



CEFET-MG

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
UNIDADE ARAXÁ**

RENATA MONTEIRO FURTADO

**ESTUDO ACERCA DOS REAGENTES NA FLOTAÇÃO CATIONICA REVERSA
DE MINÉRIO DE FERRO:
RECIRCULAÇÃO DE AMINA E DEGRADAÇÃO DO AMIDO**

**ARAXÁ/MG
2017**

RENATA MONTEIRO FURTADO

**ESTUDO ACERCA DOS REAGENTES NA FLOTAÇÃO CATIONICA REVERSA
DE MINÉRIO DE FERRO:
RECIRCULAÇÃO DE AMINA E DEGRADAÇÃO DO AMIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador (a): Prof. Me. Maria Auxiliadora Mendes Aguiar

**ARAXÁ/MG
2017**

RENATA MONTEIRO FURTADO

**ESTUDO ACERCA DOS REAGENTES NA FLOTAÇÃO
CATIÔNICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO:
RECIRCULAÇÃO DE AMINA E DEGRADAÇÃO DO AMIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
de Minas do Centro Federal de
Educação Tecnológica de Minas
Gerais - CEFET/MG, como requisito
parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Minas.

Araxá, 20 de junho de 2017.

Maria Auxiliadora Mendes Aguiar

Presidente e Orientador: Prof. Me. Maria Auxiliadora Mendes Aguiar
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá

Francisco de Castro Valente Neto

Membro Titular: Prof. Francisco de Castro Valente Neto
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá

Leandro Henrique Santos

Membro Titular: Prof. Me. Leandro Henrique Santos
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá

Natal Junio Pires

Membro Titular: Prof. Dr. Natal Junio Pires
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá

*Aos meus pais e minha família,
assim como todas as minhas conquistas, pelo apoio incondicional e
por sempre acreditarem nos meus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido saúde e força para superar as dificuldades e por guiar meus caminhos.

Aos professores do Departamento de Minas e Construção Civil, pelos ensinamentos essenciais para minha formação e realização deste trabalho.

A minha orientadora, Prof. Me. Maria Auxiliadora Mendes Aguiar, pela dedicação e tempo dispensados na realização deste trabalho, além da amizade e confiança no meu potencial.

Aos membros da minha banca, Prof. Francisco de Castro Valente Neto, Prof. Me. Leandro Henrique Santos e Prof. Dr. Natal Junio Pires, pela prontidão no aceite e por serem fonte de admiração.

Aos estimados professores Hildor José Seer, Michelly dos Santos Oliveira e Felipe de Moraes Russo, por passarem seu amor pela profissão aos alunos e nos inspirarem.

Ao João, técnico do Laboratório de Tratamento de Minérios e amigo, pelo suporte e atenção.

Aos meus pais, Renato e Vitória, e ao meu irmão, João Vitor, por terem acreditado em meu potencial desde o primeiro instante e terem me acompanhado até o final, não medindo esforços para me apoiar.

A minha família, como um todo, pelo carinho. Em especial à minha avó Rosa Monteiro (*in memoriam*), que zela por mim e sempre esteve presente no meu pensamento e coração.

Ao Felipe, pelo companheirismo, amor, cuidado, compreensão e orientação durante toda a realização do trabalho. Não tendo duvidado da minha capacidade em nenhum momento.

Aos amigos feitos no CEFET/MG, que deixaram minha caminhada mais leve.

RESUMO

No que tange à utilização de reagentes para a flotação catiônica reversa dos minerais portadores de ferro, temos a ampla aplicação da combinação amido (depressor) e eteramina (coletor/espumante). Apesar do êxito verificado na prática industrial em relação à aplicação deste conjunto de reagentes, alguns trabalhos vêm apresentando alternativas, tanto para otimizar a seletividade do processo quanto para minimizar os custos e impactos ambientais gerados. A amina, por possuir um alto valor agregado e consideráveis níveis de toxicidade, têm sua obtenção e descarte como fatores críticos. Em relação ao amido, acredita-se haver considerável degradação do mesmo, o que pode impactar na seletividade da operação de flotação. Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do reciclo da solução residual de amina sobre a flotabilidade do quartzo em consecutivos ensaios de microflotação com recirculação da solução residual, além de avaliar através de um método colorimétrico, utilizando uma solução de reagente de lugol, a ocorrência de degradação do amido, bem como a influência das variáveis tempo e temperatura sobre essa degradação. Observou-se que, mesmo partindo-se de dosagem otimizada de reagentes é possível recircular a solução residual de amina, acarretando em uma economia de aproximadamente 57,5% de solução desse reagente. Já em relação ao amido, verificou-se uma diferença significativa na coloração com 21 dias de preparo da amostra, havendo indícios de degradação. Com base neste dado, sugere-se não utilizar soluções de amido preparadas há mais de 21 dias, evitando dessa forma comprometer o resultado da flotação. Quanto ao parâmetro temperatura, observou-se também indícios de degradação. A partir da temperatura de 32°C, houve alteração na coloração da mistura de solução de amido gelatinizado aquecida e reagente de lugol. Além disso, observou-se que, ao resfriar a solução de 50°C, que não apresentava nenhuma coloração, após adição de reagente de lugol, a mesma voltou a exibir fraca coloração púrpura. Este fenômeno indica que pode ter ocorrido uma retrogradação, ou seja, as partículas se rearranjaram e a estrutura helicoidal foi parcialmente recuperada.

Palavras-chave: Recirculação de amina. Microflotação. Minério de Ferro. Degradação de amido.

ABSTRACT

Concerning the use of reagents for the reverse cationic flotation of iron-bearing minerals, it is sensed the broad application of the combination of starch (depressant) and ether-amine (collector and foaming agent). Despite the success asserted in the industrial practice, regarding the application of this set of reagents, some studies have presented alternatives both to optimize the selectivity of the process and to minimize the costs and environmental impacts generated. The amine, because it holds high attached value and considerable levels of toxicity, has its obtaining and discarding as critical factors. Regarding to starch, it is believed that there is itself extendable degradation, which may impact on the selectivity of the flotation process. In this context, this paper aims to evaluate the influence of residual amine solution recycle on the quartz floatability in subsequent micro flotation tests with recirculation of the residual solution besides evaluating over a colorimetric method using a solution of lugol reagent, the evidence of starch degradation, as well as the influence of time and temperature variables on this degradation. It has been observed that even conceiting from optimized dosing of reagents it is possible to recycle the residual amine solution, bringing about an economy of approximately 57.5% amine solution. In relation to the starch, a significant difference was observed in the staining along 21 days of sample preparation, pointing degradation evidence. Based on this data, it is suggested not to use starch solutions prepared for more than 15 days, thus avoiding compromising the flotation result. As for the temperature parameter, there was also evidence of degradation noticed. From the temperature of 32°C, it was pointed a change in the staining of the mixture of heated gelatinized starch solution and lugol reagent. In addition, it was observed that upon cooling the solution of 50 ° C, which did not show any coloration, and adding lugol reagent, it returned to show itself a poor purple coloration. This phenomenon indicates that a downgrading may have occurred, that is, the particles have rearranged and the helical structure was partially recovered.

Keywords: Recirculation of amine. Micro flotation. Iron ore. Starch degradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1: Variáveis no processo de flotação e sua interação..... | 18 |
| Figura 2: Estrutura do amido..... | 24 |
| Figura 3: (a) Tubo de Hallimond modificado esquemático (b) Tubo de Hallimond modificado utilizado no presente trabalho. | 30 |
| Figura 4: Fluxograma das etapas adotadas para o teste de recirculação de solução de amina.... | 30 |
| Figura 5: Planejamento experimental para execução de microflotações sucessivas de quartzo com recirculação de solução de amina..... | 31 |
| Figura 6: Calibração de cor para as dosagens de amido 1000 mg/L, 900 mg/L, 800 mg/L e 700 mg/L, 600 mg/L, 500 mg/L, 400 mg/L, 300 mg/L, 200 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L e 10 mg/L, respectivamente..... | 42 |
| Figura 7: Mistura da solução de amido com reagente de lugol, no instante (a) t= 0 dias, (b) t= 7 dias, (c) t= 14 dias, (d) t= 21 dias e (e) t= 28 dias..... | 44 |
| Figura 8: Solução de amido gelatinizado 0,1 % (p/v) com reagente de lugol, temperatura (a) 24,6 °C, (b) 50°C e (c) 31°C..... | 45 |
| Figura 9: Solução de amido gelatinizado com reagente de lugol, temperatura (a) 24,6 °C, (b) 29 °C (c) 32 °C, (d) 34 °C, (e) 38 °C, (f) 42 °C, (g) 46 °C e (h) 50 °C..... | 46 |

LISTA DE TABELAS E QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1: Principais minérios de ferro e suas características. | 15 |
| Quadro 2: Principais minerais de ganga e suas características..... | 16 |
| Quadro 3: Coletores e suas respectivas estruturas químicas. | 23 |

LISTA DE GRÁFICOS

| | |
|--|----|
| Gráfico 1: Características de solução de dodecilamina, 5×10^{-5} M. | 21 |
| Gráfico 2: Potencial zeta da hematita e do quartzo em função do pH. | 21 |
| Gráfico 3: Difratoograma de raios-X da amostra de quartzo ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060). | 35 |
| Gráfico 4: Difratoograma de raios-X da amostra de hematita ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060). | 36 |
| Gráfico 5: Flotabilidade do quartzo com a variação da dosagem de amina (mg/L), pH=10,50. | 37 |
| Gráfico 6: Flotabilidade do quartzo com a variação do pH, 2 mg/L de amina. | 38 |
| Gráfico 7: Flotabilidade do quartzo e da hematita com a variação da concentração de amina (mg/L), pH=9,0. | 39 |
| Gráfico 8: Flotabilidade do quartzo com sucessivos ciclos de solução de amina, pH=9,00 e 2 mg/L de amina. | 40 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 2.1. Minério de Ferro | 15 |
| 2.2. Tratamento de Minérios | 17 |
| 2.3. Flotação | 17 |
| 2.4. Flotação de minério de ferro | 19 |
| 2.4.1. Reagentes | 22 |
| 2.4.1.1. Coletores | 22 |
| 2.4.1.2. Depressores | 24 |
| 2.5. Recirculação da Solução de Amina | 25 |
| 2.6. Degradação do amido..... | 27 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 3.1. Origem das amostras..... | 28 |
| 3.2. Preparo das amostras e caracterização | 28 |
| 3.3. Recirculação da solução de amina | 28 |
| 3.3.1. Preparo dos reagentes | 28 |
| 3.3.1.1. Amina 0,1% (p/v) | 28 |
| 3.3.1.2. Amina 0,01% (p/v) | 29 |
| 3.3.2. Microflotação | 29 |
| 3.4. Degradação da solução de amido | 33 |
| 3.4.1. Preparo dos reagentes..... | 33 |
| 3.4.1.1. Amido gelatinizado 0,1% (p/v) ou 1000 mg/L | 33 |
| 3.4.1.2. Solução de Iodo-Iodeto de Potássio (reagente de lugol) | 33 |
| 3.4.2. Degradação com a variação do tempo..... | 33 |
| 3.4.3. Degradação com a variação de temperatura | 34 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 35 |
| 4.1. Difração de Raio-X..... | 35 |
| 4.2. Reciclo da solução de amina | 36 |

| | | |
|--------|---|----|
| 4.2.1. | Determinação da dosagem ótima de amina para o quartzo (pH 10,5) .. | 36 |
| 4.2.2. | Determinação do pH ótimo utilizando a dosagem ótima encontrada no item 4.2.1 | 37 |
| 4.2.3. | Determinação dosagem ótima de amina para o quartzo e a hematita, utilizando pH otimizado no item 4.2.2..... | 38 |
| 4.2.4. | Influência do reciclo da solução de amina sobre a flotabilidade do quartzo | 39 |
| 4.3. | Degradação da solução de amido | 41 |
| 4.3.1. | Degradação com o tempo de preparo..... | 41 |
| 4.3.2. | Degradação com a temperatura..... | 45 |
| 5. | CONCLUSÕES..... | 48 |
| 6. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 50 |

1. INTRODUÇÃO

O ferro apresenta grande incidência na crosta terrestre (4,2%). Entretanto, devido à grande demanda deste elemento, suas reservas minerais de alto teor estão cada vez mais escassas. Assim sendo, torna-se necessário o aproveitamento de reservas de mais baixo teor de ferro, o qual é feito utilizando-se principalmente flotação catiônica reversa do minério de ferro. Neste processo, a amina é utilizada como coletor do quartzo, e amido como depressor dos óxidos de ferro (REIS, 2004).

Com teores cada vez mais baixos nas reservas minerais, analisar a viabilidade da implantação e operação de uma planta de beneficiamento é imprescindível. Dentre os custos de operação, destacam-se os gastos envolvendo reagentes para processos de flotação, principalmente quando se trata de amina em função do alto preço e consumo considerável (BATISTELI, 2007).

Além de possuir alto valor agregado, a amina também possui consideráveis níveis de toxicidade. De acordo com Silva (2009), a possibilidade de reciclar as eteraminas presentes nos efluentes e resíduos da flotação irá gerar a possibilidade de reduzir o impacto ambiental, assim como diminuir os custos deste importante insumo. Embora existam estudos sobre o tema (*e.g.* Stapelfeldt *et al.* (2002), Araújo *et al.* (2008), Batisteli (2007)), todos se deram em escala de flotação em bancada, não em microflotação, como é o caso deste trabalho. Também não ficou claro se foi otimizada a dosagem de reagentes previamente à recirculação da amina, para que se possa afirmar com mais segurança sobre a real possibilidade do reciclo.

