UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS E PETRÓLEO

KELLY IVONE PINA ALBINO

**Influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas na flotação
reversa de itabirito**

São Paulo
2020

KELLY IVONE PINA ALBINO

Influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas na flotação reversa de itabirito

Versão Original

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Mineral

Orientador: Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo na publicação
Serviço de Biblioteca e Documentação
Instituto de Psicologia da Universidade de São Paulo

Albino, Kelly Ivone Pina

Influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas na flotação reversa de itabirito / Kelly Ivone Pina Albino; orientador, Arthur Pinto Chaves. – 2020
84 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. Versão original.

1. Flotação reversa 2. Aminas 3. Cadeia hidrocarbônica – comprimento 4. Minério de ferro. I. Chaves, Arthur Pinto, orient. II. Título.

Nome: ALBINO, Kelly Ivone Pina

Título: Influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas na flotação reversa de itabirito.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Ao meu sobrinho David Vinícius Albino, que
foi descansar nos braços de Deus cedo
demais, mas que viverá para sempre em
nossos corações, saudades sem fim.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves pela orientação, apoio, sugestões, ideias que contribuíram para a elaboração deste trabalho e também para meu aprimoramento profissional.

A minha família pelo apoio incondicional (minha querida mãe Regina, meus irmãos: Erik, Régis, Kate e Renan, e ao meu noivo Rafael).

A Nouryon Indústria Química, na pessoa de Odair Alves de Lima, por viabilizar e conceder tempo para a realização deste trabalho.

E a todas as pessoas que direta ou indiretamente participaram deste desenvolvimento profissional.

Muito obrigada!

RESUMO

ALBINO, Kelly Ivone Pina. **Influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas na flotação reversa de itabirito**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência; Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Diferentes tipos de aminas são utilizados na flotação de silicatos para concentração de minérios do grupo dos carbonatos e também de minérios de ferro. Há evidências na literatura de que a estrutura e o comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas influenciam a qualidade do concentrado final e a sua recuperação. Este trabalho teve com o objetivo avaliar como a cadeia hidrocarbônica de aminas primárias alifáticas influencia o desempenho da flotação reversa de minério de ferro itabirítico e da flotação de areia quartzosa. E avaliou-se a resposta da flotação reversa de minério de ferro quando se utiliza a mistura de aminas alifáticas com diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica. O aumento do número de carbonos no grupo alquila do coletor catiônico intensifica a hidrofobização da superfície mineral e resultou na maior flotabilidade do quartzo. No caso da flotação reversa do minério de ferro itabirítico a decilamina (C_{10}) apresentou o melhor desempenho, com índice de seletividade de Gaudin de 8,7, teor de sílica de 3,9% e teor de ferro de 66,4%, enquanto as cadeias longas C_{14} , C_{16} e C_{18} não alcançaram resultados satisfatórios. A mistura entre os diferentes comprimentos de cadeia foi analisada e comparada com as aminas primárias puras na flotação reversa de minério de ferro, e observou-se que há sinergia entre as cadeias C_{12} e C_8 na proporção 50/50 de cada amina. Há uma interação positiva também na mistura das cadeias C_{12} e C_{10} , a presença da cadeia C_{10} melhorou significativamente o desempenho da flotação, com um aumento na eficácia de remoção de sílica e no teor de ferro no concentrado final.

Palavras-chave: flotação reversa, minério de ferro, aminas, comprimento de cadeia.

ABSTRACT

ALBINO, Kelly Ivone Pina. **Influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas na flotação reversa de itabirito**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência; Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Different types of amines are used to float silicate minerals in the concentration of carbonates and iron ores. The influence of the structure and length of the hydrocarbonic chain of amines on the concentrate final quality and its recovery is reported in literature. This work evaluated how the lengths of the hydrocarbonic chain of aliphatic primary amines affect the flotation performance of itabiritic iron ore and of quartz sand. And evaluated the response of the reverse flotation of iron ore when blends of aliphatic amines with different lengths of the hydrocarbonic chain were used. The increase of the number of carbons in the alkyl group of the cationic collector enhanced the hydrophobization of mineral surface yielding higher quartz floatability. In the case of itabiritic iron ore, decylamine (C₁₀) yielded the best performance in reverse flotation, leading to a Gaudin selectivity index of 8.7, 3.9% silica grade and 66.4% iron grade in the concentrate, while the long chains C₁₄, C₁₆ and C₁₈ did not yield satisfactory results. The blend of different chain lengths was evaluated and compared with the pure primary amines in the reverse flotation of iron ore, and we observed a synergy between C₁₂ and C₈ chains in the ratio 50/50 of each amine. There is also a positive interaction in the blend of C₁₂ and C₁₀, the presence of the C₁₀ chain improved significantly the flotation performance, with the increase in the efficacy of silica removal and iron grade in final concentrate.

Key-words: reverse flotation, iron ore, amines, chain length.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Distribuição percentual das substâncias minerais nas exportações brasileiras em dólares (US\$ FOB), 2018.....	15
Figura 2. Amostras de hematita pura (1) e itabirito (2)	16
Figura 3. Mecanismo de protonação ou deprotonação para a formação de carga superficial positiva ou negativa.....	17
Figura 4. Potencial zeta da hematita em função do pH.....	18
Figura 5. Potencial zeta do quartzo em função do pH.....	19
Figura 6. Mecanismo de carga da superfície do quartzo, para a formação de carga superficial positiva ou negativa.....	20
Figura 7. Representação do mecanismo de separação por flotação	21
Figura 8. Interação entre as variáveis que afetam o processo de flotação.....	21
Figura 9. Efeito da adsorção de surfactantes na interface de uma gota de água sobre a superfície de uma substância: (A) na ausência de surfactante e (B) após a adição do mesmo.....	23
Figura 10. Modificações na estrutura do coletor altera a propriedade de resposta do mesmo.....	25
Figura 11. Estrutura do surfactante	26
Figura 12. Solvatação de um surfactante pela água.	27
Figura 13. a) Surfactante dissolvido na água. b) Adsorção do surfactante na interface ar/água. c) Monocamada do surfactante é formada nas interfaces. d) Formação das micelas	27
Figura 14. Representação esquemática da dependência de algumas propriedades físico-químicas com a concentração do surfactante.....	28
Figura 15. Representação esquemática da micela e da camada de Stern	28
Figura 16. Tipo de micelas: (a) direta e (b) reversa.....	29
Figura 17. Representação esquemática dos diversos processos que levam à diminuição da energia livre de soluções aquosas de surfactantes.....	29

Figura 18. Representação esquemática dos efeitos do comprimento da cadeia hidrocarbônica na CMC do surfactante	30
Figura 19. Classificação das aminas conforme substituição dos hidrogênios pelo grupo alquila.....	33
Figura 20. Diagrama de distribuição de espécies para a dodecilamina em função do pH.....	34
Figura 21. Diagrama de distribuição de espécies para aminas primária, secundária, terciária e quaternária (solução de 4×10^{-4} mol de cadeia C_{12}) em função do pH	34
Figura 22. Influência da estrutura das aminas na flotação de quartzo	35
Figura 23. Modelo da dupla camada elétrica: (a) esquema da DCE e (b) distribuição do potencial eletrostático.....	39
Figura 24. Modelo de adsorção de coletores catiônicos (aminas) de Gaudin-Fuerstenau	40
Figura 25. Flotação do quartzo em função da concentração das aminas em pH 6 -7	42
Figura 26. O efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na resposta de flotação do quartzo na presença de acetato de alquilamônio em pH 6-7.....	43
Figura 27. Curvas críticas de pH para flotação de quartzo com sais de aminas primárias com diferentes cadeias hidrocarbônicas. A flotação ocorre apenas na região limitada entre as curvas.....	44
Figura 28. Potencial zeta do quartzo em pH 7 em função da concentração de acetato de alquilamônio com cadeias hidrocarbônicas com 10 a 18 átomos.....	45
Figura 29. Recuperação metálica do concentrado nas diferentes dosagens de amina	48
Figura 30. Estrutura do grão de amido.....	49
Figura 31. Estrutura da interação amido-hematita	50
Figura 32. Simulação molecular dinâmica do clatrato. Cada cor representa um átomo: vermelho (O), branco (H), verde (C) e azul (N)	51
Figura 33. Flotabilidade do quartzo em pH natural utilizando a dodecilamina.....	52

Figura 34. Flotabilidade do quartzo em função de diferentes concentrações de éter amina e amido de milho, pH=10.....	53
Figura 35. Flotabilidade do quartzo em função da dosagem de depressor.....	53
Figura 36. Célula mecânica CDC	58
Figura 37. Distribuição granulométrica da amostra de itabirito e de areia quartzosa	62
Figura 38. Distribuição de teores por fração granulométrica	63
Figura 39. Difratoograma de raios-X referente ao minério de ferro	65
Figura 40. Difratoograma de raios-X referente à areia quartzosa	65
Figura 41. Flotabilidade do quartzo com aminas primárias com diferentes cadeias hidrocarbônicas, a 20 g/t em pH 10,5.....	67
Figura 42. Tempo de flotação do quartzo com aminas primárias.....	68
Figura 43. Influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica na flotação reversa de minério de ferro	69
Figura 44. Comparação de Dunnett com 95% de confiança - Comprimento de cadeia	70
Figura 45. Influência do grau de neutralização da amina.....	72
Figura 46. Comparação de Tukey com 95% de confiança – Grau de neutralização.	72
Figura 47. Sinergia da mistura de coletores com diferentes cadeias hidrocarbônicas, na proporção 70/30	74
Figura 48. Comparação de Dunnett com 95% de confiança – Mistura de cadeias 70/30	75
Figura 49. Sinergia da mistura de coletores com diferentes cadeias hidrocarbônicas, na proporção 50/50	76
Figura 50. Comparação de Dunnett com 95% de confiança – Mistura de cadeias 50/50	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fatores importantes na seleção de produtos químicos para flotação.....	21
Tabela 2. Aplicações dos surfactantes catiônicos	28
Tabela 3. Derivados de aminas.....	29
Tabela 4. Concentração micelar crítica de algumas aminas primárias	33
Tabela 5. Solubilidade de aminas primárias	34
Tabela 6. Como a solubilidade das aminas é afetada.....	34
Tabela 7. Informações de ecotoxicidade de aminas primárias.....	43
Tabela 8. Informações de degradabilidade de aminas primárias.....	44
Tabela 7. Fatores que afetam a solubilidade das aminas e suas influências	35
Tabela 9. Produtos utilizados nos testes de flotação	51
Tabela 10. Cálculo da quantidade de ácido para neutralização da amina	56
Tabela 11. Análise química por fração granulométrica do minério de ferro	60
Tabela 12. Análise química das amostras de minérios	61
Tabela 13. Índice de neutralização das aminas primárias	63
Tabela 14. Índice de neutralização da dodecilamina	63

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. Objetivos	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Minério de Ferro.....	15
2.2. Quartzo	18
2.3. Flotação	20
2.4. Surfactante	25
2.5. O Grupo Hidrofóbico	30
2.6. Surfactantes Catiônicos	31
2.6.1. Aminas	32
2.6.2. A influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica	36
2.6.3. Solubilidade das aminas.....	36
2.6.4. Neutralização das aminas	37
2.6.5. Adsorção da amina.....	38
2.6.6. Efeito do comprimento da cadeia na adsorção.....	41
2.6.7. Ecotoxicidade das aminas.....	46
2.6.8. Biodegradabilidade das aminas	47
2.7. Mistura de Coletores na Flotação Reversa de Minério de Ferro.....	48
2.8. Depressor	49
2.9. Interação do Amido/Amina na Flotação Reversa de Minério de Ferro.....	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1. Minérios	54
3.2. Produtos Químicos	54
3.3. Análises de Fluorescência de Raios-X e Difratomia de Raios-X	55
3.4. Análise Granulométrica.....	55
3.5. Preparo das Soluções.....	55
3.5.1. Hidróxido de sódio.....	55
3.5.2. Aminas	56
3.5.3. Amidex 3001.....	56

3.6. Ensaio de Flotação	56
3.6.1. Minério de ferro	57
3.6.2. Areia quartzosa	57
3.7. Neutralização das Aminas	58
3.7.1. Índice de aminas (IA).....	59
3.7.2. Índice de acidez (IAc).....	60
3.7.3. Índice de neutralização (IN).....	60
3.8. Análise Estatística.....	60
3.8.1. Análise da variância (ANOVA).....	60
3.8.2. Métodos de comparação	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. Caracterização das Amostras	62
4.1.1. Análise granulométrica	62
4.1.2. Caracterização química.....	62
4.1.3. Composição química e resultados da difração de raios-X.....	64
4.2. Neutralização das Aminas	66
4.3. Flotabilidade do Quartzo	67
4.4. Flotação Reversa de Minério de Ferro.....	68
4.4.1. Influência do grau de neutralização da amina	71
4.4.2. A influência da mistura de aminas primárias	73
5. CONCLUSÃO	78
REFERÊNCIAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

A etapa de concentração é de suma importância na cadeia produtiva de bens minerais. A flotação é o método de enriquecimento mineral mais empregado mundialmente e responsável pela concentração de diversos tipos minerais, tais como: sulfetados, óxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos, sais solúveis. A adição criteriosa de produtos químicos na flotação possibilita maior eficiência na concentração de espécies minerais em variadas associações mineralógicas, tornando a flotação um processo muito versátil (ARAUJO; VIANA; PERES, 2009).

