 37,3% e maior teor de quartzo, representando quase metade da amostra, com 49,2%. O teor de caulinita foi de 3,7% e os outros minerais presentes é a muscovita que representa 3,1%, da classe de filossilicatos, 0,5% de rutilo e 0,3% de gibsita (Tabela 9). A amostra LFC-1 se mostrou com teor de hematita inferior à primeira amostra, com 24,8% e teor de quartzo muito elevado, da ordem de 65,3%, seguido de caulinita com 3,8%, goethita com 2,6% e os 3,4% de outros minerais se referem a gibsita (1,5%) e a muscovita (1,9%).

Tabela 9 - Composição mineralógica das amostras de lama LFA, LFB e LFC caracterizada através DRX método *Rietveld*

Amostras	Hematita (%)	Goethita (%)	Quartzo (%)	Caulinita (%)	Magnetita (%)	Outros (%)
LFA	51,5	13,3	27,9	4,6	0,6	2,7
LFB	54,6	6,4	28,9	6,8	-	3,7
LFC	37,3	6,0	49,2	3,7	-	3,8
LFC-1	24,8	2,6	65,3	3,8	0,1	3,4

Como descrito no tópico (4.1) a amostra de ferro LFC é o rejeito proveniente da separação magnética (*SLon - Outotec*). A Tabela 10 apresenta a caracterização mineralógica dos fluxos

*overflow*, que alimenta a separação magnética, o concentrado magnético e o rejeito (LFC). Foi observado que o *overflow*, que alimenta a etapa de separação magnética, apresenta 53% de hematita, 31% de quartzo, 10% de goethita e 3% de caulinita, composição muito semelhante à LFA. O concentrado magnético enriqueceu de 53% para 77%, principalmente devido à redução de quartzo que foi de 31% para 8%. O teor de caulinita reduziu pouco, de 3,3% para 2,2%. A fração do rejeito da separação magnética, que corresponde as amostras LFC e LFC-1, apresentou uma composição mineralógica média entre as duas amostragens (LFC e LFC-1), apresentadas na Tabela 9.

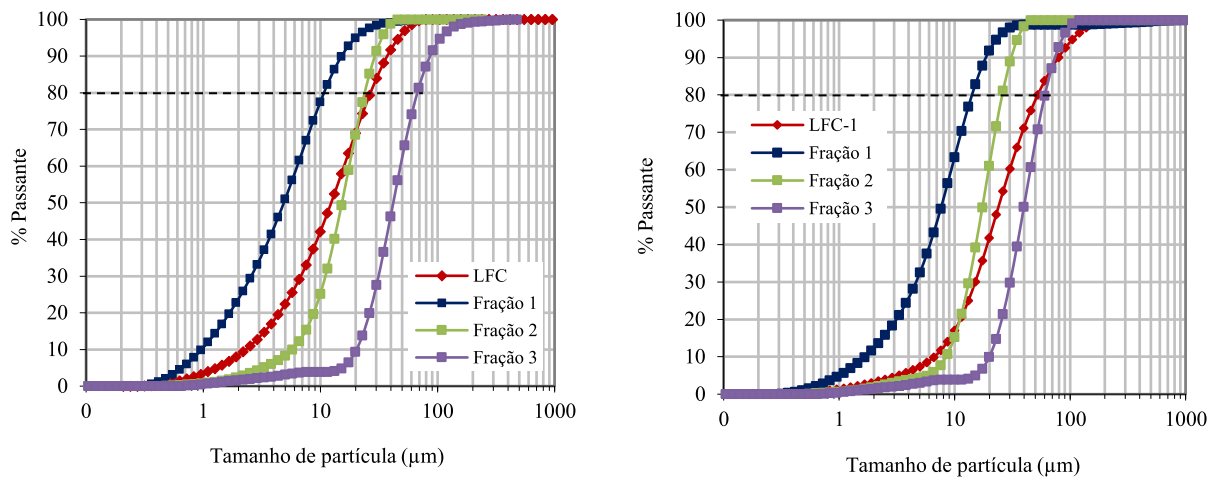
Tabela 10 - Composição mineralógica dos fluxos da separação magnética, alimentação (*overflow* da deslamagem), concentrado magnético e não magnético (rejeito) – amostra de lama LFC

Amostras	Hematita (%)	Goethita (%)	Quartzo (%)	Caulinita (%)	Outros (%)
Alimentação	53,0	10,2	30,7	3,3	2,8
Magnético	77,2	10,0	8,1	2,2	2,5
Não magnético	29,7	6,8	56,2	4,3	3,1

Para se entender melhor o comportamento das amostras LFC e LFC-1, foram realizadas análises de distribuição de tamanho de partícula por difração *laser*, química (fluorescência de raios-X) e mineralógica (difração de raios-X) das três frações (1, 2 e 3) obtidas após classificação por sedimentação. Para a amostra LFC, as frações 1, 2 e 3 apresentaram os percentuais em massa, relativo à massa total da amostra, de 31 %, 44 % e 25 %, respectivamente e, para a amostra LFC-1 os percentuais em massa foram 9 %, 37 % e 54 %. A Figura 28 (a) apresenta a distribuição granulométrica por cada fração obtida na classificação para a amostra LFC. A Fração 1 (F1), denominada “coloidal”, apresentou um  $D_{80}$  11  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  5  $\mu\text{m}$  e  $D_{10}$  1  $\mu\text{m}$ ; a Fração 2 (F2), denominada de “ultrafinos”, apresentou um  $D_{80}$  24  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  15  $\mu\text{m}$  e  $D_{10}$  6  $\mu\text{m}$  e a Fração 3 (F3), denominada de “finos”, apresentou um  $D_{80}$  67  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  42  $\mu\text{m}$  e  $D_{10}$  20  $\mu\text{m}$ . Já a amostra LFC-1, a F1 apresentou  $D_{80}$  16  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  9  $\mu\text{m}$  e  $D_{10}$  2  $\mu\text{m}$ ; a F2 apresentou  $D_{80}$  26  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  17  $\mu\text{m}$  e  $D_{10}$  8  $\mu\text{m}$  e a F3 apresentou  $D_{80}$  61  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  40  $\mu\text{m}$  e  $D_{10}$  20  $\mu\text{m}$ .



Figura 28 - Distribuição granulométrica das frações 1, 2 e 3, classificadas por sedimentação, (a) da LFC (b) LFC-1 determinada por difração *laser*



Fonte: produção própria

A Figura 29 apresenta o aspecto visual das frações 1 ( $-10 \mu\text{m}$ ), 2 ( $-20 \mu\text{m} + 10 \mu\text{m}$ ) e 3 ( $+ 20 \mu\text{m}$ ) obtidas na classificação por sedimentação da amostra LFC, que se assemelha às frações classificadas da amostra LFC-1. Fica evidente que os minerais se concentram em certas faixas granulométricas apenas pelas cores das frações. Este fato é corroborado pelos resultados obtidos de DRX por fração apresentado na Figura 30.

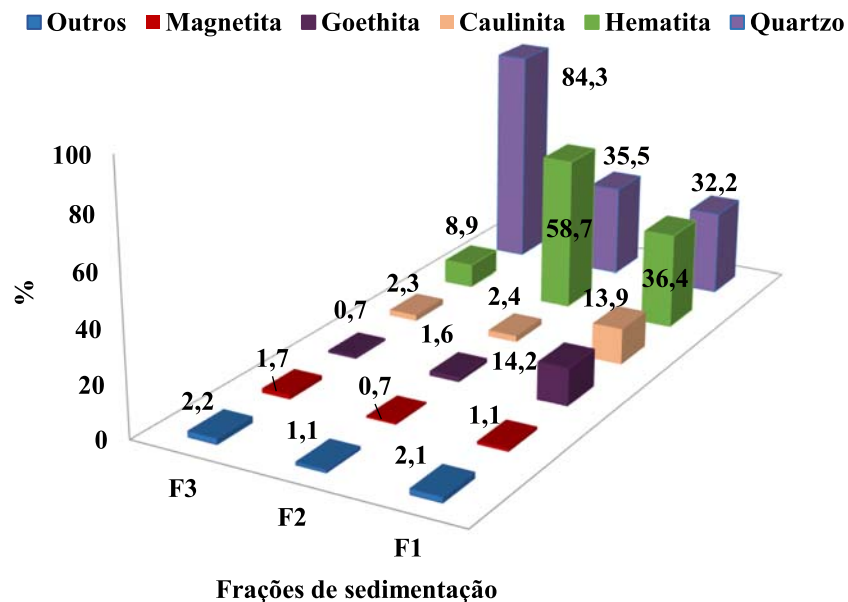
Figura 29 - Aspecto visual das frações 1 ( $-10 \mu\text{m}$ ), 2 ( $-20 \mu\text{m} + 10 \mu\text{m}$ ) e 3 ( $+ 20 \mu\text{m}$ ) obtidas na classificação por sedimentação da amostra LFC



Fonte: produção própria

A Figura 30 e Tabela 11 apresentam a caracterização mineralógica e química das frações granulométricas classificadas da amostra LFC. A fração “3”, considerada a fração mais grosseira, denominada de “finos” com  $D_{50}$  42  $\mu\text{m}$ , é constituída majoritariamente de quartzo que representa 84% (85,7% de  $\text{SiO}_2$ ), 9% de hematita e 1,7% de magnetita (8,8% de Fe); a fração “2”, denominada “ultrafinos”, é composta basicamente de hematita com 59% (44% Fe) e 36% de quartzo (34%  $\text{SiO}_2$ ) e a fração “1”, considerada a mais fina “coloidal”, com  $D_{50}$  5  $\mu\text{m}$  é mais homogênea, com 36% de hematita (32% Fe), 32% de quartzo (35%  $\text{SiO}_2$ ), 14% de caulinita (11%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e 14% de goethita.

Figura 30 - Caracterização mineralógica por DRX (*Rietveld*) das frações granulométricas 1(F1), 2 (F2) e 3 (F3) obtidas por classificação por sedimentação da amostra LFC



Fonte: produção própria

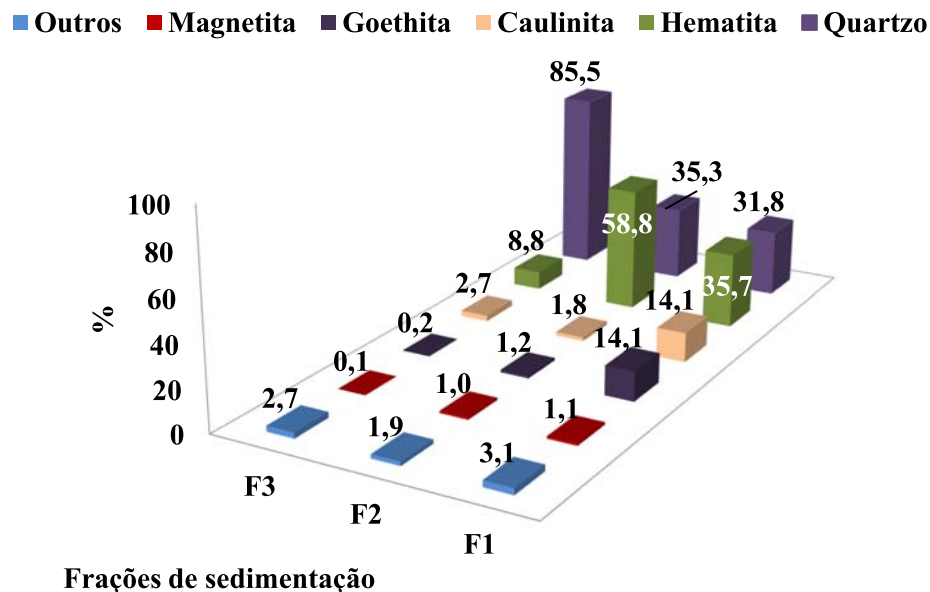
Tabela 11 - Análise química das frações granulométricas classificadas obtidas a partir da leitura de FRX. Amostra LFC

Frações LFC	Fe (%)	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	P (%)	Mn (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	CaO (%)	MgO (%)
Fração 1	31,90	34,90	11,05	0,21	0,26	0,17	0,14	0,21
Fração 2	44,04	33,61	1,99	0,03	0,05	0,10	0,07	0,10
Fração 3	8,83	85,74	1,13	0,02	0,02	0,02	0,05	0,11
Alim.	30,79	50,36	3,85	0,07	0,09	0,09	0,05	0,12

A Figura 31 e Tabela 12 apresentam a caracterização mineralógica e química das frações granulométricas classificadas da amostra LFC-1. A F3 com  $D_{50}$  40  $\mu\text{m}$ , é constituída

majoritariamente de quartzo que representa 86% (X% de SiO<sub>2</sub>), 9% de hematita e 3% de caulinita (X% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); a F2, é composta basicamente de hematita com 59% (X% Fe) e 35% de quartzo (X% SiO<sub>2</sub>) e a F1, com D<sub>50</sub> 9 µm é mais homogênea, com 36% de hematita (X% Fe), 32% de quartzo (X% SiO<sub>2</sub>), 14% de caulinita (X% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e 14% de goethita. Apesar da distribuição granulométrica e mássica serem diferentes entre as amostras (Figura 28), devido a retirada da fração mais “coloidal” abaixo de 5 µm, a distribuição dos minerais nas frações é muito parecida. Em ambas amostras fica evidente que mineral de interesse, a hematita, se concentra na faixa granulométrica considerada intermediária, F2; e a principal ganga (quartzo) se encontra na fração considerada mais grosseria, F3.

Figura 31 - Caracterização mineralógica por DRX (*Rietveld*) das frações granulométricas 1(F1), 2 (F2) e 3 (F3) obtidas por classificação por sedimentação da amostra LFC-1



Fonte: produção própria

Tabela 12 - Análise química das frações granulométricas classificadas obtidas a partir da leitura de FRX. Amostra LFC-1

Frações LFC-1	Fe (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	P (%)	Mn (%)
Fração 1	27,7	35,7	13,6	0,19	0,23
Fração 2	42,2	34,2	2,47	0,066	0,1
Fração 3	8,35	85,2	1,57	0,019	0,1
Alim.	21,5	64,7	2,56	0,054	0,1

## 5.2 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO EM COLUNAS – LFA, LFB e LFC

### 5.2.1 Flotação de lama de Fe (LFA) em coluna de 2”, flotação RG

Os estudos de flotação *rougher* foram realizados em três escalas, sendo uma em coluna de 2” de diâmetro, outra de 6” de diâmetro e por fim em coluna de 4” de diâmetro, todas com 6 m de altura. Este tópico apresenta e discute os resultados obtidos nos estudos de flotação *rougher* em coluna de 2” de diâmetro, amostra lama de Fe A (LFA).

Foram testados dois coletores catiônicos para flotação com configuração reversa, circuito *rougher*, sendo o EDA-C (eteramina) e o Flotisor 5530 (amido amina), ambos fornecidos pela *Clariant*.

A Tabela 13 apresenta os resultados de recuperação em massa e metalúrgica de Fe, assim como os teores de Fe, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dos produtos concentrado e rejeito dos ensaios de flotação aplicando EDA-C como coletor. Foram utilizadas dosagens de EDA-C da ordem de 100 g/t na ausência de amido de milho gelatinizado como depressor para valores de pH de 8,5, 9,5 e 10,5 e com dosagem de depressor da ordem de 500 g/t para valores de pH de 9,5 e 10,5. A partir da LFA com 45,2% de teor de Fe, 28,5% de SiO<sub>2</sub> e 3,1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o melhor resultado obtido foi na ausência de depressor em pH de 8,5, que produziu um concentrado com teor de Fe da ordem de 58% e recuperação em massa e metalúrgica de Fe de respectivamente 68% e 88%. Os valores das impurezas de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram da ordem de 11% e 3%. O aumento do pH na flotação de 8,5 para valor de 9,5, na ausência de depressor e para dosagem de EDA-C da ordem de 100 g/t, levou ao aumento do teor de Fe no concentrado, de 58% a 64%, porém com elevadas perdas de recuperação em massa, de 68% para 47% e metalúrgica de Fe, de 88% para 67%, acompanhado de um aumento de 16% para 28% de teor de Fe no rejeito. Nos ensaios com pH de 10,5, apesar de apresentar um teor de Fe de 56%, mais baixo que em pH 9,5, a mesma tendência é observada com relação à recuperação em massa, que caiu para 28% e a metalúrgica de Fe para 35% frente aos 88% de recuperação metalúrgica obtida com o pH em 8,5.

Os ensaios realizados na presença de depressor (~ 500 g/t) para os dois valores de pH testados (9,5 e 10,5), apresentaram uma piora na qualidade do concentrado com relação ao teor de Fe e SiO<sub>2</sub> que foi de 64% e 3,7%, no ensaio com pH 9,5 sem depressor, para os valores de 59% de teor de Fe e 5,8% de SiO<sub>2</sub> dosando depressor. Os teores no rejeito se mantiveram iguais, em torno de 28% de teor de Fe e 55% de SiO<sub>2</sub>. O aumento de 8% de recuperação em massa, que foi de 47% para 55%, levou a uma diluição do concentrado com SiO<sub>2</sub>. A mesma tendência é observada nos ensaios com pH 10,5, a aplicação do depressor levou a um aumento de 3% em massa que refletiu em um aumento no teor de SiO<sub>2</sub> de 6,4% para valores de 7,3% e uma pequena

redução no teor de Fe de 55,6% para 54,9% no concentrado. Os teores de Fe e SiO<sub>2</sub> no rejeito se mantiveram iguais, em torno de 41% e 39%, respectivamente.

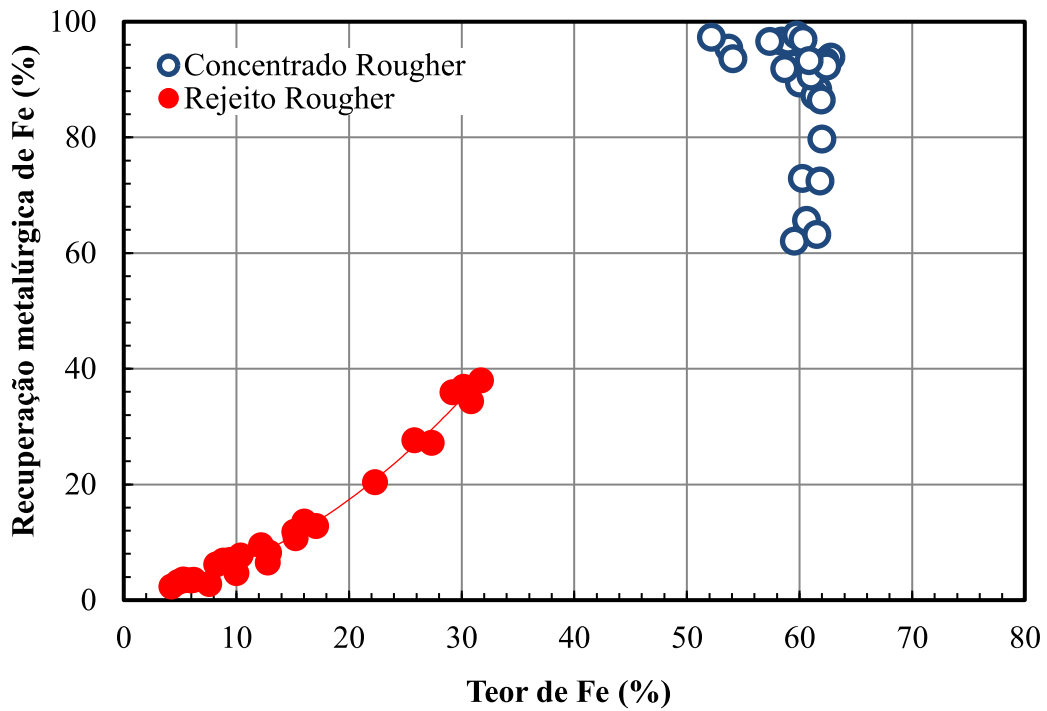
Tabela 13 - Condições de processo e resumo dos resultados dos estudos de flotação *rougher* com aplicação de coletor EDA-C, pH: 10,5. Ensaio em coluna de 2". J<sub>ar</sub> = 1,0 cm/s; J<sub>a</sub> = 0,4 cm/s.

Ensaio	Reagentes (g/t)		pH	Concentrado					Rejeito		
	EDA-C	Amido		Recuperação (%)		Teores (%)			Teores (%)		
				Massa	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	105	0	8,5	67,8	88,3	57,7	10,7	3,4	16,1	72,1	2,7
2	113	0	9,5	47,1	67,1	64,0	3,7	2,2	28,0	55,9	2,7
3	115	0	10,5	28,3	34,8	55,6	6,4	5,2	41,0	38,7	2,0
4	100	493	10,5	30,7	37,5	54,9	7,3	5,2	40,5	39,2	2,0
5	101	497	9,5	55,1	71,5	59,2	5,8	3,8	29,0	54,9	2,3

A Figura 32 apresenta a curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe dos ensaios de flotação *rougher* realizados em coluna de 2" aplicando o coletor catiônico do tipo amida amina (Flotisor 5530) com configuração reversa. Os pontos apresentados englobam todos os ensaios, sem distinção das condições de processo aplicadas, tais como dosagens do coletor e depressor e pH de flotação. Foi observado na curva de distribuição de pontos do rejeito *rougher* (fração flotada) que o teor de Fe varia entre 4,2% até valores de 30% aproximadamente. Os teores de Fe analisados nos concentrados de flotação, dentro das condições de processo testadas, variaram entre 52% até valores de 63%. Considerando a média dos balanços mostrados na Figura 32, o teor médio de Fe obtidos nos concentrados de flotação é de 60% e a recuperação metalúrgica de Fe média é da ordem de 90%, variando de um mínimo de 63% até valores de 98%. A recuperação em massa varia entre 46% até 84%, com valor médio de 68%.

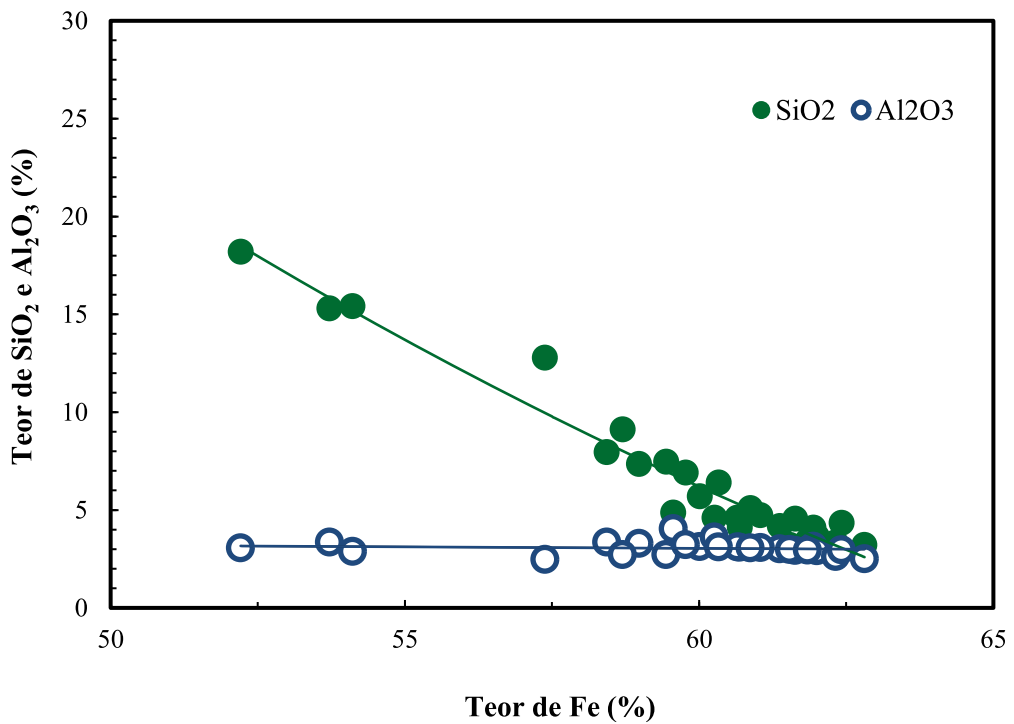
Conforme pode ser verificado na curva apresentada na Figura 33, o aumento do teor de Fe no concentrado se deve principalmente pela redução do teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado (afundado) da flotação. O teor de SiO<sub>2</sub> nos concentrados de flotação variou entre valores máximos de 18% para valores em torno de 3%.

Figura 32 - Curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do rejeito e concentrado. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 2". Amostra LFA.  $J_{ar} = 0,5$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 47 a 191 g/t e Amido de milho = 0 a ~1110 g/t



Fonte: produção própria

Figura 33 - Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos concentrados finais de flotação. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 2". Amostra LFA.  $J_{ar} = 0,5$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 47 a 191 g/t e Amido de milho = 0 a ~1110 g/t



Fonte: produção própria

A média do teor de  $\text{SiO}_2$  dos balanços destacados é da ordem de 7%. A recuperação de  $\text{SiO}_2$  na fração flotada (rejeito) varia entre 47% até 95%, com média de 82% (Tabela 14). Em relação aos teores de impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , segunda mais abundante na amostra, foi observado variação pouco significativa nos concentrados, variando entre 2,5% para valores de até 3,4% (média de 3%). Levando em conta que o circuito de flotação testado é na configuração reversa, a recuperação metalúrgica de impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na fração flotada é considerada baixa, variando entre 22% para até o máximo de 59% e média de 36%, bem abaixo portanto dos valores observados em relação às impurezas de  $\text{SiO}_2$ .

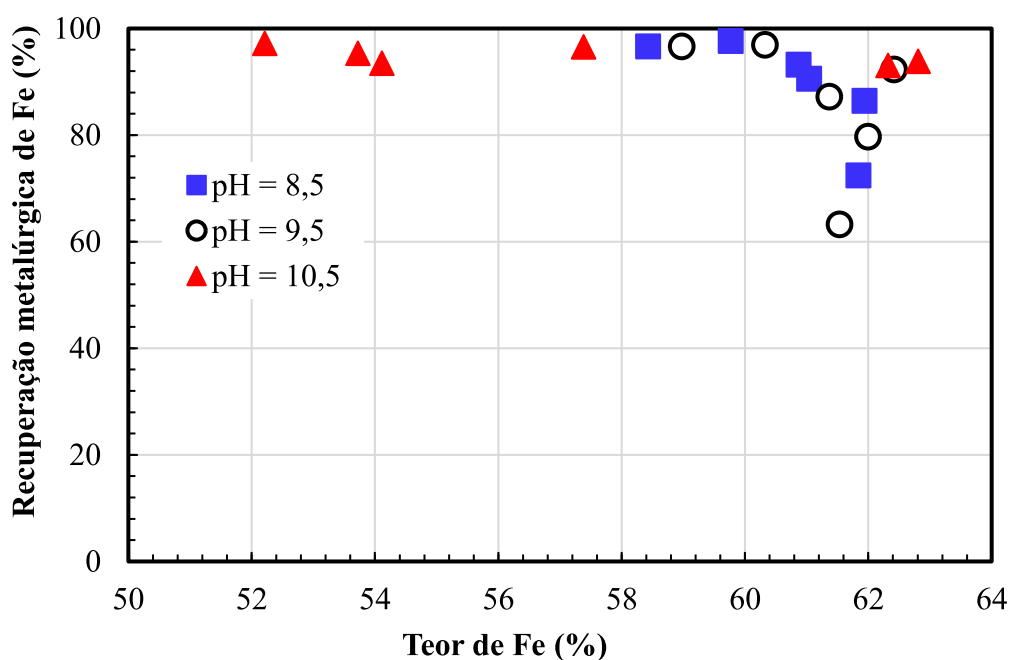
Figura 34 apresenta a curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe para os ensaios de flotação *rougher* em coluna de 2" considerando o efeito da variação do pH da polpa no condicionamento. Em linhas gerais, foi observado que é possível a obtenção de concentrados de Fe com teor de 52% até valores de 63% para os três valores de pH avaliados com recuperações que variam desde 63% até máximo de 98% aproximadamente. Os pontos de recuperação metalúrgica de Fe mais baixos (< 80%) para concentrados com teor da ordem de 60% de Fe, foram observados em pH 8,5 e 9,5, considerando dosagem de coletor acima de 150 g/t, sem adição de depressor. E os pontos com teores de Fe inferiores a 60% representam os ensaios realizados em pH 10,5, com dosagem baixa de coletor em torno de 50 g/t sem depressor e, com aplicação em média de 1110 g/t de depressor para diferentes dosagens de coletor (120, 158 e 171 g/t) (Tabela 14).

A Tabela 14 apresenta o resumo dos resultados metalúrgicos (recuperação em massa e metalúrgica de Fe e teores de Fe,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dos estudos de avaliação do efeito do pH, dosagem de coletor do tipo amida amina (Flotiner 5530) e amido de milho gelatinizado como depressor. De maneira geral, é possível a obtenção de concentrados de Fe com teor acima de 58% para os valores de pH em 8,5; 9,5 e 10,5 considerando dosagem de coletor entre 50 g/t a 190 g/t, com recuperação em massa variando entre 46% até aproximadamente 84%, o que corresponde a recuperação metalúrgica de Fe entre 63% até 98% aproximadamente. A Figura 35 ilustra os produtos obtidos do teste 15 em que o teor de Fe no concentrado foi de 62%, com recuperação metalúrgica de 93%, apenas com dosagem de 184 g/t de coletor e sem adição de depressor, em pH 10,5. Um ponto que vale destaque é a possível a obtenção de concentrados de Fe com teores de 63%, que atendam as especificações químicas apenas com adição de coletor amida amina (F5530), sem a adição de amido de milho como depressor. Este resultado é inovador na área de concentração de ferro por flotação já que, desde a década de 80, utiliza-se compostos orgânicos de alto peso molecular, por exemplo o amido de milho gelatinizado, como floculante seletivo/depressor para o mineral hematita e até hoje no Brasil tem sido amplamente

aplicado nas plantas industriais de concentração por flotação. Não há casos relatados na literatura indicando uma separação satisfatória entre silicatos e minerais contendo ferro sem o uso de um reagente depressor, que produziu um concentrado com teor de Fe superior a 58% (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005; COLOMBO, 1980; COLOMBO; FROMMER, 1976).