Quanto ao amido, muito se fala também sobre seu potencial de degradação após gelatinização. Esta degradação pode prejudicar a seletividade do processo, causando prejuízos econômicos. Não foram encontrados na literatura trabalhos avaliando a degradação através de ensaios colorimétricos utilizando reagente de lugol.

Diante do exposto, o presente trabalho propõe avaliar a influência dos parâmetros tempo e temperatura sobre a degradação do amido, através de teste colorimétrico com reagente de lugol (iodo/iodeto de potássio), com um viés qualitativo. Bem como verificar influência do reciclo da solução residual em ensaios consecutivos de microflotação sobre a flotabilidade do quartzo.

Os objetivos específicos do presente trabalho são: (1) Caracterização do quartzo e da hematita através de difração de raios X, a fim de se estabelecer a

pureza das amostras analisadas; (2) Determinação da dosagem ótima de amina utilizando o quartzo e a hematita em pH 9,00; (3) A partir da dosagem otimizada para o quartzo, verificar a influência da reutilização de solução de amina sobre a flotabilidade do quartzo através de ensaios de microflotação; (4) Análise colorimétrica de soluções de amido recém-preparadas e preparadas após intervalos pré-definidos de tempo, de forma a se avaliar indícios de degradação do mesmo em função do tempo; (5) Análise colorimétrica de solução de amido recém-preparada variando a temperatura da mesma, de forma a se avaliar indícios de degradação em função da temperatura.

Os resultados, além de serem de grande importância para a indústria, uma vez que visam otimizar o consumo de reagentes e, conseqüentemente, o custo com os mesmos, contribuirá com o meio acadêmico reforçando os conhecimentos acerca do tema e fornecendo subsídios para outras pesquisas.

O trabalho foi dividido em introdução sobre o tema e objetivos gerais e específicos a serem alcançados, metodologia da pesquisa, resultados encontrados e discussão sobre os mesmos e, por fim, conclusão, sugestões para trabalhos futuros e referências bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Minério de Ferro

O ferro constitui aproximadamente 4,2% da litosfera. Os principais minerais portadores desse metal são hematita, magnetita, goethita e siderita. Os itabiritos (formações ferríferas bandadas) são os maiores depósitos de minério de ferro, sendo compostos de hematita e sílica (QUARESMA, 2001).

Segundo Dana (1974), os principais minérios portadores de ferro e suas respectivas características, assim como os minerais de ganga, estão expostos no Quadro 1 e Quadro 2, respectivamente.

Quadro 1: Principais minérios de ferro e suas características.

| MINERAIS PORTADORES DE FERRO | |
|------------------------------|---|
| Nome | Características |
| Hematita | Mais importante minério de ferro, considerada como Fe_2O_3 puro, com 69,94% de ferro e 30,06 % de oxigênio, densidade de 5,3 |
| Goethita | Um dos minerais mais comuns que contém ferro, com 62,90% de ferro, 27 % de oxigênio e 10,1% de água, densidade de 4,3. |
| Magnetita | Usualmente considerada como Fe_3O_4 , 72,40 % de ferro e 27,60 % de oxigênio. As magnetitas naturais contem quantidades menores de elementos como Mg, Mn, Zn, Al e Ti na sua estrutura. Fortemente magnética, densidade de 5,2. |
| Limonita | Óxidos de ferro hidratados de aspecto terroso, densidade de 2,7 a 4,3. Em termos químicos passou de $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ para FeOOH . |

Fonte: DANA, 1974.

Quadro 2: Principais minerais de ganga e suas características.

| MINERAIS DE GANGA | |
|---------------------|---|
| Nome | Características |
| Quartzo | Em termos químicos, é considerado como SiO_2 puro, com 46,7 % de silício e 53,3 % de oxigênio. Principal mineral de ganga presente nos minérios de ferro, resistente aos ataques químicos e físicos |
| Caulinita | É um silicato de alumínio hidratado, produto da intemperização química dos feldspatos e, em termos químicos, é considerada como $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, com 39,5 % de alumina, 46,5 % de sílica e 14% de água |
| Gibbsita | Considerada como $\text{Al}(\text{OH})_3$, com 62,8 a 65,3 % de Al_2O_3 e 31,8 a 34,2% de perda ao fogo. |
| Apatita e Wavellita | Nos minérios de ferro de depósitos não intemperizados, a fonte primária do fósforo é a apatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})]$. A remoção de fósforo desses minérios pode ser realizada por vários processos, como a separação magnética, deslamagem por floculação seletiva e flotação. Nos depósitos de minério de ferro intemperizados, o fósforo ocorre altamente disseminado na forma de minerais secundários. No Quadrilátero Ferrífero, por exemplo, as mineralizações por processos de enriquecimento supergênico geraram itabiritos ricos com teores normalmente superiores a 60% de ferro. Porém, os fluidos gerados durante o intemperismo sobre materiais originais como a apatita levam à dissolução desta, e o fósforo liberado fixa-se com outros cátions em fases secundárias, formando vários fosfatos ricos em alumínio, como a wavellita $[\text{Al}_3(\text{OH}, \text{F})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ |

Fonte: DANA, 1974.

Para Pinheiro (2000), os teores de ferro, sua mineralogia, estrutura e a textura das rochas que o contém, além da paragênese e aspectos geológicos, são essenciais para o sucesso econômico na indústria mineral.

De acordo com Quaresma (2001), a maior utilização do ferro se dá na indústria siderúrgica, concentrando aproximadamente 99% da sua utilização, devido às suas propriedades químicas e físicas. Em menor proporção, esse recurso é utilizado na indústria de ferro-liga como carga, cimento e em alguns casos na construção de estradas.

Segundo Jesus (2014), as reservas mundiais de minério de ferro correspondem a 170 bilhões de toneladas. O Brasil participa com 13,6% das reservas em 2013, sendo os estados principais: Minas Gerais (72,5%), Mato Grosso do Sul (13,1%) e Pará (10,7%).

2.2. Tratamento de Minérios

O Tratamento ou Beneficiamento de Minérios consiste em toda operação aplicada ao minério, com o objetivo de adequar granulometria, a concentração relativa de espécies minerais ou a forma, sem ocorrer alteração da identidade física ou química (LUZ *et al.*, 2010).

De acordo com Luz *et al.* (2010), mineral é um material inorgânico, de composição química e propriedades físicas definidas, encontrado na crosta terrestre. O minério corresponde a uma rocha constituída de um ou mais minerais, sendo que um ou mais possam ser aproveitados economicamente. Os minerais-minério são esses minerais valiosos, aproveitáveis economicamente. Os minerais ou conjunto de minerais que não podem ser aproveitados economicamente são chamados de ganga.

O Beneficiamento Mineral inclui operações como cominuição, classificação, concentração e separação sólido/líquido, principalmente. Estas operações são dispostas em uma rota de forma que sua sequência maximize a recuperação dos minerais úteis presentes no minério e ajuste o produto para os parâmetros desejados (VALADÃO & ARAÚJO, 2007).

Segundo Luz *et al.* (2010), a operação de concentração baseia-se nas diferenças de propriedades entre o mineral-minério e a ganga. Dentre estas propriedades, pode-se citar a suscetibilidade magnética, condutividade elétrica, propriedades de química de superfície, massa específica, cor, forma etc.

2.3. Flotação

As primeiras operações de processamento mineral utilizando a flotação remontam ao início do século passado. E o que se observa é o contínuo desenvolvimento dessa operação, graças aos investimentos em pesquisa. Decorrente disto, as aplicações para a flotação têm se expandido (FERRAN, 2007).

Todas as técnicas de separação mineral têm como base uma propriedade física ou química que diferencia as espécies presentes. Como propriedade diferenciadora, a flotação utiliza o grau de hidrofobicidade das partículas. Essa

característica está relacionada à afinidade que as partículas apresentam com a água (CHAVES, 2006 e OLIVEIRA, 2016).

A flotação consiste na introdução de bolhas de ar em uma fase aquosa com partículas sólidas heterogêneas em suspensão. A separação se dá à medida que as partículas mais hidrofóbicas se aderem às bolhas, formando uma espuma, que será removida do sistema. As partículas mais hidrofílicas, por sua vez, irão interagir com a água. (MASSI *et al.*, 2008). A ocorrência deste fenômeno é viabilizada pela adição de surfactantes, através da redução da tensão superficial do meio e no aumento do ângulo de contato formado entre as bolhas e as partículas, tornando-as hidrofóbicas.

A operação de flotação é considerada complexo, uma vez que engloba uma série de variáveis, tanto mineralógicas, quanto químicas e de processo. Essas variáveis interagem conforme exposto por Fuerstenau (1995), na Figura 1.

As variáveis mineralógicas abrangem a composição das fases minerais, características como porosidade, grau de liberação e forma. A flecha unidirecional da Figura 1, partindo das variáveis mineralógicas, pode ser justificada por essas características não serem modificáveis. As variáveis de processo constituem o desenho dos equipamentos e os parâmetros operacionais. Por fim as variáveis químicas se dão em função dos reagentes que podem ser continuamente alterados conforme mudanças nas variáveis de processo e mineralógicas (FUERSTENAU, 1995).

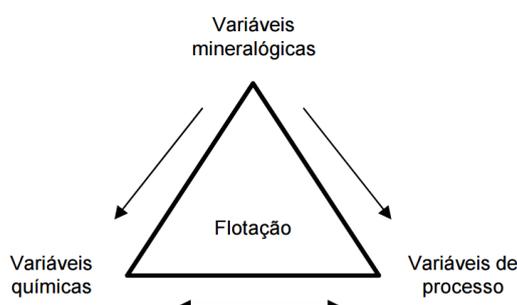


Figura 1: Variáveis no processo de flotação e sua interação.
Fonte: FUERSTENAU, 1995.

Segundo o que expõe Tabosa (2007), a operação de flotação envolve três fases (sólido, gás e líquido), sendo compreendida, basicamente, pelos seguintes mecanismos:

- i. Colisão e adesão seletiva de partículas às bolhas de ar;

- ii. Resistência ao cisalhamento e transferência de partículas à zona de espuma.
- iii. Resistência do agregado bolha-partícula na espuma e sua transferência ao concentrado.

O mecanismo denominado flotação “real” (*true flotation*), que corresponde à adesão de partículas às bolhas de ar, é responsável pela maior quantidade de partículas direcionadas ao flotado. Embora a flotação “real” apresente maior influência sobre a recuperação seletiva de partículas minerais, a eficiência de separação entre o mineral de interesse e ganga também depende da resistência do agregado bolha-partícula e a transferência ao concentrado (TABOSA, 2007).

O fundamental é que a maior parte dos minerais flota se sua característica de superfície hidrofílica for transformada em hidrofóbica pela adsorção de um coletor seletivo. Estes coletores, em geral, são tensoativos de estrutura heteropolar. A parte polar do coletor deve apresentar afinidade seletiva pelo mineral a ser flotado para que a adsorção ocorra, e as cadeias carbônicas proporcionam à superfície caráter hidrofóbico (NASCIMENTO, 2010).

2.4. Flotação de minério de ferro

Para minérios de ferro com alto teor é comum não ser necessário utilizar etapas de concentração. Já para aqueles com baixo teor, a flotação é uma das técnicas mais utilizadas para adequar valores de teor. Segundo Houot (1983), a concentração de minérios de ferro por flotação é uma técnica mundialmente consolidada para partículas minerais na faixa de 10 a 250 μm .

Diversas operações de concentração via flotação são observadas para minério de ferro com ganga contendo quartzo. Dentre esses métodos, destacam-se a flotação aniônica direta de óxidos de ferro, flotação aniônica reversa de quartzo ativado e flotação catiônica reversa de quartzo (ARAÚJO *et al.*, 2005).

Na flotação direta de minério de ferro podem ser utilizados coletores aniônicos (*e.g.* sulfonatos de petróleo, hidroxamatos e ácidos graxos). Os ácidos graxos são os coletores mais estudados, com ênfase no ácido oléico e em seu derivado, oleato de sódio (HOUOT, 1983 e SHIBATA & FUERSTENAU, 2003).

Segundo Ma (2012), durante a execução da flotação aniônica reversa, o quartzo é primeiramente ativado com íons de cálcio. Cloreto de cálcio ou cal podem ser empregados como ativador, sendo a cal o mais usado e mais barato. O quartzo é, então, flotado utilizando-se ácidos graxos como coletores; enquanto os óxidos de ferro são deprimidos. De acordo com Nascimento (2010), pode-se utilizar como depressor amido, dextrinas e seus derivados ou taninos e seus derivados. Esta flotação apresenta sensibilidade relativamente baixa na presença de finos ($< 10 \mu\text{m}$), devido à adsorção química dos coletores aniônicos e o menor custo dos coletores, já que estes podem ser rejeito da indústria do papel.

Já a flotação catiônica reversa corresponde ao método de flotação mais utilizado para a concentração de minério de ferro. Este método utiliza amina como coletor da ganga silicatada e amido como depressor do óxido de ferro (HOUOT, 1983).