A extração e o beneficiamento de minérios representam um segmento de grande significado econômico para o Brasil. Dentre os bens minerais que mais se destacam neste cenário está o minério de ferro, que possui grande importância na economia mundial, pois o concentrado de minério de ferro é o principal insumo para a indústria siderúrgica (IBRAM, 2020).

O beneficiamento de minérios com baixos teores, devido ao crescimento das demandas e à exaustão das jazidas mais ricas e mais simples de ser concentradas, estimula cada vez mais estudos sobre aprimoramentos de processos, a fim de se obter a maximização na recuperação, concentrados com melhor qualidade e a menor geração de rejeitos possível (ARAUJO; VIANA; PERES, 2009).

O estudo de coletores para melhorar a eficácia da flotação é estimulado pela necessidade da concentração de minerais mais complexos e também, em alguns casos, a troca e o controle do coletor podem ser mais fácil do que alterar um processo. O número de coletores utilizados na prática é apenas uma pequena fração do total desenvolvido e proposto em escala de laboratório (NAGARAJ; RAVISHANKAR, 2007).

Os coletores são reagentes orgânicos de superfície ativa que conferem hidrofobicidade aos minerais quando adsorvem em suas superfícies. Este efeito repelente à água do coletor está diretamente relacionado ao comprimento e estrutura do radical hidrocarboneto.

Este trabalho avaliou, por meio de ensaios em bancada, como o comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas primárias interfere no desempenho da flotação

de silicatos, utilizando uma amostra de quartzo puro e outra de minério de ferro proveniente de uma usina de flotação.

Os estudos realizados com minérios puros ajudam na otimização do processo de flotação e na escolha correta de coletores, porém a avaliação de ensaios de bancada com minérios que alimentam usinas traz resultados mais realistas e expõem problemas que não ocorrem com minérios puros (NAGARAJ, 2005).

1.1. Objetivos

A pesquisa teve como objetivo geral analisar a influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas primárias no desempenho da flotação reversa de minério de ferro (itabirito).

Os objetivos específicos são:

- a) verificar a flotabilidade do quartzo quando se utilizam aminas primárias de cadeias C_8 a C_{18} em pH 10,5;
- b) avaliar a remoção de silicatos na flotação reversa de minério de ferro com aminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica;
- c) determinar o melhor grau de neutralização das aminas primárias por meio de análises químicas e ensaios de flotação reversa do minério de ferro, e;
- d) a partir da amina primária com melhor desempenho na flotação, avaliar como a mistura com outras aminas de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica pode influenciar a resposta da flotação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas a contextualização do estudo e a sistematização teórica das questões que deram origem à investigação.

2.1. Minério de Ferro

O minério de ferro tem relevância estratégica para a economia do país por se tratar do segundo produto mais importante nas exportações brasileiras. Em 2018, os bens minerais exportados atingiram um volume de 409 milhões de toneladas e representaram US\$ FOB 29,9 bilhões, sendo que 68% das exportações de minérios são referentes ao minério de ferro, conforme apresentado na figura 1 (IBRAM, 2020).

Figura 1. Distribuição percentual das substâncias minerais nas exportações brasileiras em dólares (US\$ FOB), 2018

Fonte: IBRAM (2020).

Em 2019, o Brasil ocupou a segunda posição no ranking mundial dos maiores produtores de minério de ferro. Juntamente com a Austrália, o Brasil está entre os maiores exportadores deste minério. A China, apesar de ser a terceira maior produtora do minério, é também a maior importadora, seguida da União Europeia e do Japão (TUCK, 2020).

No Brasil os principais grandes depósitos minerais ferríferos estão distribuídos em dois núcleos principais: a Província Mineral do Quadrilátero Ferrífero no Cráton São Francisco, em Minas Gerais, e a Província Mineral Carajás no Cráton Amazonas, no Pará, cada uma delas apresentando uma metalogenia peculiar e específica (HENRIQUES, 2012).

Segundo Henriques (2012) a hematita pode ser encontrada em formações ferríferas bandadas associada com goethita-limonita, calcita e quartzo. As Formações Ferríferas Bandadas (BIF “banded iron formation”), são constituídas por finos leitos paralelos de sílica na forma de *chert* ou de sílica cristalizada na forma de quartzo, alternando com camadas de minerais de ferro, como a figura 2, constituem os principais depósitos de ferro com aproveitamento econômicos do mundo (FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014).

Figura 2. Amostras de hematita pura (1) e itabirito (2)

Fonte: Arthur Pinto Chaves, arquivo pessoal (2019).

No Quadrilátero Ferrífero, os minérios são classificados em duas categorias principais: minério itabirítico e minério hematítico de alto teor (HENRIQUES, 2012). De acordo com Araujo e Peres (1995) o minério hematítico está relacionado ao enriquecimento supergênico e é usado para a produção de material mais grosso, tais como *lump* e *sinter feed*. Já o minério itabirítico, com menor teor de ferro, necessita de etapas de concentração para se enquadrar na especificação do mercado, e com granulometria mais fina são chamados *pellet* e *sinter feed*.

O minério itabirítico que constitui as jazidas do Quadrilátero Ferrífero pode ser definido em dois tipos: itabirito comum e/ou itabirito dolomítico, cujos teores de ferro podem variar de 20% a 50%, sendo que em ambos a hematita é o mineral de ferro predominante, e magnetita aparece como mineral secundário (HENRIQUES, 2012).

Na hematita, seis átomos de oxigênio (O) compõem um grupo octaédrico em torno do átomo de ferro (Fe) e cada de átomo O é coordenado com quatro átomos de Fe. Em meio aquoso, sua carga superficial é estabelecida pelo processo de adsorção dos íons H^+ e OH^- de forma específica, ou dissociação de sítios da superfície que podem assumir uma carga negativa ou positiva (PARKS; BRUYN, 1962). Este mecanismo é representado na figura 3.

Figura 3. Mecanismo de protonação ou deprotonação para a formação de carga superficial positiva ou negativa

Fonte: Parks e Bruyn (1962).

As cargas surgem nas superfícies dos minerais devido à sua fragmentação, que provoca o rompimento de ligações covalentes. O potencial medido com parâmetros experimentais estudados no plano de cisalhamento da polpa é definido como potencial zeta (LEJA, 1982).

No que se refere à propriedade superficial, Pan et al. (2004) determinaram o potencial zeta da hematita natural. A figura 4 demonstra o ponto de carga zero (PCZ) da hematita que se encontra na faixa de pH 6-7. Portanto, as partículas são carregadas positivamente em valores abaixo deste pH e carregadas negativamente para valores superiores a este pH.

Figura 4. Potencial zeta da hematita em função do pH

Fonte: Pan et al. (2004).

As informações sobre as propriedades superficiais são importantes, pois ajudam na compreensão dos mecanismos de adsorção dos produtos químicos utilizados no processo de flotação. O potencial zeta ainda contribui para o entendimento do estado de dispersão e agregação de suspensões minerais.

2.2. Quartzo

O quartzo é uma das impurezas mais comuns associadas aos minerais, e precisa ser removido para obtenção de um concentrado com valor comercial. Na maioria dos minérios de ferro, o quartzo representa o principal mineral de ganga.

O quartzo, fórmula química SiO_2 , é o segundo mineral mais abundante da crosta terrestre. Apresenta ponto de carga zero em torno de pH 2,0, conforme figura 5, portanto para valores de pH menores que o PCZ a carga superficial é positiva e para pH com valores maiores a carga é negativa (FUERSTENAU; HANK, 2002).

Figura 5. Potencial zeta do quartzo em função do pH

Fonte: Leja (1982).

O quartzo tem um caráter de carga superficial que é definido pelas concentrações relativas dos íons H^+ e OH^- (determinadores de potencial) em solução, assim sua carga superficial é totalmente dependente do pH do meio (ATKIN et al., 2003). Conforme as equações 1 e 2:

A adsorção ou dissociação de H^+ e OH^- são fatores de controle no mecanismo de carga da superfície do quartzo, conforme ilustrado na figura 6. A superfície do quartzo é geralmente eletronegativa, devido à hidroxilação da superfície da partícula quando a mesma é gerada durante o processo de moagem em presença de água, onde os sítios Si^+ interagem com os íons OH^- (LIU; FAN; FAN, 2015).

Figura 6. Mecanismo de carga da superfície do quartzo, para a formação de carga superficial positiva ou negativa

Fonte: Liu, Fan e Fan (2015).

2.3. Flotação

A concentração mineral por meio do processo de flotação requer três condições básicas (PERES et al., 2012):

- liberação dos grãos minerais, alcançada por operações de cominuição e classificação;
- diferenciabilidade, que se baseia no fato das superfícies minerais apresentarem distintos graus de hidrofobicidade, que está relacionada à molhabilidade das partículas minerais;
- separabilidade dinâmica, que é alcançada por meio da utilização de máquinas de flotação, que possibilitam a aeração da polpa, a suspensão das partículas e promove a coleta seletiva do mineral de interesse pelo contato partícula/bolha.

A flotação ocorre quando as partículas hidrofóbicas são flutuadas pelas bolhas de ar enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na água, este princípio é apresentado na figura 7 (POTAPOVA, 2009).

Figura 7. Representação do mecanismo de separação por flotação

Fonte: Potapova (2009).

O resultado da flotação é uma combinação intrincada de diferentes variáveis interdependentes. Analisar um sistema de flotação pode ser difícil, já que a alteração de uma variável tem um efeito pronunciado sobre outras variáveis que compõem o sistema. Na flotação as principais variáveis são classificadas da seguinte maneira: mineralógicas, químicas e de processo. A forma como estas variáveis interagem entre si, foi proposta por Fuerstenau (1995) e está ilustrada na figura 8.

Figura 8. Interação entre as variáveis que afetam o processo de flotação

Fonte: Fuerstenau (1995).

Nas variáveis mineralógicas estão a composição das fases minerais e características como porosidade, forma e grau de liberação. A flecha unidirecional partindo destas variáveis é justificada, pois as características mineralógicas não são passíveis de modificação.

As variáveis de processo constituem os equipamentos e parâmetros operacionais. E as químicas são referentes ao esquema de produtos químicos que são alterados continuamente em função das mudanças nas variáveis mineralógicas e de processo (FUERSTENAU, 1995).

A utilização criteriosa dos produtos químicos possibilitou a vasta gama de aplicações da flotação, sendo denominados de coletores os produtos capazes de induzir a hidrofobicidade em minerais naturalmente hidrofílicos. Para que a diferença seja efetiva deve-se avaliar a química interfacial envolvida, percebe-se que as propriedades de redução da tensão superficial atingem um valor mínimo a partir do qual se estabilizam mesmo quando mais surfactante é adicionado, já que estes coletores se ionizam em água (NEDER, 2005).

Ou seja, quando o coletor é dissolvido em água, há uma contribuição para a energia livre do sistema, as moléculas de surfactante adsorvem-se na interface ar/água para diminuir a energia livre do sistema, ou seja, suas cadeias hidrofóbicas ficam voltadas para fora da solução e os grupos hidrofílicos permanecem na interface aquosa (GALGANO, 2012).

Visto que o trabalho para levar uma molécula de surfactante para a interface é menor do que o correspondente para uma molécula de água, a presença do surfactante diminui o trabalho necessário para aumentar a área interfacial resultando em uma diminuição da tensão superficial, em conformidade com a figura 9 (GALGANO, 2012).

Figura 9. Efeito da adsorção de surfactantes na interface de uma gota de água sobre a superfície de uma substância: (A) na ausência de surfactante e (B) após a adição do mesmo

Fonte: Galgano (2012).

O comportamento dos coletores é essencial para o bom desempenho da flotação, sendo que os coletores catiônicos mais utilizados na flotação de silicatos são as aminas. No Brasil as grandes produtoras de minério de ferro utilizam a flotação catiônica reversa, isto é, flotam o mineral de ganga e deprimem o mineral de minério. O grupo polar do surfactante tem função primordial no sucesso da flotação, como também o comprimento da cadeia hidrocarbônica, portanto é de grande importância a otimização dos produtos químicos utilizados na flotação.

O consumo de depressores e coletores está associado ao tamanho de partícula do minério de ferro. De acordo com Queiroz (2003) a presença de lamas no processo eleva o consumo de produtos químicos, como consequência o excesso de coletor acarreta no aumento do volume da espuma.

Segundo Nagaraj (2005), alguns fatores devem ser considerados quanto à escolha de novos produtos químicos no processo de flotação, conforme tabela 1. Após a seleção, ensaios de laboratório e em escala industrial devem ser realizados para obtenção de uma base de dados confiável para melhor compreensão do processo. Portanto a otimização final é obtida somente na planta, onde todas as variáveis são avaliadas e se obtém o impacto total da troca de um produto químico.

Tabela 1. Fatores importantes na seleção de produtos químicos para flotação

Fatores técnicos	Restrições
Composição do produto químico	Toxicidade do produto químico
Tipo de minério, mineralogia e química mineral	Dificuldade de manuseio
Características da espuma	Logística
Composição da água e minerais de ganga	Questões ambientais
Estabilidade do produto químico	Odor
Distribuição do tamanho de partícula	Disponibilidade do produto químico
Efeitos em processos subsequentes	Custo
Recuperação de minerais de valor secundário	Ajuste estratégico
Compatibilidade com outros produtos químicos	Consumo
Limitações do concentrador	Aspectos físicos (viscosidade, pH)
Circuito do concentrador, condições do processo	Periculosidade (corrosivo, inflamável, carcinogênico)

Fonte: Nagaraj (2005), adaptado pelo autor.