Avaliando as duas faixas testadas de pH, de 8,5 e 9,5, para uma mesma dosagem de Flotador 5530 (~100 g/t), foi observado que a adição de depressor leva a pequenos aumentos de recuperação em massa e metalúrgica de Fe com manutenção da qualidade do concentrado final, com valores de teor de Fe em torno de 61%. Com a adição do depressor (~1100 g/t) a recuperação de Fe que antes era em torno de 89% aumenta para valores de 93% e o teor de Fe no rejeito reduz de 15% para 7%, considerando a média entre os ensaios. A mesma tendência de aumento na recuperação metalúrgica é observada nos testes realizados com pH 10,5, para uma mesma dosagem de coletor (~177g/t) a recuperação de Fe aumenta de 93% para 97%, porém neste pH o teor de Fe do concentrado reduz de 62% para 57% e consequentemente o teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado aumenta de 3% para 13%. Provavelmente, neste pH parte das partículas minerais de silicatos foram floculadas com o amido de milho junto com as partículas minerais portadoras de Fe, sinalizando que a floculação não foi seletiva.

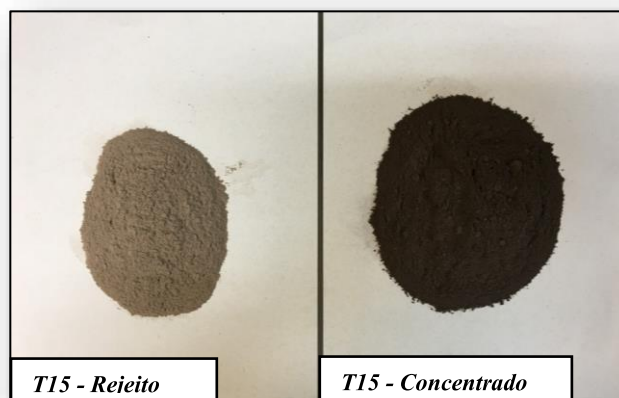
Figura 34 - Curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe. Efeito da variação do pH. Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 2". Amostra LFA.  $J_{ar} = 0,5$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 47 a 191 g/t e Amido de milho = 0 a ~1110 g/t



Fonte: produção própria



Figura 35 - Ilustra o concentrado e rejeito obtido no teste 15 nos ensaios de flotação *rougher* em coluna de 2". Amostra LFA



Fonte: produção própria

Tabela 14 - Efeito da variação do pH e da dosagem de coletor amida-amina (Flotinor) e amido de milho como depressor sobre a recuperação em massa e metalúrgica de Fe e teor de Fe, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos concentrados e rejeitos de flotação. Ensaios em coluna de 2". J<sub>ar</sub> = 0,5 cm/s; J<sub>a</sub> = 0,2 cm/s. Amostra LFA.

Ensaio	Reagentes (g/t)		pH	Concentrado					Rejeito		
	Coletor	Amido		Rec. (%)		Teores (%)			Teores (%)		
				Massa	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	49	0	8,5	74,5	96,6	58,4	8,0	3,4	6,0	86,8	3,5
2	101	0		65,7	90,6	61,0	4,7	3,1	12,2	78,3	3,7
3	152	0		62,3	86,4	61,9	4,1	3,1	16,0	70,9	3,6
4	191	0		52,3	72,4	61,8	3,4	2,9	25,8	58,5	3,3
<b>5</b>	<b>53</b>	<b>1062</b>		<b>74,7</b>	<b>97,7</b>	<b>59,8</b>	<b>6,9</b>	<b>3,2</b>	<b>4,2</b>	<b>89,4</b>	<b>3,0</b>
6	109	1088		66,6	93,2	60,9	5,1	3,1	8,8	81,8	3,4
7	51	0	9,5	72,5	96,6	58,4	8,0	3,4	5,5	87,9	3,1
8	108	0		65,4	87,2	59,0	7,4	3,3	17,1	70,9	4,0
9	149	0		58,5	79,7	61,4	4,2	3	22,3	63,0	3,4
10	188	0		45,7	63,2	62,0	3,6	2,9	30,2	50,4	3,6
11	56	1116		71,5	96,9	61,5	3,2	3	4,8	88,1	3,0
12	111	1113		66,5	92,3	60,3	6,4	3,1	10,4	79,4	3,9
13	47	0	10,5	79,3	95,4	53,7	15,3	3,4	10,0	79,8	3,5
<b>14</b>	<b>152</b>	<b>0</b>		<b>66,5</b>	<b>93,8</b>	<b>62,8</b>	<b>3,2</b>	<b>2,5</b>	<b>8,2</b>	<b>81,5</b>	<b>4,1</b>
15	184	0		67,0	93,1	62,3	3,3	2,6	9,4	79,9	4,0
16	120	1197		83,7	97,3	52,2	18,2	3,1	7,6	81,6	4,6
17	158	1055		77,3	93,5	54,1	15,4	2,9	12,8	75,5	4,0
18	171	1138		75,2	96,5	57,4	12,8	2,5	6,2	84,5	4,1

### 5.2.2 Flotação de lama de Fe (LFA) em coluna de 6", flotação RG

Este tópico apresenta e discute os resultados obtidos nos estudos de flotação *rougher* para ensaios de flotação em coluna de 6" de diâmetro e 6 m de altura. As variáveis de processo testadas nesta escala foram basicamente a dosagem do coletor amida amina (Flotisor 5530); dosagem de amido de milho gelatinizado como depressor, pH, a variação da capacidade da coluna e o tipo do borbulhador. Devido ao desempenho metalúrgico, em termos de teor e recuperação de Fe, obtidos nos ensaios em coluna de 2" de diâmetro obtidos com EDA-C (amina) comparativamente ao coletor do tipo amida amina, não foram realizados ensaios de flotação nesta escala com o coletor EDA-C.

A Figura 36 apresenta a curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe de todos os ensaios de flotação *rougher* realizados em coluna de 6" aplicando o coletor do tipo amida amina em configuração reversa. Assim como mostrado nos resultados obtidos em coluna de 2", os pontos apresentados englobam todos os ensaios, sem distinção das condições de processo aplicadas, tais como dosagem de amido e pH de flotação.

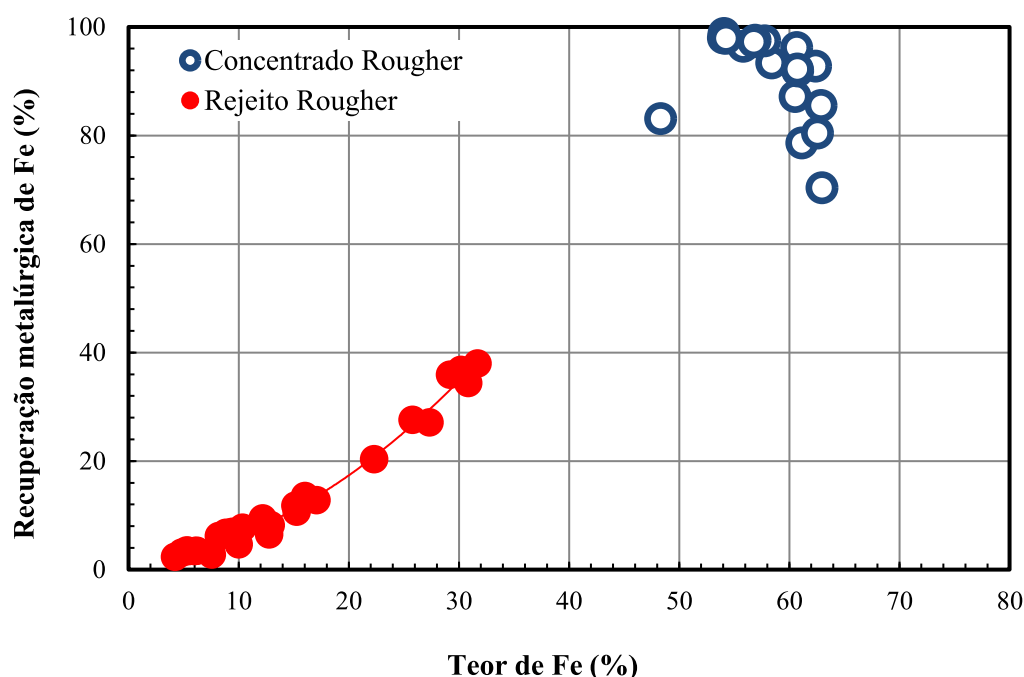
Foi observado na curva de distribuição de pontos do rejeito *rougher* (fração flotada) que o teor de Fe varia entre 5% até valores de 31% aproximadamente. Os teores de Fe analisados nos concentrados de flotação, dentro das condições de processo testadas, variaram entre 48% até valores de 63%. Considerando a média dos balanços mostrados na Figura 36, o teor de Fe obtido nos concentrados de flotação é de 58% e a recuperação metalúrgica de Fe média é da ordem de 91%, variando de um mínimo de 70% até valores de 99%. A recuperação em massa varia entre 49% até 87%, com valor médio de 71%. Em termos gerais, os resultados obtidos na escala de 6" são bastante similares àqueles obtidos na flotação em coluna de 2".

A Figura 37 apresenta a correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos concentrados finais de flotação para os estudos de flotação *rougher* em coluna de 6" com a utilização do reagente do tipo amida amina como coletor. Cada ponto corresponde a um ensaio e o universo de testes. Conforme mostrado na Figura 36, o teor de Fe nos concentrados de flotação variou entre valores de 48% para até o máximo de 63% com valor médio de aproximadamente 58%. A curva apresentada na Figura 37 evidencia que o aumento do teor de Fe no concentrado se deve principalmente pela redução do teor de SiO<sub>2</sub> na fração afundada da flotação, mesmo comportamento observado nos estudos de flotação em coluna de 2".

O teor de SiO<sub>2</sub> nos concentrados de flotação variou entre valores máximos de 25% para valores menores que 3%. A média do teor de SiO<sub>2</sub> nos balanços destacados é da ordem de 9%. A recuperação de SiO<sub>2</sub> na fração flotada (rej.) variou entre 37% até 95%, com média de 78%. Em relação aos teores de impurezas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, segunda mais abundante na amostra, foi observado

pouca variação significativa nos concentrados, variando entre 2% para valores de até 3% (média de 2,8%). Considerando que o circuito de flotação testado é na configuração reversa, a recuperação metalúrgica de impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na fração flotada é considerada baixa, variando entre 16% para até o máximo de 59% e média de 36%, bem abaixo, dos valores observados em relação às impurezas de  $\text{SiO}_2$ , que foi da ordem de 78%.

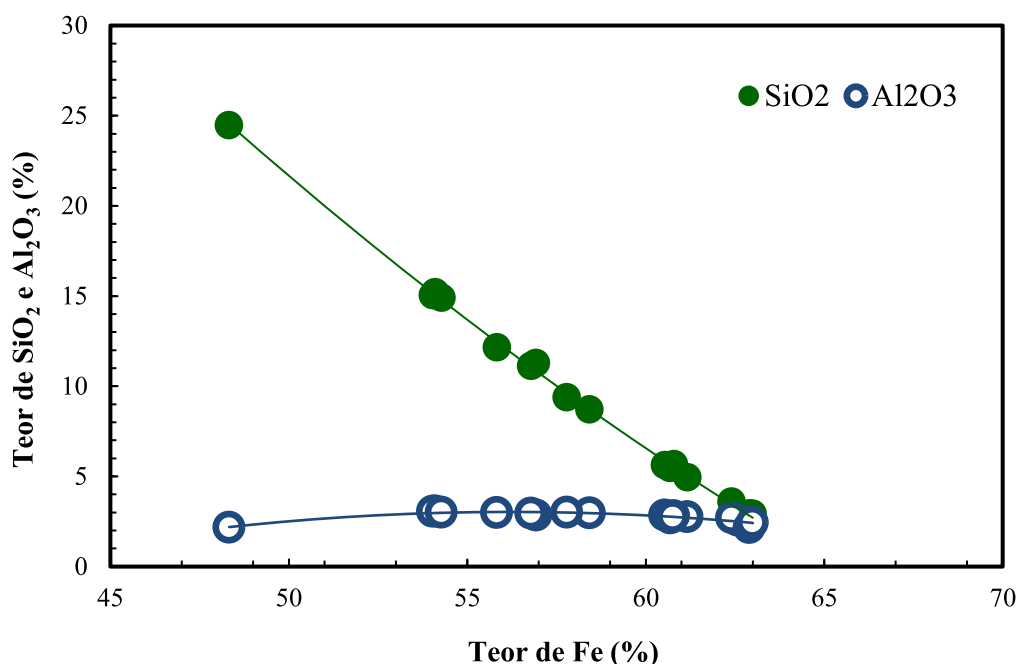
Figura 36 - Curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe. Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 6". Amostra LFA.  $J_{ar} = 0,5$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 49 a 222 g/t e Amido de milho = 0 a 1694 g/t



Fonte: produção própria

A Tabela 15 apresenta o resumo dos resultados metalúrgicos (recuperação em massa e metalúrgica de Fe e teores de Fe,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dos estudos de avaliação do efeito do pH, dosagem de coletor do tipo amida amina (Flotador 5530) e amido de milho gelatinizado como depressor nos ensaios de flotação em coluna de 6". Considerando todos os pontos, é possível a obtenção de concentrados de Fe com teor acima de 58% para os valores de pH em 8,5; 9,5 e 10,5 considerando dosagem de coletor entre 49 g/t a 222 g/t e dosagem de depressor de 0 a 1694 g/t, com recuperação em massa variando entre 49% até aproximadamente 71% e recuperação metalúrgica de Fe entre 63% até 93% aproximadamente.

Figura 37 - Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos concentrados finais de flotação. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 6". Amostra LFA.  $J_{ar} = 0,5$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 49 a 222 g/t e Amido de milho = 0 a 1694 g



Fonte: produção própria

Apesar de haver poucos balanços nesta escala com ensaios sem a adição de depressor, assim como observado nos estudos de flotação em coluna de 2", é possível a obtenção de concentrados de Fe com teores acima de 60% e recuperação acima de 80% de Fe, apenas com adição do coletor amida amina, de 78 e 129 g/t, em pH 8,5 e 10,5, respectivamente. Ao comparar o desempenho metalúrgico dos dois ensaios com uma mesma dosagem de coletor amida amina (média 127 g/t), sem adição de depressor, para diferentes pH, 8,5 e 10,5, foi observado que a recuperação de Fe é praticamente a mesma, em torno de 80%, mas o ensaio realizado com o pH 10,5 produziu um concentrado com teor de Fe mais alto, no valor de 63% e teores mais baixos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,9% e 2,6%; comparado ao concentrado produzido com o pH 8,5 que apresentou 61% de Fe, 6% de  $\text{SiO}_2$  e 3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nesta escala e em pH 10,5, a adição de depressor (~1000 g/t) levou a melhores resultados metalúrgicos em termos de recuperação de Fe para valores de 93%, comparado ao valor de 80% obtido sem adição de depressor, para uma dosagem de coletor próxima de 104 – 129 g/t. Este comportamento está ligado ao aumento da recuperação em massa no concentrado que foi de 66% comparado aos 58% e ao teor de Fe no rejeito que reduziu de 21% para 9,5%. Para o pH 10,5, também foi avaliado o aumento da dosagem de depressor de aproximadamente 1000 g/t para 1500 g/t, para uma mesma dosagem de coletor (~ 100 g/t). Este aumento na dosagem e depressor levou a valores maiores de

recuperação de Fe, de 96% *versus* 93%, porém com uma redução na qualidade do concentrado de 62 para 61% de teor de Fe e aumento no teor de SiO<sub>2</sub>, de 3,6% para 5,5%. O concentrado com melhor desempenho metalúrgico foi obtido com pH 10,5, 104 g/t de dosagem do coletor amida amina e 1045 g/t de depressor, com valor de 62% de teor de Fe e 93% de recuperação de Fe e teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos valores de 4% e 3%, respectivamente. Esta tendência foi um pouco diferente dos resultados obtidos nos ensaios de flotação utilizando a coluna de 2", já que o ensaio 14 (Tabela 14), que apresentou o melhor desempenho metalúrgico de Fe sem adição de depressor, com 63% de teor de Fe e 94% de recuperação de Fe.

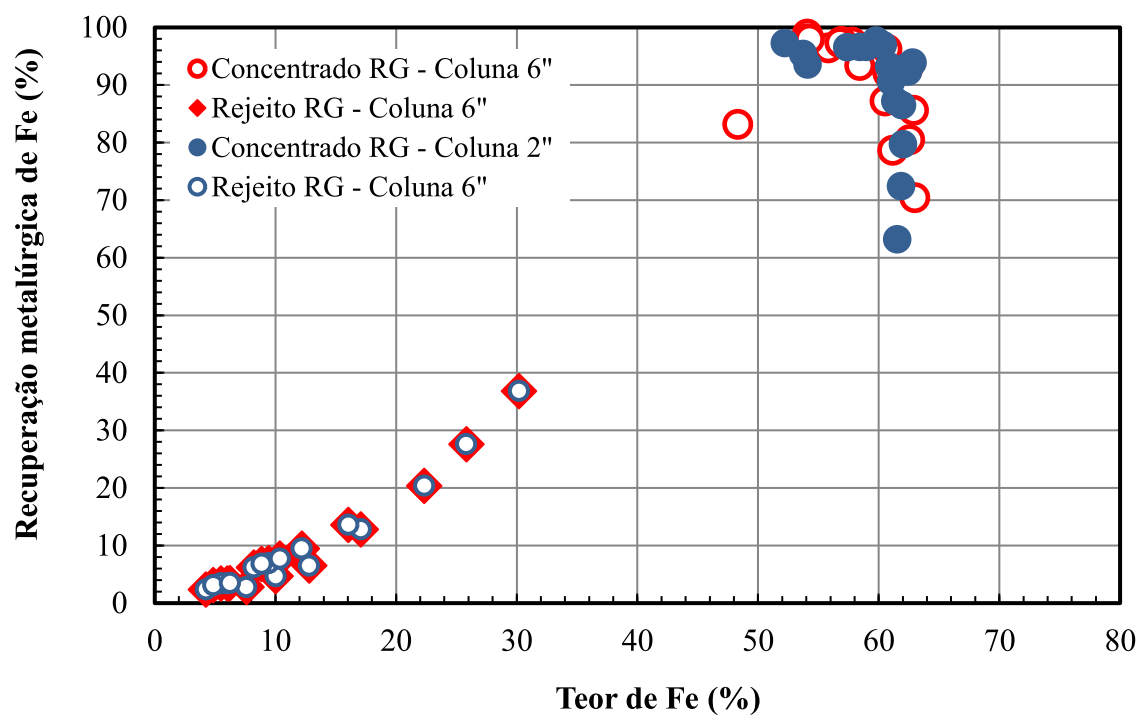
Tabela 15 - Efeito da variação do pH e da dosagem de coletor amida-amina Flotador 5530 e amido sobre a recuperação em massa e metalúrgica de Fe e teor de Fe, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos concentrados de flotação. Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 6". Amostra LFA. J<sub>ar</sub> = 0,5 cm/s; J<sub>a</sub> = 0,2 cm/s. Flotador 5530 = 49 a 222 g/t e Amido de milho = 0 a 1694 g

Ensaio	Reagentes (g/t)		pH	Concentrado					Rejeito		
	Coletor	Depressor		Rec. (%)		Teores (%)			Teores (%)		
				Massa	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	78	0		66,1	87,1	60,5	5,6	2,9	17,4	69,4	3,3
2	124	0	8,5	58,5	78,6	61,2	4,9	2,8	23,5	60,1	3,5
3	60	1200		77,8	96,4	55,8	12,2	3,0	7,4	85,5	3,0
4	64	1273		70,1	93,3	58,4	8,7	3,0	9,8	82,2	3,0
5	<b>50</b>	<b>937</b>		<b>75,3</b>	<b>97,4</b>	<b>57,8</b>	<b>9,4</b>	<b>3,0</b>	<b>4,7</b>	<b>89,2</b>	<b>3,4</b>
6	95	951	9,5	87,4	98,8	54,1	15,2	3,1	4,7	88,8	3,9
7	51	951		82,3	97,9	54,0	15,1	3,1	5,4	88,0	3,4
8	52	970		82,3	97,9	54,3	14,9	3,0	5,5	88,3	3,4
9	129	0		57,7	80,4	62,6	2,9	2,6	20,8	63,6	3,8
10	<b>104</b>	<b>1045</b>		<b>66,2</b>	<b>92,8</b>	<b>62,4</b>	<b>3,6</b>	<b>2,7</b>	<b>9,5</b>	<b>82,3</b>	<b>3,4</b>
11	174	1141		62,9	85,5	62,9	3,0	2,2	18,1	68,6	3,5
12	221	1103		49,2	70,4	63,0	2,9	2,4	25,7	58,3	3,4
13	222	1694		76,0	83,1	48,3	24,5	2,2	31,2	46,0	5,4
14	<b>96</b>	<b>1447</b>	10,5	<b>72,3</b>	<b>96,2</b>	<b>60,7</b>	<b>5,5</b>	<b>2,7</b>	<b>6,3</b>	<b>86,4</b>	<b>3,8</b>
15	50	929		77,9	97,5	56,9	11,3	2,9	5,1	87,1	3,8
16	49	913		76,2	97,3	56,8	11,1	3,0	5,1	88,5	3,6
17	93	927		68,2	91,9	60,8	5,7	2,8	11,5	76,9	4,1
18	89	892		70,3	92,2	60,8	5,5	2,8	12,1	77,0	4,0

As Figura 38 e Figura 39 apresentam os resultados comparativamente com relação a curva teor/recuperação de Fe, e a correlação entre o teor de Fe e o teor das principais impurezas (SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) considerando a flotação *rougher* nas colunas de 2" e 6" utilizando o coletor do tipo amida amina (Flotador 5530) e, quando aplicado, amido de milho gelatinizado como depressor.

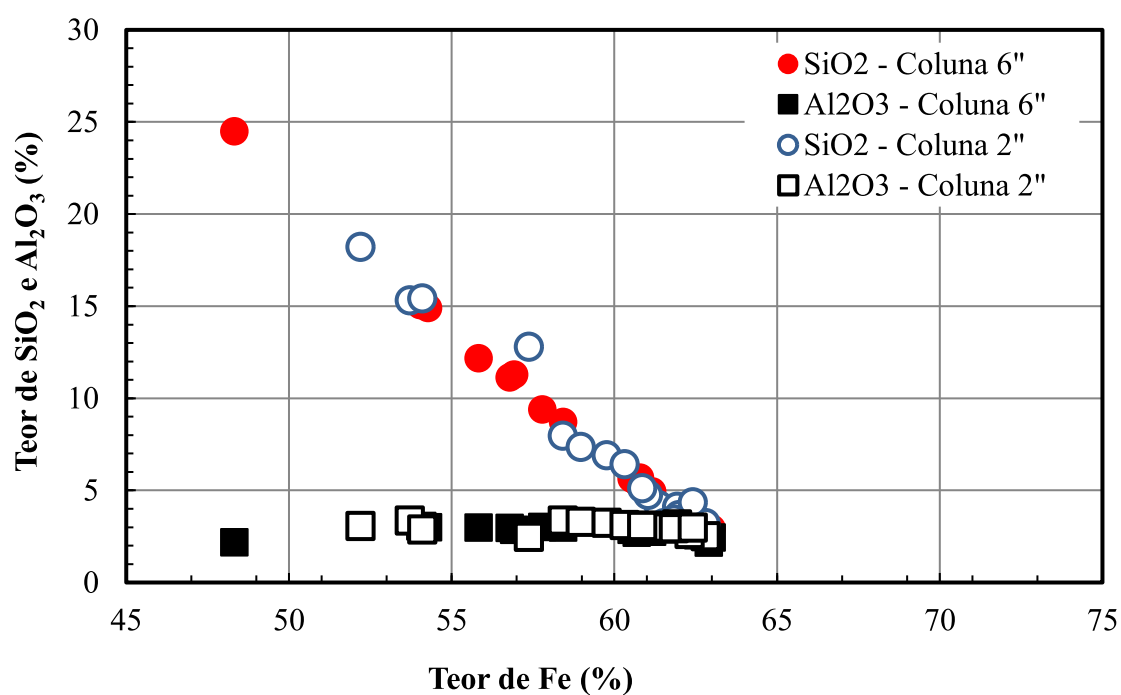
É possível observar que o desempenho metalúrgico nas duas escalas testadas é bem semelhante, foram obtidos concentrados com teor de Fe que variou de aproximadamente 48% a 63% com uma recuperação de Fe de 63% a quase 99%. A correlação entre o teor de Fe e o teor das principais impurezas ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nos concentrados finais da flotação considerando a flotação *rougher* nas colunas de 2" e 6" apresentaram a mesma tendência de aumento do teor de Fe devido principalmente à redução do teor de  $\text{SiO}_2$  no fluxo afundado (concentrado). Em relação ao teor de  $\text{SiO}_2$  este variou de valores máximos de 25% a valores abaixo de 3%. O teor médio de  $\text{SiO}_2$ , considerando todos os testes, ficou em torno de 8% enquanto que a recuperação de  $\text{SiO}_2$  no concentrado variou de 5% a 63%, com média de 23%. Em relação ao teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , segunda impureza mais abundante na amostra, houve pouca variação no concentrado, variando de 2% a valores de até 3% (média de 3%). Foi observado que o  $\text{SiO}_2$  apresentou maior recuperação em comparação aos minerais contendo alumina. Além da baixa recuperação de caulinita pelas bolhas de ar, outra explicação para a menor recuperação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na fração flotada pode ser devido ao fino intercrescimento destes óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com a hematita martítica conforme relatado/descrito por Lima; Abreu (2019) que reporta à fração afundada. Em termos gerais, o desempenho da flotação (teor e recuperação) no circuito *rougher* com coluna de 2" não apresentou diferenças significativas em relação ao circuito *rougher* com coluna de 6". A Tabela 16 compara os resultados obtidos no concentrado *rougher* para as diferentes escalas (2" e 6") considerando o mesmo pH e as mesmas dosagens de coletor e depressor (g/t), que reforça a tendência observada. A diferença na taxa de alimentação entre as duas escalas testadas foi da ordem de dez vezes. Vale ressaltar, porém, que ajustes nos níveis das variáveis de processo podem ser necessários dependendo da escala avaliada.

Figura 38 – Comparativo das curvas teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe. Ensaio de flotação *rougher* em colunas de 2" e 6". Amostra LFA



Fonte: produção própria

Figura 39 – Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos concentrados finais de flotação. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 2" e 6". Amostra LFA



Fonte: produção própria

Tabela 16 – Efeito das dosagens de Flotador 5530, amido de milho gelatinizado e valores de pH sobre o desempenho da flotação nos ensaios de flotação em colunas de 2" e 6". Flotação *rougher*. Amostra LFA

Colunas	Reagentes (g/t)		pH	Recuperação (%)			Teor (%)	
	F5530	Depressor		Massa	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6"	78	0	8,5	66,1	87,1	60,5	5,6	2,9
2"	101	0	8,5	65,7	90,5	61,0	4,7	3,1
6"	124	0	8,5	58,5	78,6	61,2	4,9	2,8
2"	152	0	8,5	62,3	86,4	61,9	4,1	3,1
6"	60	1200	8,5	77,8	96,4	55,8	12,2	3,0
2"	53	1062	8,5	74,7	97,7	59,8	6,9	3,2
6"	64	1273	9,5	70,1	93,3	58,4	8,7	3,0
2"	56	1116	9,5	71,5	96,9	60,3	6,4	3,1
6"	129	0	10,5	57,7	80,4	62,6	2,9	2,6
<b>2"</b>	<b>152</b>	<b>0</b>	<b>10,5</b>	<b>66,5</b>	<b>93,8</b>	<b>62,8</b>	<b>3,2</b>	<b>2,5</b>

A Tabela 17 apresentam os resultados médios da caracterização mineralógica por DRX (método *Rietveld*) de dez concentrados (fluxo afundado) e rejeitos (fluxo flotado), obtidos nos circuitos *rougher* de flotação nas colunas de 2" e 6". Os produtos escolhidos foram os concentrados com teores que variaram de 58% a 63% de teor de Fe. Para os minerais contendo Fe, a composição mineralógica média para os concentrados foi em torno de 73% de hematita, 19% de goethita e cerca de 1% de magnetita. Quanto aos minerais contaminantes, a impureza mais abundante foi o caulinita com teor de 3,5%, seguido do quartzo com 2,8%, 0,5% de gibbsita e 0,8% de teor de ilita (outros). Os rejeitos apresentaram composição mineralógica média em torno de 71% de quartzo, 18% de hematita, 5% de caulinita, 3% de goethita, 0,2% de magnetita e cerca de 2% de ilita.