Para Araújo *et al.* (2005), o método consiste na flotação do quartzo com éteraminas atuando como coletores, sendo que estas também podem atuar como espumante quando parcialmente neutralizadas com ácido acético e em determinados valores de pH. Como depressores, utilizam-se amidos não modificados, já que estes apresentam grande disponibilidade.

Há uma prévia depressão dos minerais ferrosos com o amido e seus derivados, em seguida é adicionado o coletor do grupo das aminas, que adsorverá seletivamente na superfície dos minerais de ganga. O amido atua como depressor, reforçando a característica hidrofílica dos minerais de ferro e proporcionando maior seletividade para a operação. Para que o amido exerça a função de depressor de maneira eficiente, este deve estar na forma solúvel, o que é obtido por um processo de gelatinização pelo efeito térmico ou pela reação com soda cáustica (ARAÚJO *et al.*, 2005).

Como já foi dito, o pH é uma variável importante na operação. O pH ótimo para a flotação de minério de ferro encontra-se entre 9,5 e 10,5 (geralmente) por ser a faixa em que a amina atua como coletor e espumante simultaneamente (Gráfico 1). Ao variar o pH do meio, a amina pode se apresentar sob a forma iônica ou molecular. Segundo Viana (2006), nas faixas de pH mais ácido há predominância da espécie iônica. Por outro lado, na faixa de pH mais alcalino a espécie predominante corresponde à forma molecular. A função de espumante da amina ocorre quando esta está como espécie molecular.

Além disso, essa é a faixa em que existe maior diferença entre as cargas superficiais da hematita e do quartzo, como pode ser visto no Gráfico 2 (BATISTELI, 2007).

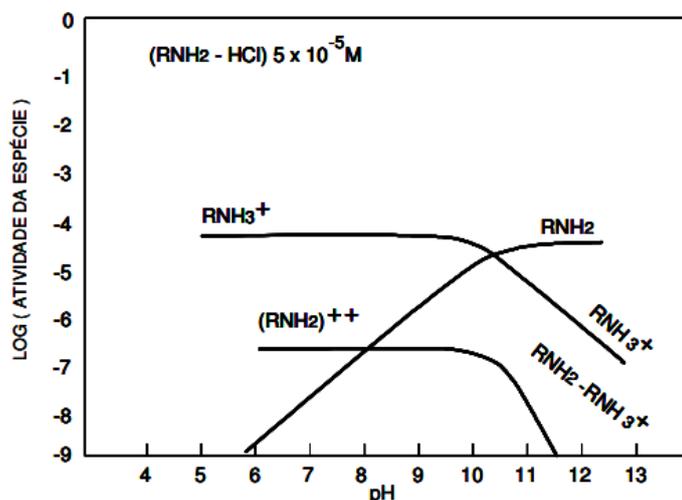


Gráfico 1: Características de solução de dodecilamina, 5×10^{-5} M.
Fonte: VIANA, 2006.

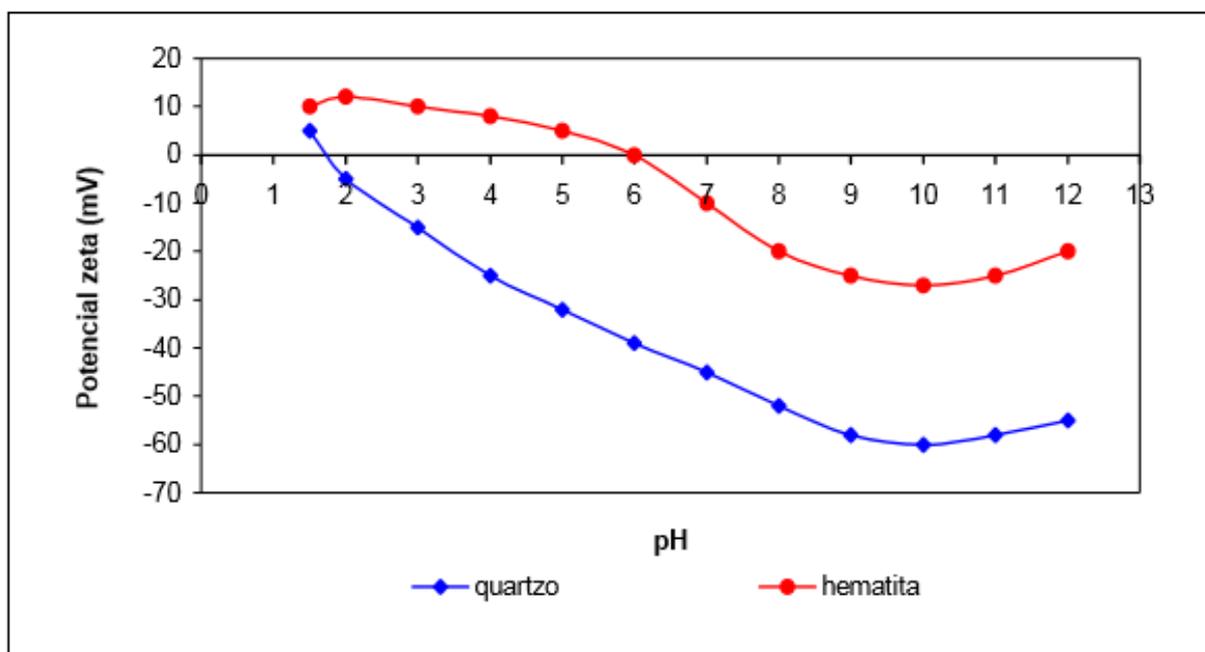


Gráfico 2: Potencial zeta da hematita e do quartzo em função do pH.
Fonte: VIEIRA, 1995.

Com o pH ótimo, a seletividade é melhorada e a flotação catiônica reversa apresenta alta seletividade para a separação dos silicatos e óxidos de ferro, mas há alta sensibilidade à presença de finos, e um grande consumo de reagentes, devido à adsorção física dos coletores catiônicos.

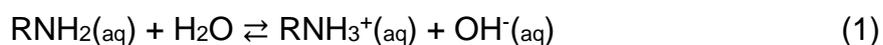
2.4.1. Reagentes

O processo de flotação é essencial para a indústria de mineração, e os reagentes são de suma importância para este processo, por isso o grande investimento em pesquisas em torno destes e suas respectivas aplicações (BULATOVIC, 2007).

2.4.1.1. Coletores

Coletores são surfactantes que adsorvem seletivamente na superfície dos minerais, tornando sua superfície hidrofóbica. Segundo Reis (2004), o grupo inorgânico corresponde à porção da molécula que se adsorve na superfície polar do mineral. Tal porção apresenta caráter hidrofílico, por possuir um dipolo permanente. Já na cadeia de hidrocarbonetos não há dipolo permanente, o que proporciona a hidrofobicidade da superfície mineral quando adsorvido. Os coletores são geralmente classificados em função da carga observada em sua porção polar como catiônico, aniônico ou não-iônico.

Os coletores catiônicos são adsorvidos e desorvidos de forma rápida e fácil, por isso são menos seletivos do que os aniônicos e afetados em maior proporção por modificadores. Segundo Leja (1982), as aminas e seus derivados são os únicos coletores catiônicos utilizados na indústria. Sua ionização ocorre em solução aquosa através de protonação, conforme a Equação 1:



A amina e seus derivados estão apresentados conforme o Quadro 3, assim como suas estruturas químicas.

Quadro 3: Coletores e suas respectivas estruturas químicas.

| | |
|------------------|--|
| Amina primária | $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ |
| Diamina primária | $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ |
| Éter amina | $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ |
| Éter diamina | $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ |
| Condensado | $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}-\text{R} \\ & & & & \\ \text{:O:} & & \text{H} & & \text{O:} \\ \text{:} & & & & \text{:} \end{array}$ |

Fonte: PRASAD, 1992 (adaptado).

Estudos conduzidos por Pereira (2004) demonstram outra possibilidade, sendo esta o uso de óleo diesel. Caso este óleo seja emulsificado previamente, é possível a substituição parcial de 20% da amina Flotigan EDA 3 (*Clariant*) sem que haja prejuízo no processo. Os óleos combustíveis atuam como extensores de cadeia (reagentes apolares).

De acordo com a literatura, as aminas e seus derivados adsorvem na superfície mineral por dois mecanismos:

- i. Atração eletrostática: quando a superfície do mineral é negativa e o grupo funcional positivo. As moléculas atuam como contra-íons e as aminas devem estar na sua forma neutra, se posicionando entre as espécies carregadas.
- ii. Interações intermoleculares laterais entre as cadeias hidrocarbônicas e que interagem por forças de Van der Waals. Acontece com o aumento da concentração de coletor e formação de hemimicelas. Este tipo de interação complementar o filme hidrofóbico formado na interface da partícula mineral (SOMASUNDARAN & RAMACHANDRAN, 1988).

Segundo Leja (1982), o mecanismo de adsorção por atração eletrostática é predominante, embora o desenvolvimento de ligações hidrofóbicas entre suas cadeias hidrocarbônicas e consequente formação de hemimicelas também sejam

essenciais à imobilização do coletor na superfície do mineral e completa hidrofobização.

2.4.1.2. Depressores

Os depressores são compostos que visam melhorar a interação entre as moléculas de água e a superfície de determinado mineral, evitando ainda que o coletor adsorva sobre o mesmo, e aumentando a seletividade da operação (NASCIMENTO, 2010).

O amido (Figura 2) é um depressor orgânico amplamente utilizado na indústria para óxidos de ferro, na flotação catiônica reversa, graças à sua eficiência e disponibilidade. Este reagente pode ser extraído de vegetais como milho, arroz, mandioca, batata, trigo entre outras fontes (FERREIRA, 2015).

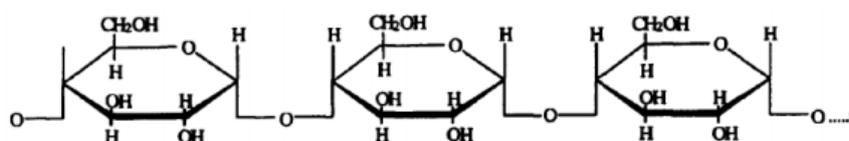


Figura 2: Estrutura do amido.
Fonte: NASCIMENTO, 2010.

Segundo Denardin & Silva (2009), os amidos, em sua grande parte, constituem-se de basicamente dois compostos, que apesar de terem composição química semelhante, apresentam cadeias distintas. São eles a amilose, um polímero linear com disposição helicoidal, e amilopectina, um polímero ramificado.

Experimentos foram conduzidos por Araújo *et al.* (2005), utilizando tubo de Hallimond modificado, os quais comprovam que a amilopectina é o componente que se demonstra mais eficiente na depressão da hematita. Entretanto, o mesmo não foi verificado em testes industriais, nos quais milho geneticamente modificado, com 96% de amilopectina, não demonstraram benefícios.

Segundo Batisteli (2007), o amido não modificado apresenta solubilidade extremamente baixa em água fria. Sendo assim, seu emprego na flotação requer um processo chamado gelatinização, que consiste na capacidade que os grânulos de amido possuem de absorver água quando molhados ou expostos à umidade.

Essa gelatinização pode ser feita por efeito térmico ou por adição de soda cáustica. Ao serem aquecidos os grânulos de amido em excesso de água, a

estrutura cristalina é rompida, as moléculas de água formam pontes de hidrogênio entre a amilose e amilopectina, expondo seus grupos hidroxil, o que causa um aumento no inchamento, potencializando a solubilidade do reagente (SINGH *et al.*, 2003).

No processo com soda cáustica, é necessário que a mesma seja adicionada em uma quantidade que parte fique em solução e parte adsorvida pelo amido em certa concentração (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

2.5. Recirculação da Solução de Amina

De acordo com Stapelfeldt *et al.* (2002), grande parte da amina utilizada como coletor na flotação catiônica reversa de minérios de ferro fica na polpa do rejeito, que na maioria das vezes é descartada em barragens. Dada a toxicidade deste reagente, esta é uma fonte de contaminação de águas.

Em seu experimento, Stapelfeldt *et al.* (2002) verificou em escala de flotação de bancada a possibilidade de recirculação de amina. Foram utilizadas amostras da Samarco e CVRD (Mina Alegria) para conduzir testes de flotação em bancada. Os testes foram feitos utilizando os seguintes níveis de pH entre 10,5 e 10. Foram utilizados como reagentes o amido de milho (depressor) e vários tipos de aminas como coletores da ganga. O rejeito do processo passou por uma filtragem a vácuo e o líquido foi reciclado em uma nova etapa de flotação. Concluiu-se que o rejeito apresenta significativa concentração de aminas e que estas podem ser recicladas, diminuindo em até 50% o consumo deste reagente, desde que não seja armazenada por muito tempo. O autor também monitorou a biodegradabilidade das aminas provenientes de resíduo industrial de uma etapa de flotação durante 28 dias, tendo verificado que a concentração de amina residual caiu de 31,7 mg/L a 2,1 mg/L no intervalo total de tempo considerado.

