

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,  
MATERIAIS E DE MINAS

Dissertação de Mestrado

**CLATRATOS NA FLOTAÇÃO CATIÔNICA REVERSA DE  
MINÉRIOS DE FERRO**

**Autor: Maria Auxiliadora Mendes Aguiar**

**Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres**

**Dezembro 2014**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Maria Auxiliadora Mendes Aguiar

**CLATRATOS NA FLOTAÇÃO CATIÔNICA REVERSA DE  
MINÉRIOS DE FERRO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2014

**Aos meus queridos pais, *Cristóvão e Vânia,***

**E ao meu eterno amor, *Gabriel.***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a *Deus*, por ter me concedido o conhecimento, a força e os recursos necessários para cumprir mais esta etapa.

Ao meu querido orientador, professor *Antônio Eduardo Clark Peres*, pela prontidão, agilidade e profissionalismo, essenciais na elaboração desta dissertação, bem como pela amizade, sinceridade e confiança a mim dedicadas.

Aos demais professores do PPGEM, pelo conhecimento transmitido e por todo carinho com que me receberam. Em especial: *George Valadão, Paulo Brandão, Paulo Viana, Roberto Galéry e Vicente Bueno*.

Aos funcionários do departamento, pelo auxílio e boa vontade, sem os quais a execução do trabalho teria sido mais difícil, em especial: *Aparecida Pacheco, Andréia Bicalho, Isabel de Sousa, Alberto Lúcio e Breno*.

Ao inestimável amigo *Gilberto Rodrigues da Silva*, por sua constante presença e ensinamentos, e aos queridos *Marina Filizzola, Ângelo Quintiliano e Kelly Ferreira*, pelo companheirismo e por tornarem o dia a dia mais agradável.

Aos amigos do CDTN, *Rodrigo Albuquerque, Francisco Caldeira e Edson Raso*, pela amizade e atenção.

Ao *CNPQ, PROEX CAPES e FAPEMIG* pelo apoio ao PPGEM.

À *Clariant*, na pessoa de *Pierre*, que gentilmente forneceu reagentes utilizados no presente trabalho.

Aos professores do CEFET/MG, em especial *Michelly Oliveira, Lúcia Castanheira, Hildor Seer e Francisco Valente*, por terem sido os primeiros grandes exemplos na área.

Aos meus pais, *Vânia e Cristóvão Aguiar*, por sempre acreditarem em mim e por serem sempre tão presentes e cuidadosos. Ao meu irmão e grande amigo, *Jonas Mendes*.

Ao meu marido, *Gabriel Goulart*, pelo amor, cuidado, conselhos e compreensão.

À minha vizinha *Marta Ferreira Mendes (in memoriam)*, sempre presente em pensamento, pelo carinho e amor a mim dedicados;

À tia *Maria Bernadete Paiva*, pela constante preocupação com minha formação humana e profissional

À madrinha *Catarina Labouré Mendes*, minha segunda mãe.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
2.1 Objetivos gerais.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
3.1 Minerais-minério de ferro e minerais associados.....	16
3.1.1 Hematita .....	16
3.1.2 Quartzo .....	18
3.2 Flotação .....	18
3.2.1 Aspectos gerais.....	18
3.2.2 Flotação de minérios de ferro.....	20
3.3 Tópicos de química de superfície.....	21
3.3.1 Tensão superficial e agentes tensoativos .....	22
3.3.1.1 Variação da tensão superficial com o ângulo de contato (Equação de Young Laplace)	26
3.3.1.2 Relação entre tensão superficial e diferença de pressão.....	28
3.3.1.3 Método Washburn .....	29
3.3.2 Geração de carga elétrica superficial nos minerais .....	32
3.3.3 Propriedades elétricas da interface sólido/líquido.....	34
3.3.3.1 Dupla camada elétrica – DCE .....	34
3.3.3.2 Potencial de superfície .....	36
3.3.3.3 Eletroforese e Potencial Zeta.....	36
3.4 Reagentes de flotação.....	37