Tabela 17 - Caracterização mineralógica média de 10 concentrados e rejeitos obtidos nas colunas de 2" e 6". Amostra LFA

Produtos	Hematita (%)	Goethita (%)	Magnetita (%)	Quartzo (%)	Caulinita (%)	Outros (%)
Concentrado	72,7	18,9	0,9	2,8	3,5	1,3
Rejeito	18,5	3,0	0,2	71,4	4,9	2,2

Os resultados obtidos no estudo com a LFA indicam uma rota de processo promissora para a concentração de minerais portadores de ferro das lamas geradas a partir do *overflow* do hidrociclone para esta planta industrial específica, localizada no quadrilátero ferrífero. Conforme determinado em escala piloto, o projeto conceitual considerou a flotação catiônica



(configuração reversa) com amida-amina como coletor (com ou sem amido de milho como depressor) e coluna de flotação em um único estágio *rougher*.

Para fins de *scale-up* e implementação em escala industrial, foram levados em consideração os aspectos físico-químicos do processo, que envolvem a utilização de um tipo de coletor diferente daquele empregado massivamente na indústria de minério de ferro, e os aspectos relacionados à aplicação da tecnologia de flotação em coluna para a concentração de partículas F-UF (< 45 µm). A influência da variação de desempenho das colunas com diferentes capacidades e sistema de geração de bolhas aplicados são discutidos com o objetivo de definir os melhores parâmetros de processo para futura aplicação industrial.

Considerando os aspectos relacionados à aplicação da flotação em coluna, as variações de desempenho da flotação entre diferentes escalas são sempre uma preocupação pertinente ao aumento de escala, por exemplo da escala piloto para industrial. As variações dos resultados da flotação estão relacionadas a aspectos como sistema de geração de bolhas; características de mistura; relação H/D e capacidade de transporte (YIANATOS, 1989).

A geração de bolhas é reconhecida como um aspecto chave do projeto da coluna de flotação (HARBORT; CLARKE, 2017). Os resultados de flotação obtidos considerando a flotação em colunas de diferentes tamanhos (2" e 6") indicam que o desempenho com a coluna de 2" é ligeiramente superior ao obtido na coluna de 6". Neste estudo em escala piloto, o sistema de geração de bolhas (tubo poroso ou tubo de cavitação) não parece ser um fator determinante no resultado metalúrgico. Contrário aos resultados apresentados neste trabalho, Matiolo *et al.* (2019) mostraram que com as mesmas colunas utilizadas neste estudo para flotação de ultrafinos de apatita, a coluna equipada com tubo de cavitação apresentou uma recuperação de apatita em torno de 5 a 8% maior do que a coluna equipada com tubo poroso. Com base nas práticas industriais, bem como neste trabalho, acredita-se que os resultados obtidos neste estudo com a amostra LFA podem ser alcançados em escala industrial, considerando a adoção da cavitação hidrodinâmica para geração de bolhas.

No Brasil, a aplicação massiva de tubos de cavitação para geração de bolhas em colunas de flotação em escala industrial parece ser uma tendência diferente do que se observa em outras regiões, como o Chile por exemplo. Historicamente, a forma mais popular de dispositivos de geração de bolhas tem sido o "*jet plunging*" e os diferentes tipos de *spargers* com mistura ar/água, que representam cerca de 30% total dos sistemas de geradores de bolhas instalados nas colunas de flotação (Harbort; Clarke, 2017). Algumas das vantagens relatadas em relação à cavitação hidrodinâmica para a geração de bolhas na flotação mineral incluem: agregação de partículas por pequenas pontes de bolhas, aumentando a probabilidade de colisão dos agregados

de partículas/bolhas com bolhas grandes; ligação partícula-bolha acelerada através da coalescência de pequenas bolhas aderidas na superfícies das partículas com bolhas maiores em vez do contato direto partícula/bolha e aumento na probabilidade de colisão bolha/partícula (LI *et al.*, 2015; TAO *et al.*, 2006; ZHOU *et al.*, 1997). No entanto, sua aplicação em escala industrial ainda é limitada. A experiência brasileira na utilização deste tipo de dispositivo para geração de bolhas em flotação por coluna parece ser uma importante tendência a ser seguida. Outro parâmetro importante a ser considerado no *scale-up* é a capacidade de carregamento, que é um parâmetro críticos na concentração de lamas de minério de ferro, uma vez que o  $P_{80}$  esperado na fase de espuma é inferior a 30  $\mu\text{m}$  e a recuperação em massa é entre 30 a 40%. Apesar da alta recuperação em massa para a zona de espuma (> 30%) na flotação desta amostra em ambas as colunas, o  $J_{ar}$  aplicado foi de 0,5 cm/s para ambas as colunas (2" e 6"), quando foi dosado o novo tipo de coletor, amida amina. Em geral, as bolhas geradas pela cavitação hidrodinâmica são menores quando comparados com as bolhas geradas pelos outros dispositivos de geração de bolhas o que significa valores de  $S_b$  mais elevados. O *hold up* de ar aumenta com o aumento a vazão de gás e diminuição do tamanho da bolha (FINCH *et al.*, 2000; GORAIN; FRANZIDIS; MANLAPIG, 1999). Para fins industriais, deve-se considerar um mínimo de 0,5 cm/s, aplicando o tubo de cavitação como sistema de gerador de bolhas. Considerando outros aparelhos, sugere-se valores de  $J_{ar}$  maiores (até 1,0 cm/s) como mínimo para garantir o valor de  $S_b$  adequado, pois o incremento de  $J_{ar}$  também resulta em  $S_b$  maior. Apesar de que neste estudo em escala piloto, o dispositivo gerador de bolhas não ser apontado como fator chave para o melhor desempenho metalúrgico, sugere-se fortemente a aplicação da cavitação hidrodinâmica como gerador de bolhas em escala industrial ao invés de “*jet plunging*” ou diferentes variedades de tipos de misturadores de ar/água. Os benefícios incluem a possibilidade de aplicação de menor  $J_{ar}$ , melhor controle do tamanho e distribuição das bolhas, bem como menor custo de manutenção conforme já observado nas colunas de flotação de fosfato e minério de ferro em operação no Brasil.

### 5.2.3 Flotação de lama de Fe (LFB) em coluna (3”), etapa RG

Conforme apresentado na seção experimental, para a amostra lama de ferro B foram realizados estudos de flotação também em duas escalas, sendo uma em coluna de 3” de diâmetro e 2 m de altura considerando apenas a etapa de flotação *rougher*, e outra considerando um circuito de flotação *rougher/cleaner* em colunas de 6” e 4” de diâmetro e 6 m de altura. Este tópico apresenta e discute os resultados obtidos nos estudos de flotação *rougher* em coluna de 3” de diâmetro.

Assim como nos estudos com a amostra LFA, foram avaliados dois coletores para flotação com configuração reversa, sendo um do tipo amina o EDA-C e outro do tipo amida amina, Flotonor 5530. Foi avaliado o efeito da dosagem de cada coletor, com ou sem adição de amido de milho gelatinizado como depressor, e o efeito do pH para valores de 8,5, 9,5 e 10,5 na etapa de condicionamento.

A Tabela 18 apresenta os resultados de recuperação em massa e metalúrgica de Fe, assim como os teores de Fe, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ensaios de flotação aplicando-se EDA-C como coletor. Foram utilizadas dosagens de EDA-C entre 100 g/t até valores de 480 g/t, na ausência de amido e com dosagem entre 500 g/t e 1200 g/t, para valores de pH de 9,5 e 10,5. O melhor resultado obtido foi na ausência de amido em pH de 10,5, que produziu um concentrado com teor de Fe da ordem de 52% e recuperação em massa e metalúrgica de Fe de respectivamente 43% e 55%. Os valores das impurezas de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram da ordem de 16% e 3,5%. Para todas as outras condições de processo testadas, o teor de Fe no concentrado (afundado) foi baixo, variando entre 42% até 48%, bem abaixo portanto dos valores considerados adequados para aplicação do concentrado como *pellet feed* (da ordem de 60%). Os resultados alcançados com a aplicação de coletor EDA-C em associação com depressor amido de milho gelatinizado indicam que essa alternativa não é viável para a concentração da hematita presente na amostra LFB estudada.

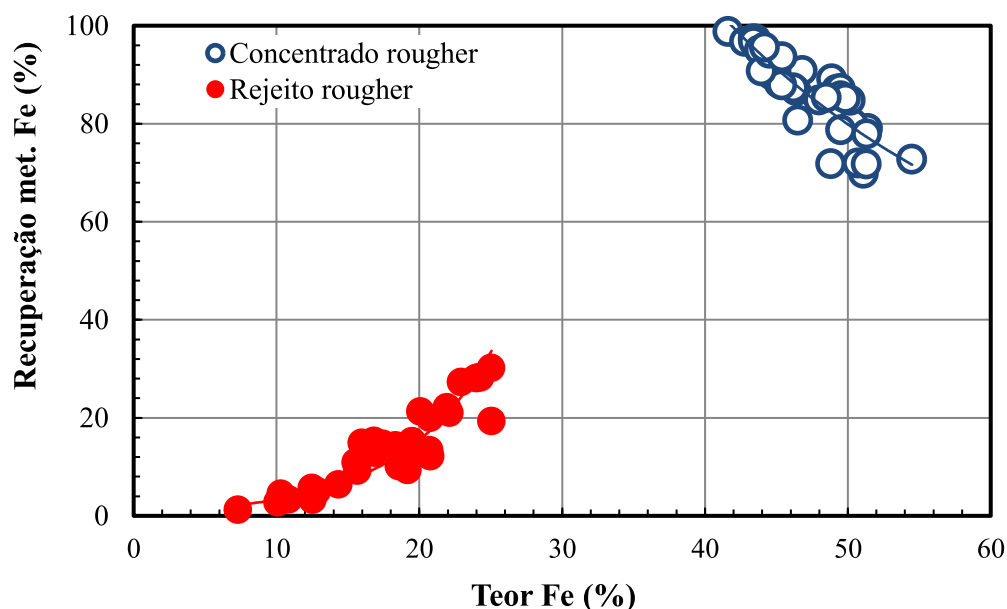
Tabela 18 - Condições de processo e resumo dos resultados dos estudos de flotação *rougher* com aplicação de coletor EDA-C como coletor. Ensaios em coluna de 3” Amostra LFB.  $J_{ar} = 0,50$  cm/s;  $J_a = 0,1$  cm/s.

Ensaio	Reagentes (g/t)		pH	Concentrado					Rejeito		
	EDA-C	Amido		Rec. (%)		Teores (%)			Teores (%)		
				Massa	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	113	561	10,5	83,3	95,5	44,2	26,4	4,9	10,3	74,4	6,5
2	105	524	9,5	88,0	95,1	42,1	30,0	4,8	15,8	65,9	6,6
3	287	0	10,5	43,7	55,4	52,4	16,5	3,5	32,7	43,8	4,7
4	246	510	10,5	59,3	71,3	48,4	20,2	4,5	28,5	47,8	6,1
5	295	988	10,5	51,5	63,1	47,5	21,3	5,2	29,5	45,5	6,3
6	480	1199	10,5	31,8	41,3	48,6	19,2	5,0	32,2	42,0	6,2

A Figura 40 apresenta a curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe de todos os ensaios de flotação *rougher* realizados em coluna de 3” aplicando coletor do tipo amida amina com configuração reversa, na ausência e presença de amido de milho gelatinizado. Os pontos apresentados englobam todos os ensaios, sem distinção das condições de processo aplicadas,

tais como dosagem de amido e pH de flotação. Foi observado na curva de distribuição de pontos do rejeito *rougher* (fração flotada) que o teor de Fe variou entre 7% até valores de 25% aproximadamente. Os teores de Fe analisados nos concentrados de flotação, dentro das condições de processo testadas, variaram entre 42% até valores de 55%. Considerando a média dos 33 balanços mostrados na Figura 40, o teor médio de Fe obtidos nos concentrados de flotação é de 48% e a recuperação metalúrgica de Fe média é da ordem de 86%, variando de um mínimo de 70% até valores de 99%. A recuperação em massa varia entre 53% até 93%, com valor médio de 72%.

Figura 40 - Curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 6". Amostra LFB.  $J_{ar} = 0,5-0,6$  cm/s;  $J_a = 0,1-0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 116 a 794 g/t e Amido de milho = 0 a 1751 g/t. pH: 9,5 e 10,5

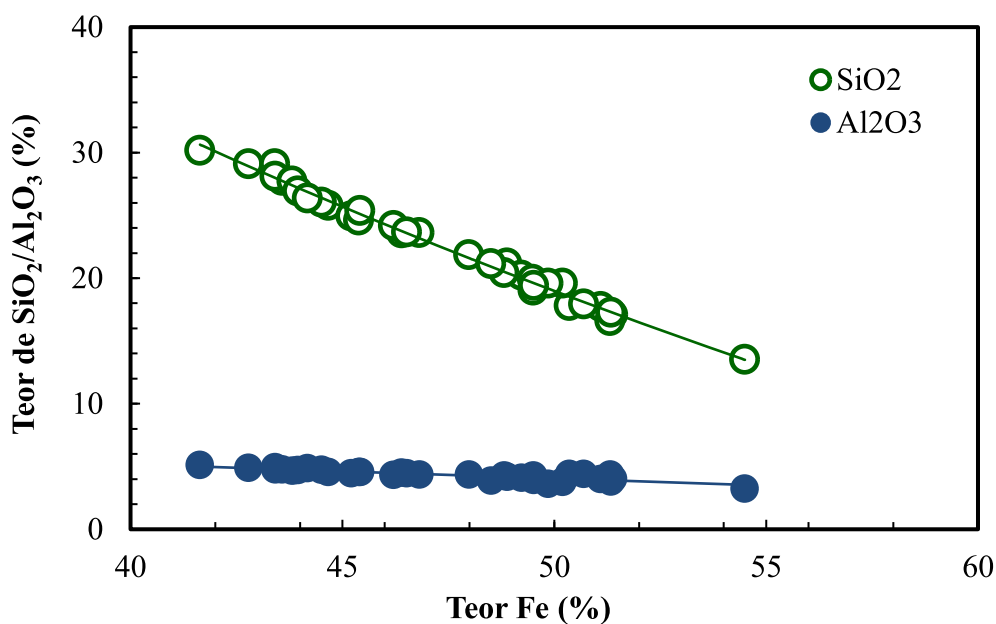


Fonte: produção própria

A Figura 41 apresenta a correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos concentrados finais de flotação para os estudos de flotação *rougher* em coluna de 3" com a utilização do reagente do tipo amida amina. Conforme mostrado na Figura 40, o teor de Fe nos concentrados de flotação variou entre valores de 42% para até o máximo de 55%. O aumento do teor de Fe no concentrado se deve principalmente pela redução do teor de  $\text{SiO}_2$  na fração afundada da flotação. O teor de  $\text{SiO}_2$  nos concentrados de flotação variou entre valores máximos de 30% para valores menores que 14%. A recuperação de  $\text{SiO}_2$  na fração flotada varia entre 15% até o máximo de 78%, bem abaixo dos valores observados com a amostra LFA que atingiram valores de até 90%. Em relação aos teores de impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , segunda mais

abundante na amostra, foi observado variação pouco significativa nos concentrados, variando entre 3% para valores de até 5%. Considerando que o circuito de flotação testado é na configuração reversa, a recuperação metalúrgica de impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na fração flotada é considerada baixa, variando entre 10% para até o máximo de 65%.

Figura 41 - Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos concentrados finais de flotação. Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 3". Amostra LFB.  $J_{ar} = 0,5-0,6$  cm/s;  $J_a = 0,1-0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 116 a 794 g/t e Amido de milho = 0 a 1751 g/t



Fonte: produção própria

#### 5.2.4 Flotação de lama de Fe (LFB) em colunas (6" e 4"), circuito RG/CL

Este tópico apresenta e discute os resultados obtidos nos estudos de flotação com circuito com configuração *rougher/cleaner* para ensaios de flotação em colunas de 6" e 4" de diâmetro e 6 m de altura. Devido aos resultados de flotação obtidos nos ensaios em coluna de 3" de diâmetro, não foram realizados ensaios de flotação nesta escala com o coletor EDA-C e a única variável de processo analisado foi a dosagem de coletor do tipo amida amina.

A Tabela 19 apresenta os resultados de recuperação em massa e metalúrgica de Fe e os teores de Fe,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Foram utilizadas dosagens de coletor entre 100 g/t até valores em torno de 680 g/t, na ausência de amido de milho como depressor, para pH ajustado em 10,5. A recuperação global em massa do circuito variou entre 31% até valores próximos a 79% e a recuperação metalúrgica de Fe variou entre 49% até 98%. O teor de Fe nos concentrados finais

de flotação variou entre 45% até valor máximo de 55%-57%. Os valores das impurezas de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram da ordem de 12% e 3% para os melhores resultados. O melhor resultado foi alcançado com a dosagem de 678 g/t de coletor, que foi gerado um concentrado com teor de 55% de Fe aproximadamente e recuperação metalúrgica de 83%, para teores das impurezas SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 13% e 4% respectivamente. Apesar do concentrado ainda não atender as especificações químicas para produção de *pellet feed*, os resultados preliminares com o circuito na configuração tipo *rougher/cleaner* indicam que há possibilidade de se produzir concentrados de Fe com a amostra LFB com valores acima de 57%. Neste caso, sugere-se que o condicionamento da polpa pré-flotação seja feito com porcentagem da ordem de 35% de sólidos e não com 25%, conforme realizado neste estudo. Além disso, a baixa velocidade superficial de ar empregada, em especial na etapa *rougher*, pode ter influenciado de forma negativa a flotação das partículas de quartzo, contribuindo para os baixos teores de Fe na fração afundada. Associado aos baixos valores de  $J_{ar}$  (0,3 cm/s), a  $J_a$  (0,2 cm/s) aplicada pode ter sido alta para esta LFB, levando partículas hidrofóbicas de silicatos para o afundado. Tanto a baixa porcentagem de sólidos baixa no condicionamento quanto o baixo valor de  $J_{ar}$  e o valor de  $J_a$  empregado, também podem explicar a necessidade de maiores dosagens de coletor utilizadas na flotação dessa amostra.

Tabela 19 - Resumo dos resultados dos estudos de flotação *rougher/cleaner* com aplicação de coletor amida amina. Ensaio de flotação em colunas de 6" e 4" e 6 m de altura. Amostra LFB. Rougher:  $J_{ar}$ = 0,3 cm/s;  $J_a$ = 0,2 cm/s – Cleaner:  $J_{ar}$ = 0,5 cm/s;  $J_a$ = 0,2 cm/s. pH= 10,5.

Ensaio	(g/t)	Rec. Massa (%)						Rec. Fe (%)						Teor (%)					
		RG		CL		Global		RG		CL		Global		Fe		SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		F5530																	
1	678	69,6	83,4	<b>58,0</b>	89,9	92,2	<b>82,9</b>	49,9	<b>55,2</b>	20,5	<b>12,8</b>	4,1	<b>4,1</b>						
2	411	34,7	88,3	<b>30,6</b>	50,4	97,0	<b>48,9</b>	52,0	<b>57,0</b>	18,5	<b>11,5</b>	3,3	<b>3,0</b>						
3	213	68,0	98,6	<b>67,0</b>	84,7	99,8	<b>84,5</b>	46,3	<b>46,9</b>	26,5	<b>25,7</b>	3,5	<b>3,5</b>						
4	106	88,4	89,7	<b>79,3</b>	98,9	98,9	<b>97,8</b>	40,5	<b>44,6</b>	34,7	<b>28,7</b>	3,6	<b>3,4</b>						
5	342	69,4	74,0	<b>51,4</b>	81,9	96,1	<b>78,7</b>	40,0	<b>52,0</b>	35,3	<b>18,0</b>	3,6	<b>3,2</b>						

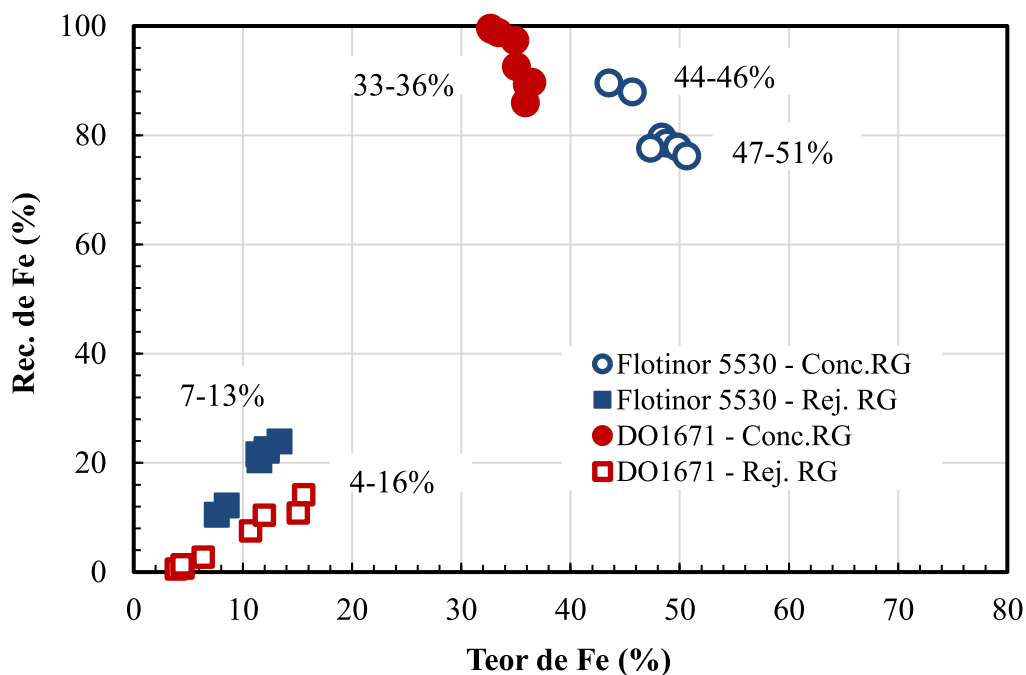
Os resultados de flotação obtidos aplicando condições de processos semelhantes são muito distintos entre as duas amostras avaliadas (LFA e LFB), apesar da semelhança em termos do teor de Fe e impurezas, distribuição de tamanho de partículas e composição mineralógica. Embora os estudos de flotação com a amostra LFA apresentaram altas recuperações metalúrgicas de Fe e teores na fração afundada acima de 60% com a aplicação do coletor do tipo amida-amina, mesmo aplicando um circuito de flotação mais complexo incluindo um estágio de limpeza para tratamento da amostra LFB, não foi possível produzir concentrados com teor de ferro superior a 55–57%, valores considerados baixos para um concentrado comercial. A otimização dos parâmetros hidrodinâmicos,  $J_{ar}$ ,  $J_a$  e porcentagem de sólidos no condicionamento, pode levar a melhores resultados de processo em termos de teor e recuperação de Fe, visto que foi identificado uma alta seletividade aplicando o coletor do tipo amida amina F5530, sem adição depressor. Isso indica que não há uma única solução para a aproveitamento das lamelas de minério de ferro, mesmo para amostras similares.

#### 5.2.5 Flotação de lama de Fe (LFC) em coluna de 2", flotação RG

Este tópico apresenta e discute os resultados obtidos nos estudos de flotação *rougher* em coluna de 2" de diâmetro com a amostra lama de Fe C (LFC). Foram avaliadas o tipo e dosagem de coletor (Flotador 5530 e DO1671), com o pH fixo em 10,5 para o coletor Flotador 5530 e valores de 10 e 10,5 para o coletor DO1671, sobre o teor e recuperação de Fe,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ .

A Figura 42 apresenta a curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe englobando todos os pontos, com e sem injeção de microbolhas de FAD. Foi observado na curva de distribuição de pontos que, a partir de uma alimentação com 31% de Fe, aplicando dosagem de DO1671 de 237 a 418 g/t, foi obtido concentrado com teor de 33-36% e recuperações de 86 a 99% de Fe. O rejeito *rougher* apresentou teores de Fe na faixa de 4 a 16%, independente do pH testado. A recuperação mássica do concentrado para estes testes foi em média de 86% que corresponde a massa flotada de em torno de 14%. Os teores de Fe analisados nos concentrados de flotação aplicando dosagem do coletor Flotador 5530 de 225 a 397 g/t variaram de 49 a 51% e recuperação metalúrgica de 76 a 90% de Fe com teor de Fe no rejeito entre os valores de 7 a 13% de Fe. A recuperação em massa para o concentrado foi em média de 52%.

Figura 42 - Curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do rejeito e concentrado .  
 Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 2". Amostra LFC.  $J_{ar} = 0,6$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s.  
 Flotador 5530 = 225 a 397 g/t e DO1671 = 237 a 418 g/t



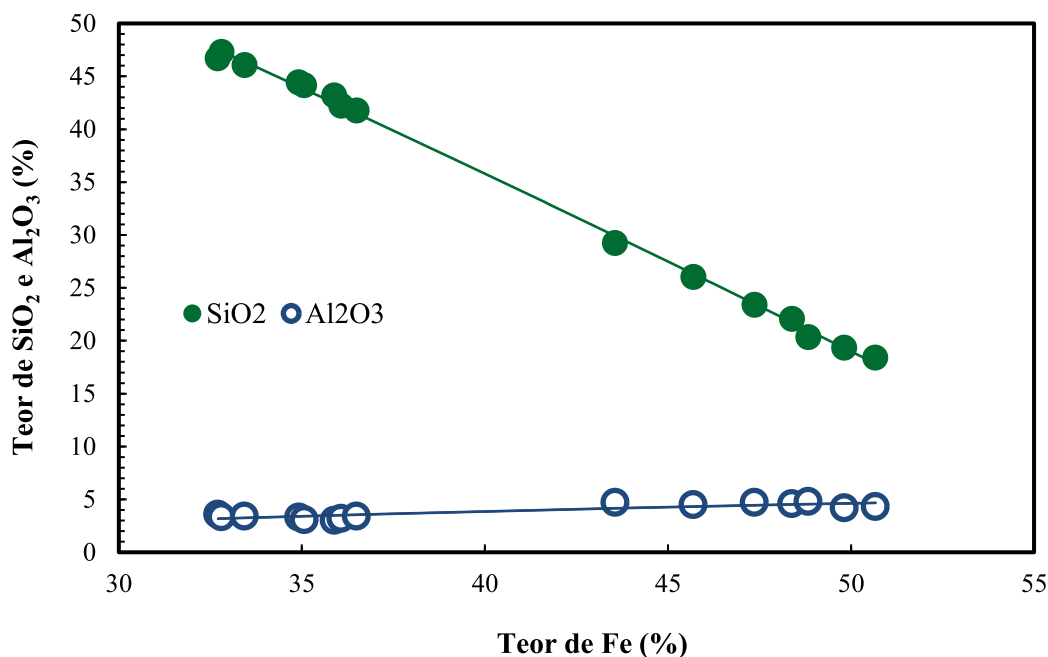
Fonte: produção própria

Conforme pode ser verificado na curva apresentada na Figura 43, o aumento do teor de Fe no concentrado (afundado) se deve principalmente pela redução do teor de  $\text{SiO}_2$  da flotação. Esta mesma tendência foi observada nos estudos com as outras lamas de Fe estudadas (5.2.1).

O teor de  $\text{SiO}_2$  nos concentrados de flotação, aplicando o coletor DO1671, variou entre máximo de 47% para valores em torno de 42%. A recuperação de  $\text{SiO}_2$  na fração flotada (rejeito) variou entre 6% até 38%, com média de 23%. Quando foi aplicado o coletor Flotador 5530 o teor de  $\text{SiO}_2$  nos concentrados de flotação variou entre 18 a 29%, com uma média em torno de 23%. A recuperação de  $\text{SiO}_2$  na fração flotada (rejeito) variou entre 66% até 83%, com média de 77% (Tabela 20).