Quando o processo de otimização dos produtos químicos utilizados é conduzido adequadamente, pode oferecer uma resposta robusta e sustentável para a operação da planta (NAGARAJ, 2005).

De acordo com Nagaraj e Ravishankar (2007) as interações químicas dos coletores possuem as mais altas energias de adsorção, portanto alterações na estrutura da molécula podem resultar em grandes mudanças na força da adsorção, nas propriedades interfaciais resultantes e na resposta à flotação.

As mudanças estruturais da molécula do coletor se enquadram em duas categorias: alterações no grupo funcional e nos substituintes ligados ao grupo funcional, como mostra a figura 10, sendo que a modificação de grupo funcional causa mudanças mais significativas na resposta de flotação. No entanto, alterações criteriosas nos substituintes (que são mais simples do que a modificação do grupo funcional), são adequadas para alterar a força e a seletividade do coletor (NAGARAJ; RAVISHANKAR, 2007).

Figura 10. Modificações na estrutura do coletor altera a propriedade de resposta do mesmo

Fonte: Nagaraj e Ravishankar (2007), adaptado pelo autor.

Diversos estudos são realizados todos os anos para o desenvolvimento de novos coletores catiônicos com propriedades mais atrativas que as aminas atualmente utilizadas na flotação reversa de minério de ferro, tais como: ecologicamente correto (mais amigável ao meio ambiente), alta solubilidade em água, estabilidade em baixas e altas temperaturas (WENG et al., 2013; LIU et al. 2016). Porém nenhum dos produtos publicados nestes artigos foi produzido industrialmente, o que, a nosso ver, é uma limitação que precisa ser superada.

2.4. Surfactante

O nome surfactante vem da abreviação do termo “*surface active agent*”, também conhecido como tensoativo. É uma substância que possui a propriedade de se adsorver em interfaces reduzindo a tensão interfacial entre as fases existentes num sistema, sejam líquido-líquido, sólido-líquido ou líquido-gás. É uma molécula anfifílica consistindo de duas partes: uma polar (hidrófila) sendo constituída por grupos iônicos ou não iônicos que realizam ligações iônicas. E outra apolar (lipófila) que se constitui pelas cadeias carbônicas, siloxânicas ou fluorcarbônicas, que representa as ligações covalentes (ATTWOOD; FLORENCE, 1983). A figura 11 ilustra a estrutura dos surfactantes e os tipos mais utilizados.

Figura 11. Estrutura do surfactante

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os surfactantes apresentam propriedades específicas que governam a escolha dos mesmos dependendo da aplicação. Muitos surfactantes apresentam uma combinação das propriedades enumeradas a seguir (KARSA, 2006):

- a) alteração da molhabilidade;
- b) espumação / anti-espumação;
- a) emulsificação / demulsificação (em macro e micro emulsões);
- b) dispersão / agregação de sólidos;
- c) solubilização (propriedades hidrotrópicas);
- d) detergentia (uma combinação complexa de várias destas propriedades), e;
- e) interações sinérgicas com outros surfactantes e compostos orgânicos.

Segundo Myers (2006), quando um surfactante é dissolvido em água (figura 12) surgem interações desfavoráveis entre sua parte apolar e o solvente devido a:

- a) alta tensão interfacial água/hidrocarboneto;
- b) estruturação das moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica ("hidratação hidrofóbica"), e;
- c) diminuição nos graus de liberdade da cadeia hidrofóbica.

A cadeia hidrofóbica será solvatada por uma estrutura gerada pela associação de moléculas de solvente. A cabeça hidrofílica será solvatada pela forma usual.

Figura 12. Solvatação de um surfactante pela água.

Fonte: Myers (1999) apud Galgano (2012).

As moléculas do surfactante em água procuram diminuir a energia livre do sistema e adsorvem-se na interface ar/água. A energia do sistema diminui devido ao ganho na entropia pela liberação da água de hidratação e pela substituição de moléculas de água por moléculas de surfactante na interface (GALGANO, 2012).

Acréscimos da energia livre do sistema ocorrem quando há um aumento da concentração do surfactante na solução, figura 13. E a energia é reduzida somente quando ocorre a estruturação de micelas, nas quais as partes hidrofóbicas dos monômeros se agrupam formando o núcleo micelar e a parte hidrofílica se dispõe na superfície voltando-se para o solvente (água) (ATTWOOD; FLORENCE, 1983).

Figura 13. a) Surfactante dissolvido na água. b) Adsorção do surfactante na interface ar/água. c) Monocamada do surfactante é formada nas interfaces. d) Formação das micelas

Fonte: Tutar (2011).

A concentração micelar crítica (CMC) é aquela em que ocorre o início do processo de geração dos agregados micelares. A presença das micelas no sistema ocasiona uma alteração nas propriedades físico-químicas do surfactante, figura 14.

Portanto, o conhecimento do valor da CMC tem grande importância quando se utiliza este tipo de produto químico. Dependendo da ação esperada na adição do surfactante, a CMC especifica a concentração limite para uma resposta significativa.

Figura 14. Representação esquemática da dependência de algumas propriedades físico-químicas com a concentração do surfactante

Fonte: Holmberg et al. (2002), adaptado pelo autor.

O núcleo hidrofóbico micelar é envolvido pela camada de Stern, que contém os grupos iônicos e também os contra-íons, conferindo à micela uma carga residual. A camada é envolvida por uma dupla camada elétrica difusa, denominada de dupla camada de Gouy-Chapman que contém também contra-íons, representado na figura 15 (ATTWOOD; FLORENCE, 1983).

Figura 15. Representação esquemática da micela e da camada de Stern

Fonte: Attwood e Florence (1983).

O tipo de micela formada é determinado pela polaridade do solvente, ou seja, micelas diretas são concebidas na presença de solvente “polar”, enquanto que micelas reversas se estruturam em solvente “apolar”. A figura 16 apresenta cada uma destas micelas (MYERS, 2006).

Figura 16. Tipo de micelas: (a) direta e (b) reversa

Fonte: Myers (2006).

O surfactante pode apresentar diversas possibilidades de arranjos em solução, micelas sendo apenas uma delas. Estas possibilidades variam desde soluções moleculares dispersas, até cristais “líquidos” liotrópicos, figura 17. Entre esses extremos há uma variedade de fases cuja natureza depende da estrutura do surfactante e das variáveis do sistema tais como: temperatura, pH, presença de co-solutos, entre outras (GALGANO, 2012).

Figura 17. Representação esquemática dos diversos processos que levam à diminuição da energia livre de soluções aquosas de surfactantes

Fonte: Myers (2006).

2.5. O Grupo Hidrofóbico

O comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfactante é um fator importante na determinação da CMC, pois o aumento dos carbonos na cadeia provoca um aumento na hidrofobicidade das moléculas do surfactante. Sabe-se que o valor da CMC diminui logarithmicamente à medida que o número de carbonos da cadeia aumenta. Para surfactantes de cadeia hidrocarbônica linear de 16 ou menos átomos de carbono ligados a uma única cabeça hidrofílica, a CMC geralmente é reduzida em aproximadamente metade com a adição de cada grupo metileno (CH_2) (MYERS, 2006).

A figura 18 apresenta o deslocamento linear da curva de determinação da CMC de um surfactante à medida que grupos (CH_2) são adicionados à cadeia hidrocarbônica (MYERS, 2006).

Figura 18. Representação esquemática dos efeitos do comprimento da cadeia hidrocarbônica na CMC do surfactante

Fonte: Myers (2006).

Sabe-se que ocorre a formação de micelas nos surfactantes iônicos em solução, portanto a concentração micelar crítica é controlada principalmente pelo equilíbrio entre duas forças opostas: a interação atrativa entre as cadeias lineares hidrofóbicas e a repulsão eletrostática entre os grupos iônicos. Como pode ser

observado na figura 18, o aumento da cadeia hidrocarbônica reduz a concentração necessária para atingir a CMC.

Quando o número de átomos de carbono num grupo hidrofóbico de cadeia linear excede 16, a CMC não diminui mais tão rapidamente com a adição do grupo metileno. E quando a cadeia hidrofóbica excede 18 carbonos pode permanecer substancialmente inalterada com o aumento adicional, possivelmente devido à compactação das cadeias em água (ROSEN, 2004).

2.6. Surfactantes Catiônicos

O desenvolvimento significativo dos surfactantes catiônicos ocorreu por volta de 1930, devido à disponibilidade de ácidos graxos destilados de qualidade e à melhoria no processo de fabricação da nitrila (principal matéria prima para a síntese das aminas). A produção mundial de catiônicos ainda é inferior aos surfactantes aniônicos e não iônicos, porém os surfactantes catiônicos possuem propriedades únicas que fazem deles adequados para diversas aplicações industriais, conforme apresenta a tabela 2 (FRANKLIN; HOEY; ZACHWIEJA, 2001, HOLMBERG et al., 2002).

Tabela 2. Aplicações dos surfactantes catiônicos

Superfície	Aplicação
aço	agente anticorrosivo
minério	coletor na flotação
pigmento inorgânico	dispersante
plástico	agente antiestático
fibras	agente antiestático, amaciante
cabelo	condicionador
fertilizantes	antiaglomerante
parede celular bacteriana	bactericida

Fonte: Holmberg et al. (2002).

Alguns fatos importantes sobre os surfactantes catiônicos (HOLMBERG et al., 2002):

- a) é a terceira maior classe de surfactantes;
- b) geralmente não são compatíveis com aniônicos (com algumas exceções);
- c) apresentam alta toxicidade ao meio aquático (alguns novos surfactantes catiônicos possuem baixa toxicidade);
- d) adsorvem fortemente à maioria das superfícies;
- e) seus principais usos estão relacionados à modificação de superfície.

O surfactante catiônico, em geral, apresenta a fórmula química $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (ATTWOOD; FLORENCE, 1983).

A classe mais importante dos catiônicos são os derivados de aminas, tais como: amina primária/secundária/terciária, diamina, éter amina, éter diamina, triamina, sal quaternário de amônio, amina etoxilada, imidazolina, aminoamida. A tabela 3 apresenta as estruturas de algumas aminas mencionadas.

Tabela 3. Derivados de aminas

Amina	Fórmula molecular
Amina primária	$R-CH_2-NH_2$
Diamina	$R-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
Sal quaternário de amônio	$R_2-N^+(CH_3)_2 + X^-$
Éter amina	$R-O-CH_2-CH_2-C-NH_2$
Éter diamina	$R-O-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH_2$
Aminoamida	$R-CO-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$
Imizadolina	$R-N-((CH_2CH_2O)_{(y+1)}H)_2$

Fonte: Neder (2005).

2.6.1. Aminas

As aminas são compostos orgânicos derivados de amônia (NH_3), onde um ou mais hidrogênios são substituídos por grupamentos carbônicos. Constituem uma classe importante na química orgânica e são classificadas conforme o número de átomos de hidrogênio da amônia que são substituídos pelos grupos aquila (radical orgânico, cadeia hidrocarbônica aberta ou fechada, linear ou ramificada, tais como:

CH₃- metila, CH₃CH₂- etila, entre outros) ou arila (radical orgânico, anel aromático), como mostra a figura 19.

Figura 19. Classificação das aminas conforme substituição dos hidrogênios pelo grupo alquila

Fonte: Elaborado pelo autor.

As aminas são básicas porque possuem um par de elétrons não compartilhados, que podem compartilhar com outros átomos. Aminas primárias, secundárias e terciárias são bases fracas e a ionização destas moléculas é dependente do pH. Bulatovic (2007) descreve a ionização das aminas em meio aquoso, conforme a reação:

Num sistema saturado, temos:

A dissociação das aminas em espécies iônicas ou moleculares é controlada pelo pH: nas faixas ácida e neutra a concentração da espécie iônica (RNH_3^+) é predominante, enquanto que em valores altos de pH há o aumento da espécie molecular (RNH_2). A distribuição destas espécies pode ser representada pelo logaritmo de sua concentração dependendo do pH, conforme a figura 20 para a dodecilamina (FUERSTENAU; MILLER; KUHN, 1985) e a figura 21 para aminas primária, secundária, terciária e quaternária (SMITH, 1987).

Figura 20. Diagrama de distribuição de espécies para a dodecilamina em função do pH

Fonte: Fuerstenau, Miller e Kuhn (1985).

Figura 21. Diagrama de distribuição de espécies para aminas primária, secundária, terciária e quaternária (solução de 4×10^{-4} mol de cadeia C_{12}) em função do pH

Fonte: Smith (1987).

As duas espécies (molecular e iônica) possuem funções de coleta e geração de espuma durante um processo de flotação. As aminas primárias, diaminas, éter

aminas, sal quaternário de amônio são surfactantes que normalmente espumam bastante durante a flotação de silicatos, podendo em alguns casos, apresentar espuma excessiva.

A repulsão eletrostática entre os grupos catiônicos das aminas na superfície do mineral é reduzida com a coexistência do coletor nas formas molecular e iônica, o que contribui para uma maior densidade de adsorção e maiores interações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas.

A influência da estrutura dos coletores derivados de amina também foi analisada por vários pesquisadores na flotação de quartzo e mostraram que existe maior eficiência de coleta para as aminas primárias. A ordem de desempenho de cada amina é representada na figura 22 (NEDER, 2005).