Baltar *et al.* (2002), também estudou a possibilidade de recirculação de amina, além de quantificar a amina residual e verificar a possibilidade de extrair a amina do rejeito. Utilizou-se uma amostra de quartzo de elevada pureza e como coletor a eterdodecilamina, flotou-se utilizando célula mecânica. A parte de quartzo coletada na espuma era filtrada a vácuo e em seguida lavada, sob agitação, para promover a dessorção do coletor e então a amostra lavada era filtrada e voltava para a célula de flotação para uma nova etapa. A concentração de amina residual foi

determinada de forma indireta, pela determinação da tensão superficial da solução líquida. Conseguiu-se remover 80% da amina adsorvida na primeira lavagem, levando a uma recuperação de 87% do quartzo.

Batisteli (2007) comprovou, em seus estudos, ser possível reaproveitar a amina residual do rejeito da flotação catiônica reversa de minério de ferro através da recirculação da água. Afirmou ainda que a abrangência dos ganhos dependerá da quantidade de água disponível e do volume que será empregado para alimentar o ponto onde se deseja recuperar amina residual. A etapa de dessorção realizada através da submissão da polpa do rejeito a uma forte agitação (1000 rpm, 20 min) não foi eficiente, já que o resultado de concentração de amina encontrado foi baixo.

Com o objetivo de verificar a possibilidade de reutilização de aminas residuais provenientes do processo de flotação de minério de ferro, Araújo *et al.* (2008) realizou testes de flotação em bancada com pH de 10,5. Os reagentes utilizados foram o amido como depressor dos óxidos de ferro e as aminas Flotigam EDA 3B e F2835 como coletores da ganga silicática. O rejeito foi filtrado a vácuo e o líquido com amina residual foi reutilizado em nova operação de flotação. Para o teste de dessorção adicionou-se água ao rejeito em diferentes valores de pH e massa de resíduo. O estudo mostrou que é possível que mais de 95% da amina adicionada seja recuperada.

Reis (2004) também realizou estudos neste sentido. Foram feitos testes de flotação em escala de bancada para avaliar a possibilidade de reciclar e as aminas quantificadas pelo método da ninhidrina, extraindo-as utilizando clorofórmio. Concluiu-se que os produtos da flotação, principalmente o flotado, apresentavam significativas concentrações de aminas, possibilitando a recirculação no processo, sendo possível recuperar até 50% do reagente. A extração com clorofórmio e a técnica de quantificação com ninhidrina mostraram resultados satisfatórios.

Silva (2009) mostrou que, mesmo nas situações em que a concentração residual de amina não é significativa, torna-se possível utilizar reagentes como o clorofórmio para dessorver a amina dos minerais e permitir assim sua reutilização. Entretanto, tal alternativa, embora tenha se apresentado eficiente em escala laboratorial, não se mostrou viável em escala industrial devido ao elevado custo, impactos ambientais gerados e prejuízos à saúde dos operadores. Em seu trabalho, foi verificado ser possível quantificar as aminas pelo método do verde de bromocresol em todas as frações da flotação (+0,149mm a -0,044 mm).

2.6. Degradação do amido

Cerca 45 mil toneladas de amido são consumidas anualmente no Brasil na concentração de minérios de ferro (Turrer, 2007). Sendo assim, estudar sua degradação é um ponto importante na operação. A degradação do amido ocorre após este ser gelatinizado e se tornar uma pasta clara e viscosa, com perda de sua estrutura e propriedades.

O processo inverso seria a retrogradação. Segundo Bobbio & Bobbio (1995), a retrogradação do amido acontece pelo resfriamento do mesmo. Neste processo, moléculas de amilose se aproximam suficientemente para unirem-se e formarem zonas micelares cristalinas. Nos grãos de amido há formação novamente de partes cristalizadas, como aquelas destruídas na formação do gel.

As características da retrogradação são cineticamente distintas para a amilose e para amilopectina. A primeira retrograda de forma mais rápida, tendendo a reassociar-se por meio da formação de pontos de hidrogênio com moléculas de amilose adjacentes (PARKER & RING, 2001 e THARANATHAN, 2002).

Para analisar qualitativamente a degradação do amido, determina-se a concentração de amido na solução em diferentes intervalos de tempo adicionando à sua solução uma solução de reagente de lugol (iodo/iodeto de potássio). A mistura adquire coloração azulada intensa, devido à absorção do iodo pela cadeia helicoidal da β -amilose, constituinte macromolecular da maioria dos amidos. Quanto mais intensa for a coloração, maior será a concentração de amido na solução (SKOOG *et al.*, 2006)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Origem das amostras

As amostras utilizadas de quartzo e hematita para os testes de microflotação apresentam elevado grau de pureza e são provenientes da Samarco em Mariana, Minas Gerais.

3.2. Preparo das amostras e caracterização

As amostras de minerais puros utilizadas no presente trabalho foram cominuídas primeiramente em moinho de bolas de porcelana visando a obtenção de alíquota (1g) na faixa granulométrica de 75 μm a 150 μm , adequada aos ensaios de microflotação, realizados no laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET-MG (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais), Unidade Araxá, conforme apresentado no **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Para realização das análises de difratometria de raios X (DRX), realizadas no laboratório de raios-X da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais), os minerais foram pulverizados em moinhos de panelas, obtendo a alíquota direcionada para a análise (1g).

3.3. Recirculação da solução de amina

Os itens 3.3.1 e 3.3.2 descrevem detalhadamente a metodologia aplicada para a execução dos testes de recirculação de solução de amina.

3.3.1. Preparo dos reagentes

3.3.1.1. Amina 0,1% (p/v)

1. 1 g de amina Flotigam EDA foi pesada em um béquer de 100 mL limpo e seco com auxílio de pipeta com pera acoplada;
2. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, completou-se o volume;

3. Transferiu-se a solução para um béquer e realizou-se homogeneização em temperatura de 30°C, com o auxílio de uma chapa aquecedora, para aumentar a solubilidade.

3.3.1.2. Amina 0,01% (p/v)

1. Tomou-se 200 mL da amina 0,1% (p/v), preparada no item 3.4.1.1, em um béquer limpo e seco com auxílio de pipeta com pera acoplada;
2. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 2000 mL, completou-se o volume;
3. Transferiu-se a solução para um béquer e realizou-se homogeneização em temperatura de 30°C, com o auxílio de uma chapa aquecedora, para aumentar a solubilidade.

3.3.2. Microflotação

Os testes de microflotação foram realizados em tudo de Hallimond modificado de 320 mL de volume. Este tubo contém uma placa porosa em sua base, através da qual é alimentado o fluxo de ar para o interior do tubo. Sobre esta base é posicionado um bastão magnético, responsável pela agitação do sistema pela ação de um agitador magnético. A parte intermediária do tubo corresponde a um extensor de altura, utilizado para evitar o arraste hidrodinâmico de finos durante o processo. Na parte superior há uma saída por onde pode ser coletado o material flotado (Figura 3).

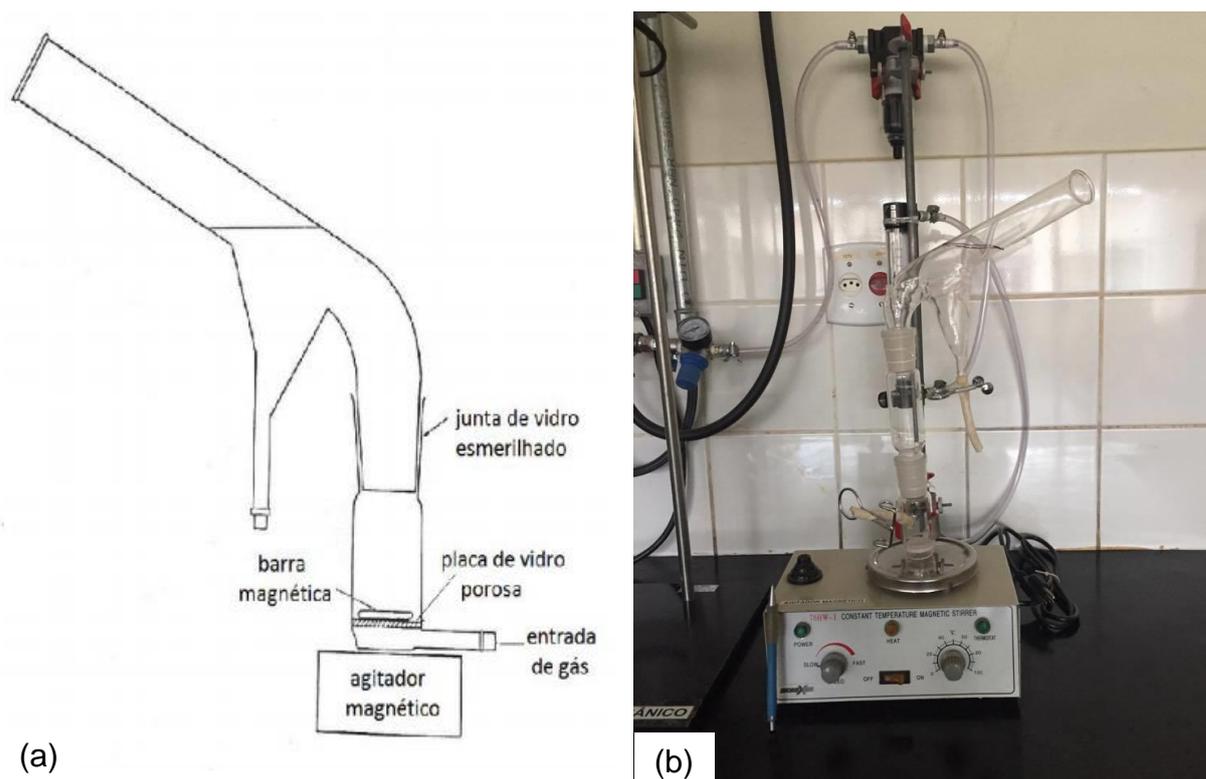


Figura 3: (a) Tubo de Hallimond modificado esquemático (AGUIAR, 2014) (b) Tubo de Hallimond modificado utilizado no presente trabalho.

Os estudos de microflotação foram conduzidos com o objetivo de se estudar a possibilidade de recirculação de amina, sendo importante salientar que todos os testes foram feitos em triplicata. Para isso, os testes foram conduzidos como ilustra a Figura 4 e explicado abaixo:

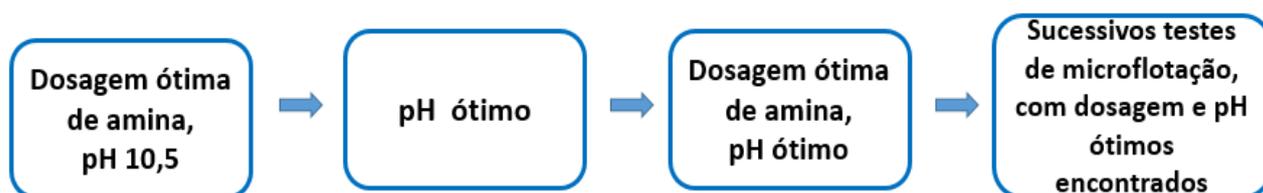


Figura 4: Fluxograma das etapas adotadas para o teste de recirculação de solução de amina.

- (i) Determinação da mínima dosagem de amina necessária para obtenção de máxima flotabilidade do quartzo, utilizando pH 10,5;
- (ii) Determinação do pH ótimo utilizando a dosagem ótima encontrada no item (i);

- (iii) Determinação da mínima dosagem de amina necessária para obtenção de máxima flotabilidade do quartzo, utilizando pH otimizado no item (ii);
- (iv) Determinação da mínima dosagem de amina necessária para obtenção da máxima flotabilidade de hematita, utilizando pH otimizado no item (ii);
- (v) Realização de sucessivos ensaios de microflotação, conforme apresentado na Figura 5, visando determinar a influência do reciclo de aminas sobre a flotabilidade do quartzo;

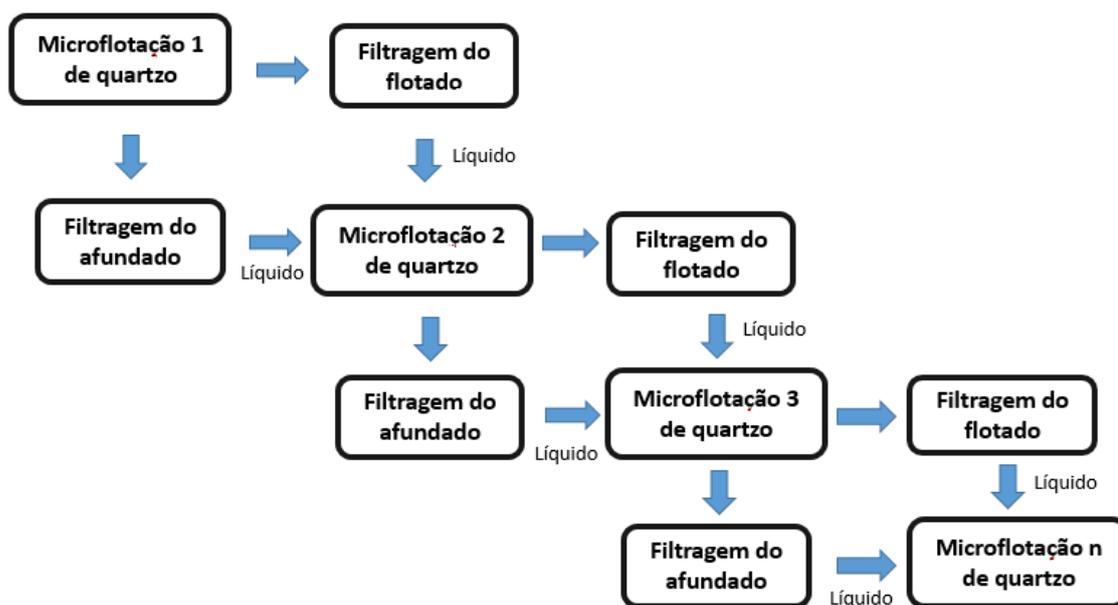


Figura 5: Planejamento experimental para execução de microflotações sucessivas de quartzo com recirculação de solução de amina.