Figura 43 - Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos concentrados finais de flotação. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 2". Amostra LFC.  $J_{\text{ar}} = 0,6$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 225 a 397 g/t e DO1671 = 237 a 418 g/t



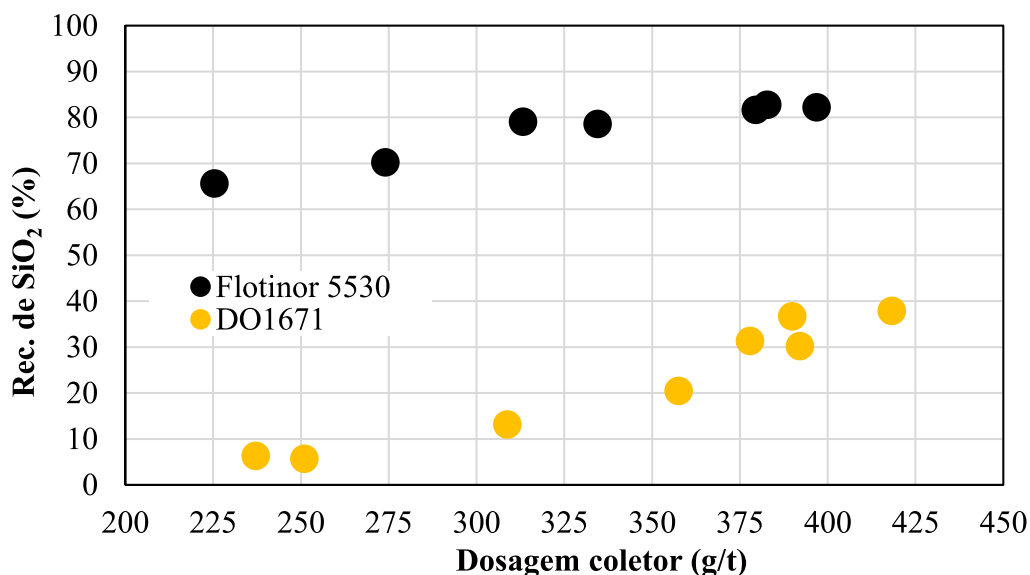
Fonte: produção própria

Em relação aos teores de impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , segunda mais abundante na amostra, foi observado variação pouco significativa nos concentrados, para ambos os coletores testados, variando entre 3% para valores de até 5% (média de 4%). Levando em conta que o circuito de flotação testado é na configuração reversa, a recuperação metalúrgica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na fração flotada é considerada baixa, variando entre 19% para até o máximo de 51% e com uma média de 39%, bem abaixo portanto dos valores observados em relação às impurezas de  $\text{SiO}_2$ . Esse mesmo comportamento foi observado com as amostras LFA e LFB onde também a recuperação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variou na mesma ordem de valores observada para a LFC. A tendência observada para as três amostras mostra a dificuldade na recuperação por flotação de minerais portadores de alumínio, em especial a caulinita, comum nas lamelas de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero. Além da dificuldade intrínseca ao tamanho das partículas que compõe a lama, Zhao *et al.* (2003b) aplicando um coletor composto também por amida concluíram que a caulinita apresenta maior flotabilidade em pH ácido, em torno de 3,5, em que o mecanismo de adsorção do coletor ocorre por atração eletrostática e em meio básico ocorre por ligação de hidrogênio. As Figura 44 e Figura 45 apresentam a correlação da dosagem de coletor com o teor de Fe e recuperação de  $\text{SiO}_2$  (Rec.  $\text{SiO}_2$ ) nos rejeitos finais (fração flotada) da flotação *rougher*. Considerando o coletor DO1671, o aumento da dosagem de 237 a 418 g/t levou a maiores

recuperações de  $\text{SiO}_2$ , de 6,3 a 38% e teores de Fe na fração flotada de no máximo 16% para a dosagem de 390 g/t. Foi testado a variação do pH de 10,5 para 10 na faixa de dosagem de 380-390 g/t. A redução no pH levou a maiores teores de Fe no rejeito, de 11% para valores de 15-16% e um aumento na recuperação de  $\text{SiO}_2$  de 30 para 37%. Avaliando os resultados obtidos com o coletor DO1671, este tipo de coletor amida-amina apresentou pior desempenho metalúrgico para a amostra de LFC, quando comparado com a aplicação do coletor Flotisor 5530. A recuperação de  $\text{SiO}_2$  foi no máximo 40% e o enriquecimento de  $\text{SiO}_2$  foi 1,5 vezes, a partir de 50% de teor de  $\text{SiO}_2$  na alimentação para no máximo 76% no flotado, mesmo para dosagens altas do coletor, em média de 390 g/t (Tabela 20).

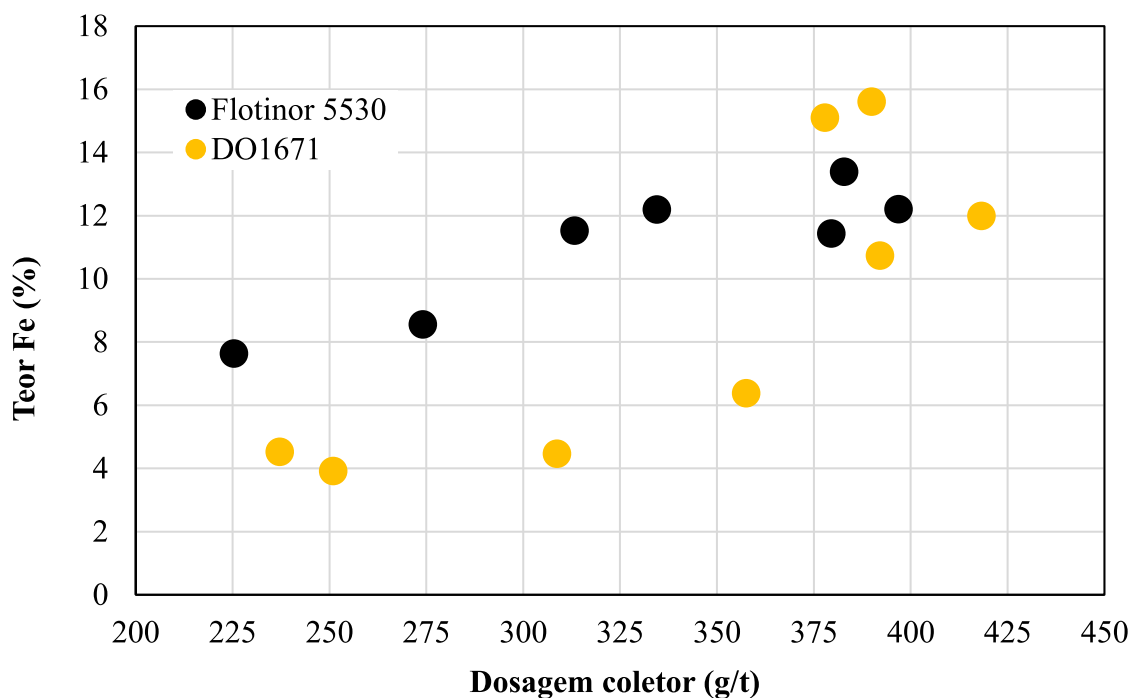
Em contrapartida o aumento da dosagem do Flotisor 5530 de 225 g/t para valores em média de 383 g/t alcançou recuperações metalúrgicas de  $\text{SiO}_2$  em torno 80% para teores de Fe em média de 12% no rejeito e 51% no concentrado *rougher*. O aumento na dosagem de 383 g/t para 418 g/t não levou a variações significativas na performance da flotação em termos de recuperação de  $\text{SiO}_2$  e teor de Fe no rejeito final.

Figura 44 - Correlação entre a dosagem dos coletores e a recuperação metalúrgica de  $\text{SiO}_2$  no rejeito da flotação. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 2". Amostra LFC.  $J_{ar} = 0,6$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. Flotisor 5530 = 225 a 397 g/t e DO1671 = 237 a 418 g/t



Fonte: produção própria

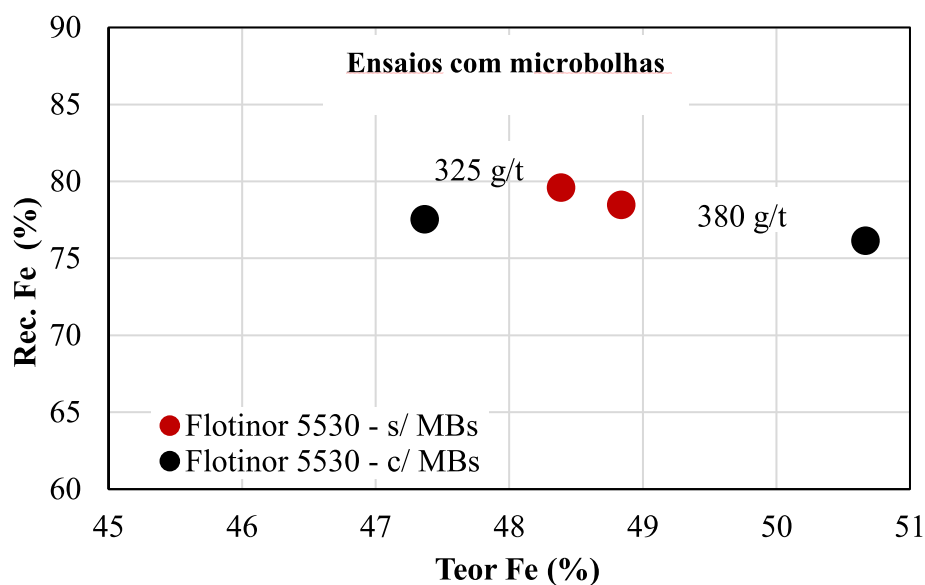
Figura 45 - Correlação entre a dosagem dos coletores e o teor de Fe no rejeito de flotação. Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 2". Amostra LFC.  $J_{ar} = 0,6$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 225 a 397 g/t e DO1671 = 237 a 418 g/t



Fonte: produção própria

Nesta primeira rodada de ensaios com a amostra de LFC também foi realizado uma avaliação inicial da injeção de microbolhas de FAD, atuando como água de diluição após o condicionamento para dois ensaios de flotação, mantendo a dosagem do coletor Flotador 5530 em 325 g/t e 380 g/t, pH 10,5,  $J_{ar}$  e  $J_a$  em 0,6 cm/s e 0,2 cm/s, como apresentado pela Figura 46. Para a dosagem de 325 g/t a injeção de microbolhas de FAD não levou a alterações no teor e recuperação de Fe, que foi de 47-48% e 77-80%, respectivamente. A mesma tendência foi identificada para os ensaios realizados com a dosagem de 380 g/t, o teor de Fe teve um pequeno aumento de 49 – 51% com uma pequena redução de recuperação de Fe de 79% para 76%. Para alcançar melhores resultados metalúrgicos em termos de teor e recuperação de Fe no concentrado foram realizados novos ensaios onde foi avaliado o efeito da variação de parâmetros hidrodinâmicos, como a velocidade superficial do ar ( $J_{ar}$ ) de 0,6 cm/s para valores de 0,4, 0,8 e 1,2 cm/s,  $J_a$  de 0,1 a 0,2 cm/s e vazão de água de diluição ( $Q_{dil.}$ ) de 1 e 2 L/min, alterando assim a porcentagem de sólidos na flotação de 10 a 20% p/p.

Figura 46 - Correlação entre o teor de Fe e a RM de Fe nos concentrados de flotação com e sem injeção de MB de FAD. Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 2". Amostra LFC.  $J_{ar} = 0,6$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 325 e 380 g/t



Fonte: produção própria

Tabela 20 - Condições de processo e resumo dos resultados dos estudos de flotação *rougher* com aplicação dos coletores amida amina (F5530 e DO1671). Ensaios de flotação em colunas de 2" e 6 m de altura. Amostra LFC.  $J_{ar} = 0,6$  cm/s;  $J_a = 0,2$  cm/s. pH= 10,5.

Ensaio	Reagentes (g/t)				Concentrado					Rejeito		
	%s alim.	Ct t.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>	F 5530	DO1671	Rec. (%)	Teores (%)				Teores (%)		
					RM (%)	Fe	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	11,4	1,8	225	0	60	90	43,6	29,3	4,7	7,6	83,6	3,5
2	11,5	1,9	274	0	57	88	45,7	26,1	4,5	8,6	83	3,6
3	12,2	2,4	313	0	48	80	48,4	22,1	4,6	12	77,5	3,7
4	11,8	2,4	380	0	46	79	48,8	20,4	4,8	11	77,2	3,6
5	12,9	2,6	397	0	46	78	49,8	19,4	4,2	12	76,6	3,7
6	11,7	0,2	0	251	96	99	32,7	46,7	3,6	3,9	66,2	19,2
7	12,3	0,2	0	237	95	99	32,8	47,3	3,4	4,5	63,9	19,9
8	12,0	0,4	0	309	91	99	33,4	46,1	3,4	4,5	71,8	14,5
9	12,3	0,6	0	358	87	97	34,9	44,5	3,3	6,4	75,6	10,1
10	12,8	1,0	0	392	79	93	35,1	44,2	3,1	11	72,3	8,1
11*	12,8	1,4	0	390	73	86	35,9	43,2	3,0	16	66,2	7,00
12*	12,5	1,2	0	378	78	89	36,1	42,2	3,2	15	66,5	7,4
13*	9,7	1,2	0	418	74	90	36,5	41,8	3,4	12	72,1	6,9
<b>14</b>	<b>11,1</b>	<b>2,8</b>	<b>383</b>	<b>0</b>	<b>46</b>	<b>76</b>	<b>50,7</b>	<b>18,4</b>	<b>4,3</b>	<b>13</b>	<b>74,4</b>	<b>3,6</b>
15	10,5	2,7	335	0	47	78	47,4	23,4	4,7	12	76,3	3,5

\*microbolhas de FAD

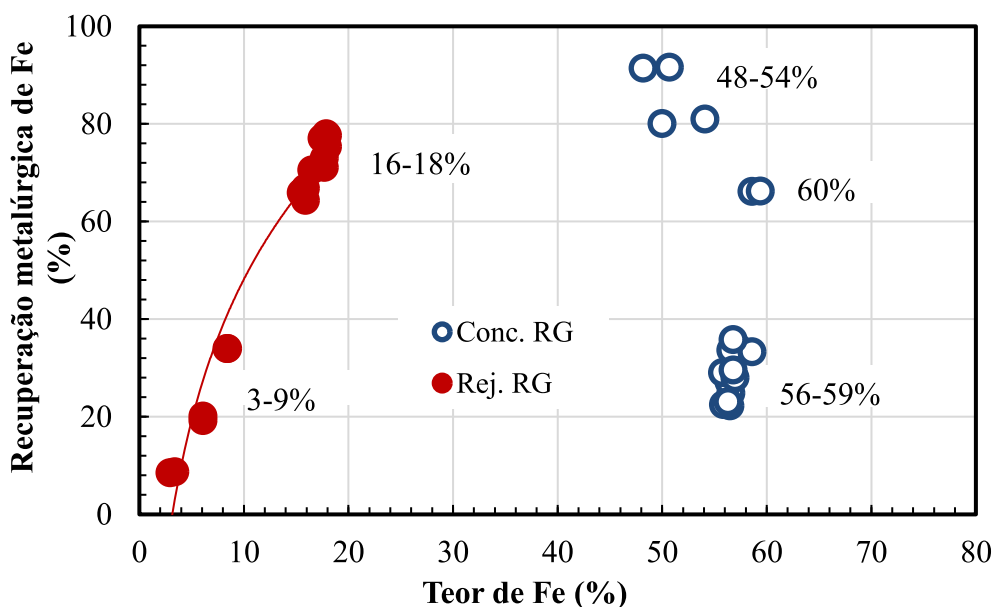
### 5.2.6 Flotação de lama de Fe (LFC-1) em coluna de 4", flotação RG

Este tópico apresenta e discute a continuidade dos ensaios realizados com a amostra LFC, porém com uma amostra coletada em dia diferente, denominada de LFC-1, realizados em uma etapa *rougher* em coluna de 4" de diâmetro. Foram realizados ensaios mantendo o pH fixo em 10,5 e avaliando valores de  $J_{ar}$  (0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 cm/s); dois valores de  $J_{al}$ , de 0,1 e 0,2 cm/s e diferentes vazões de água de diluição ( $Q_{dil.}$ ) com e sem injeção de microbolhas de FAD, nos valores de 1 e 2 L/min, sobre o desempenho metalúrgico em termos de teor e recuperação de Fe,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ .

Figura 47 apresenta a curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe englobando todos os pontos. Foi observado na curva de distribuição que a partir de uma alimentação com 22% de Fe, utilizando o coletor do tipo amida-amina F5530 em uma concentração em média de 384 g/t, foram obtidos concentrados com teor de 48 a 59% e recuperações de 22 a 92% de Fe. O rejeito *rougher* apresentou teores de Fe de 3 a 18% e perdas de 8 a 78%. A recuperação mássica do concentrado para estes testes foi em média de 18%.

Conforme verificado nas outras lamas de Fe estudadas, o aumento no teor de Fe no concentrado se deve principalmente pela redução do teor de  $SiO_2$  da flotação, de 25% para valores de até 5%, como pode ser observado na Figura 48.

Figura 47 - Curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do rejeito e concentrado. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 4". Amostra LFC-1.  $J_{ar} = 0,4-1,0$  cm/s;  $J_{al} = 0,1-0,2$  cm/s;  $Q_{dil.}$ : 1-2 L/min. Flotador 5530 = 360 a 411 g/t (384 g/t). pH = 10,5.

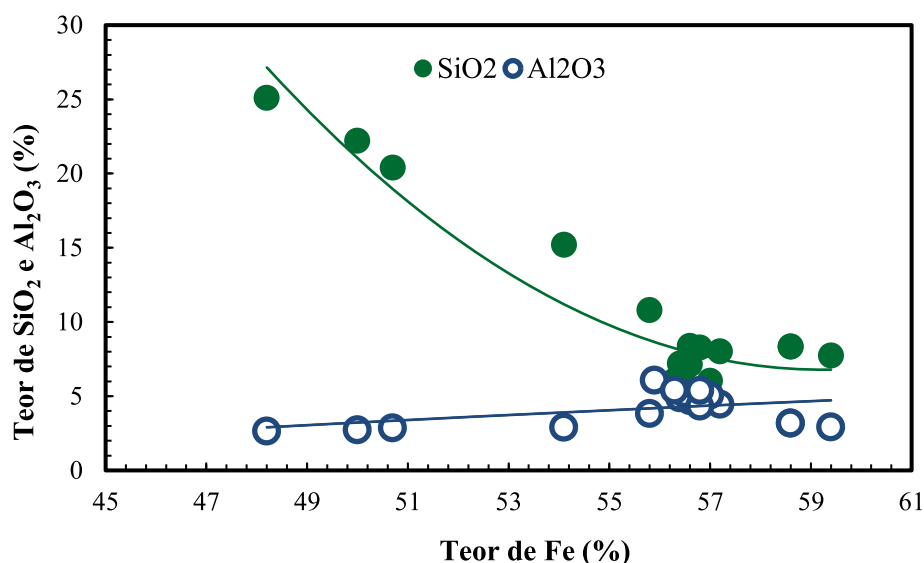


Fonte: produção própria

Em relação aos teores de impurezas de  $Al_2O_3$ , segunda mais abundante na amostra, foi

observado variação pouco significativa nos concentrados, variando entre 3% para valores de até 6% (média de 4%). A recuperação de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na fração flotada (rejeito) foi alta, com valores entre 96% a 75%, respectivamente (Tabela 22).

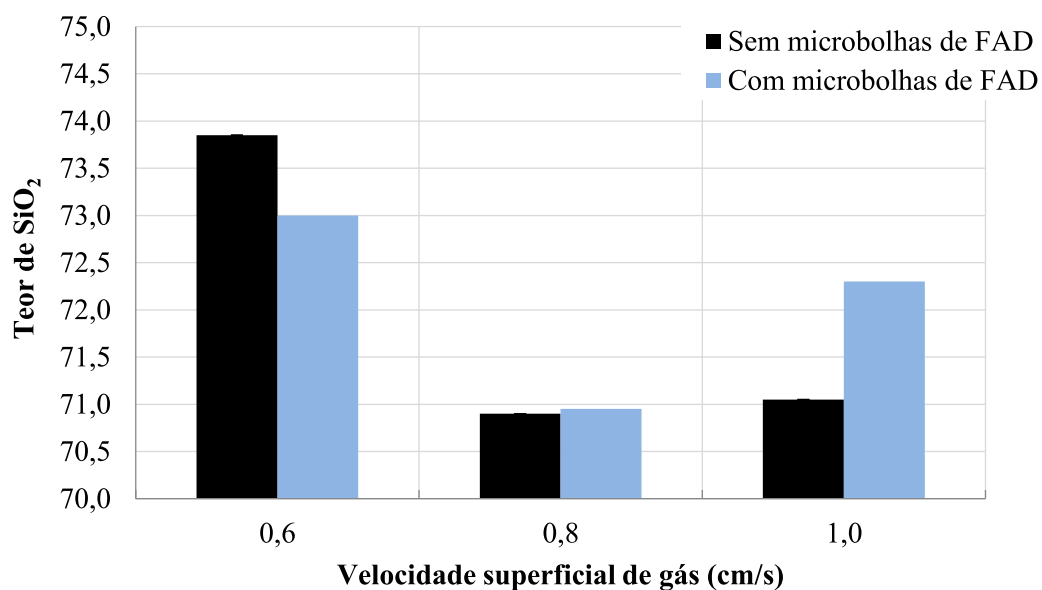
Figura 48 – Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos concentrados finais de flotação. Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 4". Amostra LFC-1.  $J_{\text{ar}} = 0,2 - 1,0$  cm/s;  $J_{\text{al}} = 0,1 - 0,2$  cm/s;  $Q_{\text{dil.}}: 1-2$  L/min. Flotador 5530 = 360 a 411 g/t (384 g/t).  $\text{pH} = 10,5$ .



Fonte: produção própria

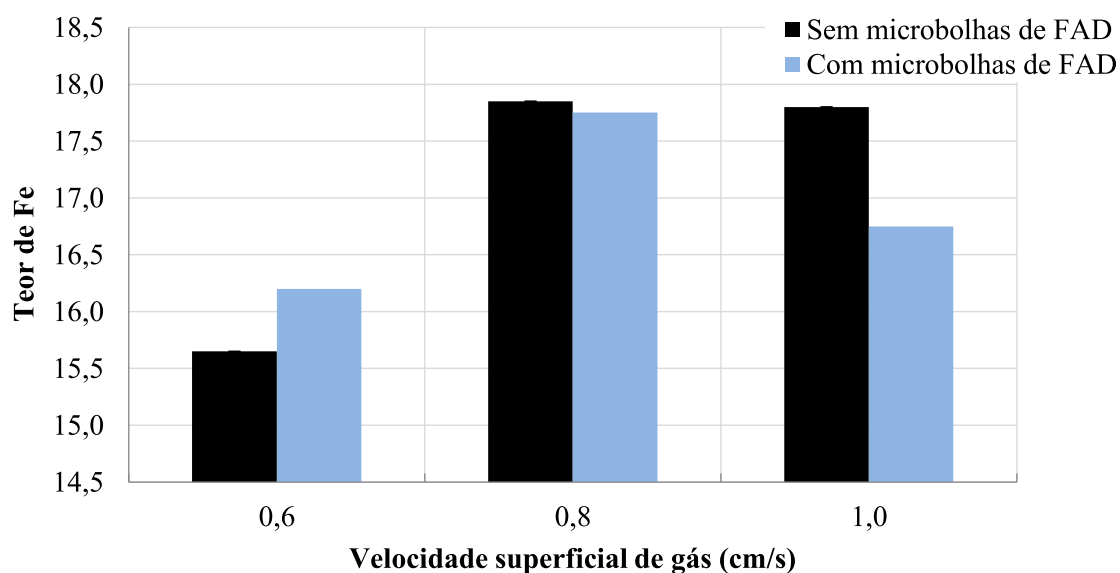
Mantendo constante a velocidade superficial de água de lavagem ( $J_{\text{al}}$ ) em 0,1 cm/s e a vazão de água de diluição ( $Q_{\text{dil.}}$ ) em 2 L/min, as Figura 49 e Figura 50 apresentam os resultados obtidos nos ensaios em que foi variado a velocidade superficial de ar, nos valores de 0,6; 0,8 e 1,0 cm/s, para ensaios com e sem a injeção de microbolhas de FAD como água de diluição, sobre o teor de Fe e de  $\text{SiO}_2$  na fração flotada (rejeito). De forma geral, para os ensaios com e sem a injeção de microbolhas, o aumento na velocidade superficial de ar levou a uma pequena redução nos teores de  $\text{SiO}_2$  na fração flotada e conseqüentemente a um pequeno aumento de teores de Fe. Para a  $J_{\text{ar}}$  de 0,6 cm/s o teor de  $\text{SiO}_2$  e Fe foram em torno de 73-74% e 16% e, nos ensaios aplicando  $J_{\text{ar}}$  de 0,8 cm/s, o teor de  $\text{SiO}_2$  reduziu para os valores de 71% e teor de Fe aumentou para 18%. Entre os ensaios com e sem a injeção de microbolhas de FAD, os teores de  $\text{SiO}_2$  e Fe também demonstraram pequenas alterações, de no máximo de 1% entre eles. Por exemplo, nos ensaios realizados com  $J_{\text{ar}}$  de 1 cm/s e injeção de microbolhas de FAD foram obtidos teores de 72% de  $\text{SiO}_2$  e 17% de Fe em comparação com os teores de 71% e 18% obtidos nos ensaios sem a injeção de microbolhas.

Figura 49 – Avaliação da velocidade superficial de ar ( $J_{ar}=0,6; 0,8$  e  $1,0$ ) e a injeção de microbolhas de FAD sobre o teor de  $\text{SiO}_2$  para os fluxos do rejeito. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 4". Amostra LFC-1.  $J_{al} = 0,1$  cm/s. Qdil.: 2 L/min. Flotador 5530 = ~384 g/t. pH = 10,5.



Fonte: produção própria

Figura 50 – Avaliação da velocidade superficial de ar ( $J_{ar}=0,6; 0,8$  e  $1,0$ ) e a injeção de microbolhas de FAD sobre o teor de Fe para os fluxos do rejeito. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 4". Amostra LFC-1.  $J_{al} = 0,1$  cm/s. Qdil.: 2 L/min. Flotador 5530 = ~384 g/t. pH = 10,5.



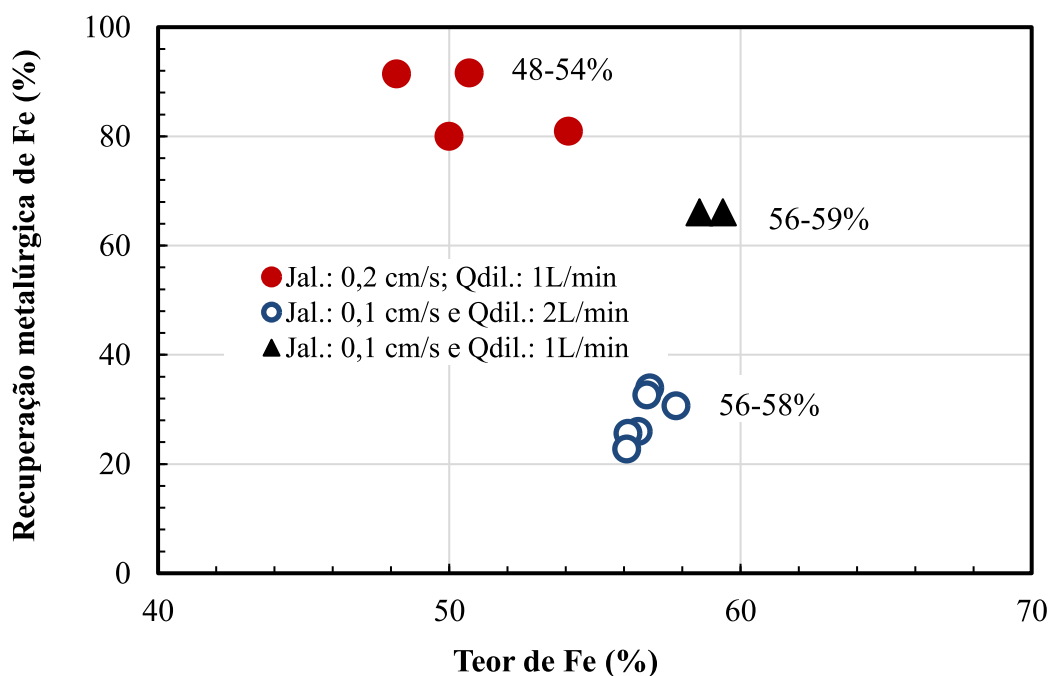
Fonte: produção própria

Portanto, mantendo constante os parâmetros de flotação  $J_{al}$  e  $Q_{dil.}$ , as alterações na  $J_{ar}$  e a injeção ou não de microbolhas de FAD como água de diluição, não apresentaram modificações

significativas com relação aos teores de  $\text{SiO}_2$  e Fe no rejeito e também no concentrado, como apresentado na Figura 51. O concentrado apresentou teores e recuperação de Fe de 56-58% e de 23-34%, respectivamente. O aumento de  $J_{ar}$  levou apenas a aumento da recuperação mássica no rejeito, que foi de 88% para aproximadamente 92% (Tabela 21 e Tabela 22).

Outros parâmetros hidrodinâmicos avaliados foram a mudança na  $J_{al}$ , de 0,1 cm/s para valor de 0,2 cm/s e, aumentando a água de lavagem foi reduzido a água de diluição de 2 L/min para a vazão de 1 L/min. A Figura 51 mostra que o aumento na  $J_{al}$ , e redução na  $Q_{dil}$ . acarretou em uma queda no teor de Fe no concentrado para 48-54% e recuperação acima de 80%, devido ao aumento da recuperação mássica, de em média 37%. A redução na  $Q_{dil}$  também levou a um aumento no tempo de residência de 26 min para 37 min., além de uma porcentagem de sólidos na polpa de alimentação da flotação de 14% p/p, valor maior que os 11% p/p obtidos com a  $Q_{dil}$  de 2 L/min (Tabela 21 e Tabela 22). Provavelmente o aumento na  $J_{al}$  arrastou as partículas hidrofóbicas de silicatos para o afundado, evidenciado pelo aumento no teor de  $\text{SiO}_2$  de 7% para teores de 15 a 25% (Figura 48) levando a uma diluição no concentrado.

Figura 51 – Curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do concentrado. Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 4". Amostra LFC-1.  $J_{ar} = 0,4-1,0$  cm/s;  $J_{al} = 0,1-0,2$  cm/s. Flotador 5530 = 383 g/t. pH = 10,5.