Figura 22. Influência da estrutura das aminas na flotação de quartzo

Fonte: Neder (2005).

As aminas primárias foram utilizadas como coletores para flotação reversa de minério de ferro, na USBM em Minnesota, EUA, na década de 1930-1940. E posteriormente substituídas pelas éter aminas que são mais eficientes e apresentam o mesmo custo que as aminas primárias (ARAUJO; VIANA; PERES, 2005).

Nas aplicações minerais as aminas primárias são utilizadas como agentes antiaglomerante e supressor de poeira para fertilizantes (cadeia hidrocarbônica de C_{16-18}), coletores na flotação de potássio (cadeia hidrocarbônica de C_{18-24}) e na flotação de silicatos (cadeia hidrocarbônica de C_{10-18}), numa faixa abrangente de pH (2 a 11). Combinações de aminas com outros surfactantes são utilizadas para melhorar o desempenho da remoção de minerais de ganga no processo de flotação (FRANKLIN; HOEY; ZACHWIEJA, 2001).

2.6.2. A influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica

Em concordância com o que já mencionado, os surfactantes catiônicos, como as aminas têm a capacidade de formar agregados (micelas) em solução aquosa a partir de uma determinada concentração (CMC), acima da qual a tensão superficial não se reduz mais, mesmo com adição de mais surfactante. A tabela 4 mostra os valores de CMC para as aminas primárias estudadas neste trabalho e observa-se que o valor da CMC é reduzido conforme aumenta a cadeia hidrocarbônica.

Tabela 4. Concentração micelar crítica de algumas aminas primárias

Amina primária	Fórmula química	CMC (mol/L)
Decilamina	$C_{10}H_{23}N$	$3,2 \times 10^{-2}$
Dodecilamina	$C_{12}H_{27}N$	$1,3 \times 10^{-2}$
Tetradecilamina	$C_{14}H_{31}N$	$4,1 \times 10^{-3}$
Hexadecilamina	$C_{16}H_{35}N$	$0,8 \times 10^{-3}$

Fonte: Robbins (1977) apud Aguiar (2014).

2.6.3. Solubilidade das aminas

As aminas formam ligações de hidrogênio com a água e são mais solúveis em água do que os hidrocarbonetos de peso molecular similar. A maioria das aminas de baixa massa molecular é completamente solúvel em água, já as que apresentam massa molecular alta são apenas moderadamente solúveis ou insolúveis. A tabela 5 apresenta a solubilidade de algumas aminas primárias.

Tabela 5. Solubilidade de aminas primárias

Amina Primária	Solubilidade (mol/L)
Decilamina	5×10^{-4}
Dodecilamina	2×10^{-5}
Tetradecilamina	1×10^{-6}

Fonte: Leja (1982).

Aguiar (2014) realizou um levantamento dos fatores que mais afetam a solubilidade das aminas, conforme a tabela 6.

Tabela 6. Como a solubilidade das aminas é afetada

Fator	Influência
pH	Quanto maior o pH, menos solúvel é a amina.
Massa molecular	Aminas de baixa massa molecular são mais solúveis que as de alta massa molecular.
*Quantidade de grupos alquila ligados ao N	Sais quaternários de amônio são mais solúveis, que aminas primárias, secundárias e terciárias.
Tipo de grupo funcional	Grupos OH aumentam a solubilidade. Grupo éter (-O-) é capaz de formar ligações de hidrogênio com a água.
Número de insaturações na cadeia hidrocarbônica	Quanto mais insaturações, maior a solubilidade.
Presença de ramificações	Quanto mais ramificações, para uma mesma massa molecular, maior a solubilidade.
Comprimento do grupo hidrofóbico	Quanto maior a cadeia hidrocarbônica, menor será a solubilidade.
Grau de neutralização	Quanto maior o grau de neutralização, maior será a solubilidade.

Fonte: Aguiar (2014) *item adaptado pelo autor.

2.6.4. Neutralização das aminas

As aminas primárias de cadeia longa apresentam constante de ionização e solubilidade muito baixas, portanto há a necessidade da formação de um sal que seja solúvel em alguma extensão. A fim de melhorar a solubilidade e para que as aminas se apresentem na forma ionizada realiza-se a reação de neutralização na qual as aminas reagem com ácidos, tais como clorídrico e acético, resultando na criação de sais (NEDER, 2005).

De acordo com vários autores (DUDENKOV; SHUBOV; GLAZUNOV, 1980; ARAUJO; VIANA; PERES, 2005; NEDER, 2005) as aminas frequentemente utilizadas apresentam graus de neutralização que variam entre 30% a 70%. As aminas são moléculas químicas doadoras de elétrons ou receptoras de prótons podendo facilmente reagir com haletos ou ácidos formando sais solúveis (NEDER, 2005).

A neutralização com ácido acético é a mais comum por razões econômicas e também pelo fato deste ser menos corrosivo que outros ácidos. São apresentadas

as reações de neutralização de uma amina primária com ácido acético (equação 5) e com ácido clorídrico (equação 6):

Nestas reações a relação molar utilizada é de 1:1, ou seja, cada mol de amina é neutralizado por um mol de ácido, portanto o sal formado está 100% neutralizado. Quando se desejam obter neutralizações menores que 100% a estequiometria de 1:1 deve ser abandonada e deve-se utilizar uma quantidade menor de ácido (NEDER, 2005).

2.6.5. Adsorção da amina

A adsorção das aminas não ocorre de forma específica e positiva nas superfícies, o mecanismo de adsorção é governado basicamente pela atração eletrostática entre a superfície mineral e a carga positiva da cabeça hidrofílica (NEDER, 2005). Segundo Leal Filho (2000) além da atração eletrostática, existem em paralelo atrações de van der Waals que originam as interações laterais entre as cadeias hidrocarbônicas.

Portanto, os íons positivos se adsorvem como contra íons na dupla camada elétrica (DCE) da superfície das partículas de carga superficial negativa, diminuindo a magnitude do potencial zeta das partículas (apenas zerando, sem reversão do seu sinal) e transformando o caráter hidrofílico da superfície em hidrofóbico. Araujo e Peres (2009) apresentaram o modelo DCE e suas interações na interface da partícula mineral, figura 23.

Figura 23. Modelo da dupla camada elétrica: (a) esquema da DCE e (b) distribuição do potencial eletrostático

Fonte: Araujo e Peres (2009).

A figura 23 é dividida em duas partes:

- parte superior: apresenta o sólido onde a superfície da partícula está com carga negativa; os íons positivos da solução que aderem à superfície da partícula, camada determinante de potencial; a camada compacta de Stern, onde os íons negativos são adsorvidos à camada determinante de potencial por atração eletrostática; a camada difusa que se estende para o seio da solução, onde ocorre o plano de cisalhamento.
- parte inferior: representa a variação do potencial eletrostático e do potencial zeta (ζ) (medido no plano de cisalhamento da polpa) em referência à distância da superfície da partícula.

Neste modelo, o potencial zeta de uma partícula mineral em solução não é o da sua superfície mineral, nem o da camada determinante de potencial ou compacta e sim do plano de cisalhamento na camada difusa. O plano de Helmholtz (ou cisalhamento) é formado pela movimentação da partícula em relação à solução, sendo que a camada determinante de potencial e a compacta de Stern se movimentam sempre acompanhando a partícula (ARAUJO; PERES, 2009).

As moléculas não ionizadas das aminas atuam como surfactantes não iônicos (por não possuírem carga) e preenchem o espaço deixado na superfície mineral devido à repulsão lateral das cargas positivas, auxiliando na formação de um filme compacto e hidrofóbico (NEDER, 2005).

A figura 24 representa a adsorção da amina no quartzo com base no modelo da hemi-micela, formulada por Gaudin e Fuerstenau na década de 50.

Figura 24. Modelo de adsorção de coletores catiônicos (aminas) de Gaudin-Fuerstenau

Fonte: Somasundaran et al. (1964) apud Viana (2006) adaptado pelo autor.

De acordo com este modelo:

- a) etapa I: representa a adsorção do tipo eletrostática (por meio de íons amina $R-NH^{3+}$), em baixa concentração de amina. Esta região é caracterizada pela baixa adsorção, potencial zeta praticamente inalterado e baixa flotabilidade;
- b) etapa II: com o aumento da concentração de amina, inicia-se a formação de hemi-micelas ou íons associados na interface mineral/solução. Neste caso ocorrem interações entre as cadeias hidrocarbônicas dos coletores por forças laterais de Van der Waals. A concentração de amina na superfície torna-se maior que a CMC, aumentando sua adsorção e consequentemente a flotabilidade;
- c) etapa III: em alta concentração de coletor ocorre a adsorção de uma segunda camada de amina com as cabeças polares de orientação reversa. Devido a este fenômeno, ocorre a queda da flotabilidade do mineral (NEDER, 2005; VIANA, 2006).

2.6.6. Efeito do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos na adsorção

Vidyadhar, Das e Rao (2008) avaliaram o efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas primárias (C_8 , C_{12} , C_{16}) na flotação de quartzo, em tubo de Hallimond. Em conformidade com a figura 25, o início da formação da hemi-micela ocorre para as aminas C_8 , C_{12} , C_{16} nas concentrações 1×10^{-4} M, 1×10^{-5} M e 2×10^{-6} M, respectivamente, ilustrando que a CMC realmente diminui cerca de uma ordem de grandeza quando quatro grupos metilenos são acrescentados na cadeia alquílica.

Figura 25. Flotação do quartzo em função da concentração das aminas em pH 6-7

Fonte: Vidyadhar, Das e Rao (2008).

Nota-se que nestes ensaios os contra íons não influenciaram os resultados, uma vez que a resposta de flotação é comparável para a amina e o acetato de alquilamônio.

Como a formação de hemi-micelas depende do comprimento da cadeia de hidrocarbonetos, a flotação de quartzo com sais de alquilamônio deve exibir uma dependência regular do comprimento da cadeia. A figura 26 apresenta a recuperação de quartzo utilizando-se aminas primárias em meio neutro e variando o comprimento da cadeia hidrocarbônica de 4 a 18 átomos de carbono. Observa-se que há uma diminuição na concentração do surfactante na qual uma dada recuperação na flotação é obtida, ou seja, a hidrofobização da superfície é mais eficiente quanto mais longo for o grupo alquila (SOMASUNDARAN; HEALY; FUERSTENAU, 1964).

Figura 26. O efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na resposta de flotação do quartzo na presença de acetato de alquilamônio em pH 6-7

Fonte: Somasundaran, Healy e Fuerstenau (1964).

De acordo com a figura 26, quanto maior a cadeia hidrocarbônica menor a concentração da espécie química requerida para se obter 100% de recuperação. Porém, deve-se comentar novamente que a solubilidade das aminas primárias diminui com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica.

A cadeia hidrocarbônica tem forte influência no comportamento da flotação e seu comprimento controla a associação de íons coletores adsorvidos. A figura 27 apresenta as curvas críticas de pH para o limite de flotação do quartzo com acetatos de alquilamônio contendo 8, 10, 12, 14 e 18 átomos de carbono em sua cadeia hidrocarbônica. Estes dados fornecem pH máximo de 12,2 para flotação de quartzo com sais de amina primária. Estas curvas críticas de pH mostram como a concentração é reduzida na presença de coletores de cadeia hidrocarbônica mais longa (FUERSTENAU; HERRERA-URBINA, 1991).

Figura 27. Curvas críticas de pH para flotação de quartzo com sais de aminas primárias com diferentes cadeias hidrocarbônicas. A flotação ocorre apenas na região limitada entre as curvas

Fonte: Fuerstenau e Herrera-Urbina (1991).

O número de átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica de um surfactante está diretamente relacionado ao seu comportamento nos processos de adsorção. A principal contribuição para a energia livre de adsorção de surfactantes catiônicos em minerais é devida à associação de hidrocarbonetos. Por meio da dupla camada elétrica é possível quantificar o potencial de adsorção do grupo metileno (CH_2). Assim, a contribuição da associação de cadeias de hidrocarbonetos para o processo de adsorção é (FUERSTENAU; HERRERA-URBINA, 1991):

$$\Delta G_{\text{CH}_2} = n\phi \quad (\text{Equação 7})$$

onde n é o número de carbonos na cadeia hidrocarbônica e ϕ é o decréscimo de energia livre para a remoção de grupos CH_2 do ambiente aquoso.

Fuerstenau e Raghavan (2009) chegaram à seguinte equação para calcular a adsorção de coletores orgânicos na flotação:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta G_{\text{elec}}^{\circ} + \Delta G_{\text{chem}}^{\circ} + \Delta G_{\text{CH}_2}^{\circ} + \Delta G_{\text{solv}}^{\circ} \quad (\text{Equação 8})$$

onde $\Delta G_{\text{elec}}^{\circ}$ é a contribuição eletrostática para a energia livre total; $\Delta G_{\text{chem}}^{\circ}$ representa a energia livre devida à formação de ligações covalentes com a superfície; $\Delta G_{\text{CH}_2}^{\circ}$ representa a interação das cadeias hidrocarbônicas dos íons coletores adsorvidos na interface (também chamada de ligação hidrofóbica); $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ}$ é a contribuição dos efeitos de solvatação na cabeça polar do adsorbato (coletor) e adsorvente (mineral) à adsorção.