3.4.1 Amina .....	37
3.4.1.1 Rotas de produção .....	40
3.4.1.2 Dissociação.....	41
3.4.1.3 Neutralização.....	42
3.4.1.4 Concentração micelar crítica (CMC) .....	43
3.4.1.5 Solubilidade.....	45
3.4.1.6 Mecanismo de adsorção de aminas .....	47
3.4.2 Amido.....	49
3.4.2.1 Aplicações na mineração.....	49
3.4.2.2 Definição e características gerais .....	49
3.4.2.3 Gelatinização do amido de milho não modificado e retrogradação .....	54
3.4.2.4 Mecanismo de adsorção do amido .....	55
3.4.3 Relação amido/amina e a flotação reversa de minério de ferro.....	57
3.4.4 Interações entre amido e coletor.....	58
3.4.4.1 Variação da tensão superficial como consequência da interação entre polímero e surfatante .....	62
<b>4. Metodologia .....</b>	<b>64</b>
4.1 Amostras .....	64
4.2 Materiais e equipamentos.....	64
4.3 Preparação das amostras e caracterização .....	65
4.4 Preparação de soluções de reagentes.....	65
4.4.1 Amido gelatinizado 2% p/v.....	65
4.4.2 Amido gelatinizado 0,1% p/v.....	66
4.4.3 Amina 0,5% p/v.....	66
4.4.4 Amina 0,1% p/v.....	66
4.5 Microflotação .....	67

4.6 Potencial Zeta.....	70
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>72</b>
5.1 DRX .....	72
5.2 Microflotação .....	73
4.4 Potencial zeta .....	83
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>86</b>
<b>7. RELEVÂNCIA.....</b>	<b>87</b>
<b>8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ....</b>	<b>88</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Microscopia ótica da hematita - A: Microcristalina; B: Especular; C: Lamelar; D: Granular; E: Sinuosa; F: Martítica. (MARQUES, 2013) .....	17
Figura 3.2 - Microscopia ótica do quartzo (MARQUES, 2013) .....	18
Figura 3.3 - Representação esquemática de uma interface (COELHO, 1984).....	21
Figura 3.4 - Balanço de forças na interface e no seio de um líquido. ....	23
Figura 3.5 – (A) Representação de um líquido em ascensão capilar. (B) Representação de um líquido em depressão capilar (BUTT et al., 2003).....	23
Figura 3.6 - Variação da tensão superficial da solução em função da concentração de soluto (adaptada de LEJA, 1982). ....	25
Figura 3.7 - Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na recuperação de quartzo na flotação, na presença de acetato de alquil amônio. Adaptado de FUERSTENAU et al. (1964).....	25
Figura 3.8 - Ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida, destacando as três dimensões de superfícies envolvidas. ....	26
Figura 3.9 - Representação de uma gota que foi submetida a um aumento de pressão (UFSM, 2013)	28
Figura 3.10 - Ascensão capilar de um líquido em um leito poroso de partículas (IVESON et al., 2000) .....	30
Figura 3.11 - Exemplo de curva obtida em ensaio Washburn (ALMEIDA, 2013).....	32
Figura 3.12 - Formação de carga elétrica na superfície de metais (BRANDÃO, 2014). ....	33
Figura 3.13 - Formação de carga elétrica na superfície do quartzo (BRANDÃO, 2014). ....	34
Figura 3.14 - Dupla camada elétrica (ZETA METER, ----).....	35
Figura 3.15 - Variação na concentração iônica e na densidade de carga da Dupla Camada Elétrica (ZETA METER, ----).....	36
Figura 3.16 - Molécula genérica de amina primária (I), secundária (II) e terciária (III).....	38
Figura 3.17 - Fluxograma com síntese das rotas de produção de aminas e seus derivados (NEDER & LEAL FILHO, 2005). ....	41

Figura 3.18 - Diagrama de concentração logarítmica para $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ de dodecilamina (BULATOVIC, 2007).....	42
Figura 3.19 - Modelos esquemáticos de micelas: esférico, cilíndrico e folheto biomolecular (LEJA, 1982). .....	44
Figura 3.20 - Variação da tensão superficial para surfatantes de diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica.....	44
Figura 3.21 - Esquemática das etapas do mecanismo de adsorção da amina: A: Adsorção de íons individuais; B: Formação de hemimicelas; C: Formação de multicamadas (SMITH & AKHTAR, 1976, adaptado) Apud, MARQUES, 2013.....	48
Figura 3.22 - Estrutura da $\alpha$ -D-(+)-glucopiranosose. Átomos de hidrogênio ligados aos carbonos C-2 e C-5 não estão apresentados (adaptado de LEJA, 1982). .....	50
Figura 3.23 - Amilose (Estrutura helicoidal com ligações $\alpha$ -glicosídicas), adaptado de LEJA, 1982). .....	50
Figura 3.24 - Amilopectina (Cadeia ramificada de amilose) (adaptado de LEJA, 1982). .....	51
Figura 3.25 - (A) Estrutura helicoidal da amilose. (B) Estrutura ramificada da amilopectina (BRANDÃO, 2014) .....	51
Figura 3.26 - Esquema de reação para mecanismos de formação de complexo e ligações de hidrogênio (WEISSENBORN et al., 1995). .....	56
Figura 3.27 - Flotabilidade do quartzo e da hematita em função do pH e de concentrações de amido e amina (HENDRIKS & SMITH, 1972). .....	58
Figura 3.28 - Coadsorção de polímero catiônico de alto peso molecular PAMA e dodecilamina sobre a superfície do quartzo, resultando em depressão da flotação (SOMASUNDARAN & RAMACHANDRAN, 1988). .....	59
Figura 3.29 - Modelo esquemático para o complexo amilose/SDS (A) com propriedades não cristalinas; (B) com propriedades cristalinas (SVENSSON et al., 1996). .....	61
Figura 3.30 - Modelo esquemático para o complexo amilopectina/SDS (SVENSSON et al., 1996). ..	61
Figura 3.31 - Diagrama esquemático de curvas de pontos de inflexão para surfatantes puros em solução (linha sólida) e solução de surfatante + polímero (linha tracejada). B1 representa o ponto inicial da interação entre surfatante e polímero, e B2 o ponto final, quando o polímero está saturado com surfatante. C1 representa a concentração micelar crítica de surfatante em solução e C2 a CMC da solução de surfatante + polímero (SVENSSON et al., 1996). .....	63