Fonte: produção própria

Devido ao melhor desempenho metalúrgico em termos de teor e recuperação de Fe e  $\text{SiO}_2$  no concentrado aplicando baixas  $J_{al}$ , foi avaliado para uma mesma  $J_{ar}$  de 0,6 cm/s e  $J_{al}$  de 0,1 cm/s,



a aplicação de  $Q_{dil.}$  de 1 L/min (Figura 51). Aplicando baixa vazão de água de lavagem, com velocidade superficial de 0,1 cm/s associado a uma baixa vazão de água de diluição de 1 L/min, foram obtidos os melhores resultados metalúrgicos, com concentrados alcançando teores de 59% de Fe, 8% de  $SiO_2$  e 3% de  $Al_2O_3$  com recuperação de 66%, 3% e 26%, respectivamente, recuperação mássica em torno de 22%, maior tempo de residência, de 51 min e maior porcentagem de sólidos na alimentação da polpa, de 17% p/p.

Tabela 21 - Condições de processo de flotação *rougher* com aplicação de coletor amida amina (Flotador 5530) e injeção de microbolhas de FAD. Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 4" e 6 m de altura. Amostra LFC-1.

Ensaio	%s alim.	Ct t.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>	Jar (cm/s)	Jal (cm/s)	Qdil. (L/min)	Tres. (min)	Hold up (%)	F. 5530 (g/t)
1	11	2,5	0,61	0,1	2,0	21,8	12	385
2	11	2,6	0,61	0,1	2,0	22,3	12	382
3	11	2,6	0,82	0,1	2,0	25,8	20	386
4	11	2,6	0,82	0,1	2,0	24,0	20	388
5	12	2,8	1,02	0,1	2,0	29,2	23	359
6	11	2,6	1,02	0,1	2,0	29,0	23	388
7*	12	2,6	1,02	0,1	2,0*	30,0	23	378
8*	13	2,7	1,02	0,1	2,0*	30,0	23	369
9*	12	2,7	0,82	0,1	2,0*	28,5	20	378
10*	12	2,8	0,82	0,1	2,0*	26,1	20	370
11*	13	2,6	0,61	0,1	2,0*	24,9	17	373
<b>12*</b>	<b>17</b>	<b>2,2</b>	<b>0,61</b>	<b>0,1</b>	<b>1,0*</b>	<b>50,9</b>	<b>16</b>	<b>400</b>
<b>13*</b>	<b>17</b>	<b>2,1</b>	<b>0,61</b>	<b>0,1</b>	<b>1,0*</b>	<b>51,5</b>	<b>16</b>	<b>411</b>
14*	14	1,7	0,41	0,2	1,0*	33,1	11	400
15*	14	1,9	0,41	0,2	1,0	43,3	11	405
16	14	1,9	0,61	0,2	1,0	41,3	12	388
17	14	1,7	0,41	0,2	1,0	29,1	12	368
18	12	2,6	0,61	0,1	2,0*	23,8	17	378

pH 10,5; \* microbolhas de FAD

Tabela 22 – Resumos dos resultados de teor e recuperação de Fe, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dos estudos de flotação *rougher* em coluna de 4” e 6 m de altura. Amostra LFC-1.

Ensaio	Concentrado						Rejeito				
	RM (%)	%sól.	Teores (%)			Recuperação			Teores (%)		
			Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	12,3	2,5	57	8,0	4,5	34	1,5	22	15,5	74,0	2,3
2	12,4	2,6	57	8,4	4,7	34	1,6	24	15,8	73,7	2,1
3	9,5	2,3	57	7,1	5,0	25	1,0	19	18,0	70,4	2,2
4	10,4	2,4	56	7,2	4,9	27	1,2	21	17,7	71,4	2,2
5	11,4	3,4	56	10,8	3,8	29	1,9	19	17,7	71,4	2,2
6	8,3	2,3	57	6,8	5,2	22	0,9	16	17,9	70,7	2,4
7*	10,7	3,1	57	6,0	5,1	28	1,0	22	17,6	71,4	2,2
8*	11,9	3,5	59	8,3	3,2	33	1,5	17	15,9	73,2	2,2
9*	8,5	2,3	56	6,0	6,1	22	0,8	21	18,0	70,4	2,2
10*	8,5	2,2	56	6,1	5,4	23	0,8	20	17,5	71,5	2,0
11*	13,5	3,3	57	8,3	4,3	36	1,7	24	15,9	73,2	2,2
<b>12*</b>	<b>22,0</b>	<b>9,7</b>	<b>59</b>	<b>8,3</b>	<b>3,2</b>	<b>66</b>	<b>2,7</b>	<b>27</b>	<b>8,5</b>	<b>83,9</b>	<b>2,4</b>
<b>13*</b>	<b>21,7</b>	<b>9,4</b>	<b>59</b>	<b>7,7</b>	<b>2,9</b>	<b>66</b>	<b>2,5</b>	<b>26</b>	<b>8,4</b>	<b>84,3</b>	<b>2,4</b>
14*	38,8	11,0	51	20,4	2,9	92	12,4	42	3,0	91,3	2,5
15*	32,4	11,8	54	15,2	2,9	81	7,8	36	6,1	86,6	2,5
16	32,7	11,8	50	22,2	2,7	80	11,1	35	6,1	86,8	2,4
17	42,9	11,6	48	25,1	2,6	91	17,1	46	3,4	91,5	2,3
18*	10,8	2,5	57	5,1	5,4	30	0,8	24	16,5	72,8	2,1

pH 10,5; \* microbolhas de FAD

A alta recuperação em massa no flotado obtidas com a LFC e LFC-1 (> 50%), aplicando o coletor do tipo amida-amina na dosagem em torno de 380 g/t, e  $J_{ar}$  de 0,6 cm/s, levou a valores de capacidade de transporte (Ct) de 2,2 a 2,8 t.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> (Tabela 20, Tabela 21, Tabela 22). Os maiores valores de Ct foram obtidos com o aumento da  $J_{ar}$ , que levou a maiores valores de *hold up* de ar de 12% a 23%. Não foi observado aumento de *hold up* de ar com a injeção de MBs-FAD, devido ao baixo volume de ar que, de acordo com a literatura pode chegar a ser 500 vezes menor que o volume de ar utilizado nas máquinas de flotação convencionais (JUNG *et al.*, 2023; RODRIGUES; RUBIO, 2007).

A flotação com microbolhas (diâmetro médio de 70 µm) e mais recentemente com nanobolhas (< 1 µm) emergiu como uma alternativa promissora para melhorar a eficiência da flotação de partículas F-UF nos últimos anos (CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2015; CAPPONI *et al.*, 2023; ETCHEPARE *et al.*, 2017; FARROKHPAY *et al.*, 2020; RAJAPAKSE *et al.*, 2022; ROSA; RUBIO, 2018; SOBHY; TAO, 2013; TAO; SOBHY, 2019; WATERS; HADLER; CILLIERS, 2008).

Em contraste com os resultados relatados na literatura desenvolvidos em escala de bancada, de que as microbolhas podem favorecer o desempenho da flotação ou então, podem provocar arraste das partículas hidrofóbicas para o afundado, os estudos realizados em escala piloto com a amostra LFC e LFC-1 mostram que a injeção de microbolhas de FAD na vazão de 1 e 2 L/min, atuando como água de diluição não teve efeito no desempenho metalúrgico dos ensaios de flotação. Os resultados obtidos com e sem a injeção de microbolhas de FAD são praticamente os mesmos.

### 5.3 ESTUDOS FUNDAMENTAIS: FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

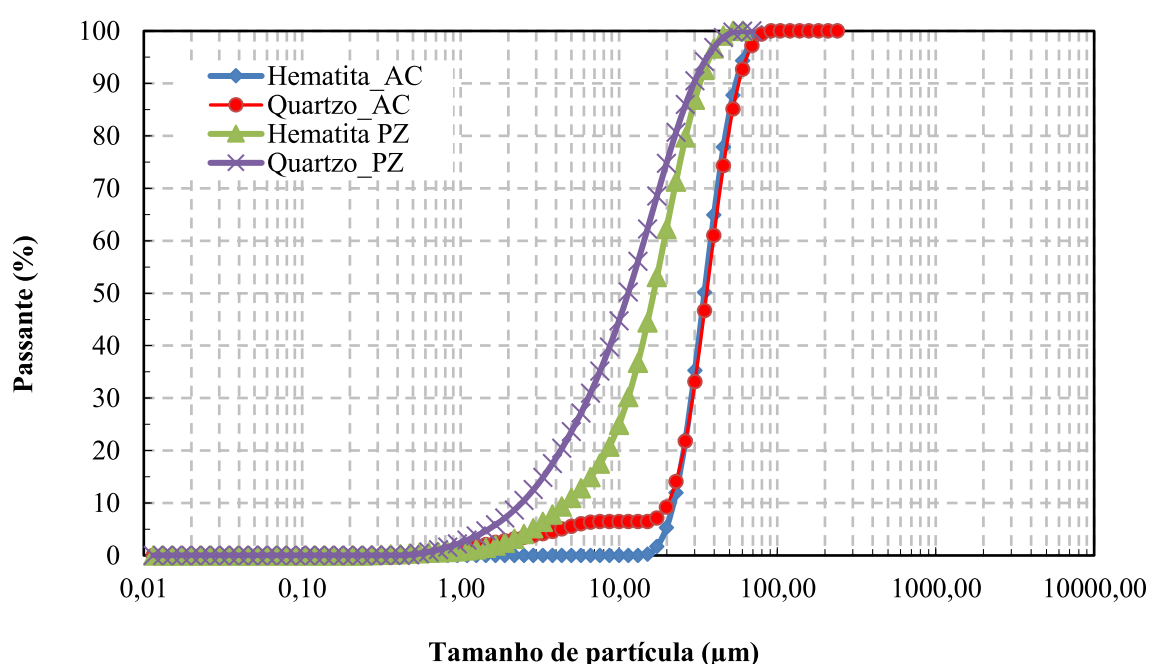
Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos nos estudos de físico-química de superfície com relação à sua molhabilidade ( $\theta$ ) e o potencial eletrocinético ( $\xi$ ) através das técnicas de ângulo de contato por ascensão capilar (MW) e potencial zeta (PZ).

Primeiro foi realizada a caracterização dos cristais de quartzo e hematita utilizados neste estudo quanto a sua pureza realizando a análise de DRX de cada cristal de rocha, apresentado na Tabela 23. O cristal de rocha de quartzo é composto por 98,8% de quartzo, 0,4% de quartzo polimorfo e 0,8% de talco. O cristal de hematita é constituído de 99,9% de hematita e 0,1% de quartzo. Com estas análises foi identificado que as amostras estão puras e, portanto, foram utilizadas para as análises de química de superfície (QS).

A Figura 52 apresenta as curvas de distribuição granulométricas dos cristais de quartzo e hematita, classificados em peneiramento à úmido em escala laboratorial, conforme procedimento descrito no tópico 4.2.1. Foi observado que a distribuição de ambas amostras ficaram parecidas, com  $D_{50}$  de 35-36  $\mu\text{m}$  e  $D_{80}$  47-49  $\mu\text{m}$  para os cristais de hematita e quartzo. Apesar da técnica de classificação ter sido diferente da técnica utilizada para medir o tamanho da partícula, que utilizou o *Malvern*, a distribuição de ambos ficou dentro da faixa granulométrica esperada, de  $-38 \mu\text{m} + 20 \mu\text{m}$ , para as análises de ângulo de contato. Para as análises de PZ foi utilizada a fração abaixo de 20  $\mu\text{m}$  e, após realizado a sedimentação da amostra por um período de 2 horas, foi retirado o sobrenadante. A amostra de quartzo apresentou  $D_{50}$  de 11  $\mu\text{m}$  e  $D_{80}$  22  $\mu\text{m}$  e de hematita com  $D_{50}$  16  $\mu\text{m}$  e  $D_{80}$  26  $\mu\text{m}$ .

Tabela 23 - Caracterização dos cristais de hematita e quartzo via DRX

Mineral (%)	Quartzo	Hematita
<b>Quartzo</b>	<b>98,8</b>	0,1
<b>Polimorfo do quartzo (<i>Cristobalite low</i>)</b>	0,4	0,0
<b>Talco</b>	0,8	0,0
<b>Hematita</b>	0	<b>99,9</b>

Figura 52 - Distribuição granulométrica dos cristais de quartzo e hematita peneirados em  $-38\ \mu\text{m} + 20\ \mu\text{m}$  para análises de AC e os cristais de quartzo e hematita  $-20\ \mu\text{m}$  para análise de PZ

Fonte: produção própria

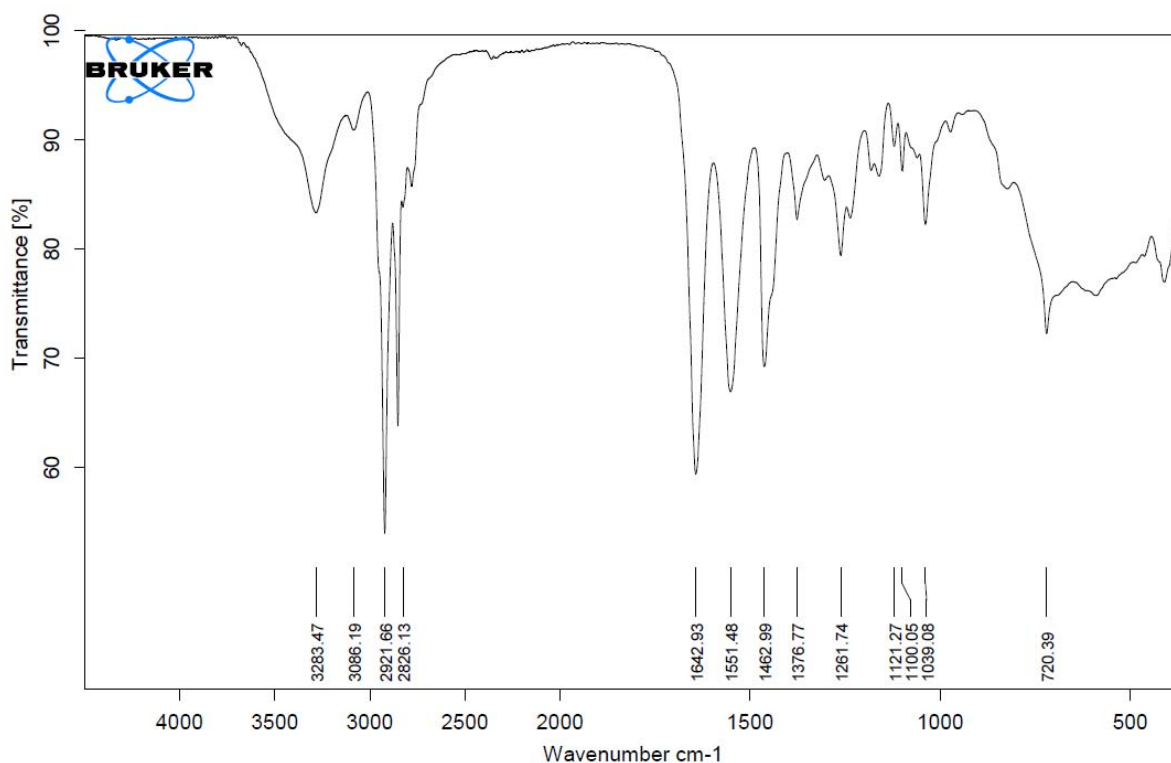
### 5.3.1 Caracterização dos coletores através da CMC, FTIR e RMN

As interpretações dos espectros baseou-se na literatura de Silverstein; Webster; Kiemle (2005) e Pavia *et al.* (2010). A Figura 53 apresenta o espectro infravermelho do coletor amida-amina (Flotisor 5530). Pela análise das bandas de infravermelho, é possível inferir com alto grau de probabilidade que a amostra apresenta um grupamento amida na estrutura pois a banda em  $3283\ \text{cm}^{-1}$  combinada com a banda em  $1642\ \text{cm}^{-1}$  seria devido aos estiramentos das ligações dos grupos N-H e C=O, respectivamente. Estes dois grupos em conjunto apontam fortemente para amida. Uma terceira banda de amida é possível assinalar em  $1551\ \text{cm}^{-1}$  que normalmente é atribuído à deformação da ligação N-H. As bandas em  $3086\ \text{cm}^{-1}$  em conjunto com a presente em  $720\ \text{cm}^{-1}$ , apontam para ligações duplas nas moléculas, seja de natureza aromática ou

olefínica (C-H  $sp^2$ ). Já as bandas em 2921 e 2826 são devidas às bandas de ligação de C-H saturado, muito comuns em moléculas orgânicas (C-H  $sp^3$ ). A banda 1462  $cm^{-1}$  tipicamente é devido às vibrações de insaturações na molécula, isto é, ligações C=C ( $CH_2$  deformação C  $sp^2$ ). Resultados semelhantes foram obtidos nos trabalhos Rocha, (2021) e Silva *et al.* (2021) que também utilizaram coletores do tipo amida-amina, em que a amina presente na molécula é terciária.

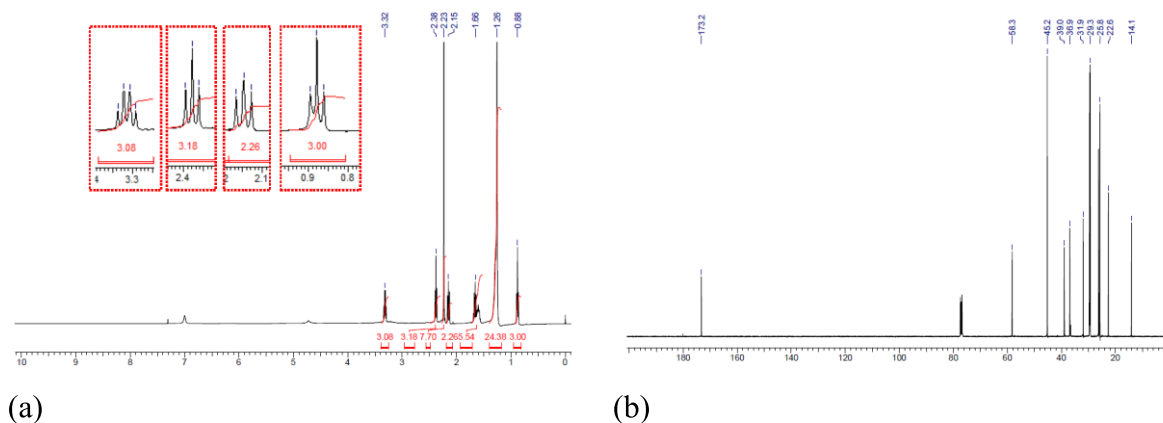
A Figura 54(a) apresenta o espectro de  $^1H$  RMN do coletor do tipo amida-amina Flotisor 5530 mostrando a região espectral total entre  $\delta = 0$  e 10 ppm. Foram observados deslocamentos químicos em  $\delta$  (ppm) = 0,88 (t, 3H,  $J = 6,8$  Hz), 1,26 (m, 24H), 1,66 (m, 5H), 2,15 (t, 3H,  $J = 7,7$  Hz), 2,23 (s, 7H), 2,38 (t, 3H,  $J = 6,6$  Hz) e 3,32 (q, 3H). O espectro de  $^{13}C$  RMN está apresentado na Figura 54(b), sendo apresentada a região espectral entre  $\delta = 0$  a 200 ppm. Foram observados deslocamentos químicos em  $\delta$  (ppm) = 14,11 22,6, 25,8, 29,3, 31,9, 36,9, 39,0, 45,2, 58,3, 173,2.

Figura 53 – Espectro infravermelho do coletor Flotisor 5530 tipo amida-amina



Fonte: produção própria

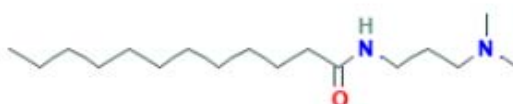
Figura 54 – Espectros de  $^1\text{H}$  – 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  (a) e  $^{13}\text{C}$  – 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$  (b) da coletor Flotisor 5530 do tipo amida-amina



Fonte: produção própria

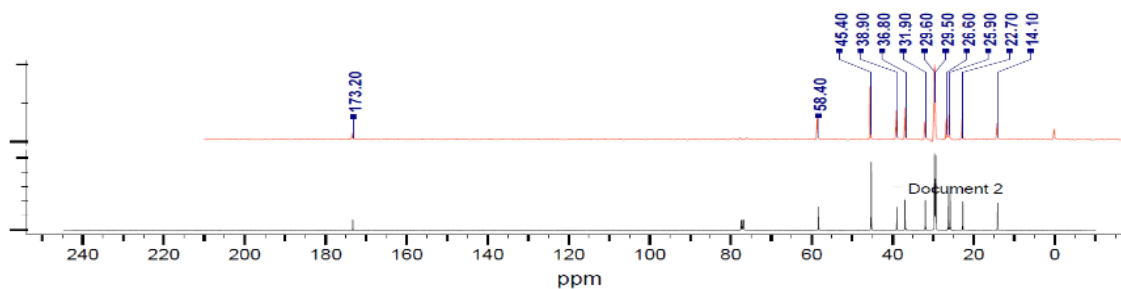
A partir dos espectros obtidos pelas técnicas RMN e FT-IR para o coletor do tipo amida-amina (Flotisor 5530) e com o auxílio do software *KnowItAll Informatics* foi realizado uma sobreposição dos espectros RMN  $^1\text{H}$  em comparação com grupos funcionais. Com isso foi possível determinar a estrutura do composto: N-[3-(Dimetilamina)propil]dodecanamida. Tanto a estrutura química do coletor quanto a sobreposição dos espectros realizado pelo software estão apresentadas na Figura 55 e Figura 56.

Figura 55 – Estrutura química da amida-amina N-[3-(Dimetilamina)propil]dodecanamida



Fonte: produção própria

Figura 56 - Espectro experimental encontrado sobreposto ao espectro  $^{13}\text{C}$  RMN analisado



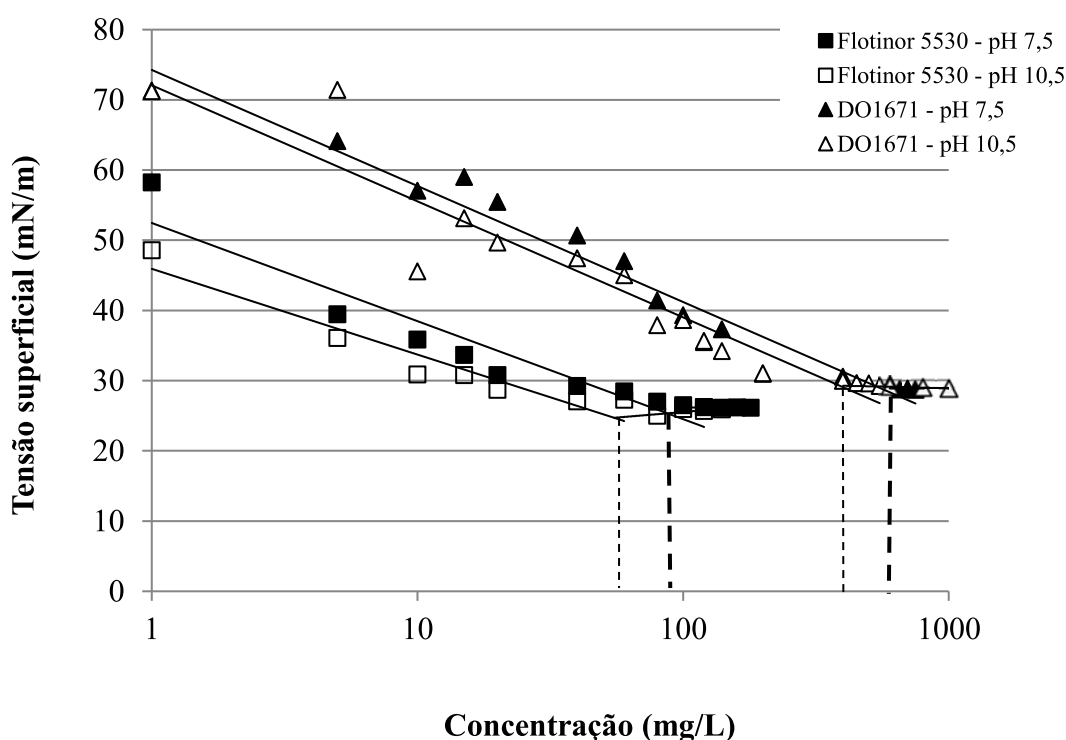
Fonte: produção própria

Figura 57 apresentam os resultados de tensão superficial (mN/m) em função da concentração

(mg/L) dos dois tipos de coletores amida amina, Flotisor 5530 e DO1671. Foram analisados os valores de tensão superficial (mN/m) para os valores de pH de 7,5 (próximo ao valor natural) e pH 10,5, valor de pH em que foram obtidos os melhores resultados de processo em escala piloto, em termos de teor e recuperação de Fe (tópico 5.2).

A partir das medidas de tensão superficial foi observado que a formação de micelas para o coletor Flotisor 5530 ocorre aproximadamente a partir da concentração 79 mg/L ( $\pm 0,10$ ) em pH 7,5 e 60 mg/L ( $\pm 0,08$ ) no pH 10,5 e para o outro coletor do tipo amida-amina DO1671 a partir de uma concentração de 550 mg/L ( $\pm 0,08$ ) em pH 7,5 e 405 mg/L ( $\pm 0,09$ ) em pH 10,5, aproximadamente. 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, fato que também é observado nos coletores do tipo amina. Por exemplo, na etermonoamina, o aumento do pH leva a hidrólise de  $\text{RNH}^{3+}$  para  $\text{RNH}^2$  e a amina molecular exibe maior atividade na interface ar/água do que íons *aminium*, causando diminuição na tensão superficial (CASTRO; VURDELA; LASKOWSKI, 1986; FINCH; SMITH, 1973).

Figura 57 - Tensão superficial (mN/m) de solução aquosa dos coletores do tipo amida-amina (Flotisor 5530 e DO1671) em função da concentração (mg/L)



Fonte: produção própria

O mecanismo de adsorção das aminas na superfície do quartzo ocorre através da atração

eletrostática inicial entre a cabeça polar ionizada do coletor e a superfície mineral com carga oposta, seguida da formação de hemimicelas por ligações de *Van Der Waals* entre os radicais do coletor. A concentração micelar crítica (CMC) é aquela na qual os surfatantes formam micelas, isto é, a adsorção é então via associação das cadeias hidrocarbônicas. Segundo (LEJA, 1982), a CMC é a concentração do surfatante na qual a tensão superficial da solução não se altera com o aumento da concentração do reagente, ou seja, nenhuma adsorção adicional da espécie surfatante ocorre na interface líquido-gás com a contínua adição do surfatante na solução, ao invés disso são formados agregados coloidais no seio da solução. No geral, para os coletores catiônicos quanto maior o comprimento da cadeia hidrocarbônica menor será o valor da CMC. O efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica na adsorção está relacionado ao decréscimo de energia livre na expulsão de cada grupo  $-CH_2$  da fase aquosa. Logo, quanto mais longa a cadeia hidrocarbônica, menor a concentração hemi-micelar crítica e menor a quantidade de coletor requerida na solução para o processo de flotação. Por outro lado, os grupos polares, ligações duplas e ramificações, presentes em sua estrutura, tendem a aumentar o valor da CMC. A Tabela 24 apresenta os valores de CMC para algumas aminas primárias e foi observado que o valor da CMC é reduzido conforme aumenta a cadeia carbônica, o que foi identificado para o coletor do tipo amida amina, (N-[3-(dimetilamino)propil]dodecanamida) - Flotisor 5530, que apresentou CMC bem inferior às aminas primárias, com a adição de mais um grupo polar (grupo amida). Liu *et al.* (2020a) 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.

O resultado da CMC do novo coletor amida-amina (N-[3-(dimetilamino)propil]dodecanamida) corrobora com o resultado obtido na tese de doutorado de Rocha (2021), que obteve os valores de CMC de 150 mg/L em pH 7 e 70 mg/L em pH 10,5, para o coletor amida amina (Flotisor 10118) que, de acordo com a autora, tem uma estrutura bem similar ao coletor Flotisor 5530. Foi observado que CMC do coletor DO1671 do tipo amida-amina ocorreu em um valor de tensão superficial ( $\sim 29$  nN/m) similar à da literatura para dodecilamina ( $\sim 28$  nN/m), porém em concentração menor de  $\sim 550$  mg/L.

Comparando com o valor encontrado para o Flotisor 5530, o DO1671 provavelmente possui uma cadeia carbônica menor e necessita de dosagens maiores para obtenção de uma determinada densidade de adsorção, formação de hemi-micelas e para a redução da tensão superficial na solução. A baixa redução da tensão superficial do DO1671, indica a menor afinidade pela interface ar-líquido e maior afinidade pela interface sólido-líquido e, portanto, um menor caráter espumante. Esta característica pode explicar o baixo desempenho metalúrgico



obtido com a aplicação deste coletor nos ensaios realizados com a LFC (5.2.5) e que, possivelmente necessita de aplicação de um espumante não iônico para obter uma espuma mais estável e conseqüentemente um melhor desempenho na flotação. O Flotisor 5530 apresentou menor CMC do que a DDA e as outras poliaminas, indicando que necessita de menor dosagem para a redução da tensão superficial na solução.