O procedimento utilizado nos testes de microflotação estão apresentados nos passos a seguir:

- 1) Pesou-se 1 g ($\pm 0,005g$) de mineral puro com tamanho entre 75 μ m e 150 μ m, atentando-se em separar um recipiente para cada mineral e evitando contaminações;
- 2) Pesou-se os papéis filtro e identificou-se os mesmos com o número de cada amostra, seguido de F (para flotado) e A (para afundado). Anotou-se a massa de cada filtro;
- 3) Preparou-se a solução de coletor, depressor e água deionizada, ajustando-se o pH no valor desejado em béqueres de 600 mL. Anotou-se os valores obtidos após ajuste;

- 4) Ambientou-se os componentes do tubo de Hallimond modificado com água destilada;
- 5) Colocou-se 1g do mineral e a barra magnética na parte inferior do tubo;
- 6) Para retirar partículas que podem ter aderido à junta esmerilhada, distribuiu-se uma pequena quantidade de solução na parte inferior do tubo;
- 7) Posicionou-se o extensor de altura e a parte superior do tubo;
- 8) Adicionou-se 50 mL da solução concentrada de depressor na parte inferior do tubo, de forma a se obter a concentração desejada após diluição nos 320 mL do tubo
- 9) Condicionou-se a suspensão de depressor durante 5 minutos, com agitação constante;
- 10) Acrescentou-se 50 mL da solução concentrada de coletor na parte intermediária do tubo, de forma a se obter a concentração desejada após diluição nos 320mL do tubo;
- 11) Condicionou-se a suspensão por 3 minutos, com agitação constante;
- 12) Completou-se os 320 mL do tubo e iniciou-se a flotação introduzindo a vazão de ar pré-determinada na etapa i;
- 13) Realizou-se a operação de flotação por 1 minuto, com o auxílio de um cronômetro. Após este tempo encerrou-se a vazão de ar e a agitação;
- 14) Retirou-se o material flotado através de decantação, aliviando-se o grampo preso à mangueira ligada à parte de vidro superior;
- 15) Mediu-se o pH do material flotado;
- 16) Coletou-se o material afundado através de decantação, aliviando-se o grampo preso à mangueira ligada à parte de vidro inferior;
- 17) Mediu-se o pH do material afundado;
- 18) Coletou-se o restante do material flotado através da lavagem da haste superior;
- 19) Coletou-se o restante do material afundado através da lavagem da parte inferior de vidro, lavando também a barra magnética com pescador, removendo-se alguma partícula que tenha ficado presa a ela;
- 20) Para o teste de recirculação de solução de amina, o flotado e o afundado foram filtrados. A solução foi recirculada em um novo teste;
- 21) Secou-se os papéis de filtro em estufa a 100° C por 24 horas;

- 22) Após 24 horas, retirou-se os papéis de filtro da estufa;
- 23) Após atingir a umidade ambiente (3 horas após sua retirada), pesou-se os papéis filtro;
- 24) Calculou-se a porcentagem de material flotado, considerando a massa total obtida da soma dos dois produtos, flotado e afundado, através da Equação 2.

$$\text{Flotabilidade (\%)} = \frac{\text{Massa de flotado}}{\text{Massa de flotado} + \text{Massa de afundado}} \times 100 \quad (2)$$

3.4. Degradação da solução de amido

3.4.1. Preparo dos reagentes

3.4.1.1. Amido gelatinizado 0,1% (p/v) ou 1000 mg/L (Amido/Soda=3,7)

1. Pesou-se 2 g de amido em um béquer de 500 mL limpo e seco;
2. Para cada 1 g de amido utilizou-se 2 mL de água destilada;
3. Agitou-se para homogeneização;
4. Para cada 1 g de amido foram utilizados 2,7 mL de NaOH 10% p/v, totalizando 5,4 mL;
5. Agitou-se até completa gelatinização do amido, resultando em um líquido viscoso e transparente;
6. Transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 2000 mL e aferida.

3.4.1.2. Solução de Iodo-Iodeto de Potássio (reagente de lugol)

Dissolvem-se 10 g de iodeto de potássio (KI) e 5 g de iodo (I₂) em 50 mL de água destilada e completa-se até 100 mL, sob agitação constante.

3.4.2. Degradação com a variação do tempo

Foi realizada uma calibração das cores, com o objetivo de observar como a variação das mesmas se dava com as diferentes concentrações de solução de amido gelatinizado. Para isto utilizou-se as seguintes concentrações: 1000, 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100, 50, 10 mg/L. Utilizou-se 10 mL de cada uma

destas soluções, medidas com o auxílio de uma pipeta dotada de pêra, e misturou-se em 0,4 mL de reagente de lugol, preparado de acordo com o item 3.5.1.2..

Uma solução de amido gelatinizado 0,1% (p/v) foi preparada, conforme descrito no item 3.5.1.1. No mesmo dia da preparação, ou seja, no instante 0 ($t=0$), mediu-se 50 mL desta solução e misturou-se com 2 mL de reagente de lugol, agitou-se e verificou-se a coloração adquirida. Este procedimento foi repetido no intervalo de um mês (30 dias), utilizando-se os seguintes tempos: $t=0$, 7, 14, 21 e 28 dias.

3.4.3. Degradação com a variação de temperatura

Dividiu-se em duas etapas, a primeira para análise da retrogradação e a segunda para análise da degradação do amido. Para que ambas fossem realizadas verificou-se a temperatura da solução de amido gelatinizado (item 3.5.1.1.1), com o auxílio de um termômetro a laser e o aquecimento deu-se com a utilização de uma chapa aquecedora.

Para a primeira etapa, analisou-se a coloração da mistura de amido gelatinizado 0,1% (p/v) recém preparado e 2 mL de lugol, utilizando a temperatura ambiente de 24,6°C. Em seguida, aumentou-se a temperatura para 50°C, mediu-se 50 mL com o auxílio de uma proveta e misturou-se 2 mL de reagente de lugol, agitou-se e verificou-se a coloração adquirida. Por fim, a solução foi resfriada a 31°C e repetiu-se o processo observando a coloração adquirida da solução.

Para a etapa da degradação, utilizou-se também 50 mL de solução de amido gelatinizado 0,1% (p/v) recém preparado e 2 mL de lugol, utilizando a temperatura ambiente. Em seguida procedeu-se da mesma forma, tomando-se alíquotas de 50 mL de amido gelatinizado recém preparado e 2 mL de lugol para cada temperatura. Os intervalos analisados de temperatura foram: 24,6 °C (temperatura ambiente), 29°C, 32°C, 34°C, 38°C, 42°C, 46°C e 50°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difração de Raio-X

Após a realização das análises de difratometria de raios-X, comprovou-se que as amostras de quartzo e hematita possuíam elevado grau de pureza. Os Gráficos 3 e 4 apresentam os difratogramas das amostras, nos quais os picos de apenas um mineral podem ser observados em sua respectiva amostra.

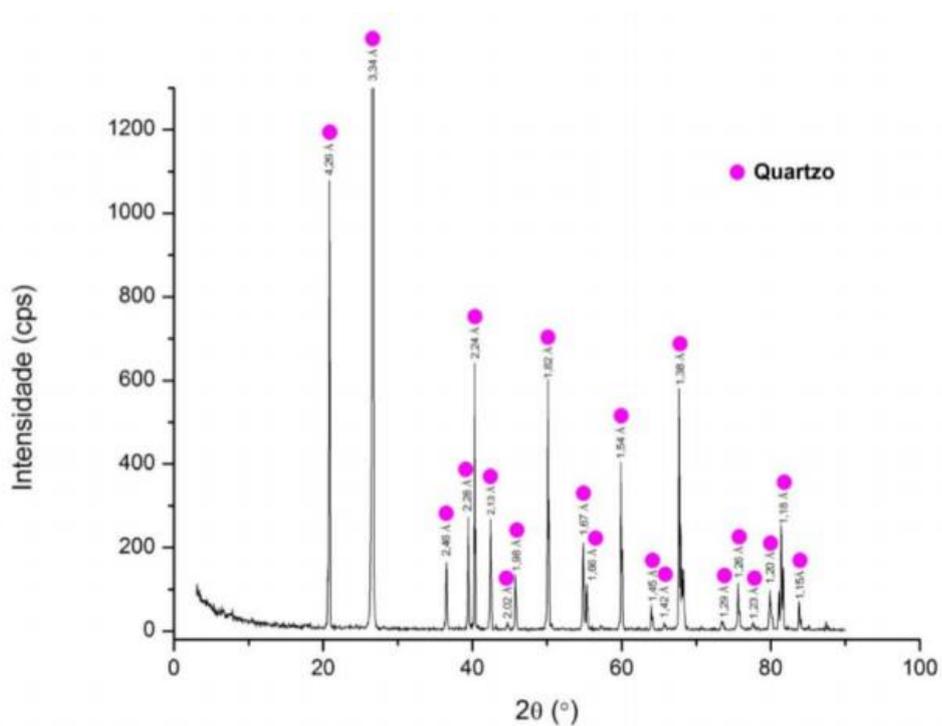


Gráfico 3: Difratograma de raios-X da amostra de quartzo ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060).

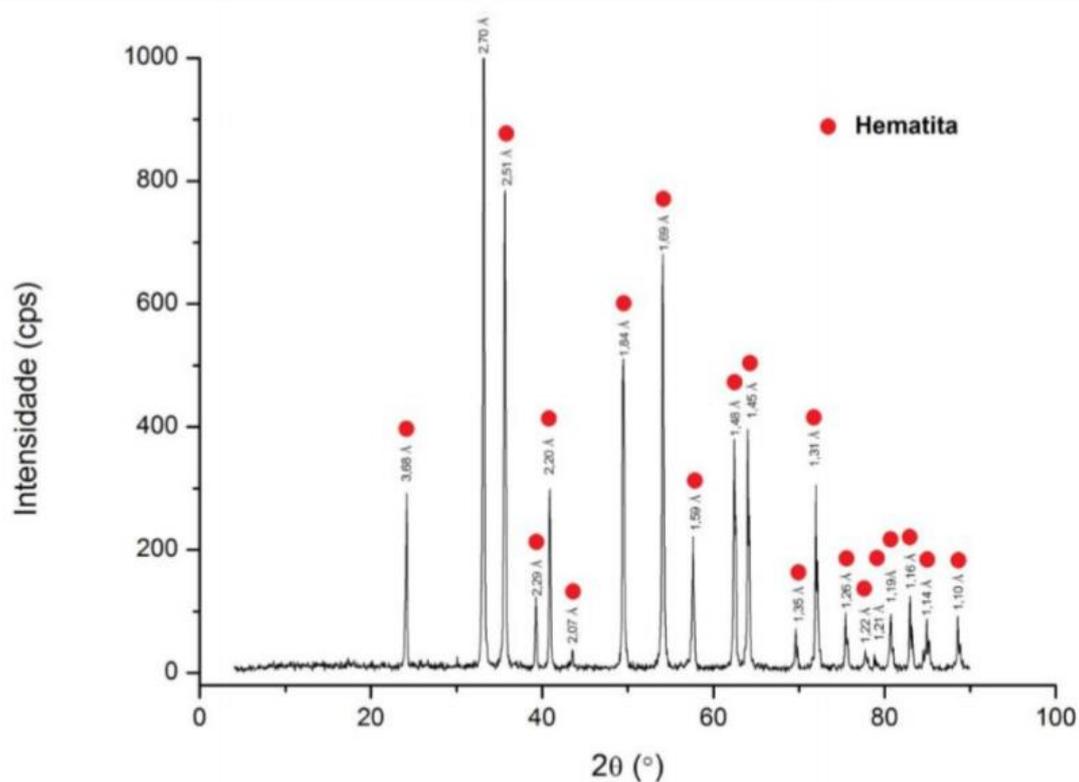


Gráfico 4: Difratoograma de raios-X da amostra de hematita ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060).

4.2. Reciclo da solução de amina

4.2.1. Determinação da dosagem ótima de amina para o quartzo (pH 10,5)

O Gráfico 5 expõe a variação da flotabilidade do quartzo com as diferentes dosagens de amina testadas e o desvio padrão de cada teste com relação as triplicatas.