A figura 28 apresenta o potencial zeta do quartzo em pH 7 em função da concentração de acetatos de alquilamônio variando de 10 a 18 átomos de carbono. Estes resultados indicam que após a criação da hemi-micela, o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica provoca um aumento sistemático na quantidade de surfactante adsorvido (FUERSTENAU; HERRERA-URBINA, 1991).

Figura 28. Potencial zeta do quartzo em pH 7 em função da concentração de acetato de alquilamônio com cadeias hidrocarbônicas com 10 a 18 átomos

Fonte: Fuerstenau e Herrera-Urbina (1991).

2.6.7. Ecotoxicidade das aminas

É importante entender os efeitos dos produtos químicos durante sua manipulação e também depois de serem lançados ao meio ambiente. Os ensaios de ecotoxicidade avaliam o risco ambiental dos contaminantes e muitas vezes são exigidos para o cumprimento de leis ambientais. A ecotoxicidade em organismos aquáticos depende da concentração do surfactante e de sua capacidade de penetrar na membrana celular dos organismos (ROSEN, 2012).

Greim et. al. (1998) realizaram uma pesquisa com aminas alifáticas primárias, e as principais conclusões obtidas são que estas aminas apresentam toxicidade aguda, no entanto após a neutralização com ácidos a toxicidade diminui acentuadamente. Isto suporta o pressuposto de que a toxicidade aguda das aminas primárias é causada principalmente pela pronunciada basicidade que resulta no seu potencial irritativo.

A melhor maneira de obter informações sobre a ecotoxicidade do produto químico é pela ficha de segurança, o item 12 da ficha de qualquer produto químico divulga os dados sobre ecotoxicologia e degradabilidade, segundo as diretrizes da Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OECD).

A tabela 7 apresenta tais dados fornecidos pela ficha de segurança das aminas primárias alifáticas utilizadas neste trabalho. No entanto, estas informações ainda são faltantes ou incompletas na maioria das fichas comerciais.

Tabela 7. Informações de ecotoxicidade de aminas primárias

Amina primária	Ecotoxicidade		
	Em peixes ¹ , CL50* em 96 h	Em Daphnia Magna ² , CE50** em 48 h	Em alga ³ , CE50** em 72 h
Octilamina	5,19 mg/L (peixe: vairão gordo)	1,9 mg/L	0,23 mg/L
Decilamina	---	0,58 mg/L	---
Dodecilamina	0,54 mg/L (peixe: zebra fish)	0,15 mg/L	0,05 mg/L
Tetradecilamina	---	0.015 mg/L	---
Hexadecilamina	> 0,1 - 1 mg/L (peixe: não consta)	0.0036 mg/L	---
Octadecilamina	> 0,01 - 0,1 mg/L (peixe: vairão gordo)	---	> 0,01 - 0,1 mg/L

¹ Método: Diretrizes do teste OECD 203 ² Método: Diretrizes do teste OECD 202 ³ Método: Diretrizes do teste OECD 201

* CL50: concentração letal média que causa mortalidade em 50% da população exposta, durante determinado tempo.

**CE50: concentração de crescimento médio onde a dose provoca a redução de 50% da população de organismos testados.

Fonte: Ficha de segurança das aminas primárias, elaborado pelo autor (2019).

2.6.8. Biodegradabilidade das aminas

A degradação previne o acúmulo de surfactantes catiônicos no meio ambiente, já que estes produtos podem representar perigos aos ecossistemas aquáticos devido à sua ecotoxicidade.

Segundo Hongwei, Zhanpeng e Shaoqi (2006) as aminas alifáticas são total ou parcialmente degradadas anaerobicamente (os organismos aquáticos responsáveis pela degradação utilizam substratos eletrofílicos, sulfato e nitrato, como receptores de elétrons no metabolismo). Estes autores afirmam que quanto maior o número de substituições na cadeia hidrocarbônica das aminas, maior a biodegradabilidade dos compostos.

Considerando uma estrutura molecular semelhante, tais como as aminas alifáticas, não é esperada uma grande diferença na biodegradabilidade. As aminas primárias alifáticas de cadeias C_2 a C_{18} são facilmente biodegradáveis, conforme tabela 8. Já as aminas secundárias apresentam biodegradabilidade inferior que as primárias, e as terciárias de cadeias C_4 a C_{18} não degradam facilmente (HONGWEI; ZHANPENG; SHAOQI, 2006).

Tabela 8. Informações de biodegradabilidade de aminas primárias

Amina primária	Biodegradabilidade	
	Potencial Bioacumulativo ¹	Biodegradação em 28 dias ²
Octilamina	Não se bioacumula	97%
Decilamina	---	> 60%
Dodecilamina	FBC > 500	> 60%
Tetradecilamina	---	> 60%
Hexadecilamina	---	> 60%
Octadecilamina	FBC > 500	70%

¹ FBC: Fator de bioconcentração: é dado pela razão da concentração do composto poluente no organismo pela concentração do composto poluente na água.

² Método: Diretrizes do teste OECD 301

Fonte: Ficha de segurança das aminas primárias, elaborado pelo autor (2019).

A biodegradação das aminas graxas é benéfica, pois remove totalmente ou parcialmente estes compostos de efluentes e barragens de rejeitos, merecendo mais atenção devido às alterações ao meio ambiente.

2.7. Mistura de Coletores na Flotação Reversa de Minério de Ferro

Diferentes coletores, espumantes, emulsificantes são tipicamente misturados com a intenção de atingir um efeito sinérgico, resultante da combinação e/ou interação dos componentes constituintes. A eficiência da mistura de surfactantes com estrutura molecular diferente pode estar relacionada com a redução da tensão superficial e com a diminuição da concentração micelar crítica (XU et al., 2017).

Alguns pesquisadores exploraram possíveis combinações entre surfactantes. Filippov, Filippova e Severov (2010) avaliaram o desempenho da mistura de coletores na flotação reversa de magnetita e concluíram que a sinergia de aminas com estrutura molecular diferente (éter diamina com dodecilamina) e a mistura de aminas com álcool (composição rica em cadeia C_{13}) forma uma camada de adsorção compacta na superfície dos silicatos melhorando o desempenho da flotação.

Wengang et al. (2016) estudaram a sinergia da combinação de butanol com N-dodecil etilenodiamina na flotação reversa de minério de ferro. Os melhores resultados obtidos foram quando o álcool e a amina foram misturados na proporção 1:1, a estrutura molecular do álcool teve um efeito significativo sobre a recuperação de quartzo. As medições do potencial zeta indicaram que a adsorção eletrostática do quartzo com a amina foi fortalecida pela presença do álcool.

Silva, Imbelloni e Pereira (2013) demonstraram que a mistura de extensor de cadeia (óleo diesel) e emulsificante (lauril sulfato de sódio) com a amina favorece o desempenho da flotação reversa de minério de ferro, conforme figura 29. Segundo os autores esta mistura pode acarretar a redução dos custos operacionais quanto maior for a proporção do óleo diesel empregado em substituição à amina.

Figura 29. Recuperação metálica do concentrado nas diferentes dosagens de amina

Fonte: Silva, Imbelloni e Pereira (2013)

2.8. Depressor

Na flotação reversa de minério de ferro o amido de milho é largamente utilizado como depressor no Brasil desde 1978, devido ao baixo custo, e por ser uma fonte de matéria-prima renovável, biodegradável e não tóxica (ARAUJO; VIANA; PERES, 2005).

A molécula de amido possui caráter hidrofílico devido à presença de grande número de radicais OH^- nas unidades glicose. Estruturalmente, o amido é um polissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina. De acordo com Matos, Peres e Brandão (2015), a amilose é um polímero de massa molar relativamente baixa que possui uma estrutura linear formando cadeias helicoidais em solução aquosa. A amilopectina possui alta massa molar e uma estrutura ramificada inibindo a formação de hélices, resultando numa estruturação irregular.

Um grão de amido possui estrutura multicêntrica, ramos de amilopectina cristalizam parcialmente e criam sucessivas lamelas cristalinas e amorfas, enquanto as moléculas de amilose estão presentes como conformações amorfas, de acordo com a figura 30 (YANG; LI; WANG, 2017).

Figura 30. Estrutura do grão de amido

Fonte: Yang, Li e Wang (2017)

Para ser utilizado como depressor o amido precisa ser gelatinizado. Este processo consiste na liberação da matéria ativa (amilose e amilopectina) para a solução. Visto que os grânulos de amido apresentam baixa solubilidade em água fria, os mesmos são tratados por gelatinização alcalina ou térmica, que ocasiona a ruptura do grânulo. A gelatinização visa hidratar, intumescer e desagregar os grânulos de amido, altamente coesos por ligações de hidrogênio. Na indústria de mineração, este processo é realizado pela reação com hidróxido de sódio (YANG; LI; WANG, 2017).

Diversos mecanismos de adsorção de polissacarídeos em superfícies minerais já foram propostos tais como: ligações de hidrogênio, interação eletrostática, adsorção química, formação de sais e ligações hidrofóbicas (AGUIAR, 2014). Kar et al. (2013) realizaram estudos que indicaram uma das possíveis interações entre as moléculas de amido com a hematita, conforme figura 31.

Figura 31. Estrutura da interação amido-hematita

Fonte: KAR et al. (2013).

Segundo Kar et al. (2013) a atividade depressora do amido na hematita se deve à interação dos grupos hidroxila do amido com os grupos OH^- na superfície da hematita, ou seja, esta interação é baseada em ligações de hidrogênio. Este, entretanto não se configura como o principal mecanismo de adsorção dos amidos na superfície mineral.

Shrimali et al. (2018) investigaram a importância do depressor na flotação reversa de minério de ferro, já que em meio alcalino, normalmente utilizado nesta flotação, as partículas da hematita estão hidrofílicas. O papel do amido neste

processo é impedir a adsorção da amina na superfície da hematita, mantendo-a hidrofílica durante a flotação reversa. Os resultados de micro-flotação obtidos neste estudo sugerem que na ausência de amido a separação da hematita do quartzo é inviável, pois a superfície da hematita é recoberta pela amina tornando-se hidrofóbica.

2.9. Interação do Amido/Amina na Flotação Reversa de Minério de Ferro

Diversos autores já investigaram a relação entre o amido e a amina na flotação reversa do minério de ferro. O termo clatrato (composto molecular criado pelo alojamento de moléculas de amina no interior das moléculas de amido) (AGUIAR, 2014) foi utilizado por Somasundaran em 1969, quando notou a diminuição do caráter hidrofóbico da calcita devido a interações do amido com o oleato de sódio.

A formação de clatrato pode ocasionar o aumento do teor de sílica no concentrado final, reduzindo o desempenho da flotação. Shrimali et al. (2017), realizaram estudos sobre a interação de aminas/amido e concluíram haver a geração de clatrato, tanto que realizaram uma simulação molecular dinâmica desta interação (figura 32).

Figura 32. Simulação molecular dinâmica do clatrato. Cada cor representa um átomo: vermelho (O), branco (H), verde (C) e azul (N)

Fonte: Shrimali et al. (2017).

A depressão do quartzo pelo amido foi evidenciada por diversos autores como Pavlovic e Brandão (2003), Kar et al. (2013), Aguiar (2014), os resultados obtidos em seus trabalhos são apresentados nas figuras 33, 34 e 35.

Figura 33. Flotabilidade do quartzo em pH natural utilizando a dodecilamina

Fonte: Kar et al. (2013).

Os resultados apresentados na figura 33 demonstram que a flotabilidade do quartzo é afetada pelo aumento da dosagem do depressor, independentemente do tipo de amido avaliado, porém o amido de milho apresentou a maior interação amido/amina. Todos os testes foram realizados com dosagem constante de coletor, 48 g/t.

Na Figura 34 a interação amido/amina somente não ocorre nas menores dosagens de éter amina, porém atualmente devido aos teores baixos de ferro na alimentação da flotação das usinas, a dosagem de coletor varia de 50 g/t a 120 g/t de coletor, portanto a formação de clatratos pode ocorrer caso as dosagens não sejam bem determinadas.

Figura 34. Flotabilidade do quartzo em função de diferentes concentrações de éter amina e amido de milho, pH=10

Fonte: Aguiar (2014).

É possível verificar na figura 35 que o amido apresentou a maior depressão do quartzo em diferentes dosagens. A amilose apresentou o pior desempenho como depressor de quartzo. Os autores compararam os resultados de flotação com as densidades de adsorção de cada depressor, porém não foi possível correlacionar a ação depressora com a quantidade de polissacarídeo adsorvido.

Figura 35. Flotabilidade do quartzo em função da dosagem de depressor

Fonte: Pavlovic e Brandão (2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Minérios

Os minérios utilizados para este trabalho foram:

- minério de ferro (itabirito) fornecido pelo Centro de Pesquisas Tecnológicas da Vale S/A, já deslamado, na granulometria utilizada para alimentar o processo de flotação.
- areia quartzosa fornecida pela Mineração Jundu Ltda., amostra codificada como AQ - 90 - 500 SG, produzida em Analândia, São Paulo.

Ambas as amostras foram homogeneizadas pelo método de pilhas alongadas e alíquotas foram retiradas para os ensaios e análises.

3.2. Produtos Químicos

Na tabela 9 estão listados todos os produtos utilizados neste trabalho, assim como o grau de pureza e a massa molar, informações disponíveis na ficha técnica de cada produto.