Tabela 24 – Comparativo da CMC de algumas amins primárias com o coletor do tipo amida-amina, o Flotisor 5530

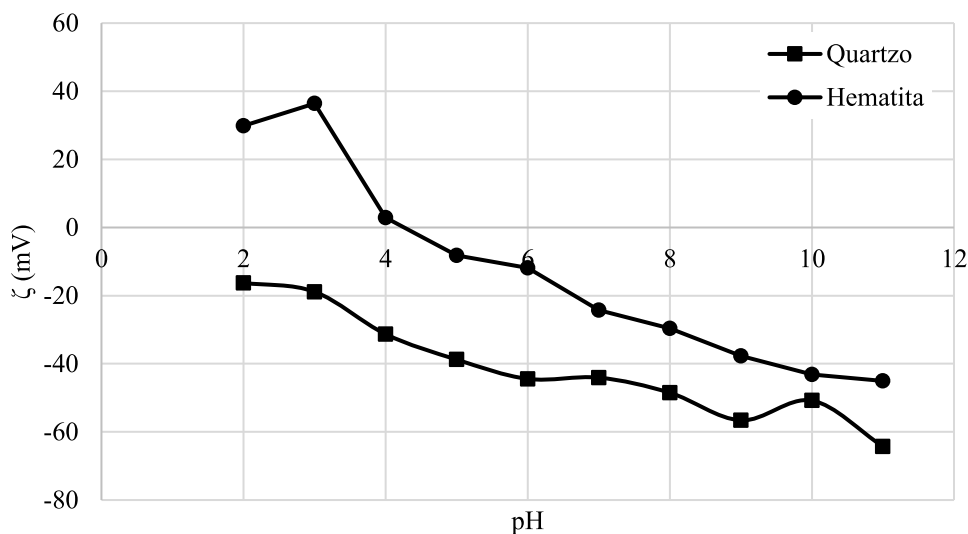
<b>Amina primária</b>	<b>Fórmula</b>	<b>MM (g/mol)</b>	<b>CMC (mol/L)</b>	<b>CMC (mg/L)</b>
Decilamina	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N	157	3,20E-02	5034
Dodecilamina	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N	185	1,30E-02	2410
Tetradecilamina	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> N	213	4,10E-03	875
Hexadecilamina	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> N	241	8,00E-04	193
Flotisor 5530	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O	284	2,78E-04	79

### 5.3.2 Medidas de potencial eletrocinético

As interações dos coletores na superfície dos minerais foram avaliadas comparando os valores de potencial eletrocinético para diferentes dosagens de Flotisor 5530 e DO1671. Para o quartzo foram escolhidas concentrações de Flotisor 5530, de 10, 20, 30, 40, 50, 100 e 150 mg/L, e altas, de 100 e 150 mg/L para avaliar o efeito da adsorção em cada faixa. E para hematita dosagens de 40, 50, 100, 150 e 200 mg/L de Flotisor 5530. Estas mesmas concentrações foram avaliadas para o coletor DO1671 considerando ambos minerais.

A Figura 58 apresenta as curvas de potencial eletrocinético do quartzo e da hematita, em função do pH, sem a adição dos reagentes. Avaliando a curva do quartzo, este apresentou um PIE próximo ao pH de 2,0, o que corrobora com alguns resultados encontrados na literatura (FUERSTENAU; PRADIP, 2005; LIU *et al.*, 2016; ROCHA *et al.*, 2021). O PIE da hematita foi no valor de pH de aproximadamente 4,0, próximo aos valores de pH obtidos por Moreira *et al.* (2017) de 4,5 e igual ao valor obtido por Rocha (2021) e diferente dos resultados obtidos pelos estudos de Shrimali *et al.*, (2016) e Montes-Sotomayor; Houot; Kongolo (1998), que foi em torno de pH 6.

Figura 58 - Potencial eletrocinético do quartzo e hematita em função do pH ( 2 a 11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (Flotisor 5530) para força iônica de NaCl  $10^{-3}$ M.



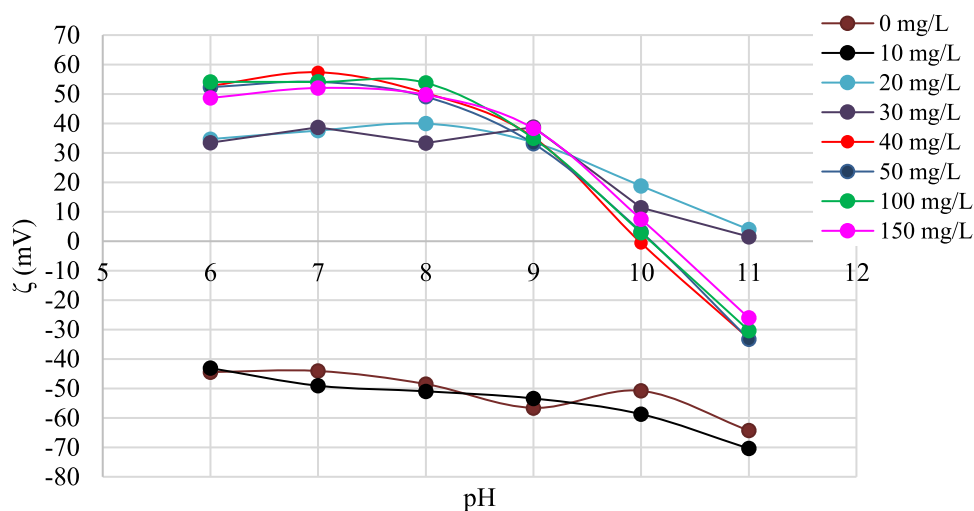
Fonte: produção própria

As Figura 59 e Figura 60 apresentam as curvas de potencial eletrocinético do quartzo e hematita em função do pH, para diferentes dosagens de Flotisor 5530. De forma geral, para dosagens de coletor acima de 10 mg/L, o aumento do potencial eletrocinético foi significativo para ambos minerais na faixa de pH avaliada, de 6 a 11, indicando uma forte interação entre a superfície destes minerais e o coletor amida-amina. Para as dosagens acima de 40 mg/L, o PIE do quartzo e hematita foram deslocados para pH em torno de 10 – 10,3. Este comportamento indica que a adsorção da amida-amina no quartzo pode estar relacionada a forte interação eletrostática dos cátions amida-amina, entre o coletor Flotisor 5530 e a superfície dos minerais, 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; VURDELA; LASKOWSKI, 1986; SMITH; SCOTT, 1990).

O potencial eletrocinético diminui gradualmente a partir do pH de aproximadamente 8, atingindo seu mínimo em pH 11, com valor em módulo menor (26 a 33 mV) que o potencial obtido sem reagente (64 mV). Isso pode ser explicado pelo fato de que em tal pH a proporção de espécies catiônicas diminui significativamente e a proporção de espécies moleculares aumenta para esta amida-amina, que apresenta  $pK_a = 8,2$  (ROCHA, 2021; SILVA *et al.*, 2021). O comportamento do potencial eletrocinético entre os minerais alterou apenas na concentração de 40 mg/L, que foi menos acentuado para o mineral hematita, com valor em média de 30 mV, quando comparado ao mineral de quartzo, que apresentou um potencial eletrocinético superior, em média de 50 mV. Portanto, o estudo eletrocinético mostrou que o coletor amida-amina

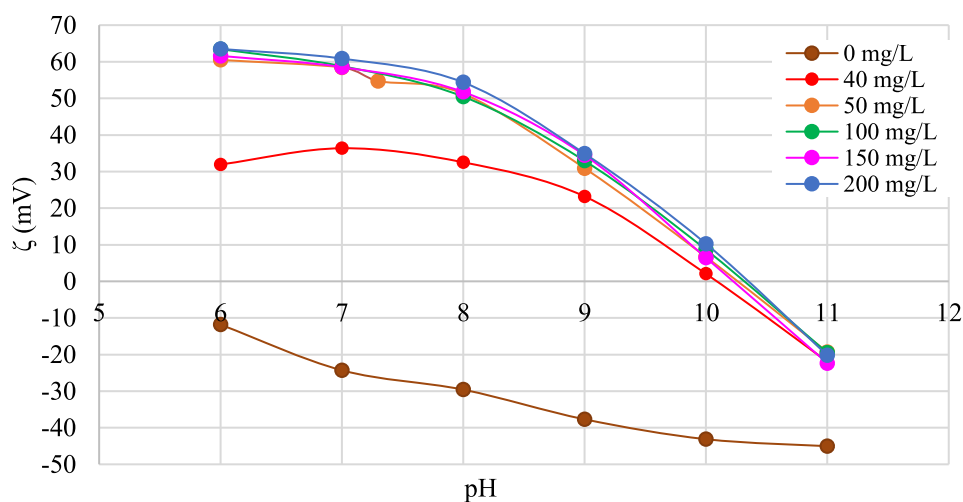
Flotisor 5530, assim como as éterdiaminas, são adsorvidas igualmente tanto na superfície do quartzo, quanto na hematita na região de pH 6–10, quando não há adição de depressor (FILIPPOV; FILIPPOVA; SEVEROV, 2010). Estes resultados apresentam a mesma tendência observada por Silva *et al.* (2021) e Rocha *et al.* (2021) nos estudos de potencial eletrocinético utilizando coletores similares do tipo amida-amina.

Figura 59 - Potencial eletrocinético do quartzo em função do pH (6 a 11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (Flotisor 5530) para força iônica de NaCl  $10^{-3}$ M. Dosagens de 0 a 150 mg/L.



Fonte: produção própria

Figura 60 - Potencial eletrocinético da hematita em função do pH (6 a 11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (Flotisor 5530) para força iônica de NaCl  $10^{-3}$ M. Dosagens de 0 a 200 mg/L.

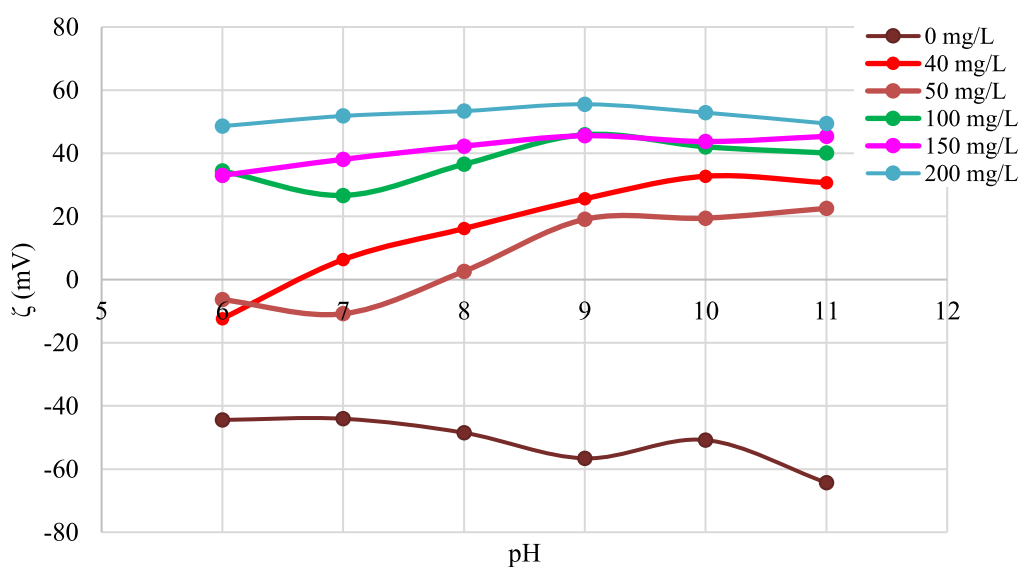


Fonte: produção própria

As Figura 61 e Figura 62 apresentam as curvas de potencial eletrocinético do quartzo e hematita em função do pH, para diferentes dosagens do coletor do tipo amida-amina DO1671. Para ambos os minerais, a carga superficial foi positiva ao longo de todo pH avaliado (6 a 11). O aumento na dosagem do reagente levou ao aumento do potencial eletrocinético, apresentando na maior dosagem avaliada, de 200 mg/L, valores constantes de ~ 60 mV para o mineral de quartzo. A mesma tendência foi observada para o mineral hematita, para a dosagem de 200 mg/L foi obtido um potencial de 40 mV constante ao longo de toda faixa de pH. Este coletor apresentou um comportamento distinto do outro reagente do tipo amida-amina, indicando atração eletrostática do reagente nas superfícies minerais em uma maior faixa de pH, de 6 a 11, para dosagens maior que 50 mg/L.

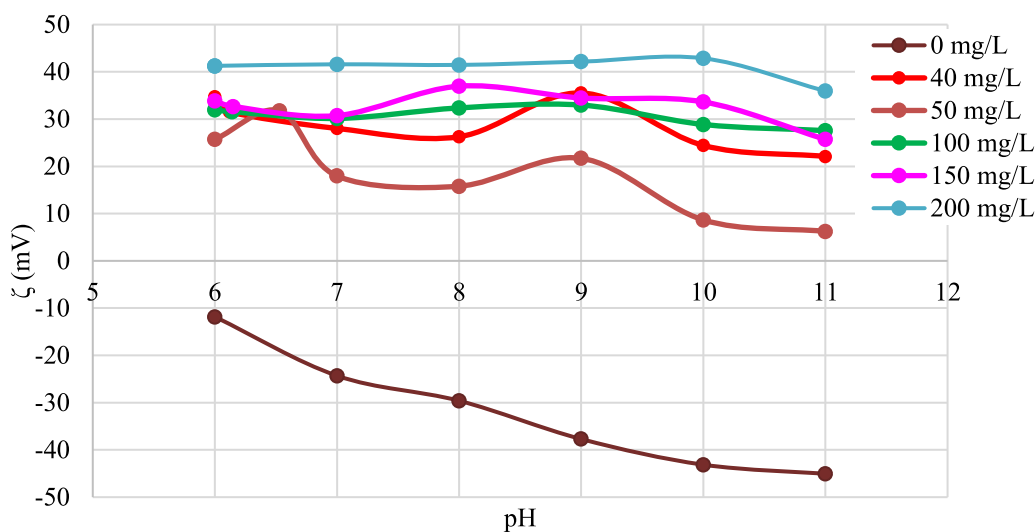
De acordo com os resultados de potencial eletrocinético para os dois coletores testados, o mecanismo de adsorção observado foi muito similar ao da amina tradicional, que é devido a atração eletrostática entre a espécie iônica com carga positiva e a superfície mineral com carga negativa, além da adsorção da espécie molecular do coletor por ligações de hidrogênio, como já observado em estudos anteriores (Liu *et al.*, 2017, 2019; 2020a; 2020b, 2016; Weng *et al.*, 2013; Yuhua; Jianwei, 2005). De acordo com (Budenberg (2016) as estruturas protonadas adicionadas a estes novos coletores, apresentam carga positiva alta, o que caracteriza uma maior seletividade deste tipo de coletores catiônicos.

Figura 61 - Potencial eletrocinético do quartzo em função do pH ( 6 a 11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (DO1671) para força iônica de NaCl  $10^{-3}$ M. Dosagens de 0 a 200 mg/L



Fonte: produção própria

Figura 62 - Potencial eletrocinético da hematita em função do pH ( 6 a11), na ausência e na presença do coletor amida-amina (DO1671) para força iônica de  $10^{-3}$ M NaCl. Dosagens de 0 a 200 mg/L



Fonte: produção própria

O aumento da seletividade destes coletores está ligado ao maior grau de adsorção destes nas superfícies dos minerais quartzo e hematita. Esta maior adsorção não está ligada à redução na atração eletrostática, como demonstrado pelos resultados obtidos através dos potenciais eletrocinéticos, mas sim, ao fato de o quartzo apresentar maior densidade de carga superficial negativa em comparação com os óxidos de ferro, que seriam mais afetados pelo efeito de impedimento estérico, devido ao grande volume molecular do polar, e assim esses coletores seriam mais seletivos.

Neste estudo esta hipótese é válida apenas para os ensaios de flotação com a LFA que aplicaram o coletor Flotisor 5530 e apresentou bons resultados metalúrgicos em termos de recuperação e teor de Fe, sem a necessidade de aplicar depressor (5.2.1). O coletor DO1671, apesar de apresentar uma forte atração eletrostática apresentado pelos resultados de potencial eletrocinético, não obteve um alto desempenho na separação entre os minerais de quartzo e hematita, de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de flotação em escala piloto apresentados no tópico 5.2.5. Este fato pode estar ligado à estrutura molecular do coletor, que não pode ser identificada neste trabalho por questões de sigilo.

Silva *et al.*(2022) em simulações de dinâmica molecular mostraram que a adsorção da amida-amina (N-[3-(Dimetilamina)propil]dodecanamida – Flotisor 5530) na superfície do quartzo, em relação ao sistema quartzo-hematita, tende a ser mais seletivo que a éter amina. A explicação para este comportamento está relacionada à combinação da coordenação da água na superfície

da hematita-(D2) e o grupo principal volumoso da amida-amina. Em relação às moléculas neutras de éter amina e amida-amina, a coordenação da água na superfície da hematita-(D2) atua como um escudo, dificultando a adsorção do coletor. Em relação às moléculas coletoras protonadas, a combinação do grupo cabeça amida-amina (com metil ligado ao nitrogênio na amina terciária) com a água na superfície da hematita-(D2) causa o impedimento estérico, prejudicando a adsorção da amida-amina, enquanto os cátions éter amônio conseguem adsorver nesta superfície de hematita de qualquer maneira. Além disso, o grupo amida favorece a ligação de hidrogênio entre os coletores na camada, o que traz estabilidade à camada.

Esses resultados de simulação contribuem para explicar os resultados obtidos neste trabalho utilizando a amidoamina N-[3-(dimetilamino)propil]dodecanamida como coletor para concentração de lamas de Fe, em pH 10,5 sem depressor.

### 5.3.3 Medidas de ângulo de contato

As Figura 63 e Figura 64 mostram os ângulos de contato, utilizando os coletores do tipo amida-amina Flotisor 5530 (F5530) e DO1671 (DO1671) em pH 10,5, sem aplicação de amido de milho como depressor, nas superfícies do quartzo e hematita, respectivamente, para dosagens de 25, 50, 75, 100, mg/L. O ângulo de contato medido com dosagem de 0 mg/L na superfície do quartzo apresentou 0°, devido ao tratamento térmico na superfície, e para a hematita foi de  $22^{\circ} \pm 2,2$ .

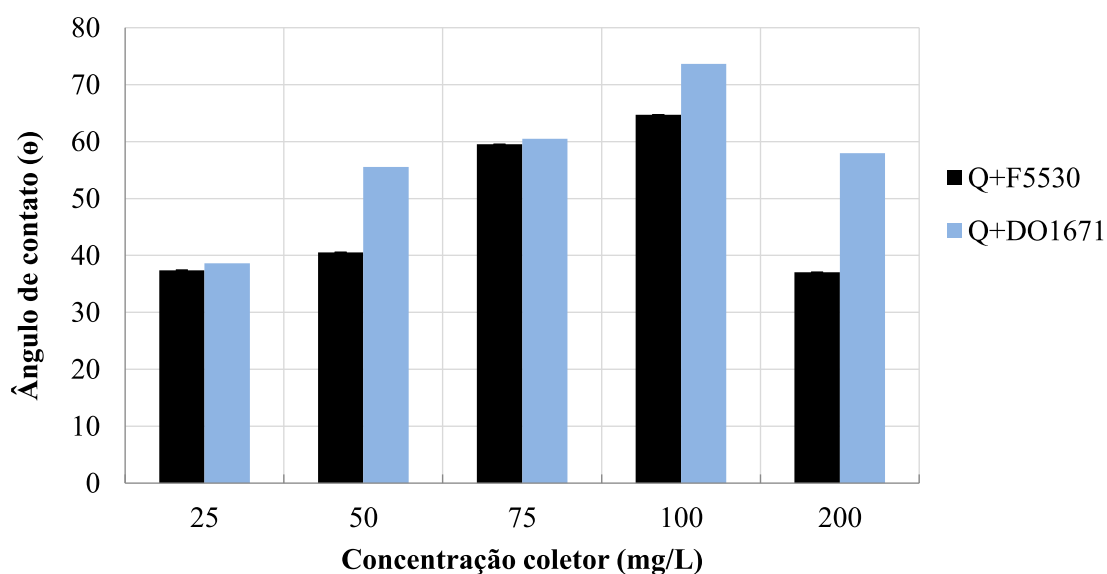
Para as dosagens avaliadas, de 25 a 200 mg/L, os ângulos de contato medidos na presença do coletor DO1671 na superfície do quartzo foram maiores, de  $39^{\circ} \pm 5,2$  a  $74^{\circ} \pm 0,1$  que os obtidos com o F5530  $37^{\circ} \pm 0,1$  a  $65^{\circ} \pm 0,1$ . Os ângulos obtidos mostraram que ambos coletores poderiam hidrofobizar a superfície de quartzo e promover sua flotação, atingindo maiores valores para a dosagem de 100 mg/L. Tanto para o F5530 quanto para o DO1671 a maior dosagem levou a uma queda subsequente no ângulo de contato. Na dosagem de 200 mg/L, para o F5530, o ângulo de contato caiu para o valor de  $37^{\circ} \pm 0,1$  e o DO1671 para  $58^{\circ} \pm 0,1$ .

Os valores dos ângulos de contato são dependentes dos valores de pH, pKa e da estrutura molecular do coletor. O arranjo favorável das espécies adsorventes, devido às interações coletor-coletor, por exemplo, podem gerar diferentes distribuições angulares dos coletores na camada de adsorção. Apesar de serem coletores diferentes, apresentam estruturas moleculares semelhantes (amida-amina) e por esta razão os ângulos de contato são semelhantes para a os mesmos valores de pH de 10,5 e dosagem, com uma variação maior apenas na dosagem de 200 mg/L. Neste caso, uma possível razão para as diminuições nos ângulos de contato em altas dosagens de coletor foi devido à formação de uma dupla camada coletora na superfície mineral

e/ou formação de micelas (5.3.1). Foi possível observar que as concentrações ótimas de coletor foram em torno de 75-100 mg/L para ambos.

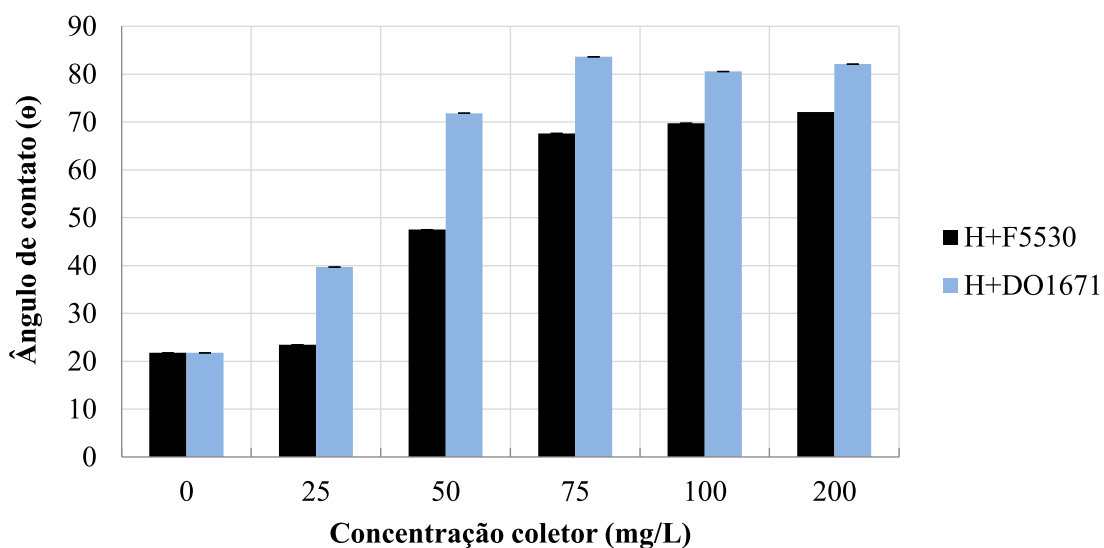
A Figura 64 apresenta os ângulos de contato obtidos como resultado das interações entre hematita utilizando os coletores F5530 e DO1671 em pH 10,5, sem aplicação de depressor. De forma geral, os ângulos de contato obtidos apresentaram a mesma tendência observada para o quartzo. Foi observado que na presença dos dois coletores catiônicos a superfície da hematita, sem depressor, apresentou ângulos de  $23^{\circ} \pm 0,6$  a  $72^{\circ} \pm 1,6$  aplicando o coletor F5530 e,  $40^{\circ} \pm 3,2$  a  $84^{\circ} \pm 7,3$  para o coletor DO1671. Os ângulos obtidos mostraram que ambos coletores poderiam hidrofobizar a superfície da hematita e promover sua flotação, atingindo maiores valores para a dosagem de 200 mg/L, com  $72^{\circ} \pm 1,6$  na presença do coletor F5530 e na dosagem de 75 m/L,  $84^{\circ} \pm 7,3$  para o DO1671.

Figura 63 - Medidas de ângulo de contato em mineral de quartzo com desvio padrão (DP) estimado com base em três experimentos, utilizando os coletores Flotisor 5530 e DO1671, em pH 10,5. Dosagens de 25 a 100 mg/L



Fonte: produção própria

Figura 64 - Medidas de ângulo de contato em mineral de hematita com desvio padrão (DP) estimado com base em três experimentos, utilizando os coletores Flotinor 5530 e DO1671, em pH 10,5. Dosagens de 0 a 100 mg/L

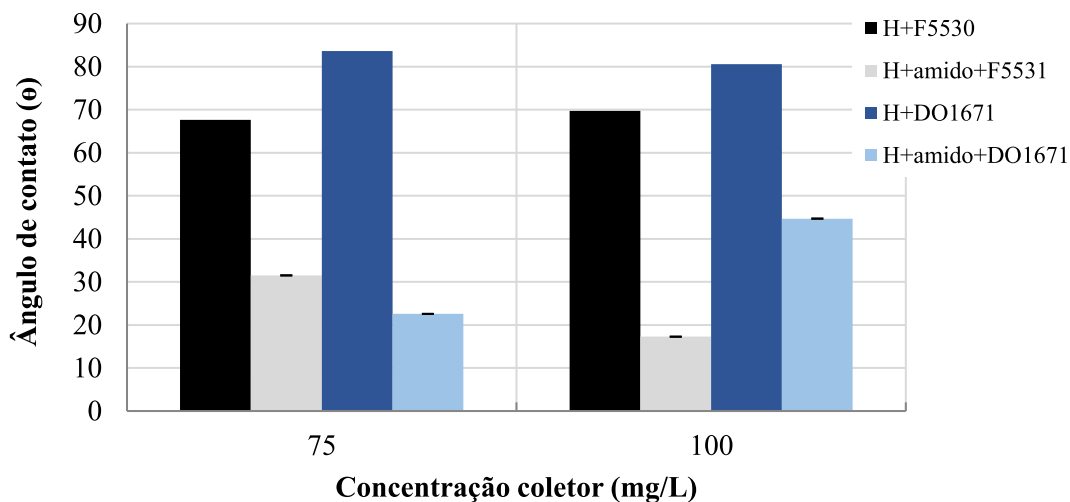


Fonte: produção própria

Figura 65 apresenta os ângulos de contato medidos para a hematita condicionada em 100 mg/L de solução de amido e nas dosagens dos coletores de 75 e 100 mg/L. Para dosagem de 75 mg/L de F5530 o ângulos de contato da hematita apresentou  $32^{\circ} \pm 0,1$  e para DO1671 foi de  $23^{\circ} \pm 0,1$ , valor inferior aos valores  $67^{\circ} \pm 0,6$  e  $84^{\circ} \pm 7,3$  obtidos sem adição de depressor. Na concentração de 100 mg/L, também houve uma redução no ângulo de contato de  $70^{\circ} \pm 1,3$  e  $80^{\circ} \pm 3,0$  para os valores de  $17^{\circ} \pm 0,1$  considerando o F5530 e  $45^{\circ} \pm 4,9$  para o coletor DO1671. Isso mostra que, para a dosagem de 100 mg/L de F5530 e 75 mg/L de DO1671, a presença de amido impede a hidrofobização na superfície da hematita em pH 10,5. Os resultados obtidos na Figura 63 mostraram que o ângulo de contato medido para ambos coletores no quartzo, com dosagem de 75 e 100 mg/L, estão acima de  $60^{\circ}$ . Então, pode-se concluir que em pH 10,5 e na dosagem de 100 mg/L de F5530 e 75 mg/L de DO1671 é possível promover a separação seletiva entre hematita e quartzo, já que a hematita na presença de depressor e coletor alcançou ângulos de contato de  $17^{\circ} \pm 0,1$  e  $22^{\circ} \pm 0,1$ , e o quartzo nesta mesma dosagem apresentou ângulo de contato em média de  $65^{\circ} \pm 0,1$ . O condicionamento do depressor junto com 100 mg/L do coletor DO1671 na superfície da hematita apresentou um ângulo de contato de  $45^{\circ} \pm 4,9$ , ou seja, um nível de hidrofobicidade que permite a flotação da hematita.



Figura 65 - Medidas de ângulo de contato em mineral de hematita com desvio padrão (DP) estimado com base em três experimentos, utilizando os coletores Flotisor 5530 e DO1671 e depressor amido de milho (100mg/L), em pH 10,5. Dosagens de 75 a 100 mg/L



Fonte: produção própria

As medidas de ângulo de contato mostraram hidrofobização significativa da superfície da hematita e quartzo com N-[3-(Dimetilamino)propil]dodecanamida, que estão de acordo com os estudos de potencial eletrocinético em que foi observado interação eletrotática entre este coletor na superfície dos minerais de quartzo e hematita. As medidas de ângulo de contato obtidas para as superfícies dos minerais mostram que a diferença de hidrofobicidade se dá apenas com a adição de depressor. Estes resultados divergem dos obtidos no estudos de Silva *et al.*, (2021), em que a fluutuabilidade total do quartzo foi explicada pelo aumento do ângulo de contato de 10° para cerca de 50° sem impactar significativamente o ângulo de contato medido na hematita (9,4° a 17°).