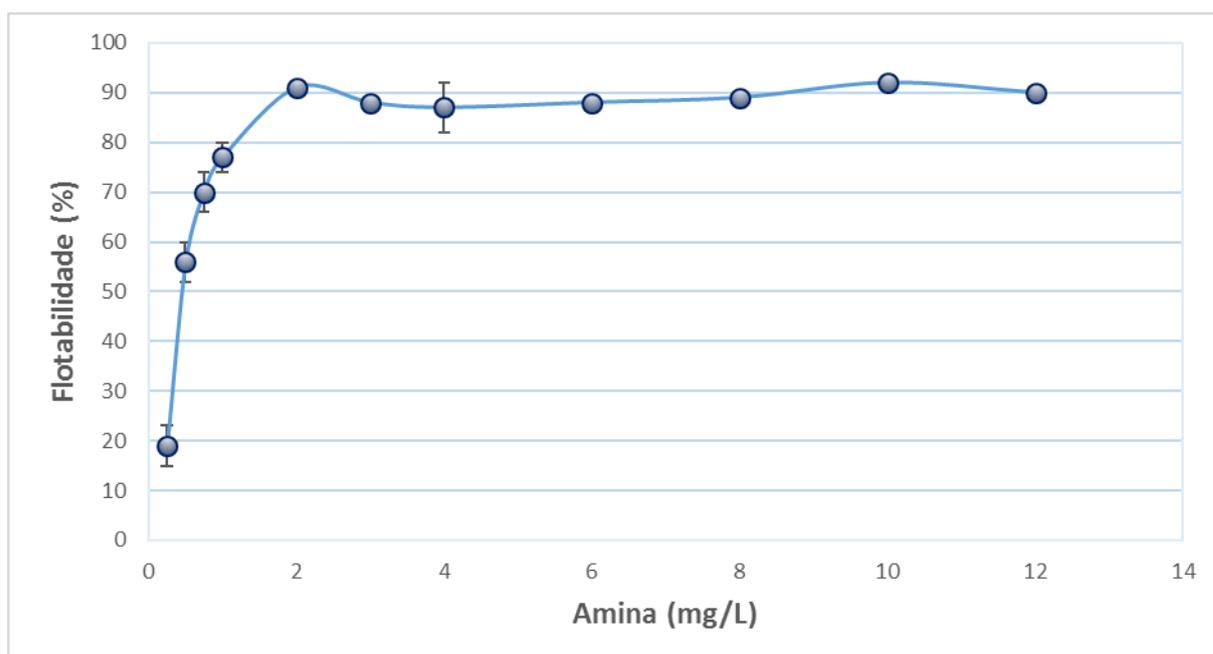


Gráfico 5: Flotabilidade do quartzo com a variação da dosagem de amina (mg/L), pH=10,50.

É possível verificar que, com o acréscimo da dosagem de amina, há um aumento gradual da flotabilidade, até que seja atingido um patamar máximo, no qual mesmo que se eleve a dosagem, a flotabilidade não apresenta variação considerável. O patamar de máxima flotabilidade foi de aproximadamente 90%. Utilizando o pH=10,5 foi constatado que a dosagem ótima de amina para o quartzo seria de 2 mg/L.

4.2.2. Determinação do pH ótimo utilizando a dosagem ótima encontrada no item 4.2.1

O Gráfico 6 mostra a influência da variação do pH na flotabilidade do quartzo, com seus respectivos desvios padrões.

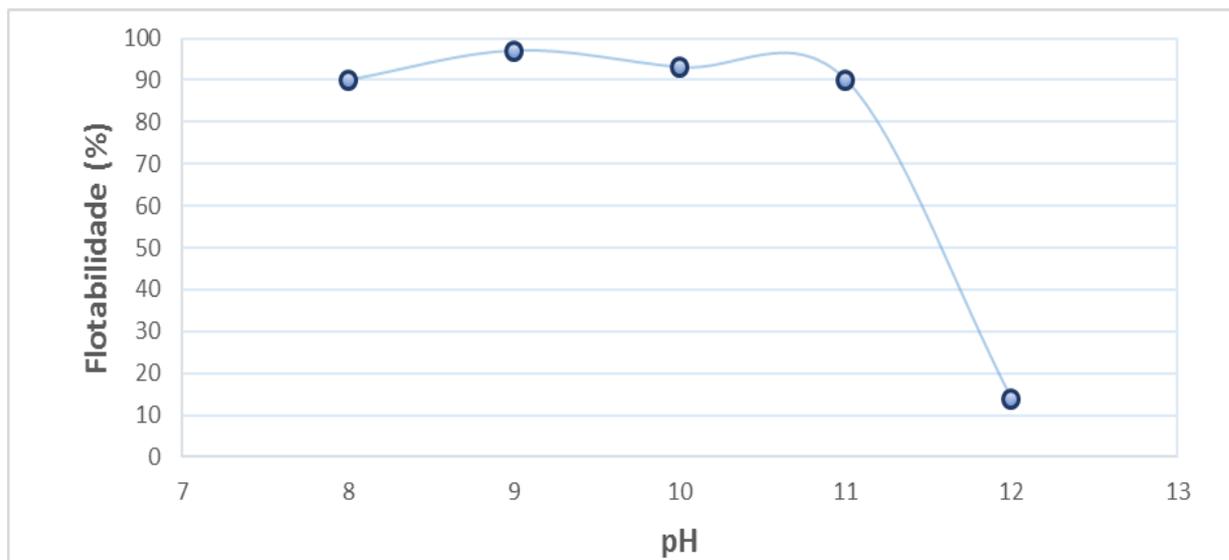


Gráfico 6: Flotabilidade do quartzo com a variação do pH, 2 mg/L de amina.

A partir da análise do Gráfico 6, foi possível verificar a importância de se trabalhar com uma faixa de pH entre 9 e 10,5 para a flotação catiônica reversa de minério de ferro, uma vez que esta é a faixa em que a amina atua tanto como espumante quanto como coletor. Além disso, essa faixa de pH corresponde ao cenário onde há maior diferença de cargas superficiais da hematita e do quartzo, o que auxilia na seletividade do processo. Tendo em vista estes resultados, o pH ótimo foi adotado como 9,00 para os próximos testes, uma vez que proporcionou maior flotabilidade de quartzo, além de acarretar em uma diminuição dos gastos com reguladores de pH se comparado com o de 10,5..

4.2.3. Determinação dosagem ótima de amina para o quartzo e a hematita, utilizando pH otimizado no item 4.2.2

Identifica-se no Gráfico 7, a flotabilidade tanto do quartzo quanto da hematita para diferentes dosagens de amina, com seus respectivos desvios padrões, utilizando pH=9,0.

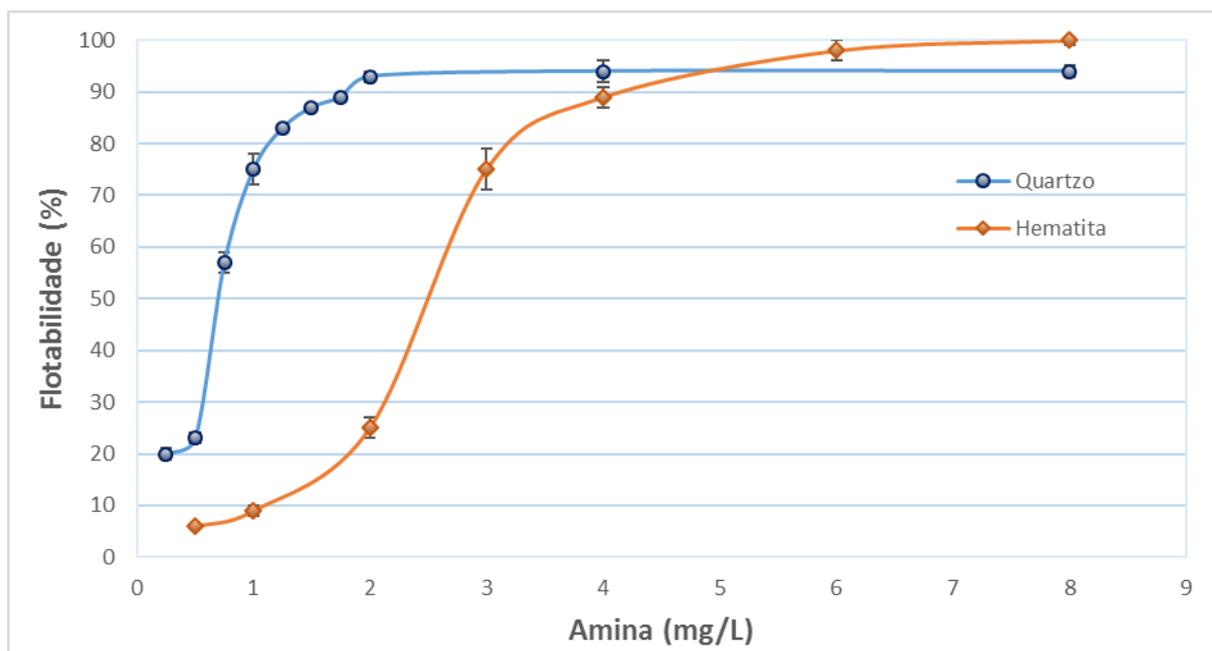


Gráfico 7: Flotabilidade do quartzo e da hematita com a variação da concentração de amina (mg/L), pH=9,0.

É possível verificar no Gráfico 7 que, apesar de utilizar pH diferente do Gráfico 5 para os testes, o valor de dosagem ótima da amina para o quartzo permanece 2 mg/L. No entanto, o patamar de máxima flotabilidade apresentou um ligeiro aumento, de 90% para aproximadamente 93%.

Realizou-se também o teste de microflotação utilizando amina e o mineral hematita. Encontrou-se o valor de dosagem ótima de 6 mg/L e um patamar de 99% de flotabilidade. Sendo assim, é possível concluir que apesar de ser necessária uma maior dosagem para alcançar a máxima flotabilidade de hematita, em relação ao quartzo, a amina adsorve-se em ambas as superfícies. Este fato comprova a necessidade da utilização de depressor para que seja garantida a seletividade na flotação catiônica reversa de minério de ferro.

4.2.4. Influência do reciclo da solução de amina sobre a flotabilidade do quartzo

O Gráfico 8 representa a influência de se realizar sucessivos reciclos de solução de amina, sem adição de amina nova, na flotabilidade do quartzo, com seus respectivos desvios padrões.

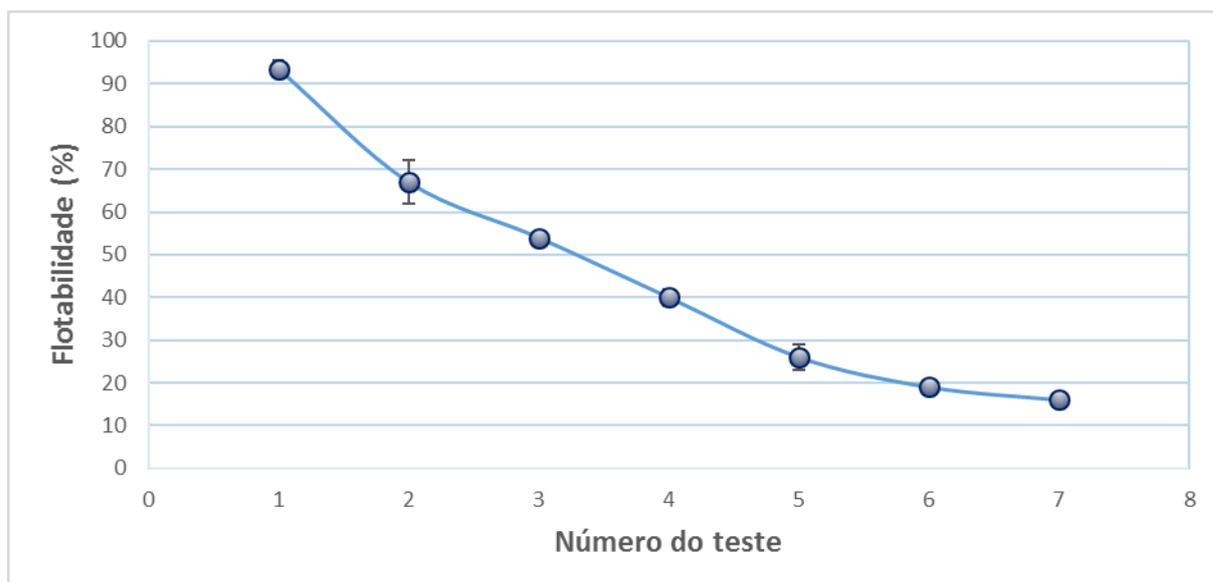


Gráfico 8: Flotabilidade do quartzo com sucessivos ciclos de solução de amina, pH=9,00 e 2 mg/L de amina.

É possível verificar que houve uma diminuição gradual da flotabilidade à medida que foram feitas as recirculações da solução de amina. Sendo assim, mesmo que se utilize a dosagem ótima de amina no primeiro ensaio, ainda existe amina residual para novos processos. Isto permite a utilização da recirculação mesmo em cenários otimizados em que não há superdosagem de reagentes, uma vez que até o quinto ciclo ainda há uma flotabilidade maior que 20%.

Como na prática o que vai influenciar na economia seria do primeiro para o segundo teste, observa-se que a flotabilidade cai de 94% para 79%. Pela interpretação do Gráfico 7, verifica-se que 94% de flotabilidade corresponde aproximadamente à dosagem ótima de amina, de 2 mg/L e de 79% à aproximadamente 1,15 mg/L. Sendo assim, seria necessário adicionar 0,85 mg/L de solução de amina nova no segundo ciclo para que se alcance a dosagem ótima, o que acarretaria em uma economia de 57,5% de reagente, caso o ciclo com adição de solução de amina nova tenha sucesso. Esta economia está coerente com aquela sugerida por Stapelfeldt *et al.* (2002), mesmo se tratando de diferentes escalas de flotação.