Tabela 9. Produtos utilizados nos ensaios de flotação

Fornecedor	Produto	Grau de pureza (%)	Fórmula	Massa Molar (g/mol)
Sigma-Aldrich	Octilamina	99%	$C_8H_{19}N$	129,24
	Decilamina	95%	$C_{10}H_{23}N$	157,30
	Dodecilamina	98%	$C_{12}H_{27}N$	185,35
	Tetradecilamina	95%	$C_{14}H_{31}N$	213,40
	Hexadecilamina	98%	$C_{16}H_{35}N$	241,46
	Octadecilamina	97%	$C_{18}H_{39}N$	269,51
Nuclear	Ácido Acético Glacial PA	99,5% - 100%	$C_2H_4O_2$	60,05
	Hidróxido de sódio PA	> 97%	NaOH	40,00
	Ácido Clorídrico PA	37%	HCl	36,46
Ingredion	Amidex 3001	Amido com aproximadamente 75% de amilopectina e 25% de amilose		

3.3. Análises de Fluorescência de Raios-X e Difractometria de Raios-X

As análises foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da EPUSP.

- a) Difração de raios-X: efetuado por meio do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação com os bancos de dados PDF2 do ICDD (“International Centre for Diffraction Data”).
- b) Fluorescência de raios-X: utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X, marca PANalytical, modelo Zetium, a partir de pastilha fundida com tetraborato de lítio. Os analitos analisados foram Fe, SiO₂, Al₂O₃, Mn e P.

3.4. Análise Granulométrica

As amostras de minérios foram submetidas ao peneiramento a úmido, utilizando vibrador automático, por um período de 15 minutos. Utilizaram-se peneiras da série Tyler, com as seguintes aberturas: 212 µm, 150 µm, 106 µm, 75 µm. O material passante em 75 µm foi submetido ao cicloclassificador (fatores ajustados) para classificação granulométrica do material fino: 37 µm, 29 µm, 21 µm, 14 µm e 11 µm. As massas retidas de cada fração granulométrica foram enviadas para análise química para obtenção da distribuição de elementos por faixa.

3.5. Preparo das Soluções

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas no mesmo dia em que se realizaram os ensaios.

3.5.1. Hidróxido de sódio

A solução foi preparada a 10% m/v, solubilizando $10 \pm 0,01$ g de NaOH em 30 mL de água destilada, esta solução foi transferida para o balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com água destilada.

3.5.2. Aminas

A solução 1% p/p foi preparada da seguinte forma:

- a) $0,50 \pm 0,01$ g da amina foi pesada num béquer;
- b) 5 g de água destilada aquecida a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi adicionada e a mistura foi colocada sob agitação magnética, conforme a amina começava a solubilizar mais água destilada era adicionada;
- c) após a adição total da água destilada (44,5 g), a agitação foi mantida por 3 minutos;
- d) as soluções só foram utilizadas quando atingiam a temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.5.3. Amidex 3001

A gelatinização do amido, para obtenção de uma solução 1% p/p, foi realizada de acordo com o procedimento abaixo:

- a) $3,00 \pm 0,01$ g de amido foram pesados em um béquer;
- b) adicionaram-se 43 g de água destilada, e colocou-se a mistura sob agitação magnética e aos poucos 4,0 g de hidróxido de sódio a 10% foram adicionados para gelatinizar o amido;
- c) o restante da água destilada (250 g) foi adicionada aos poucos sempre sob agitação constante. Após a adição total da água a solução foi mantida em agitação por 5 minutos.

3.6. Ensaio de Flotação

Os ensaios foram realizados em célula mecânica CDC, figura 36, modelo Denver, cuba de 1200 mL de volume útil, rotor fechado com rotação de 1100 RPM, vazão de ar controlada de 3 L/min e somente um estágio de flotação foi realizado. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando água destilada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. A seguir estão descritos os procedimentos de flotação utilizados.

3.6.1. Minério de ferro

- a) 400 g da amostra foram homogeneizadas com água destilada de modo a perfazer uma porcentagem de sólidos de 50% em massa;
- b) os valores de temperatura e o pH natural da polpa foram registrados para controle;
- c) adicionou-se a solução 1% de Amidex 3001 gelatinizado, o pH foi ajustado em 10,5 com adição de hidróxido de sódio a 10% e o tempo de condicionamento foi de 5 minutos;
- d) depois de decorrido o tempo de condicionamento do depressor, a amina, em solução a 1%, foi adicionada com o auxílio de uma pipeta graduada e condicionada por 1 minuto em pH 10,5;
- e) em seguida, água destilada foi adicionada à polpa perfazendo uma concentração de sólidos de 25%, o pH foi novamente ajustado com hidróxido de sódio a 10% em 10,5;
- f) o ar foi injetado numa vazão de 3 L/min e flotação foi realizada até exaustão da espuma.

3.6.2. Areia quartzosa

- a) 400 g da amostra foram misturadas à água destilada totalizando 50% de sólidos em massa;
- b) o pH foi ajustado para 10,5 com a adição de hidróxido de sódio a 10%;
- c) a amina, em solução 1%, foi adicionada com o auxílio de uma pipeta graduada e condicionada por 1 minuto em pH 10,5;
- d) em seguida, água destilada foi adicionada na polpa perfazendo uma concentração de sólidos de 25%, novamente o pH foi ajustado com hidróxido de sódio em 10,5;
- e) o ar foi injetado numa vazão de 3 L/min e flotação foi realizada até exaustão da espuma.

Figura 36. Célula mecânica CDC

Fonte: Autor

Para os ensaios de flotação reversa de itabirito, a dosagem de depressor foi fixada em 1000 g/t e de coletor em 100 g/t. Na flotação de quartzo a dosagem de coletor foi fixada em 20 g/t.

Os produtos da flotação reversa do minério de ferro foram secos a 100 °C, e enviados para análise química via FRX. A partir dos teores analisados foi gerado um balanço mássico e metalúrgico para avaliação do desempenho da flotação com também o índice de seletividade de Gaudin (I.S.). O I.S. foi calculado de acordo com a equação 9.

$$I. S. = \sqrt{\left(\frac{\% Fe \text{ concentrado} \times \% SiO_2 \text{ rejeito}}{\% SiO_2 \text{ concentrado} \times \% Fe \text{ rejeito}} \right)} \quad (\text{Equação 9})$$

As massas (M) dos produtos da flotação do quartzo foram utilizadas no cálculo de recuperação mássica (R.M.), conforme a equação 10.

$$R. M. = \frac{M_{flotado}}{M_{afundado} + M_{flotado}} \quad (\text{Equação 10})$$

3.7. Neutralização das Aminas

As aminas primárias de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica foram neutralizadas a 50% com ácido acético glacial. A fim de avaliar o efeito da

neutralização nas aminas primárias, a dodecilamina foi neutralizada em 10%, 30%, 50%, 70% e 90%. A quantidade de ácido acético glacial adicionado foi calculada pela proporção estequiométrica considerando a massa molar (M.M.) dos produtos, conforme descrito na tabela 10:

Tabela 10. Cálculo da quantidade de ácido para neutralização dodecilamina a 50%

Produto	M.M. (g/mol)	M.M. (g/mol) com 50% Ácido acético	Valor de g/mol transformado em massa (g)
Dodecilamina	185,35	185,35	86,06
Ácido Acético	60,05	30,03	13,94
Total	245,40	215,38	100,00

As massas molares foram fornecidas pela ficha técnica do produto e os valores estão apresentados na tabela 9. Como o índice de neutralização é expresso por meio da relação entre o índice de acidez e o índice de aminas, foram realizadas análises de todas as aminas neutralizadas para confirmar os valores finais obtidos após a neutralização. Os procedimentos foram realizados em conformidade com os apresentados em Neder (2005).

3.7.1. Índice de aminas (IA)

- 0,50 a 1,00 ± 0,01 g da amina ($m_{(g)}$) foi pesada num béquer;
- álcool isopropílico foi adicionado para solubilizar a amina e a solução foi colocada sob agitação magnética;
- algumas gotas de indicador foram adicionadas e a solução foi titulada com ácido clorídrico (0,2 M) (M) até o primeiro ponto de viragem;
- o índice de aminas, cuja grandeza é expressa por mg KOH/g, foi calculado a partir da massa da amina pesada e do volume de ácido clorídrico ($V_{(mL)}$) gasto, conforme a equação 11 (NEDER, 2005). O valor do mol de KOH é 56,1.

$$IA = \left(\frac{V_{(mL)} \cdot M}{m_{(g)}} \right) \cdot \text{mol KOH} \quad (\text{Equação 11})$$

3.7.2. Índice de acidez (IAc)

- a) 0,50 a 1,00 ± 0,01 g da amina ($m_{(g)}$) foi pesada num béquer;
- b) álcool isopropílico foi adicionado para solubilizar a amina e a solução foi colocada sob agitação magnética;
- c) algumas gotas de indicador foram adicionadas;
- d) a solução foi titulada com hidróxido de sódio (0,1 M) (M) até o primeiro ponto de viragem;
- e) o índice de acidez foi calculado a partir da massa da amina pesada e do volume de hidróxido de sódio ($V_{(mL)}$) gasto, conforme a equação 11 (NEDER, 2005).

3.7.3. Índice de neutralização (IN)

Calculado por meio da equação 12:

$$IN = \frac{IAc}{IA} \times 100 \quad (\text{Equação 12})$$

3.8. Análise Estatística

Para avaliar se as diferentes respostas obtidas dos ensaios de flotação eram semelhantes utilizou-se o software estatístico Minitab versão 17.

3.8.1. Análise da variância (ANOVA)

Uma análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar se os valores obtidos eram realmente distintos ou se eram somente variações aleatórias em torno de um valor médio. Esta análise testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais ou se pelo menos uma é diferente. Um teste de hipóteses consiste em verificar, a partir das observações de uma amostra, se uma afirmação (denominada hipótese) sobre a distribuição de uma ou mais variáveis de determinada população em estudo é verdadeira ou não (MONTGOMERY, 2017).

A Hipótese Nula (H_0) afirma que todas as médias de populações (médias de nível de fator) são iguais, enquanto a Hipótese Alternativa (H_a) afirma que pelo menos uma é diferente. O valor-p significa a probabilidade de observar qualquer

diferença entre grupos. E pode assumir qualquer valor entre 0 e 1, sendo que valores próximos de 0 indicam que é improvável que a diferença observada seja devida ao acaso, enquanto o valor próximo a 1 sugere que não há diferença entre os grupos que não seja devido a variação. Considerando sempre um nível significância (α), nas análises realizadas o intervalo de confiança foi de 95%, então $\alpha = 0,05$ (erro de 5%). Assim, um valor-p transmite muita informação sobre o peso da evidência contra H_0 e, portanto: (MONTGOMERY, 2017).

- Se o valor-p é maior que α , então a hipótese nula é aceita, ou seja, as variâncias são iguais;
- Se o valor-p é igual ou menor que α , então a hipótese alternativa é aceita, ou seja, pelo menos uma variância é diferente.

3.8.2. Métodos de comparação

Para informações mais detalhadas sobre as diferenças entre médias específicas, utilizaram-se dois métodos de múltiplas comparações:

- a) Método de Tukey:** método para criar intervalos de confiança para todas as diferenças pareadas entre as médias dos níveis dos fatores controlando a taxa de erro global para um nível de significância especificado. Para compensar essa alta taxa de erro, o método de Tukey ajusta o nível de confiança para cada intervalo individual de forma que o nível de confiança simultâneo resultante seja igual ao valor especificado (GENZ; BRETZ; HOCHBERG, 2004).
- b) Método de Dunnett:** método utilizado para criar intervalos de confiança para as diferenças entre a média de cada nível de fator e a média de um grupo de controle. Se um intervalo contém zero, não há diferença significativa entre as duas médias comparáveis. Pode descobrir diferenças relativamente pequenas, mas significativas, entre os grupos avaliados. Considera-se uma taxa de erro única para todas as comparações, e o método de Dunnett determina os níveis de confiança para cada comparação individual da maneira correta (SPURRIER; SOLORIZANO, 2004).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das Amostras

Análises de tamanho de partícula, FRX e DRX foram realizadas na caracterização das amostras.

4.1.1. Análise granulométrica

A figura 37 apresenta as curvas de distribuição granulométrica das amostras dos minérios estudados. Para a amostra de minério de ferro observa-se que 85% do material é passante em 106 μm .

Figura 37. Distribuição granulométrica da amostra de itabirito e de areia quartzosa

A figura 37 mostra o resultado da análise granulométrica da areia quartzosa, nota-se que o intervalo de 150 μm a 106 μm compreende aproximadamente 86% da massa da amostra.

4.1.2. Caracterização química

A tabela 11 e a figura 38 apresentam, respectivamente, os resultados da análise química por fração granulométrica e a distribuição dos elementos por fração granulométrica da amostra de minério de ferro.

Tabela 11. Análise química por fração granulométrica do minério de ferro

Abertura, μm	% Massa Retida	Teor, %				
		Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	Mn
212	1,77	21,4	63,7	1,22	0,07	0,08
150	3,52	25,4	60,7	0,71	0,06	0,06
106	9,15	24,8	63,3	0,36	0,03	0,04
75	17,7	25,5	62,0	0,23	0,02	0,02
37	20,1	49,4	28,3	0,19	0,02	0,02
29	37,9	34,9	49,2	0,18	0,01	0,02
21	5,92	51,9	24,6	0,27	0,02	0,02
14	2,52	51,9	23,4	0,49	0,02	0,03
11	0,82	50,0	23,1	1,02	0,04	0,05
11	0,62	39,4	27,8	4,89	0,01	0,02
Total	100	36,2	46,8	0,29	0,02	0,02

Figura 38. Distribuição de teores por fração granulométrica

Nestes resultados é importante observar que:

- a) os maiores teores de ferro estão concentrados nas frações mais finas (37 μm , 29 μm , 21 μm , 14 μm e 11 μm), vale ressaltar que 76,33% do ferro contido na amostra está entre as frações de 75 μm e 29 μm ;
- b) os maiores teores de SiO_2 estão presentes nas frações mais grossas (acima de 75 μm), verifica-se que o intervalo de 106 μm a 29 μm é responsável por 87,87% da sílica contida na amostra.