## 6 CONCLUSÕES

Considerando os ensaios realizados de carácter tecnológico para as LFA, LFB, LFC e LFC-1 é possível estabelecer as seguintes conclusões e recomendações:

- As LFA e LFB, apesar de serem provenientes de diferentes minas em operação no Quadrilátero-Ferífero, representam o fluxo *overflow* da etapa de deslamagem e apresentaram composição química e mineralógica e distribuição granulométrica semelhante. A LFA apresentou 45% de Fe, 29% de SiO<sub>2</sub> e 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sendo composta por 51% de hematita, 13% de goethita, 28% de quartzo e 5% de caulinita e, 50% da distribuição das partículas apresentaram tamanho < 10 µm, e 90% < 32 µm. A LFB analisou teor de Fe um pouco menor, de 40%, 33% de SiO<sub>2</sub> e um teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maior, de 5% e, portanto, uma composição de caulinita maior de 7%, 55% de hematita, 6% de goethita e 29% de quartzo, com 50% da distribuição granulométrica < 11 µm, e 90% < 38 µm. As LFC e LFC-1 são lamas provenientes de outra mina em operação no Quadrilátero-Ferífero, porém, diferente das LFA e LFB, representa o fluxo do rejeito de uma separação magnética. Como foram coletadas em dias diferentes, apresentaram características distintas. A LFC analisou 31% de Fe, 50% de SiO<sub>2</sub> e 4% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, composta por 37% de hematita, 6% de goethita, 49% de quartzo e 4% de caulinita. Apresentou uma distribuição granulométrica com D<sub>50</sub> de 12 µm e D<sub>90</sub> de 37 µm. A LFC-1 analisou teor de Fe inferior, com 22%, 65% de SiO<sub>2</sub> e 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo composta por 25% de hematita, 3% de goethita, 65% de quartzo e 4% de caulinita e uma distribuição granulométrica com D<sub>50</sub> de 28 µm e D<sub>90</sub> de 60 µm;
- A concentração de minerais contendo ferro das duas amostras de lama (LFA e LFB) foi avaliada em escala piloto considerando a aplicação de coluna flotação, com 2" e 6" de diâmetro (configuração reversa), amido de milho gelatinizado como depressor e dois tipos de coletor de silicatos (F5530 e EDA-C), sem deslamagem prévia. Foi possível produzir concentrados de ferro com teores superiores a 60%, SiO<sub>2</sub> abaixo de 5% e 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apenas para amostra LFA. O coletor do tipo amida amina (F5530) teve um grande impacto nos resultados da flotação. Os melhores resultados com a amostra LFA foram obtidos com o coletor tipo amida-amina (F5530), sem adição de amido de milho como depressor, ao invés do coletor clássico do tipo amina (EDA-C) amplamente aplicado nas plantas de beneficiamento de minério de ferro no Brasil;
- Os resultados obtidos com a amostra LFA indicaram que os resultados da coluna de 2" mostram consistentemente uma recuperação maior para teores semelhantes do que a coluna de 6". Apesar da utilização da cavitação hidrodinâmica para geração de bolhas

na coluna de 6" de diâmetro, que normalmente leva a uma melhor recuperação, principalmente para partículas F-UF, nesta escala os melhores resultados foram obtidos com a coluna de 2" com tubo poroso como gerador de bolhas;

- Para a LFB, não foi possível produzir concentrados com teor de ferro superior a 55%, independentemente do tipo e dosagem de coletor e também do circuito de flotação. A baixa porcentagem de sólidos no condicionamento e também o baixo valor de  $J_{ar}$  podem ter contribuído para o baixo desempenho metalúrgico obtido com essa amostra;
- A concentração de minerais contendo ferro da lama de ferro C (LFC) de uma planta industrial do Quadrilátero Ferrífero – MG foi avaliada em escala piloto considerando a aplicação de coluna flotação de 2" (configuração reversa) e dois tipos de coletor de silicatos (DO1671 e F5530), sem deslamagem prévia e sem aplicação de amido de milho gelatinizado como depressor. Mantendo fixo a  $J_{ar}$  de 0,6 cm/s,  $J_a$  de 0,2 cm/s, foi possível produzir concentrados de ferro com teor de 51% de Fe e recuperação de 76% e teores de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  de 18% e 4,3%, respectivamente, aplicando 383 g/t do coletor do tipo F5530. Utilizando o coletor DO1671, o desempenho metalúrgico foi inferior independente da dosagem e do pH aplicado;
- Mantendo constante o coletor do tipo amida amina (F5530) e a dosagem (~380 g/t) que obteve maior desempenho metalúrgico com a LFC, foi avaliado o efeito da  $J_{ar}$ ,  $J_a$  e vazão de água de diluição ( $Q_{dil.}$ ) sobre o desempenho metalúrgico em termos de teor e recuperação de Fe,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ . O melhor resultado de processo foi obtido com a  $J_{ar}$  de 0,6 cm/s,  $J_a$  de 0,1 cm/s e  $Q_{dil.}$  de 1L/min, produzindo um concentrado com 59% de Fe, 8% de  $SiO_2$  e 3% de  $Al_2O_3$  com recuperação de 66%, 3% e 26%, respectivamente;
- Os estudos realizados com a amostra LFC e LFC-1 mostram que a injeção de microbolhas de FAD na vazão de 1 e 2 L/min, atuando como água de diluição não teve efeito no desempenho metalúrgico dos ensaios de flotação. Os resultados obtidos com e sem a injeção de microbolhas de FAD são praticamente os mesmos. Esses resultados são opostos aos comumente reportados pela literatura que indicam, em geral, sempre maior recuperação do mineral flotável com a adição deste tipo de bolhas, via de regra atribuído a maior probabilidade de colisão bolha/partícula.

Considerando os estudos fundamentais realizados com os cristais de hematita e quartzo, é possível estabelecer as seguintes conclusões e recomendações:

- A partir das medidas de tensão superficial foi observado que a formação de micelas para o coletor F5530 ocorre aproximadamente a partir da concentração 79 mg/L ( $\pm 0,10$ ) em

pH 7,5 e 60 mg/L ( $\pm 0,08$ ) no pH 10,5 e para o outro coletor do tipo amida-amina DO1671 a partir de uma concentração de 550 mg/L ( $\pm 0,08$ ) em pH 7,5 e 405 mg/L ( $\pm 0,09$ ) em pH 10,5, aproximadamente. Foi identificado que o DO1671 reduz menos a tensão superficial, o que indica menor afinidade pela interface ar-líquido e possivelmente maior afinidade pela interface sólido-líquido e, portanto, um menor caráter espumante;

- Com a caracterização do coletor do tipo amida-amina (F5530) pelas técnicas RMN e FT-IR foi possível determinar a estrutura do reagente aplicado nos estudos de flotação: N-[3-(Dimetilamina)propil]dodecanamida;
- As medidas de potencial eletrocinético indicaram que ambos coletores do tipo amida-amina alteram 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 próximo ao pH=10,0 que é próximo ao pKa = 8,3 do reagente;
- Os de ângulo de contato medidos na superfície do quartzo e hematita apresentaram valores acima de 60° para os dois coletores do tipo amida-amina, indicando que ambos coletores tornam a superfície destes minerais hidrofóbica. O ângulo de contato só é reduzido com a adição de depressor na superfície da hematita, para valores de aproximadamente 20°.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nesse estudo e também os disponíveis na literatura técnica relacionada ao aproveitamento de lamas de minério de ferro, indicam que serão necessários esforços contínuos para melhor compreender os mecanismos envolvidos na hidrofobização de minerais silicatos por coletores do tipo amida-amina, dado o fato de que o sistema clássico de flotação, utilizando aminas como coletor e amidos gelatinizados como depressor amplamente empregados no tratamento das partículas mais grossas ( $> 150 \mu\text{m}$ ) dos minério itabiríticos, não apresentam resultados metalúrgicos próximos aos obtidos com a amostra LFA, por exemplo;

Os resultados de processo obtidos nesse estudo mostram que a aplicação do coletor do tipo amida-amina em substituição às aminas, associado a utilização na flotação em coluna, podem ser apontados como uma solução tanto do ponto de vista econômico quanto técnico para o tratamento de lamas de minério de ferro. Além disso, destaca-se o fato do Brasil ser o país com o maior número de colunas de flotação aplicadas na concentração de minério de ferro e também ter histórico de aplicação com sucesso desse tipo de tecnologia para a concentração de partículas F-UF de minérios, com destaque para minérios de fosfato e de nióbio.

## REFERÊNCIAS

- ADIANSYAH, J. S. *et al.* A framework for a sustainable approach to mine tailings management: Disposal strategies. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 108, p. 1050–1062, 2015.
- AHMED, N.; JAMESON, G. J. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 14, p. 195–215, 1985.
- AKTAS, Z.; CILLIERS, J. J.; BANFORD, A. W. Dynamic froth stability: Particle size, airflow rate and conditioning time effects. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 87, p. 65–71, 2008.
- ALBIJANIC, B. *et al.* An integrated study of bubble–particle attachment mechanisms. **XXV INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS**, [s. l.], v. 3, p. 1703–1709, 2010.
- ALVAREZ-SILVA, M. *et al.* A comparison of the predictability of batch flotation kinetic models. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 99, p. 142–150, 2016.
- ANFRUNS, J. J.; KITCHENER, J. . The rate of capture of small particles in flotation. **Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, [s. l.], v. 86, p. C9-C–15, 1977.
- ANM. Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas. [s. l.], v. 23, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/PreviaAMB2022.pdf>.
- ARAUJO, V. A. *et al.* Column reverse rougher flotation of iron bearing fine tailings assisted by HIC and a new cationic collector. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 156, p. 106531, 2020.
- ARAUJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Reagents in iron ores flotation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 18, p. 219–224, 2005.
- BARBIAN, N. *et al.* The froth stability column: Linking froth stability and flotation performance. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 18, p. 317–324, 2005.
- BASAŘOVÁ, P.; ZAWALA, J.; ZEDNÍKOVÁ, M. Interactions between a small bubble and a greater solid particle during the flotation process. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, [s. l.], v. 40, p. 410–426, 2019. Disponível em: 10.1080/08827508.2019.1666123.
- BATTERSBY, M. R. M. *et al.* Recovery of ultra-fines using imhoflot pneumatic flotation - two pilot plant case studies recovering nickel and zinc from tailings streams. *In:* , 2011, Cape Town., **Flotation 11': Technical Papers**. Cape Town,: MEI, 2011. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/462789020/Recovery-of-Ultra-fines>.
- BENNETT, A. J. R.; CHAPMAN, W. R.; DELL, C. C. Studies in froth flotation of coale. *In:* , 1958, Brussels-Liege. **Third International Coal Preparation Congress**. Brussels-Liege: [s. n.], 1958.
- BERGH, L. *et al.* Economic impact of spargers degradation in flotation columns. *In:* , 2018, Valparaíso, Chile. **IFAC-PapersOnLine**. Valparaíso, Chile: Elsevier B.V., 2018. p. 329–334.
- BRATBY, J.; MARAIS, G. V. R. Solid/liquid separation equipment scale-up. *In:*  PURCHAS, D. B. (org.). **Flotation**. [S. l.]: Upland-Press, 1977. p. 155–198. *E-book*. Disponível em: [https://books.google.com.br/books/about/Solid\\_liquid\\_Separation\\_Equipment\\_Scale.html?id=zKVTAAMAAMAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.br/books/about/Solid_liquid_Separation_Equipment_Scale.html?id=zKVTAAMAAMAJ&redir_esc=y).

- BROŽEK, M.; MLYNARCZYKOWSKA, A. Analysis of kinetics models of batch flotation. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, [s. l.], v. 41, p. 51–65, 2007.
- BUDEMBERG, G. **Síntese de coletores para flotação de minério de ferro**. 2016. - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, [s. l.], 2016. Disponível em: [usp.br/teses/disponiveis/97/97136/tde-20112017-124159/pt-br.php](http://usp.br/teses/disponiveis/97/97136/tde-20112017-124159/pt-br.php).
- BULATOVIC, S. M. Reagents: Chemistry, theory and practice. Flotation of Gold, PGM and oxide minerals. *In*: HANDBOOK OF FLOTATION. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2010.
- BULATOVIC, S. M. Reagents: Chemistry, theory and practice. Flotation of sulfide ores. *In*: HANDBOOK OF FLOTATION. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2007.
- BULATOVIC, S. .; SALTER, R. S. High intensity conditioning: A new approach to improve flotation of mineral slimes. *In*: , 1989, Halifax, Canadá. **Processing of Complex ore**. Halifax, Canadá: [s. n.], 1989. p. 182–197.
- CALGAROTO, S.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 137, p. 64–70, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.010>.
- CAPPONI, F. *et al.* Advances in flotation of minerals fines. [s. l.], n. May, 2019.
- CAPPONI, F. *et al.* Column rougher flotation of fine niobium-bearing particles assisted with micro and nanobubbles. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 199, n. May, p. 108119, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108119>.
- CASSOLA, M. S.; SILVA, W. C.; BARTALINI, N. M. Development and applications on collector's at the iron ore flotation. *In*: , 2011, Salvador. **XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa - ENTMMME**. Salvador: [s. n.], 2011. p. 134–142.
- CASTRO, E. F.; PERES, A. E. C. Production of pellet feed from slimes. **Mineração Mining**, [s. l.], v. 66, p. 391–395, 2013.
- CASTRO, S. H.; VURDELA, R. M.; LASKOWSKI, J. S. The surface association and precipitation of surfactant species in alkaline dodecylamine hydrochloride solutions. **Colloids and Surfaces**, [s. l.], v. 21, p. 87–100, 1986.
- CHEN, P. *et al.* Discovery of a novel cationic surfactant: Tributyltetradecyl-phosphonium chloride for iron ore flotation: From prediction to experimental verification. **Minerals**, [s. l.], v. 7, 2017.
- CHEN, G. *et al.* The effect of high intensity conditioning on the flotation of a nickel ore. Part 1: size-by-size analysis. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 12, p. 1185–1200, 1999.
- CILLIERS, J. J.; BRADSHAW, D. J. The flotation of fine pyrite using colloidal gas aphrons. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 9, p. 235–241, 1996.
- CLEMMER, J. B. Flotation of iron ore. *In*: , 1947, Duluth, Minnesota, USA., **8th Annual Mining Symposium**. Duluth, Minnesota, USA.: [s. n.], 1947.
- COELHO, E. M. Flocculação seletiva: Princípios básicos e aplicações. *In*: , 1976, São Jose dos Campos, SP. **Anais do IV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios**. São Jose dos Campos, SP: [s. n.], 1976. p. 53.
- COLOMBO, A. F. Selective flocculation and flotation of iron bearing materials. *In*: , 1980. **Fine Particles Processing**. [S. l.]: SME - AIME, 1980. p. 1034–1056.
- COLOMBO, A. F.; FROMMER, D. W. Cationic flotation of mesabi range oxidized taconite.

- In:* , 1976, Las Vegas, USA. **105th AIME Annual Meeting**. Las Vegas, USA: [*s. n.*], 1976.
- COSTA, T. M. H. **Estudos de floculação seletiva em um sistema amilopectina hematita/quartzo**. 1985. 1–135 f. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [*s. l.*], 1985.
- CRAWFORD, R.; RALSTON, J. The influence of particle size and contact angle in mineral flotation. **International Journal of Mineral Processing**, [*s. l.*], v. 23, p. 1–24, 1988.
- CROZIER, R. . D. **Flotation: Theory, reagents and ore testing**. Oxford, United Kingdom: Pergamon Press, 1992.
- DAI, Z. *et al.* The inertial hydrodynamic interaction of particles and rising bubbles with mobile surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, [*s. l.*], v. 197, p. 275–292, 1998.
- DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Influence of dissolved gas on bubble-particle heterocoagulation. **Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions**, [*s. l.*], v. 94, n. 14, p. 1983–1987, 1998.
- DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Particle-bubble collision models - a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [*s. l.*], v. 85, p. 231–256, 2000.
- DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Particle–bubble attachment in mineral flotation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [*s. l.*], v. 217, p. 70–76, 1999.
- DAVID, D.; LARSON, M.; LI, M. Optimising Western Australia magnetite circuit design. **Metallurgical Plant Design and Operating Strategies**, [*s. l.*], p. 552–562, 2011.
- DERJAGUIN, B. V.; DUKHIN, S. S. Theory of flotation of small and medium-size particles. **Institute of Physical Chemistry**, [*s. l.*], p. 241–266, 1961.
- DEY, S. *et al.* Response of process parameters for processing of iron ore slime using column flotation. **International Journal of Mineral Processing**, [*s. l.*], v. 140, p. 58–65, 2015.
- DIAZ-PENAFIEL, P.; DOBBY, G. S. Kinetic studies in flotation columns: Bubble size effect. **Minerals Engineering**, [*s. l.*], v. 7, p. 465–478, 1993.
- DICKS, M. L.; MORROW, J. B. Application of the selective flocculation silica flotation process to the Mesabi Range ores. *In:* , 1978, Denver. **AIME annual meeting**. Denver: [*s. n.*], 1978. p. 14.
- DOBBINS, M.; DUNN, P.; SHERRELL, I. Recent advances in magnetic separator designs and applications. **The 7th International Heavy Minerals Conference**, [*s. l.*], p. 63–70, 2009.
- DOBBY, G. S.; FINCH, J. A. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process. **International Journal of Mineral Processing**, [*s. l.*], v. 21, p. 241–260, 1987.
- DOVE, J. W.; BUCKTON, G.; DOHERTY, C. A comparison of two contact angle measurement methods and inverse gas chromatography to assess the surface energies of theophylline and caffeine. **International Journal of Pharmaceutics**, [*s. l.*], v. 138, p. 199–206, 1996.
- DWORZANOWSKI, M. Maximizing the recovery of fine iron ore using magnetic separation. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, [*s. l.*], v. 112, n. 3, p. 197–202, 2012.
- DZIENISIEWICZ, J.; PRYOR, E. An investigation into the action of air in froth flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy IMM**, [*s. l.*], v. 59, p. 455–491, 1950.
- ENGLERT, A. H.; RODRIGUES, R. T. .; RUBIO, J. Flotação de partículas ultrafinas: Estado da arte e contribuição técnica sobre o ponto de mínimo na eficiência de captura bolha-partícula. **Holos**, [*s. l.*], v. 5, p. 39–48, 2011.

- ETCHEPARE, R. *et al.* Nanobubbles: Generation using a multiphase pump, properties and features in flotation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 112, p. 19–26, 2017.
- EVANS, G. M.; ATKINSON, B. W.; JAMESON, G. J. The-Jameson-Cell. **University of Newcastle**, [s. l.], p. 331–363, 1995.
- FAN, M.; TAO, D. A study on picobubble enhanced coarse phosphate froth flotation. **Separation Science and Technology**, [s. l.], v. 43, p. 1–10, 2008.
- FAN, M.; ZHAO, Y.; TAO, D. Fundamental studies of nanobubble generation and applications in flotation. **Fundamental studies of nanobubble generation and applications in flotation**, [s. l.], p. 457–469, 2012.
- FARROKHPAY, S. *et al.* Flotation of fine particles in the presence of combined microbubbles and conventional bubbles. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 155, p. 106439, 2020. Disponível em: [10.1016/j.mineng.2020.106439](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106439).
- FARROKHPAY, S.; FILIPPOV, L.; FORNASIERO, D. Flotation of fine particles: A review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, [s. l.], 2020.
- FARROKHPAY, S.; FORNASIERO, D. Flotation of coarse composite particles: Effect of mineral liberation and phase distribution. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 28, p. 1849–1854, 2017.
- FILIPPOV, L. O. *et al.* Iron ore slimes flotation tests using column and amidoamine collector without depressant. **Minerals**, [s. l.], v. 11, p. 1–22, 2021.
- FILIPPOV, L. O.; FILIPPOVA, I. V.; SEVEROV, V. V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 91–98, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2009.10.007>.
- FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V.; FILIPPOVA, I. V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 127, p. 62–69, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2014.01.002>.
- FINCH, J. A. Column flotation : A selected review part IV : Novel flotation devices \*. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 8, p. 587–602, 1995.
- FINCH, J. A. *et al.* Gas dispersion properties: Bubble surface area flux and gas holdup. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 13, p. 365–372, 2000.
- FINCH, J. A.; DOBBY, G. S. Column flotation: A selected review. Part I. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 33, p. 343–354, 1991.
- FINCH, J. A.; DOBBY, G. . Column flotation. *In*: 1ªed. New York, NY: Pergamon Press, 1990.
- FINCH, J. A.; SMITH, G. W. Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions. **Journal of Colloid And Interface Science**, [s. l.], v. 45, p. 81–91, 1973.
- FLINT, I. M. *et al.* Column flotation of iron ore. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 5, p. 1185–1194, 1992.
- FORNASIERO, D.; FILIPPOV, L. O. Innovations in the flotation of fine and coarse particles. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 879, n. 1, 2017.
- FORSIMO, S. P. E. *et al.* Studies on the influence of a flotation collector reagent on iron ore green pellet properties. **Powder Technology**, [s. l.], v. 182, p. 444–452, 2008.
- FROMMER, D. W. Preparation of non magnetic taconites for flotation by selective flocculation. *In*: , 1968, Leningrad. **VIIIth IMPC**. Leningrad: D-9, 1968. p. 464–472.



- FROMMER, D. W.; COLOMBO, A. F. **Process for improved flotation treatment of iron ores by selective flocculation**. 3 292 780. Concessão: 1966.
- FUERSTENAU, D. W. Correlation of contact angles, adsorption density, zeta potentials and flotation rate. **Trans. AIME**, [s. l.], v. 208, p. 1365–1367, 1957.
- FUERSTENAU, D. W. Fine Particle Flotation. *In*: SOMASUNDARAN, P. (org.). **Fine Particle Processing, Proceedings International Symposium**. 2. ed. Las Vegas, Nevada: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1980. p. 669–705.
- FUERSTENAU, D. W. Streaming potential studies on quartz in solutions of aminium acetates in relation to the formation of hemi-micelles at the quartz-solution interface. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 60, p. 981–985, 1956.
- FUERSTENAU, M. C. Sulfide mineral flotation. *In*: FUERSTENAU, M.C., et al. (org.). **Froth Flotation: A Century of Innovation**. Littleton, CO, USA: SME, 2007. p. 425–464.
- FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 114–115, p. 9–26, 2005.
- FUERSTENAU, M. C.; SOMASUNDARAN, P. Flotation. *In*: FUERSTENAU, M. C.; HAN, K. N. (org.). **Principles of Mineral Processing**. USA: SME, 2003. p. 245–306.
- GALVÃO, J. L. B. *et al.* Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 200, p. 412–422, 2018.
- GAUDIN, A. M. **Flotation**. New York: McGraw Hill Book Co., Inc, 1932.
- GAUDIN, A. M.; FUERSTENAU, D. W. **Quartz flotation with cationic collectors**. [S. l.]: Trans. AIME, 1955.
- GAUDIN, A. M.; GROH, J. O.; HENDERSON, H. B. **Effect of particle size on flotation**. [S. l.]: AIME, Tech. Publ., 1931.
- GAUDIN, A. M.; SCHUHMANN, R.; SCHLECHTEN, A. W. Flotation kinetics. II: The effect of size on the behavior of galena particles. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 46, p. 902–910, 1942.
- GONTIJO, C. F.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. The limits of fine and coarse particle flotation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 85, p. 739–747, 2007.
- GORAIN, B. K.; FRANZIDIS, J. P.; MANLAPIG, E. V. The empirical prediction of bubble surface area flux in mechanical flotation cells from cell design and operating data. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 12, p. 309–322, 1999.
- GUERRA, A. E.; SOLARI, J. A. **Estudos de beneficiamento de ultrafinos de carvão de Santa Catarina**. 1985. 285–297 f. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 1985.
- GUIMARÃES, R. C.; PERES, A. E. C. Production of phosphate concentrates from slimes: Brazilian experience. *In*: , 2003, Cape-Town, South Africa. **Proceedings of the XXII International Mineral Processing Congress**. Cape-Town, South Africa: [s. n.], 2003. p. 606–612.
- HAGEMANN, S. G. *et al.* BIF-hosted iron mineral system: A review. **Ore Geology Reviews**, [s. l.], v. 76, p. 317–359, 2016.
- HARBORT, G. *et al.* Jameson cell fundamentals - A revised perspective. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 16, p. 1091–1101, 2003.
- HARBORT, G.; ALEXANDER., D. Gas dispersion measurements in coal flotation cells. *In*: , 2006, Chennai, India. **Proceedings of the International Seminar on Mineral Processing Technology**. Chennai, India: [s. n.], 2006. p. 254–264.

- HARBORT, G.; CLARKE, D. Fluctuations in the popularity and usage of flotation columns – An overview. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 100, p. 17–30, 2017.
- HARRIS, M. C.; RUNGE, K. C.; WHITEN, W. J. JKSimFloat as a practical tool for flotation process design and optimisation. *In:* , 2002, Vancouver, B.C., Canada. **Mineral Processing Plant Design Practice and Control Conference**. Vancouver, B.C., Canada: Society for Mining Metallurgy & Exploration, 2002.
- HASSANZADEH, A. *et al.* A review on determination of particle–bubble encounter using analytical, experimental and numerical methods. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 122, p. 296–311, 2018.
- HASSANZADEH, A. *et al.* Technological assessments on recent developments in fine and coarse particle flotation systems. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 180, n. October 2021, p. 107509, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107509>.
- HERNÁINZ, F.; CALERO, M. Froth flotation: Kinetic models based on chemical analogy. **Chemical Engineering and Processing**, [s. l.], v. 40, p. 269–275, 2001.
- HEWITT, D.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Bubble-particle attachment. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, [s. l.], v. 91, p. 1997–2001, 1995.
- HOUOT, R. Beneficiation of iron ore by flotation - Review of industrial and potential applications. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 10, p. 183–204, 1983.
- HU, Y.; LIU, X.; XU, Z. Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 16, p. 219–227, 2003.
- HUH, C.; SCRIVEN, L. E. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. **Journal of Colloid And Interface Science**, [s. l.], v. 35, p. 85–101, 1971.
- HULS, B. J.; LACHANCE, C. D.; DOBBY, G. S. Bubble generation assessment for an industrial flotation column. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 4, p. 37–42, 1991.
- HUSSEY, L.; THANASEKARAN, H.; KOHMUENCH, J. The application of high intensity flotation technology at Mt Keith Nickel concentrator. *In:* , 2017, Perth, WA. **Proceedings of the metallurgical plant design and operating strategies world’s best practice (MetPlant 2017), Cairlton: AusIMM**. Perth, WA: AusIMM, 2017. p. 259–278. Disponível em: <https://www.eriez.jp/Documents/Literature/Brochures/Products/Flotation/StackCell/MetPlant-2017-StackCell.pdf>.
- IBRAM. **Práticas em circularidade no setor mineral**. 1. ed. Brasília: [s. n.], 2022. *E-book*. Disponível em: [www.ibram.org.br](http://www.ibram.org.br).
- IWASAKI, I. Iron ore flotation, theory and practice. **Mining Engineering**, [s. l.], v. 35, p. 622–631, 1983.
- IWASAKI, I.; COOKE, S. R. B.; CHOI, H. S. Flotation characteristics of hematite, goethite and activated quartz with 18-carbon aliphatic acids and related compounds. **Trans. AIME**, [s. l.], v. 217, p. 237–244, 1960.
- JAMESON, G. J. Advances in fine and coarse particle flotation. **Canadian Metallurgical Quarterly**, [s. l.], v. 49, p. 325–330, 2010.
- JAMESON, G. **Development of the Jameson Cell**. Newcastle: [s. n.], 2014. Disponível em: [https://www.chiefscientist.nsw.gov.au/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0015/42333/Jameson-Cell-2-red.-NSW-Science-Meeting-April-2014.ppt.pdf](https://www.chiefscientist.nsw.gov.au/__data/assets/pdf_file/0015/42333/Jameson-Cell-2-red.-NSW-Science-Meeting-April-2014.ppt.pdf).
- JAMESON, G. J. **Method and apparatus for contacting bubbles and particles in a flotation separation system**. WO 2006/081611. Concessão: 2006.

JAMESON, G. J. New concept in flotation column design. **Minerals and Metallurgical Processing**, [s. l.], v. 5, p. 44–47, 1988.

JENA, S. K. *et al.* Characterization and processing of iron ore slimes for recovery of iron values. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, [s. l.], v. 36, p. 174–182, 2015.

JOHNSON, B. N. W.; MUNRO, P. D. Overview of flotation technology and plant practice for complex sulphide ores. *In*: MINERAL PROCESSING PLANT DESIGN PRACTICE AND CONTROL. Vancouver, BC, Canada: Society of Mining, Metallurgy & Exploration, Inc, 2002.

JUNG, M. U. *et al.* Industrial application of microbubble generation methods for recovering fine particles through froth flotation: A review of the state-of-the-art and perspectives. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 322, n. November, p. 103047, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103047>.

KALINOWSKI, K.; KAULA, R. Verification of flotation kinetics model for triangular distribution of density function of flotability of coal particles. **Archives of Mining Sciences**, [s. l.], v. 58, p. 1279–1287, 2013.