4.3. Degradação da solução de amido

4.3.1. Influência do tempo de vida da solução sobre a degradação

A Figura 6 exibe a calibração de cores obtida, para cada dosagem de amido conhecida.

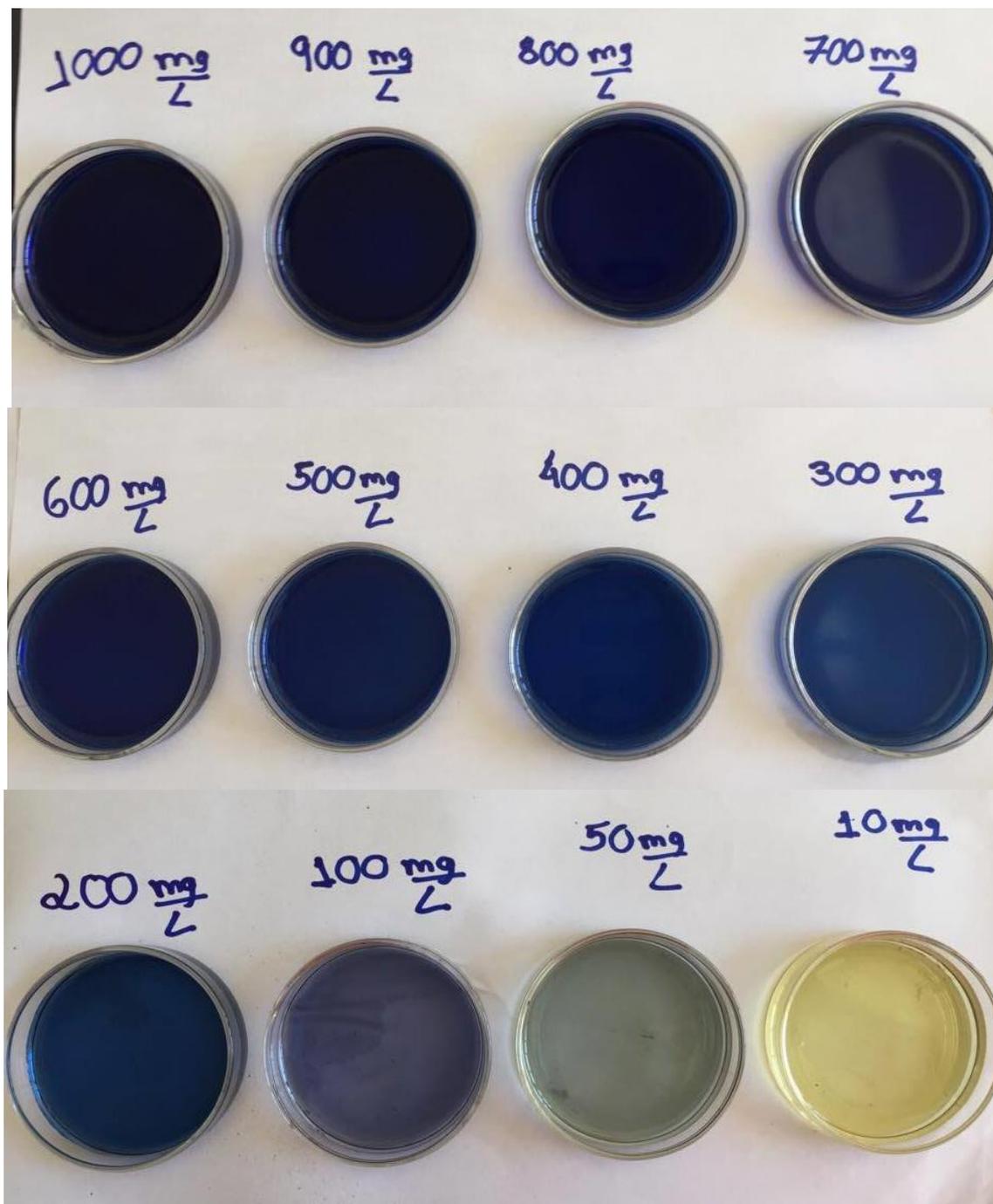


Figura 6: Calibração de cor para as dosagens de amido 1000 mg/L, 900 mg/L, 800 mg/L e 700 mg/L, 600 mg/L, 500 mg/L, 400 mg/L, 300 mg/L, 200 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L e 10 mg/L, respectivamente.

É possível notar que, nas concentrações mais altas testadas, a mistura adquire coloração azulada em tons mais escuros e à medida que a concentração diminui o tom de azul começa a ficar mais fraco até que a mistura adquira coloração púrpura em aproximadamente 100 mg/L. Em 10 mg/L, a cor predominante é a do próprio reagente de lugol, já que a concentração de amido é muito baixa.

A Figura 7 indica a solução de amido 0,1% (p/v), correspondente a 1000 mg/L, recém preparada e com 7, 14, 21 e 28 dias de preparo, respectivamente. Nota-se que a coloração adquiriu cor azul forte, como esperado.

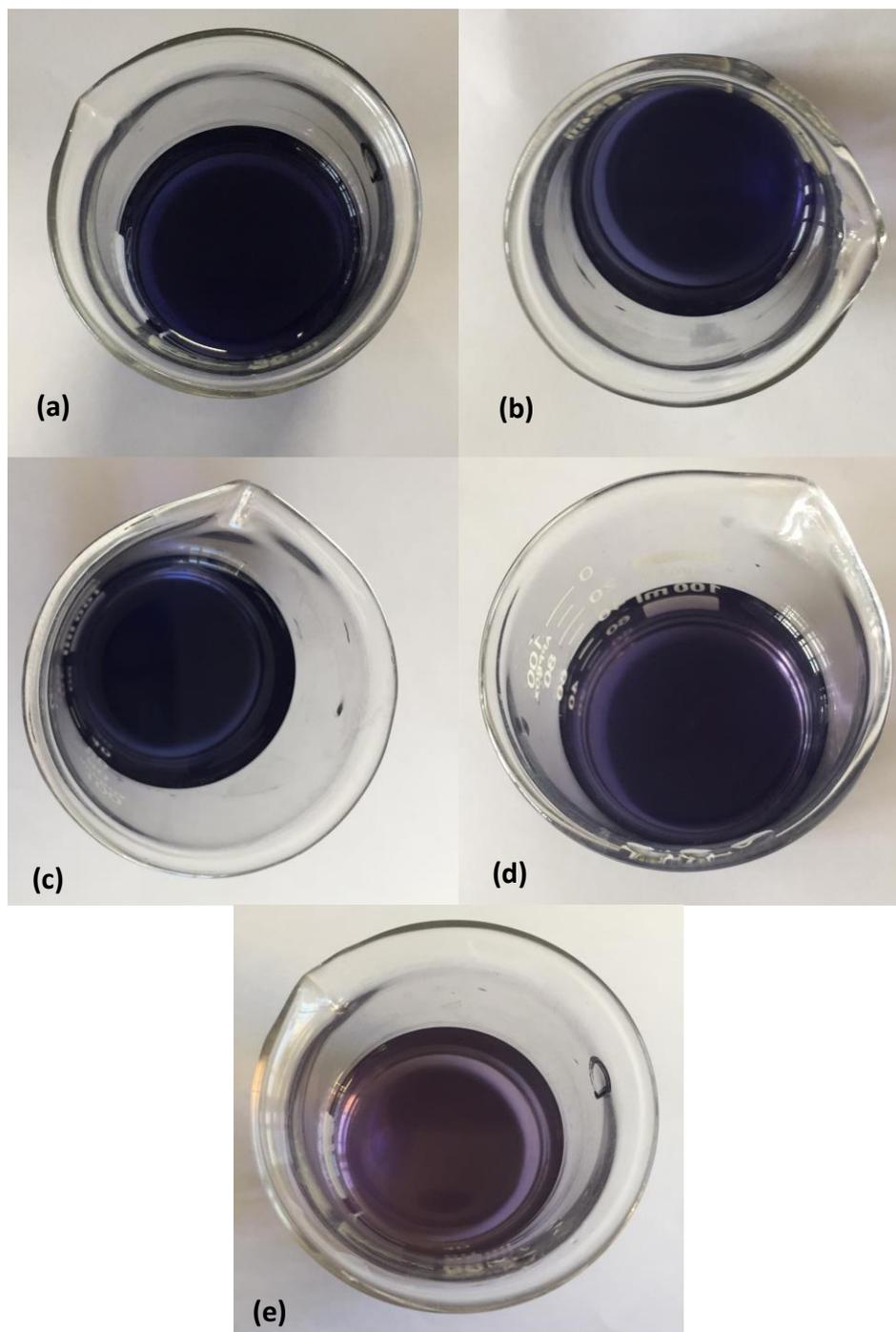


Figura 7: Mistura da solução de amido com reagente de lugol, no instante (a) $t=0$ dias, (b) $t=7$ dias, (c) $t=14$ dias, (d) $t=21$ dias e (e) $t=28$ dias.

Na mistura com o amido recém preparado, nota-se a coloração azul intenso, como esperado. No intervalo de 7 dias para ser adicionado o reagente de lugol, uma mistura azulada com tonalidade muito semelhante àquela preparada no instante $t=0$ dias. No intervalo de 14 dias ainda se percebe essa tendência de uma coloração azul intensa. Para o intervalo de 21 dias, no entanto, começa a perceber-se que a

tonalidade está mais púrpura do que azulada. Por fim, para 28 dias verifica-se que a mistura adquiriu uma tonalidade realmente púrpura, mas bem mais clara.

Verifica-se que com o tempo a quantidade de amido disponível para interagir com o lugol é menor, uma vez que a tonalidade púrpura pode ser explicada por não ocorrer o enclausuramento do lugol. Sendo assim, não se recomenda utilizar uma solução armazenada a mais de 21 dias, tempo em que se começou a perceber diferença na coloração adquirida.

4.3.2. Degradação com a temperatura

A Figura 8, apresenta a coloração obtida com a mistura da solução de amido gelatinizado 0,1% (p/v), correspondente a 1000 mg/L, com o reagente de lugol, à temperatura ambiente de 24,6 °C. Em seguida aquecida a 50 °C e então resfriada até 31 °C.

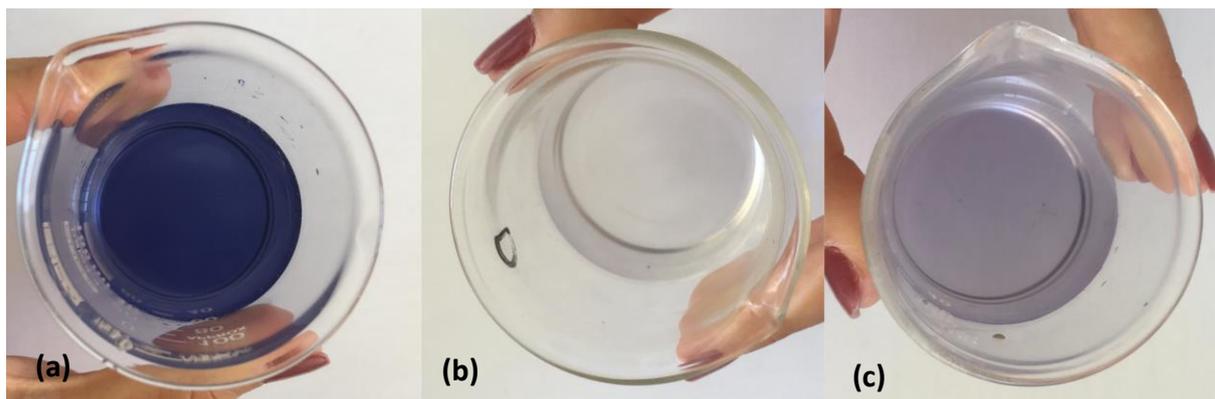


Figura 8: Solução de amido gelatinizado 0,1 % (p/v) com reagente de lugol, temperatura (a) 24,6 °C, (b) 50°C e (c) 31°C.

É possível observar a mesma coloração azul escura dos testes anteriores com solução de amido gelatinizado 0,1% (p/v). Verificou-se que ao aumentar a temperatura da solução até 50 °C e adicionar o reagente de lugol, não houve mudança significativa na cor inicial da solução de amido gelatinizado. É possível levantar a hipótese de que como o amido se degradou, perdeu sua forma helicoidal, e isto acarretou na ausência de enclausuramento do reagente de lugol.

Quando a solução foi resfriada até 31 °C, averiguou-se que a tonalidade púrpura se pronunciou bem clara, o que indica que pode ter acontecido uma retrogradação do amido. Ou seja, com o resfriamento, parte do amido que havia degradado, recuperou sua estrutura original, o que possibilitou a interação com o reagente de lugol.

Como houve grande variação no intervalo de temperatura anterior, foi realizado o teste em intervalos menores. A Figura 9 apresenta o resultado para as temperaturas de 24,6, 29, 32, 34, 38, 42, 46 e 50 °C, respectivamente.