4.1.3. Composição química e resultados da difração de raios-X

A tabela 12 apresenta os resultados da análise de FRX das amostras de minério de ferro e areia quartzosa. As figuras 39 e 40 são os difratogramas das amostras, nos quais se observa que:

- a) a amostra de minério de ferro é constituída basicamente de hematita e quartzo;
- b) a areia quartzosa é praticamente 100% constituída de quartzo.

Tabela 12. Análise química das amostras de minérios

Amostra	Teor, %					
	Fe	SiO_2	Al_2O_3	P	TiO_2	PF
Minério de ferro	37,4	44,7	0,35	0,02	<0,10	0,46
Areia quartzosa	0,015	99,62	0,045	---	0,023	0,08

A figura 39 apresenta o difratograma obtido na cor vermelha da amostra de minério de ferro, e as linhas de difração correspondentes com as fases identificadas: cor verde referente ao quartzo (SiO_2) e cor azul referente a hematita (Fe_2O_3).

Figura 39. Difratoograma de raios-X referente ao minério de ferro

A figura 40 apresenta o difratograma obtido na cor vermelha da amostra de areia quartzosa e a linha azul é correspondente com a fase cristalina do quartzo (SiO_2).

Figura 40. Difratoograma de raios-X referente à areia quartzosa

4.2. Neutralização das Aminas

O grau de neutralização das aminas foi calculado conforme descrito anteriormente e análises foram realizadas para confirmar o índice de neutralização efetivo de cada amina primária. O resultado pode ser observado na tabela 13, e nota-se que os valores medidos apresentam um desvio padrão de 0,484, uma variação pequena em comparação ao valor de neutralização calculado (50%).

Tabela 13. Índice de neutralização das aminas primárias

Amostra	I _{Ac} , mg KOH/g	I _A , mg KOH/g	I _N , %
Octilamina	177,39	348,25	50,94
Decilamina	150,65	297,91	50,57
Tetradecilamina	114,81	230,22	49,87
Hexadecilamina	102,81	207,37	49,58
Octadecilamina	100,13	199,48	50,20

A fim de avaliar a influência do grau de neutralização na resposta da flotação, neutralizou-se a dodecilamina em diferentes graus: 10%, 30%, 50%, 70% e 90%. Os resultados destas neutralizações estão apresentados na tabela 14. Um cálculo de erro absoluto e erro relativo foram realizados a fim de verificar o quão diferente está o valor da neutralização real do valor calculado com base na estequiometria.

Tabela 14. Índice de neutralização da dodecilamina

Amostra	Grau de neutralização calculado, %	I _{Ac} , mgKOH/g	I _A , mgKOH/g	%I _N	Erro Absoluto	Erro Relativo
Dodecilamina	0	3,20	308,97	1,04	- 1,04	---
	10	31,33	292,97	10,69	- 0,69	- 6,90
	30	84,79	277,31	30,58	- 0,58	- 1,93
	50	130,03	261,42	49,74	0,26	0,52
	70	172,21	247,76	69,51	0,29	0,41
	90	212,11	234,35	90,51	- 0,51	- 0,57

4.3. Flotabilidade do Quartzo

Os resultados de flotação utilizando a areia quartzosa com diferentes aminas primárias estão apresentados na figura 41. Estes ensaios foram feitos em duplicata, e utilizou-se uma dosagem de coletor de 20 g/t em pH 10,5. A dosagem foi definida a partir da resposta de flotação da octadecilamina. Os valores apresentados são referentes à média dos ensaios.

Figura 41. Flotabilidade do quartzo com aminas primárias com diferentes cadeias hidrocarbônicas, a 20 g/t em pH 10,5

Os resultados demonstrados na figura 42 estão de acordo com o que já foi apresentado por Somasundaran, Healy e Fuerstenau (1964). Com o aumento da cadeia hidrocarbônica a dosagem requerida é menor e a flotabilidade do quartzo é maior. Nota-se que quando se utilizou a octilamina (C₈) a flotação não ocorreu, pois, cadeias hidrocarbônicas menores necessitam de uma dosagem mais alta para obter o mesmo desempenho de cadeias mais longas.

A cinética de flotação não é uma variável estudada neste trabalho, porém foi observado que conforme o número de carbonos na cadeia hidrofóbica aumentava, a flotação ocorria mais rapidamente. A figura 42 apresenta o tempo de flotação até a

exaustão referente a cada amina avaliada, considerando o valor médio dos ensaios em duplicata.

Figura 42. Tempo de flotação do quartzo com aminas primárias

4.4. Flotação Reversa de Minério de Ferro

Os ensaios de flotação reversa do itabirito foram realizados com todas as aminas na dosagem de 100 g/t. Este minério industrialmente é submetido ao processo de flotação utilizando uma éter amina na dosagem de 85 g/t, porém as aminas primárias requerem uma dosagem superior a fim de obter desempenho semelhante às éter aminas.

A figura 43 apresenta os resultados de desempenho da flotação utilizando as aminas de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica, neutralizadas a 50%. O grau de neutralização também foi escolhido tendo como base a éter amina utilizada industrialmente, que apresenta grau de neutralização na faixa de 30 a 50%. Optou-se por 50% ao invés de 30%, devido à solubilidade das aminas que aumenta quanto mais alto o grau de neutralização. Novamente os resultados apresentados são referentes às médias dos ensaios em duplicata.

Figura 43. Influência do comprimento da cadeia hidrocarbônica na flotação reversa de minério de ferro

Segundo os resultados na figura 43, a decilamina (C₁₀) apresentou o melhor desempenho de flotação em comparação a dodecilamina (C₁₂), que é a mais comumente utilizada em trabalhos sobre flotação de quartzo. A partir da tetradecilamina (C₁₄) o resultado de flotação declinou. Foi necessário dobrar a dosagem para que a flotação ocorresse, porém, utilizando a mesma dosagem de 200 g/t para a hexadecilamina (C₁₆) a recuperação mássica do concentrado foi de apenas 5% e com a octadecilamina (C₁₈) a flotação não ocorreu.

Como já comentado, cadeias hidrocarbônicas maiores necessitariam de dosagens menores, uma nova abordagem foi realizada com as aminas de cadeias C₁₄, C₁₆ e C₁₈. Ensaios de flotação foram realizados utilizando as seguintes dosagens: 25 g/t, 50 g/t, 75 g/t, no entanto o processo de flotação não ocorreu.

Deduz-se que ocorreu a formação de clatrados com o amido quando as aminas primárias de cadeia longa foram condicionadas, o que resultou na resposta negativa da flotação. (SHRIMALI et al., 2017).

A diferença entre o desempenho das aminas com diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica ficou evidente na figura 43, porém uma análise da variância foi realizada onde se confirmou que os valores obtidos são significativamente diferentes. O valor-p obtido foi zero, considerando um $\alpha=0,05$, a hipótese nula (H_0) foi rejeitada e hipótese alternativa aceita (H_a), ou seja, pelo menos uma variância é diferente. Neste caso, somente o teor de sílica da cadeia C_{12} foi considerada semelhante à cadeia C_8 , as demais variantes analisadas são diferentes, conforme figura 44, na comparação de Dunnett, sendo a cadeia C_{12} o controle comparativo. Os valores apresentados na escala são gerados automaticamente pelo software Minitab.

Figura 44. Comparação de Dunnett com 95% de confiança - Comprimento de cadeia

4.4.1. Influência do grau de neutralização da amina

Como já mencionado as aminas empregadas na flotação são parcialmente neutralizadas e segundo vários autores (ARAUJO; VIANA; PERES, 2005; FUERSTENAU; HERRERA-URBINA, 1991), o grau de neutralização utilizado é de 30% a 50%. Alguns estudos utilizando a dodecilamina são realizados sem neutralização ou com o acetato de dodecilamina (grau de neutralização de 100%). Magalhães e Lima (2001) avaliaram a interferência deste grau na resposta da flotação reversa do minério de ferro, o trabalho apresentou de que maneira a neutralização pode influenciar positiva ou negativamente o processo de flotação.

Com o intuito de verificar de que forma esta variável pode intervir nos resultados, ensaios de flotação foram realizados adicionando a dodecilamina com diferentes graus de neutralização. A figura 45 apresenta os resultados obtidos.

Vale ressaltar que esta avaliação não foi realizada com as demais aminas primárias devido à indisponibilidade das mesmas. A obtenção de aminas puras tem custo elevado e a quantidade disponibilizada para o trabalho experimental variou de 10 g a 25 g. Somente para a dodecilamina foi possível adquirir 100 g.

Figura 45. Influência do grau de neutralização da amina

Uma análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar se os valores eram distintos ou somente variações aleatórias, considerando um intervalo de confiança de 95%, o valor-p obtido foi: 0,512 para teor de Fe, 0,424 para teor de sílica, 0,484 para a recuperação de ferro no concentrado final. Portanto, a hipótese nula (H_0) foi aceita, ou seja, não há diferença de desempenho entre as diversas neutralizações testadas. Os gráficos destas comparações foram gerados utilizando o método de Tukey, conforme figura 46, neles é possível observar que os intervalos contêm o zero, o que significa que as médias são iguais. Os valores apresentados na escala são gerados automaticamente pelo software Minitab.

Figura 46. Comparação de Tukey com 95% de confiança – Grau de neutralização

4.4.2. A influência da mistura de aminas primárias

Avaliou-se o desempenho da flotação quando duas aminas de tamanho de cadeia hidrocarbônica distintas eram misturadas. O intuito é demonstrar a sinergia existente quando há interação destas cadeias, que pode gerar uma redução de custo na produção de coletores catiônicos.

A sinergia da mistura de coletores catiônicos já foi abordada anteriormente. Alguns autores avaliaram a combinação de aminas com álcoois (FILIPPOV; FILIPPOVA; SEVEROV, 2010), hidrocarbonetos (SILVA; IMBELLONI; PEREIRA, 2013), no entanto não foram encontrados estudos que avaliaram a mistura de cadeias hidrocarbônicas das aminas. A figura 47 apresenta os resultados obtidos da

mistura na proporção 70/30 das cadeias C_{12}/C_8 , C_{12}/C_{10} , C_{12}/C_{14} , os valores são referentes ao valor médio da resposta de flotação dos ensaios em duplicata.

Figura 47. Sinergia da mistura de coletores com diferentes cadeias hidrocarbônicas, na proporção 70/30

É possível observar na figura 47, que a mistura de aminas traz uma melhora significativa no processo de flotação reversa de minério de ferro. A adição de 30% da cadeia C_{10} na dodecilamina ocasionou o aumento do I.S. de 6,4 para 8,0. Os resultados foram submetidos à ANOVA e os valores-p obtidos foram: zero para teor e recuperação de ferro, e 0,001 para teor de sílica, ou seja, a hipótese alternativa é aceita, portanto os valores são significativamente diferentes.

Visto que a ANOVA avalia o conjunto dos dados, não é possível visualizar se dentro deste conjunto há valores similares, desta forma os resultados foram submetidos à comparação de Dunnett, considerando a cadeia C_{12} como média de controle. Conforme a figura 48 somente a mistura 70/30 C_{12}/C_8 apresentou resultados semelhantes como teor de ferro e sílica, os demais resultados são significativamente diferentes da média de controle, pois não contêm o zero dentro do seu intervalo.

Figura 48. Comparação de Dunnett com 95% de confiança – Mistura de cadeias 70/30

Os resultados das misturas das cadeias hidrocarbônicas apresentaram resultados positivos quando a dodecilamina foi 30% substituída por cadeias menores (C₈ e C₁₀). Por este motivo, uma nova mistura foi realizada utilizando 50% da dodecilamina com 50% das cadeias menores, para verificar se o aumento da proporção melhora o desempenho da flotação, a figura 49 apresenta os valores médios obtidos nestes ensaios.

Figura 49. Sinergia da mistura de coletores com diferentes cadeias hidrocarbônicas, na proporção 50/50

Conforme a figura 49 a proporção 50/50 evidenciou ainda mais como a sinergia das cadeias hidrocarbônicas das aminas trouxe resultados positivos para a flotação. Os resultados obtidos foram submetidos à ANOVA, e a hipótese alternativa foi aceita, pois os valores-p são: 0,012 para teor de sílica, 0,002 para teor de ferro e zero para recuperação de ferro. De acordo com a figura 50, a comparação de Dunnett, a adição das cadeias C₈ e C₁₀ aumenta o teor de ferro e reduzem o teor de sílica e a recuperação de ferro no concentrado final.