KLASSEN, V. I.; MOKROUSOV, V. A. **An introduction to the theor of flotation**. Bunerwonhs. London: [s. n.], 1963.

KNORR, K.; NEUMANN, R. Advances in quantitative X-Ray mineralogy – Mixed crystals in bauxite. *In*: , 2011, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. (A. T. M. Maarten, Org.) **Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)**. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg: [s. n.], 2011. p. 377–378.

KOHMUENCH, J. N. *et al.* Improving coarse particle flotation using the HydroFloat™ (raising the trunk of the elephant curve). **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 121, p. 137–145, 2018.

KOU, J.; TAO, D.; XU, G. A study of adsorption of dodecylamine on quartz surface using quartz crystal microbalance with dissipation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 368, p. 75–83, 2010.

KUMAR, R.; MANDRE, N. R. Characterization and beneficiation of iron ore tailings by selective flocculation. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, [s. l.], v. 69, p. 1459–1466, 2016.

KUMAR, R.; MANDRE, N. R. Recovery of iron from iron ore slimes by selective flocculation. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, [s. l.], v. 117, p. 397–400, 2017.

KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. The flotation process can go green. **Processes**, [s. l.], v. 7, p. 1–14, 2019.

LAPLANTE, A. R.; KAYA, M.; SMITH, H. W. The effect of froth on flotation kinetics - A mass transfer approach. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: A International Journal**, [s. l.], v. 5, p. 147–168, 1989.

LASKOWSKI, J. S. **Coal flotation and fine coal utilization**. [S. l.]: Elsevier Scientific Publishing Company, 2001.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. 1st. ed. New York: Plenum Press, 1982. *E-book*. Disponível em: [https://link.springer.com/content/pdf/bfm:978-1-4615-7975-5/1?pdf=chapter toc](https://link.springer.com/content/pdf/bfm:978-1-4615-7975-5/1?pdf=chapter%20toc).

LI, H. *et al.* Study interactions between fine particles and micron size bubbles generated by

- hydrodynamic cavitation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 84, p. 106–115, 2015.
- LIMA, R. M. F. **Adsorção de amido e amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação**. 1997. - Universidade Federal de Minas Gerais, [s. l.], 1997.
- LIMA, N. P. *et al.* The entrainment effect on the performance of iron ore reverse flotation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 96–97, p. 53–58, 2016.
- LIMA, R. M. F.; ABREU, F. D. P. V. F. Characterization and concentration by selective flocculation/magnetic separation of iron ore slimes from a dam of Quadrilátero Ferrífero - Brazil. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 9, p. 2021–2027, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.034>.
- LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. da. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: Lei de Stokes. **Rem: Revista Escola de Minas**, [s. l.], v. 54, p. 155–159, 2001.
- LIU, Wenbao *et al.* Design and flotation performance of a novel hydroxy polyamine surfactant based on hematite reverse flotation desilication system. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 301, p. 112428, 2020.
- LIU, Wenbao *et al.* Investigating the performance of a novel polyamine derivative for separation of quartz and hematite based on theoretical prediction and experiment. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 237, p. 116370, 2020.
- LIU, Wenbao *et al.* Novel hydroxy polyamine surfactant N-(2-hydroxyethyl)-N-dodecyl-ethanediamine: Its synthesis and flotation performance study to quartz. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 142, p. 105894, 2019.
- LIU, Wenbao *et al.* Synthesis of N,N-Bis (2-hydroxypropyl) laurylamine and its flotation on quartz. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 309, p. 63–69, 2017.
- LIU, Wengang *et al.* Utilization of novel surfactant N-dodecyl-isopropanolamine as collector for efficient separation of quartz from hematite. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 162, p. 188–194, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.033>.
- LIU, S.; CHEN, J.; XIONG, D. A new type of commercial PHGMS and its separating principles. *In:* , 1991, Dresden, Germany. **Proceedings of the XVII International Mineral Processing Congress**. Dresden, Germany: [s. n.], 1991. p. 152–159.
- LIU, Q.; WANNAS, D. The role of polymeric-depressant-induced flocculation in fine particle flotation. *In:* , 2004, Hamilton, Canada. **Particle Size Enlargement in Mineral Processing, Proceedings of the UBC-McGill Biennial International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing**. Hamilton, Canada: [s. n.], 2004. p. 179–193. Disponível em: <https://sid.ir/paper/627783/en>.
- LIU, G.; YANG, X.; ZHONG, H. Molecular design of flotation collectors: A recent progress. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 246, p. 181–195, 2017. Disponível em: 10.1016/j.cis.2017.05.008.
- LU, L. *et al.* **Iron ore processing and pyrometallurgy: A review**. [S. l.: s. n.], 2020.
- LUZ, J. A. M. da; LIMA, R. M. F. Medida da tensão superficial. *In:* CETEM/MCT (org.). **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. Rio de Janeiro, RJ: [s. n.], 2007. p. 473–488.
- LYNCH, A. J. *et al.* History of flotation technology. *In:* FUERSTENAU, M. C.; JAMESON, G. J.; YOO., R.-H. (org.). **Froth Flotation: A Century of Innovation**. Littleton, CO, USA: Society for Mining, Metallurgy and Exploration (SME), 2007. p. 65–91.

- LYNCH, A. J. *et al.* **Mineral and coal flotation circuits – Their simulation and control, developments in mineral processing series**. New York, NY: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.
- MA, M. Froth flotation of iron ores. **International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing**, [s. l.], v. 1, p. 56–61, 2012.
- MA, X.; BRUCKARD, W. J.; HOLMES, R. Effect of collector, pH and ionic strength on the cationic flotation of kaolinite. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 93, p. 54–58, 2009.
- MA, X.; MARQUES, M.; GONTIJO, C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 100, p. 179–183, 2011.
- MACKAY, J. D.; FOOT, D. G.; SHIRTS, M. B. Column flotation and bubble generation studies at the bureau of mines. *In: COLUMN FLOTATION '88. PROCEEDINGS OF AN INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF COLUMN FLOTATION*. Salt Lake City, UT: SME, Littleton, CO, 1988. p. 173–176.
- MANKOSA, M. J. *et al.* Improving fine particle flotation using the StackCell™ (raising the tail of the elephant curve). **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 121, n. December 2017, p. 83–89, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.012>.
- MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em sistemas particulados**. 2001. 152 f. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2001.
- MATIOLO, E. *et al.* A comparative study of different columns sizes for ultrafine apatite flotation. **Minerals**, [s. l.], v. 9, p. 391, 2019.
- MATIS, K. . **Flotation science and engineering**. [S. l.: s. n.], 1995. *E-book*. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/469015791/K-A-Matis-Flotation-Science-and-Engineering-CRC-Press-1994>.
- MENEZES, K. B. *et al.* Mining routes for iron ore using high. **REM, Int. Eng. J.**, [s. l.], v. 75, n. 2, p. 167–175, 2022.
- MIETTINEN, T.; RALSTON, J.; FORNASIERO, D. The limits of fine particle flotation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 23, p. 420–437, 2010.
- MISHCHUK, N.; RALSTON, J.; FORNASIERO, D. Influence of dissolved gas on van der Waals forces between bubbles and particles. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 106, p. 689–696, 2002.
- MISHCHUK, N.; RALSTON, J.; FORNASIERO, D. Influence of very small bubbles on particle/bubble heterocoagulation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 301, p. 168–175, 2006.
- MONTES-SOTOMAYOR, S.; HOUOT, R.; KONGOLO, M. Technical note flotation of silicated gangue iron ores: Mechanism and effect of starch. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 11, p. 71–76, 1998.
- MORAES, S. L.; RIBEIRO, T. R. Brazilian iron ore and production of pellets. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, [s. l.], v. 40, p. 16–23, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1481056>.
- MOREIRA, G. F. *et al.* XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 110, n. April, p. 96–103, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.014>.

- MORRIS, A. E. Iron resources and direct iron production. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, [s. l.], p. 4302–4310, 2001.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Derivados funcionais dos ácidos carboxílicos**. 6th. ed. [S. l.]: Fundação Calouste Gulbenkian, 1972.
- NEDER, E. E.; FILHO, L. L. S. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. **Holos**, [s. l.], p. 53–75, 2006.
- NEWCOMBE, G.; RALSTON, J. Bubble spreading kinetics and mineral flotation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 7, p. 889–903, 1994.
- NGUYEN, A. V. *et al.* A review of stochastic description of the turbulence effect on bubble-particle interactions in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 156, p. 75–86, 2016.
- NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J. **Colloidal Science of Flotation**. 1st Edition. New York, NY, USA: Boca Raton, 2003.
- NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J.; RALSTON, J. Elementary steps in particle—bubble attachment. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 51, p. 183–195, 1997.
- NOVICH, B. E.; RING, T. A. A predictive model for the alkylamine-quartz flotation system. **Langmuir**, [s. l.], v. 1, p. 701–708, 1985.
- OLIVEIRA, P. S. **Rotas para recuperação de ferro fino contido no underflow do espessador de lama da usina de Conceição**. 2006. 113 f. - Universidade Federal de Minas Gerais, [s. l.], 2006.
- PANDA, L. *et al.* Recovery of ultra-fine iron ore from iron ore tailings. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, [s. l.], v. 71, p. 463–468, 2017.
- PAPINI, R. M.; BRANDÃO, P. R. G.; PERES, A. E. C. Cationic flotation of iron ores: Amine characterization and performance. **Minerals and Metallurgical Processing**, [s. l.], v. 18, p. 5–9, 2001.
- PARKINSON, L.; RALSTON, J. Dynamic aspects of small bubble and hydrophilic solid encounters. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 168, p. 198–209, 2011.
- PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Bellingham, Washington: Cengage Learning, 2010.
- PEASE, J. D.; CURRY, D. C.; YOUNG, M. F. Designing flotation circuits for high fines recovery. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 19, p. 831–840, 2006.
- PENA, I. de J.; MARQUES, M. L. S. Redução do teor de ferro no rejeito da etapa de concentração do pellet feed. *In:* , 2011, Vila Velha. **Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro**. Vila Velha: ABM, 2011. p. 404–410. Disponível em: <https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/reduo-do-teor-de-ferro-no-rejeito-da-etapa-de-concentrao-do-pellet-feed>.
- PENG, F. F.; YU, X. Pico-nano bubble column flotation using static mixer-venturi tube for Pittsburgh No. 8 coal seam. **International Journal of Mining Science and Technology**, [s. l.], v. 25, p. 347–354, 2015.
- PEREIRA, D. S.; MONTE, M. B. de M. **Determinação do ângulo de contato a partir do método de ascensão capilar**. Rio de Janeiro (RJ): [s. n.], 2012. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br:8080/bitstream/cetem/1008/1/16> - Débora Sanchez Pereira.pdf. .
- PERES, A. E. C.; MAPA, P. S. Innovative flotation routes in an iron ore concentrator. *In:* , 2008, Beijing, China. **Proceedings of the XXIV International Mineral Processing**

Congress. Beijing, China.: [s. n.], 2008.

PHAN, C. M. *et al.* Investigations of bubble-particle interactions. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 72, p. 239–254, 2003.

PINTO, P. H. F. **Aproveitamento de lamas de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero por concentração magnética de alta intensidade de campo magnético**. 2020. 225 f. - Universidade de São Paulo, [s. l.], 2020.

POLAT, M.; CHANDER, S. First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 58, p. 145–166, 2000.

PRAES, P. E.; ALBUQUERQUE, R. O.; LUZ, A. F. O. Recovery of iron ore tailings by column flotation. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, [s. l.], v. 1, p. 212–216, 2013.

PUGH, R. J. Experimental techniques for studying the structure of foams and froths. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 114–115, p. 239–251, 2005.

PYKE, B.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Bubble particle heterocoagulation under turbulent conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 265, p. 141–151, 2003.

RAJAPAKSE, N. *et al.* Effects of influent physicochemical characteristics on air dissolution, bubble size and rise velocity in dissolved air flotation: A review. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 289, p. 120772, 2022.

RALSTON, J.; DUKHIN, S. S. The interaction between particles and bubbles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 151, p. 3–14, 1999.

RALSTON, J.; DUKHIN, S. S.; MISHCHUK, N. A. Inertial hydrodynamic particle-bubble interaction in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 56, p. 207–256, 1999.

RALSTON, J.; DUKHIN, S. S.; MISHCHUK, N. A. Wetting film stability and flotation kinetics. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 95, p. 145–236, 2002.

RAMIREZ, J. A. *et al.* The flotation rates of fine spherical particles under Brownian and convective motion. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 54, p. 149–157, 1999.

RAMSEY, R. H.; MALOZEMOFF, P. Operating characteristics of mechanical flotation machines. **Eng. Mining J**, [s. l.], v. 3, n. 142, p. 45, 1941.

RAO, D. S. *et al.* Effectiveness of sodium silicate as gangue depressants in iron ore slimes flotation. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, [s. l.], v. 18, p. 515–522, 2011.

RAO, S. R.; LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation II - - Volume 1: Fundamentals**. 2st. ed. New York, NY, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004.

RAO, G. V.; MARKANDEYA, R.; SHARMA, S. K. Recovery of iron values from iron ore slimes of Donimalai tailing dam. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, [s. l.], v. 69, p. 143–150, 2016.

REAY, D.; RATCLIFF, G. A. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: Effects of bubble size and particle size on collection efficiency. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 51, p. 178–185, 1973.

ROCHA, R. **Concentração de rejeito de flotação e lamas de minério de ferro por separação magnética**. 2018. 92 f. - Universidade Federal de Ouro Preto, [s. l.], 2018.

Disponível em:

file:///C:/Users/amand/Downloads/DISSERTAÇÃO\_ConcentraçãoRejeitoFlotação.pdf.

ROCHA, G. M. **Flotação catiônica reversa de minério de ferro com amida- amina**. 2021. 172 f. - Universidade Federal de Ouro Preto, [s. l.], 2021.

ROCHA, G. M. *et al.* Selective flotation of quartz from hematite by amide-amine: Fundamental studies. **Mining, Metallurgy and Exploration**, [s. l.], v. 38, p. 2195–2207, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42461-021-00470-3>.

ROCHA, L.; CANÇADO, R. Z. L.; PERES, A. E. C. Iron ore slimes flotation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 23, p. 842–845, 2010.

RODRIGUES, R. T. **Desenvolvimento da técnica LTM-BSizer para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação**. 2004. 132 f. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2004.

RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 82, p. 1–13, 2007.

ROSA, A. F.; RUBIO, J. On the role of nanobubbles in particle–bubble adhesion for the flotation of quartz and apatitic minerals. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 127, p. 178–184, 2018.

RUBIO, J. *et al.* Advances in flotation of mineral fines. *In:* , 2003, Cape-Town, South Africa. **XXII International Mineral Processing Congress**. Cape-Town, South Africa: [s. n.], 2003. p. 1014–1002.

RUBIO, J. *et al.* Flotación extensora y con acondicionamento em alta intensidad de finos y ultrafinos de sulfuros de Cu and Mo. *In:* , 2006, Coahuila, Mexico. **Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Saltillo**. Coahuila, Mexico: [s. n.], 2006.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 15, p. 139–155, 2002.

RULYOV, N. N. Turbulent microflotation: Theory and experiment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 192, n. 1–3, p. 73–91, 2001.

RULYOV, N. N.; FILIPPOV, L. O.; KRAVCHENKO, O. V. Combined microflotation of glass beads. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 598, n. January, 2020.

RULYOV, N. N.; TUSSUPBAYEV, N. K.; KRAVTCHENCO, O. V. Combined microflotation of fine quartz. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)**, [s. l.], v. 124, p. 217–223, 2015.

SAAVEDRA, J. A. S. **Selective dissolved air flotation of fine mineral particles**. 1980. - University of London – Imperial College, [s. l.], 1980.

SANTOS, I. D. dos; OLIVEIRA, J. F. Utilization of humic acid as a depressant for hematite in the reverse flotation of iron ore. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 20, p. 1003–1007, 2007.

SCHELUDKO, A.; TOSHEV, B. V.; BOJADJIEV, D. T. Attachment of particles to a liquid surface (capillary theory of flotation). **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, [s. l.], v. 72, p. 2815–2828, 1976.

SCHUHMANN, R. **Flotation kinetics. I. methods for steady-state study of flotation problems**. 1942. 891–902 f. - Massachusetts Institute of Technology, [s. l.], 1942.



- SCHULZE, H. J. Flotation as a heterocoagulation process: Possibilities of calculating the probability of flotation. *In*: EDITED BY B. DOBIÁŠ (org.). **Coagulation and Flocculation: Theory and Applications**. [S. l.: s. n.], 1993. p. 321–353.
- SCHULZE, H. J. Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, [s. l.], v. 5, p. 43–76, 1989.
- SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, [s. l.], v. 32, p. 36–44, 1984.
- SCHWARZ, S.; GRANO, S. Effect of particle hydrophobicity on particle and water transport across a flotation froth. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 256, p. 157–164, 2005.
- SCOTT, J. L.; SMITH, R. W. Ionic strength effects in diamine flotation of quartz and magnetite. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 5, p. 1287–1294, 1992.
- SHRIMALI, K. *et al.* The surface state of hematite and its wetting characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 477, p. 16–24, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.030>.
- SIEBOLD, A. *et al.* Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 161, p. 81–87, 2000.
- SILVA, J. **Aplicação de separação magnética de alta intensidade (WHIMS) no beneficiamento de itabiritos pobres**. 2014. 112 f. - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, [s. l.], 2014. Disponível em: [https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-9NEHG5/1/jo\\_o\\_paulo\\_disserta\\_\\_o\\_revfinal.pdf](https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-9NEHG5/1/jo_o_paulo_disserta__o_revfinal.pdf).
- SILVA, K. *et al.* Comparison between etheramine and amidoamine (N-[3-(dimethylamino)propyl]dodecanamide) collectors: Adsorption mechanisms on quartz and hematite unveiled by molecular simulations. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 180, n. September 2021, p. 107470, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107470>.
- SILVA, K. *et al.* New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 170, p. 107004, 2021.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. New York: John Wiley and Sons, Inc, 2005.
- SMITH, R. W.; AKHTAR, S. **Cationic flotation of oxides and silicates**. Flotation, ed. [S. l.]: AIME, 1976.
- SMITH, R. W.; HADDENHAM, R.; SCHROEDER, C. Amphoteric surfactants as flotation collectors. **Trans. AIME**, [s. l.], p. 231–235, 1973.
- SMITH, R. W.; SCOTT, J. L. Mechanisms of dodecylamine flotation of quartz. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal**, [s. l.], v. 7, p. 81–94, 1990.
- SOBHY, S. A. **Cavitation nanobubble enhanced flotation process for more efficient coal recovery**. 2013. 1–169 f. - University of Kentucky, [s. l.], 2013. Disponível em: [http://uknowledge.uky.edu/mng\\_etds/8](http://uknowledge.uky.edu/mng_etds/8).
- SOBHY, A.; TAO, D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 124, p. 109–116,

2013.

SÖDERMAN, P. *et al.* Modelling the new LKAB Kiruna concentrator with USIM PAC©. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 44–45, p. 223–235, 1996.

SOLARI, J. A. **Avanços recentes no tratamento de efluentes por flotação a ar dissolvido**. 1981. 332–335 f. - Rio de Janeiro, [s. l.], 1981.

SOLARI, J. A.; GOCHIN, R. J. Fundamental aspects of microbubble flotation processes. *In: DEVELOPMENTS IN MINERAL PROCESSING*. [S. l.: s. n.], 1992. v. 12, p. 395–418.

SOMASUNDARAN, P. An overview of the ultrafines problem. *In:* , 1986, Dordrecht. (B. A. Wills & R. W. Barley, Org.) **Minerals Processing at a Crossroads**. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1986. p. 1–36.

SOMASUNDARAN, P.; HEALY, T. W.; FUERSTENAU, D. W. Surfactant adsorption at the solid-liquid interface - dependence of mechanism on chain length. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 68, p. 3562–3566, 1964.

SOMASUNDARAN, P.; MOUDGIL, B. M. Reagents in mineral technology. *In: REAGENTS IN MINERAL TECHNOLOGY*. [S. l.]: Marcel Dekker, INc., 1987.

SOUZA, H. S. *et al.* Concentration of manganese tailings via reverse flotation in an acid medium. **REM: R. Esc. Minas**, [s. l.], v. 69, p. 85–90, 2016.

SUBRAHMANYAM, T. V.; PRESTIDGE, C. A.; RALSTON, J. Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 9, p. 727–741, 1996.

SUTERA, S. P.; SKALAK, R. The history of Poiseuille's law. **Annu. Rev. Fluid Mech.**, [s. l.], v. 25, p. 1–20, 1993.

SUTHERLAND, K. L. Physical of chemistry of flotation. XI. Kinetics of the flotation process. **J. Phys. Chem.**, [s. l.], v. 52, p. 394–425, 1947.

SVOBODA, J. A realistic description of the process of high-gradient magnetic separation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 14, p. 1493–1503, 2001.

SVOBODA, J. Magnetic methods for the treatment of minerals. *In: ELSEVIER (org.). Developments in Mineral Processing*. D.W. Fuersed. Amsterdam, Netherlands: [s. n.], 1987. p. 712. *E-book*. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6449033>.

TABOSA, E. *et al.* Modeling pneumatic flotation cells for circuit design and optimization. *In:* , 2020, Cape Town, South Africa. **XXX International mineral Processing Congress (IMPC)**. Cape Town, South Africa: [s. n.], 2020. p. 3081–3091.

TAGGART, A. F. **Handbook of ore dressing**. [S. l.]: John Wiley and Sons, Inc, 1927.

TAKATA, L. A. Flotação em coluna. A flotação no Brasil. *In: CHAVES, A. P. (org.). Teoria e Prática do Tratamento de Minérios*. [S. l.]: Sigmus Editora, 2009. p. 484.

TAMMISHETTI, V. *et al.* Selective flocculation of iron ore slimes: Results of successful pilot plant trials at Tata Steel, Noamundi. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, [s. l.], v. 70, p. 411–419, 2016.

TANG, F.-Q. *et al.* The effect of silica oxide particles upon stabilization of foam. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 131, p. 498–502, 1989.

TAO, Y. *et al.* Picobubble enhanced fine coal flotation. **Separation Science and Technology**, [s. l.], v. 41, p. 3597–3607, 2006.

TAO, D.; SOBHY, A. Nanobubble effects on hydrodynamic interactions between particles and bubbles. **Powder Technology**, [s. l.], v. 346, p. 385–395, 2019.

- THELLA, J. S.; MUKHERJEE, A. K.; RAJSHEKAR, Y. Recovering iron values from iron ore slimes using cationic and anionic collectors. *In:* , 2010. **Proceedings of the XI International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2010)**. [S. l.: s. n.], 2010. p. 247–254.
- THELLA, J. S.; MUKHERJEE, A. K.; SRIKAKULAPU, N. G. Processing of high alumina iron ore slimes using classification and flotation. **Powder Technology**, [s. l.], v. 217, p. 418–426, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.058>.
- TORTORELLI, J. P. *et al.* The effect of external gas/slurry contact on the flotation of fine particles. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 10, p. 1127–1138, 1997.
- TRAHAR, W. J. A rational interpretation of role of particle size in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 8, p. 289–327, 1981.
- TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J. The flotability of very fine particles — A review. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 3, p. 103–131, 1976.
- TURRER, H. D. G. *et al.* Iron ore flotation in the presence of polyacrylamides. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)**, [s. l.], v. 116, p. 81–84, 2007.
- TUSSUPBAYEV, N. K.; RULYOV, N. N.; KRAVTCHENCO, O. V. Microbubble augmented flotation of ultrafine chalcopyrite from quartz mixtures. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, [s. l.], v. 125, p. 5–9, 2016.
- USGS. **Annual mineral commodity summary - January 2023 - iron ore**. USA: [s. n.], 2023. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-iron-ore.pdf>. .
- VIDYADHAR, A.; RAO, K. H.; CHERNYSHOVA, I. V. Mechanisms of amine-feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 214, p. 127–142, 2003.
- VIEIRA, C. B. *et al.* Geometallurgical approach for quality control of iron ores for agglomeration and reduction processes. *In:* , 2009, Rosário, Santa Fé, Argentina. **17th Steelmaking Conference**. Rosário, Santa Fé, Argentina: [s. n.], 2009. p. 14.
- VINNETT, L. E.; CONTRERAS, F. A.; YIANATOS, J. B. Bubble size analysis and boundary conditions for automatic control of industrial flotation cells. *In:* , 2009. **IFAC Proceedings Volumes**. [S. l.]: IFAC, 2009. p. 161–166. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3182/20091014-3-CL-4011.00030>.
- VINNETT, L.; NAVARRA, A.; WATERS, K. E. Comparison of different methodologies to estimate the flotation rate distribution. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 130, p. 67–75, 2019.
- WANG, D.; LIU, Q. Hydrodynamics of froth flotation and its effects on fine and ultrafine mineral particle flotation: A literature review. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 173, p. 107220, 2021.
- WATERS, K. E.; HADLER, K.; CILLIERS, J. J. The flotation of fine particles using charged microbubbles. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 21, p. 918–923, 2008.
- WENG, X. *et al.* Utilization of novel ester-containing quaternary ammonium surfactant as cationic collector for iron ore flotation. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 103, p. 187–194, 2013.
- WILLS, B. A.; FINCH, J. A. Froth flotation. *In:*  WILLS' MINERAL PROCESSING TECHNOLOGY. [S. l.: s. n.], 2016. p. 265–380.

- WILLS, B. A.; NAPIER-MUNN, T. J. **Wills' mineral processing technology**. 7th. ed. [S. l.]: Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- WITTELSHEIM, R. B. *et al.* **Amine-amide collectors for the treatment of potash ores**. 3,596,763. Concessão: 1967.
- WYSLOUZIL, H. . The use of column flotation for the recovery of ultra-fine phosphates. [s. l.], 2009.
- XIA, L. *et al.* Flotation separation of the aluminosilicates from diasporite by a gemini cationic collector. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 92, p. 74–83, 2009.
- XIONG, D. Development and commercial test of slon-2000 vertical ring and pulsating high-gradient magnetic separator. [s. l.], v. 8, p. 89–100, 1997.
- XIONG, D. *et al.* The development of a new type of industrial vertical ring and pulsating HGMS separator. **The Minerals, Metals & Materials Society**, [s. l.], p. 947–952, 1989.
- XIONG, D.; LIU, S.; CHEN, J. New technology of pulsating high gradient magnetic separation. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 54, p. 111–127, 1998.
- XIONG, D.; LU, L.; HOLMES, R. J. Developments in the physical separation of iron ore. *In: IRON ORE II*. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2015. p. 283–307.
- XU, Z.; PLITT, V.; LIU, Q. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores - A Chinese experience. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 17, p. 1007–1015, 2004.
- YALCIN, T.; BYERS, A. Dissolved gas flotation in mineral processing. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: A International Journal**, [s. l.], v. 27, p. 87–97, 2006.
- YANG, P.; LIU, S.; CHEN, J. The separation performance of the pulsating high gradient magnetic separation. **Magnetic and Electrical Separation**, [s. l.], v. 4, p. 211–221, 1993.
- YARAR, E.; KITCHENER, J. A. Selective flocculation of minerals: 1-basic principles: 2-experimental investigation of quartz, calcite and galena. **Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, [s. l.], v. 79, 1970.
- YE, Y.; MILLER, J. D. Bubble / particle contact time in the analysis of coal flotation. **Coal Preparation**, [s. l.], v. 5, p. 147–166, 1988.
- YE, Y.; MILLER, J. D. The significance of bubble/particle contact time during collision in the analysis of flotation phenomena. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 25, p. 199–219, 1989.
- YIANATOS, J. B. **Column flotation modelling and technology**. Valparaíso, Chile: Chemical Engineering Department, 1989.
- YOON, R. H. *et al.* Beneficiation of kaolin clay by froth flotation using hydroxamate collectors. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 5, p. 457–467, 1992.
- YOON, R. H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 58, p. 129–143, 2000.
- YOON, R. H.; LUTTELL, G. H. The effect of bubble size on fine particle flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal**, [s. l.], v. 5, p. 101–122, 1989.
- YOON, R. H.; LUTTRELL, G. H. The effect of bubble size on fine coal flotation. **Coal Preparation**, [s. l.], v. 2, p. 179–192, 1986.
- YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. *In: BRACCO, G.; HOLST, B.*

(org.). **Surface Science Techniques**. Heidelberg, Berlin: Springer Series in Surface Sciences, 2013. v. 51.

YUHUA, W.; JIANWEI, R. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 77, p. 116–122, 2005.

ZENG, W.; DAHE, X. The latest application of SLon vertical ring and pulsating high-gradient magnetic separator. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 16, p. 563–565, 2003.

ZHAO, S. M. *et al.* Flotation of aluminosilicates using N-(2-aminoethyl)-1-naphthaleneacetamide. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 16, p. 1031–1033, 2003a.

ZHAO, S. M. *et al.* The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 16, p. 1391–1395, 2003b.

ZHOU, Z. A. *et al.* Role of hydrodynamic cavitation in fine particle flotation. **Int. J. Miner. Process**, [s. l.], v. 51, p. 139–149, 1997.

ZHOU, Z. A.; XU, Z.; FINCH, J. A. On the role of cavitation in particle collection during flotation - A critical review. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 7, p. 1073–1084, 1994.

ZHU, H. ling *et al.* Selective flotation of smithsonite, quartz and calcite using alkyl diamine ether as collector. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [s. l.], v. 28, p. 163–168, 2018. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64649-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64649-7).