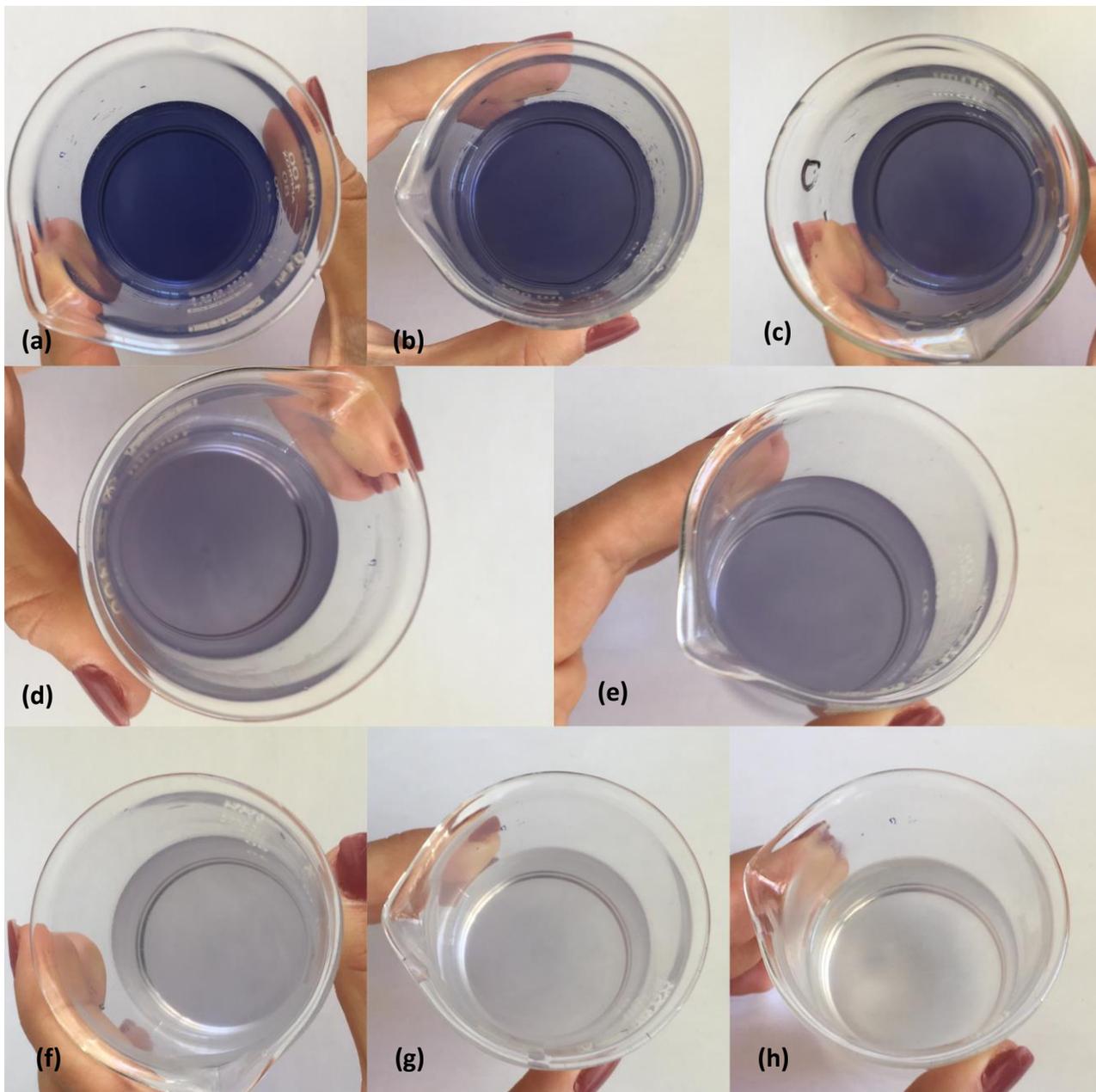


Figura 9: Solução de amido gelatinizado com reagente de lugol, temperatura (a) 24,6 °C, (b) 29 °C (c) 32 °C, (d) 34 °C, (e) 38 °C, (f) 42 °C, (g) 46 °C e (h) 50 °C.

As análises revelam que existem indícios de que a temperatura influencia na degradação. Isso porque, em temperaturas elevadas, não ocorre a reação do reagente de lugol com o amido da solução. Ou seja, não existe quantidade

significativa de amido na solução para interagir com o reagente, resultando em uma solução sem alteração de cor com a adição do reagente de lugol.

5. CONCLUSÕES

- A dosagem ótima de amina obtida foi de 2 mg/L, tanto quando utilizou-se pH 10,5 (mais comum na prática industrial) quanto quando utilizou-se pH 9 (otimizado em escala de microflotação).
- O pH ótimo para microflotação de quartzo com Eteramina Flotigam EDA foi de 9,0.
- O patamar de máxima flotabilidade do quartzo mostrou-se diferente quando se alterou de 10,5 para 9,0, tendo passado de 90% para 93%.
- Constatou-se a possibilidade de realizar a recirculação de solução de amina, mesmo partindo-se de dosagens otimizadas, já que a solução residual se mostrou capaz de flotar quartzo sem adição de amina nova.
- A recirculação adicionando amina nova acarretaria em uma economia de aproximadamente 57,5% de solução de amina, em um único estágio de recirculação.
- A análise da degradação da solução de amido gelatinizado 0,1% (p/v) com o tempo, utilizando o método colorimétrico com reagente de lugol, mostrou indícios de que realmente ocorre a degradação, principalmente a partir de 21 dias de preparo da solução.
- Sugere-se, com base nos ensaios de degradação com o tempo, não utilizar soluções de amido preparadas há mais de 21 dias.
- Com base no ensaio com variação de temperatura, recomenda-se que não se conserve a solução de amido em temperaturas maiores que 32 °C, já que a partir desta já houve alteração da coloração.

- O teste da degradação com variação de temperatura evidenciou a importância desta neste fenômeno. Além disso, indicou a possibilidade de reversão da degradação com o resfriamento, pelo fenômeno da retrogradação. Ou seja, as moléculas de amido se rearranjam e a estrutura seria parcialmente recuperada.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É importante frisar que os estudos aqui presentes não esgotam os debates acerca da temática proposta. A pesquisa em questão tem o intuito de complementar e intrigar a discussão acerca otimização de reagentes, não somente para a flotação catiônica reversa de minério de ferro, como também de maneira generalizada.

Diante do exposto, seguem as sugestões para novos estudos:

- Efetuar o reciclo com a adição de solução de amina, de forma que seja testado se com o reciclo a flotabilidade máxima realmente será recuperada.
- Avaliar a degradação do amido de forma quantitativa, utilizando espectrofotômetro, uma vez que o método colorimétrico possui um viés qualitativo.
- Quantificar o impacto da degradação do amido em escala de microflotação e flotação em bancada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M. A. M. **Clatratos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro.** (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2014.
- ARAUJO, D. M.; YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, C. F.; STAPELFELDT, F.. **Reciclagem de aminas na flotação de minério de ferro.** Rem: Revista Escola de Minas, v. 61, n. 4, p. 455-460. Ouro Preto, 2008
- ARAÚJO, A. C. VIANA, P. R. M., PERES, A. E. C. **Reagents in iron ore flotation.** *Minerals Engineering*. Vol. 18, p.219–224, 2005.
- BALTAR, C. A. M. *et al.* **Recuperação de Amina adsorvida em Quartzos ou Contida na Água Flotada visando sua Reutilização na Flotação Reversa de Minério de Ferro.** In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO: CARACTERIZAÇÃO, 64 BENEFICIAMENTO E PELOTIZAÇÃO, ABM, Anais p. 375 – 381. Ouro Preto, 1996.
- BATISTELI, G. M. B.. **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro.** (Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.
- BOBBIO, P. A, BOBBIO, F. O.. **Química do processamento de alimentos.** Editora Varela, 2a edição, p. 151. São Paulo, 1995.
- BULATOVIC, S. M.. **Handbook of flotation reagentes: Chemistry theory and practice** Vol. 1, 1 ed.. Amsterdam, 2007.
- CHAVES, A. P.. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios.** Volume 4, 484p. São Paulo: Signus, 2006;
- DANA, J. D.. **Manual de Mineralogia.** 1ª edição, p. 642. Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A, 1974;
- DENARDIN C. C.; SILVA L. P. da. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas.** Ciência Rural vol. 39 no. 3. Santa Maria, 2009.
- FERRAN, A. P. N.. **A Mineração e a Flotação no Brasil – Um Perspectiva Histórica.** Departamento Nacional de Produção Mineral, 2007. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes-economia-mineral/arquivos/a-mineracao-e-a-flotacao-no-brasil.pdf>> Acesso em: 9 out. 2016;
- FERREIRA, C. R. N.. **Métodos de Flotação de Minério de Ferro.** (Monografia, Curso de Especialização em Engenharia de Recursos Minerais). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2015.

FUERSTENAU, D. W.. “**Where are we in flotation chemistry after 70 years of research**”. v.3: *Flotation Operating Practices and Fundamentals*. p. 3-18. XIX *International Minerals Processing Congress*. Littleton, Colorado, Estados Unidos, 1995;

HOUOT, R.. **Beneficiation of iron ore by flotation -- Review of industrial and potential applications**. *Internacional Journal of Mineal Processing*. Vol. 10, p.183-204, Amsterdam, 1983.

JESUS, C. A. G. de. **Sumário Mineral – Ferro**. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014;

LEJA, J.. **Flotation Surfactants**. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press, vol. 2, 2ª ed, p. 205-339. New York, 1982.

LUZ, A. B. da; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.. **Tratamento de Minérios**. 5ª edição. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, 2010;

MA, M.. **Froth Flotation of Iron Ores**. *Int. J. of Mining Eng. and Miner. Process*. 1(2), p. 56-61, 2012.

MASSI, L. *et al.*. **Fundamentos e Aplicação da Flotação como Técnica de Separação de Misturas**. Química nova na escola. São Paulo, 2008;

NASCIMENTO, D. R.. **Flotação aniônica de minério de ferro**. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010.

OLIVEIRA, M. F. M. de.. **Poliacrilamidas na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. (Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016;

PARKER, R.; RING, S.G. **Aspects of the physical chemistry of starch**. *Journal of Cereal Science*, v.34, p.1-17. Norwich, U.K., 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHK-45BC2HV-S&_user=687358&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000037899&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687358&md5=13470027af47ba147fce2e816343b21c>. Acesso em: 18 dez. 2016

PEREIRA, S. R. N.. **O uso de óleos apolares na flotação catiônica reversa de um minério de ferro**. (Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2004.

PINHEIRO, J. C. F.. **A Mineração Brasileira de Ferro e a Reestruturação Setor Siderúrgico**. (Tese de Doutorado, Instituto Geociências). Universidade de Campinas. Campinas, 2000;

PRASAD, M. S.. **Reagents in the mineral industry – recent trends and applications**. *Minerals Engineering*, vol. 5, p. 279-294, 1992.

QUARESMA, L. F. **Balço Mineral Brasileiro**. Departamento Nacional de Produo Mineral, 2001;

REIS, O. B. dos. **Estudo preliminar sobre a reciclagem das aminas utilizadas em flotaço de minério de ferro**. (Dissertaço de Mestrado, Programa de Pós-Graduaço em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2004.

SHIBATA, J., FUERSTENAU, D. W.. **Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate**. *Internacional Journal of Mineral Processing*. Vol. 72, p.25-32, 2003.

SILVA, F. M. F.. **Quantificaço de eteraminas em rejeitos da flotaço de minério de ferro em funço da granulometria**. Dissertaço (Mestrado, Programa de Pós-Graduaço em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

SINGH, N. *et al.*. **Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources**. *Food Chemistry*, v.81, n.219-231. Amritsar, India ,2003. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6T6R-47P91J1-8&_user=687358&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000037899&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687358&md5=67bd8088b31cbd3db1b2c8039fb2d091>. Acesso em: 18 dez. 2016.

SKOOG, D. A. *et al.*. **Fundamentos de Química Analítica**. Traduaço da 8ª ediaço norte americana. Editora Thomson. p. 521-531, 2006.

SOMASUNDARAN, P., RAMACHANDRAN, R.. **Surfactants in Flotation**. In: *Surfactants in chemical / Process Engineering*. v.28, p. 195-235. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1988.

STAPELFELDT, F., CARVALHO, C. F., REIS O. B.. **Quantificaço, Decomposiço e Reciclagem de aminas nos resíduos de flotaço reversa de minério de ferro**. XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios & Metalurgia Extrativa, 2002.

TABOSA, E. O.. **Flotaço com reciclo de concentrados (FRC) para recuperaço de finos de minérios: Fundamentos e Aplicaço**. (Dissertaço de Mestrado, Programa de Pós-Graduaço em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

THARANATHAN, R.N. **Food-derived carbohydrates - Structural complexity and functional diversity**. *Critical Reviews in Biotechnology*, v.22, p.65-84. Mysore, India, 2002. Disponível em:<<http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all?content=10.1080/07388550290789469>>. Acesso em: 18 dez. 2016.

TURRER, H. D. G.. **Polímeros depressores na flotação de minério de ferro.** (Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

VALADÃO, G. E. S; ARAUJO, A. C.. **Introdução ao Tratamento de Minérios.** Universidade Federal de Minas Gerias. Belo Horizonte, 2007;

VIANA, P. R. M.. **Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovita e Quartzo com Coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e Mistura de Coletores.** (Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2006.

VIEIRA, A. M.. **Flotação – Alguns Tópicos.** Curso Interno SAMARCO, 1995.