Figura 50. Comparação de Dunnett com 95% de confiança – Mistura de cadeias 50/50

5. CONCLUSÃO

O comprimento da cadeia hidrocarbônica das aminas primárias é de fundamental importância no processo da flotação reversa de minério de ferro. Em função dos resultados obtidos neste trabalho estabeleceram-se as seguintes conclusões:

- a) estudos com quartzo de alta pureza corroboram os resultados já obtidos por Somasundaran, Healy e Fuerstenau (1964), com o aumento do número de carbonos no grupo alquila a concentração necessária do coletor diminui, ou seja, a hidrofobização da superfície é mais eficiente quanto mais longa a cadeia hidrocarbônica;
- b) a resposta de flotação com a alimentação de usina de minério de ferro não apresentou o mesmo comportamento dos ensaios realizado com o quartzo, a principal diferença entre os ensaios é presença do amido. Shrimali et al. (2017) e Aguiar (2014) apresentaram evidências experimentais que sugerem uma interação entre o amido e a amina que origina um clatrato, ocasionando a diminuição da flotabilidade do quartzo;
- c) para a amostra de itabirito a decilamina (C_{10}) fornece o melhor desempenho de flotação, atualmente este tipo de minério de ferro utiliza éter aminas de cadeias C_9 , C_{10} , C_{11} ou C_{12} como coletores;
- d) o grau de neutralização foi avaliado utilizando a dodecilamina e os resultados mostraram não há uma variação significativa entre os graus de neutralização avaliados (30%, 50%, 70% e 90%);
- e) a resposta de flotação foi negativa quando as aminas primárias de cadeias C_{14} , C_{16} e C_{18} foram utilizadas. Para estas aminas foi necessário aumentar a dosagem, mas somente a tetradecilamina (C_{14}) flotou, porém atingiu um índice de seletividade de Gaudin de apenas 3,9. Possivelmente, ocorreu uma interação entre o amido e as aminas de cadeia longa gerando a formação de clatrados, o que impossibilitou a flotação;

- f) a interação de cadeias hidrocarbônicas apresentou resultados relevantes, utilizando a dodecilamina como referência, a inclusão das cadeia C_{10} na proporção de 30% melhorou significativamente o desempenho da flotação. A presença da cadeia C_8 na proporção mencionada não alterou de forma relevante os resultados e a adição da cadeia C_{14} levou a resultados de flotação inferiores aos obtidos pela cadeia C_{12} sozinha;
- g) o interessante é que utilizando uma mistura 50/50 da dodecilamina com as cadeias C_8 e C_{10} há um aumento na eficácia de remoção de sílica e no teor de ferro no concentrado final, evidenciando que a proporção da mistura é uma variável que precisa ser estudada com atenção. A sinergia entre as cadeias hidrocarbônicas é importante não somente para melhorar o desempenho da flotação como também para desenvolver produtos mais eficazes e com custos inferiores.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. A. M. **Clatratos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro**. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). 108 p., Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C **Froth flotation: relevant facts and the Brazilian case**. Série Tecnologia Mineral, 70. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, 38 p., 1995.
- ARAUJO, A.C., VIANA, P.R.M., PERES, A.E.C. Reagents in iron ores flotation. **Minerals Engineering**, v.18, p. 219 - 224, 2005.
- ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. **A flotação como operação unitária no tratamento de minérios**. In: CHAVES, A. P. (org.) Teoria e prática do tratamento de minérios: Flotação: o estado-da-arte no Brasil. 2ª Edição. São Paulo: Signus Editora, v. 4, p. 1 - 29, 2009.
- ARAUJO, A.C., VIANA, P.R.M., PERES, A.E.C. **Pesquisa e desenvolvimento em flotação**. In: CHAVES, A. P. (org.) Teoria e prática do tratamento de minérios: Flotação: o estado-da-arte no Brasil. 2ª Edição. São Paulo: Signus Editora, v. 4, p. 429 - 445, 2009.
- ATKIN, R., CRAIG, V.S.J., WANLESS, E.J., BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 103, p. 219 - 304, 2003.
- ATTWOOD, D., FLORENCE, A. T. **Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology**. 1 ed. London: Chapman & Hall, 72 p., 1983.
- BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents; Chemistry, theory and practice**. v.1, 1 ed. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 446 p., 2007.
- DUDENKOV, S.V.; SHUBOV, L.V.; GLAZUNOV, L.A. **Fundamentos de la teoria y la práctica de empleo de reactivos de flotación**. URSS: MIR, 404 p., 1980.
- FILIPPOV, L.O.; SEVEROV, V.V.; FILIPPOVA, I. V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. **International Journal of Mineral Processing**, n. 127, p. 62 - 69, 2014.
- 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**, n. 23, p. 91 - 98, 2010.
- FRANKLIN, R.; HOEY, M. D.; ZACHWIEJA, J. **Cationic and amine-based surfactants**. In: GUNSTONE, F. D.; HAMILTON, R. J. Oleochemical Manufacture and Applications. England: Sheffield Academic Press, p. 23 - 54, 2001.
- FUERSTENAU, M. C., MILLER, J. D., KUHN, M. C. **Chemistry of flotation**. New York: Kingsport Press, 177 p., 1985.

FUERSTENAU, D. W., HERRERA-URBINA, R. **Adsorption of cationic surfactants and the flotation of minerals**. In: RUBINGH, D., HOLLAND, P.M. Cationic Surfactants: physical chemistry. Marcel Dekker, New York, p. 408 - 444, 1991.

FUERSTENAU, M. C. **“Where are we in flotation chemistry after 70 years of research”**. In: IXI INTERNATIONAL MINERALS PROCESSING CONGRESS, v. 3, p. 3 - 18, 1995.

FUERSTENAU, M.C., HANK, K.N. Metal-surfactant precipitation and adsorption in froth flotation. **Journal of colloid and interface science**, v. 256, p. 172 - 182, 2002.

FUERSTENAU, D. W., RAGHAVAN, S. **Some Aspects of Flotation Thermodynamics**. In: FUERSTENAU, M.C., JAMESON, G., YOON, R. A Froth flotation – A Century of Innovation. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. Electronic edition published, p. 95 -132, 2009.

GALGANO, P. D. **Líquidos iônicos tensoativos: correlações entre estrutura molecular e propriedades micelares de cloretos de 1,3-dialquilimidazólio**. 227 p. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

GREIM, H., BURY, D., KLIMISCH, H-J., OEBEN-NEGELE, M., ZIEGLER-SKYLAKAKIS, K. Toxicity of aliphatic amines: Structure-Activity Relationship. **Chemosphere**, v. 36, p. 271 - 295, 1998.

GENZ, A., BRETZ, F., HOCHBERG, Y. Approximations to multivariate t integrals with application to multiple comparison procedures. Recent Developments in Multiple Comparison Procedures. Institute of Mathematical Statistics. **International Journal of Mining Science and Technology**, n. 47, p. 24 - 32, 2004.

HENRIQUES, A.B. **Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita**. 223 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

HOLMBERG, K., JONSSON, B., KRONBERG, B., LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. John Wiley & Sons Ltd, England, 547p., 2002.

HONGWEI, Y., ZHANPENG, J., SHAOQI, S. Biodegradability of nitrogenous compounds under anaerobic conditions and its estimation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 63, p. 299 - 305, 2006.

IBRAM, **Relatório Anual de Atividade**, Julho 2018 a Junho 2019. Disponível em: <http://portaldamineração.com.br/ibram/wp-content/uploads/2019/07/relatorio-anual-2018-2019.pdf> . Acesso em 28 de Fevereiro de 2020.

KAR, B., SAHOO, H., RATH, S.S., DAS, B. Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation. **Minerals Engineering**, v. 49, p. 1 - 6, 2013.

KARSA, D. R. **What Are Surfactants?** In: FARN, R. J. Chemistry and Technology of Surfactants. First published. Blackwell Publishing Ltd., 331 p., 2006.

LEAL FILHO, L.S. **Flotação de oximinerais: teoria e prática voltada à solução de**

problemas brasileiros. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, p. 152 - 154, 2000.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**, Plenum, Nova York, 1ª edição, p. 319 - 333, 1982.

LIU, A., FAN, J., FAN, M. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (001) surface in the aqueous solution. **International Journal of Mineral Processing**, v. 134, p. 1 - 10, 2015.

LIU, W., LIU, W., WANG, X., WEI, D., WANG, B., Utilization of novel surfactant N-dodecyl-isopropanolamine as collector for efficient separation of quartz from hematite. **Separation and Purification Technology**, v. 162, p. 188 - 194, 2016.

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

MAGALHÃES, M. P., LIMA, R. M. F., **A influência do grau de neutralização de aminas na flotação inversa de minério de ferro.** In: Anais do XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, 2001.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** Ninth edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., p. 23 – 125, 2017.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology.** Third Edition. John Wiley & Sons Ltd, New Jersey, 393p., 2006.

NAGARAJ, D. R. Reagent selection and optimization - the case for a holistic approach. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 151 - 158, 2005.

NAGARAJ, D. R., RAVISHANKAR, S. A. **Flotation Reagents – A critical overview from an Industry Perspective.** In: FUERSTENAU, M.C., JAMESON, G., YOON, R. A Froth flotation - A Century of Innovation. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, United States of American, p. 380 -390, 2007.

NEDER, E. E. **As aminas graxas e seus derivados: uma revisão da sua síntese, propriedades e utilização na flotação de minérios.** 91 p. Tese (Mestrado em Engenharia de Minas). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PAN, Z., SOMASUNDARAN, P., TURRO, N.J., JOCKUSCH, S. Interactions of cationic dendrimers with hematite mineral. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 238, p. 123 - 126, 2004.

PARKS, G. A., BRUYN, P. L. The zero point of charge of oxides. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 967 - 973, 1962.

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

PERES, A. E. C., SALUM, M.G.Z., VALADÃO, G.E.S., ARAUJO, A. C. **Métodos de concentração**. In: VALADÃO, G. E. S.; ARAUJO, A. C. Introdução ao tratamento de minérios. Belo Horizonte: Editora UFMG, 234 p., 2012.

POTAPOVA, E. **Studies on the Adsorption of flotation collectors on Iron Ores**. Hjalmar Lundbohm Research Centre. Luleå University of Technology, 94 p., 2009.

QUEIROZ, L. A. **Emprego da atrição na deslamagem: efeitos na flotação reversa de minérios itabiríticos**. 165 p. Tese (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 3rd Edição, John Wiley & Sons Ltd, New Jersey, 455 p., 2004.

ROSEN, M. J., KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and interfacial phenomena**. 4th Edição, John Wiley & Sons Ltd, New Jersey, p. 1 - 38, 619 p., 2012.

SHRIMALI, K., YIN, X., WANG, X., MILLER, J. D. Fundamental issues on the influence of starch in amine adsorption by quartz. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 642 - 651, 2017.

SHRIMALI, K., VENKATA, A., WANG, Y., BACCHUWAR, S., WANG, X, MILLER, J. D. The nature of hematite depression with corn starch in the reverse flotation of iron ore. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 524, p. 337 - 349, 2018

SILVA, J. P., IMBELLONI, A. M., PEREIRA, C. A. Aplicação de extensor de cadeia e emulsificante na flotação de minério de ferro. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 177 - 182, abr.-jun., 2013.

SMITH, R.W., **Cationic and Amphoteric Collectors**. In: SOMASUNDARAM, P., MOUDGIL, B.M. Reagents in Mineral Technology. Marcel Dekker Inc., New York, 768 p., 1987.

SOMASUNDARAN, P., HEALY T. W., FUERSTENAU, D. W. Surfactant Adsorption at the Solid-Liquid Interface-Dependence of Mechanism on Chain Length. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 3562 - 3566, 1964.

SPURRIER, J. D., SOLORZANO, E. Multiple comparisons with more than one control. Recent Developments in Multiple Comparison Procedures. Institute of Mathematical Statistics. **International Journal of Mining Science and Technology**, n. 47, p. 119 - 128, 2004.

TUTAR, S. **Switchable Surfactants**. Thesis (Master degree Programme, Materials and Nanotechnology). 45 p. Department of Chemical and Biological Engineering, Division of Applied Surface Chemistry. Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2011.

TUCK, C., Iron ore, **Mineral commodity summaries 2019**, U.S. Geological Survey, 200 p., p. 88 - 89, January 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/70202434>.

VIANA, P. R. M. **Flotação de espodumênio, microclina, quartzo e muscovita com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). 224 p. Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

VIDYADHAR, A., DAS, A., RAO, K. H. **Adsorption mechanism of long-chain alkyamines on quartz and albite**. International Seminar on Mineral Processing Technology. In: Jointly Organized by Indian Institute of Mineral Engineers & National Institute for Interdisciplinary Science & Technology, CSIR, Trivandrum, April 22 - 24, 2008.

WENG, X., MEI, G., ZHAO, T., ZHU, Y. Utilization of novel ester-containing quarternary ammonium surfactant as cationic collector for iron ore flotation. **Separation and Purification Technology**, v. 103, p. 187 - 194, 2013.

WENGANG, L., WENBAO, L., XINYANG, W., DEZHOU, W., HAO, Z., WEI, L. Effect of butanol on flotation separation of quartz from hematite with N-dodecyl ethylenediamine. **International Journal of Mining Science and Technology**, n. 26, p. 1059 - 1063, 2016.

XU, L., TIAN, J., WU, H., LU, Z., SUN, W., HU, Y. The flotation and adsorption of mixed collectors on oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**, n. 250, p. 1 - 14, 2017.

YANG, S., LI, C., WANG, L. Dissolution of starch and its role in the flotation separation of quartz from hematite. **Powder Technology**, v. 320, p. 346 - 357, 2017.