Figura 4.1 – Tubo de Hallimond modificado. ....	67
Figura 4.2 – Montagem para determinação do potencial zeta das partículas minerais através do equipamento Zeta Meter.....	70
Figura 5.1 - Difratoograma de raios-X da amostra de quartzo ( $\lambda K\alpha$ Cu=1,54060Å). ....	72
Figura 5.2 - Difratoograma de raios-X da amostra de hematita ( $\lambda K\alpha$ Cu=1,54060Å).....	72
Figura 5.3 - Flotabilidade de hematita e quartzo em função da concentração de amina, pH=10,0.....	73
Figura 5.4 - Flotabilidade da hematita em relação à concentração dos depressores, com amina (10 mg/L) em pH=10,0.....	74
Figura 5.5 - Flotabilidade de quartzo com 10 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10. ....	75
Figura 5.6 - Flotabilidade de quartzo com 20 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10. ....	75
Figura 5.7 - Flotabilidade de quartzo com 40 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10. ....	76
Figura 5.8 - Flotabilidade de quartzo com 60 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10. ....	76
Figura 5.9 - Flotabilidade de quartzo com 80 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10. ....	77
Figura 5.10 - Flotabilidade de quartzo com 100 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10.....	77
Figura 5.11 - Flotabilidade de quartzo em função de diferentes concentrações de amina e maizena, pH=10.....	78
Figura 5.12 - Flotabilidade do quartzo em função do pH e do tipo de amido (80 mg/L de amina e 80 mg/L de amido). ....	79
Figura 5.13 – Queda na flotabilidade entre condições com amidex e maizena.....	81
Figura 5.14 - Flotabilidade do quartzo com 60 mg/L de amido em função do pH e da concentração de amina. ....	81
Figura 5.15 - Queda na flotabilidade entre condições com 20 mg/L de amina e 100mg/L de amina...	82

Figura 5.16 – Potencial zeta do quartzo em função do pH e da concentração de amina (0,001 M de NaCl)..... 83

Figura 5.17 - Potencial zeta do quartzo em função do pH e da concentração de reagentes (0,001 M de NaCl)..... 84

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 - Grupos representativos de aminas (Adaptado de BULATOVIC, 2007).....	38
Tabela III.2 - Características de coletores da Clariant para flotação de silicatos (CASSOLA & BARTALINI, 2010).....	40
Tabela III.3 - Concentração micelar crítica de alguns derivados de aminas (ROBBINS, 1977; WALTSON & MANSER, 1968). ....	45
Tabela III.4 - Fatores que afetam a solubilidade das aminas e suas influências. ....	46
Tabela IV.1 – Amostras estudadas.....	64
Tabela IV.2 - Equipamentos empregados na realização dos experimentos .....	64
Tabela IV.3 – Reagentes utilizados.....	65
Tabela IV.4 – Ensaio realizados com os minerais .....	65
Tabela V.1 – Cálculo da diferença da flotabilidade entre condições com amidex e maizena para cada nível de pH.....	80
Tabela V.2 – Cálculo da diferença da flotabilidade entre condições com 20 e 100 mg/L de amina para cada nível de pH.....	82

## RESUMO

Amina, quando adicionada em solução aquosa contendo quartzo, adsorve-se na interface sólido-líquido sob certas condições de pH, tornando as partículas de quartzo hidrofóbicas. Entretanto, tal hidrofobicidade pode ser afetada pela adição de amido, que é capaz de adsorver-se mutuamente com a amina, possivelmente devido à formação de um complexo helicoidal entre os reagentes, denominado de clatrato. Assim, o quartzo readquire caráter hidrofílico, uma vez que a amina é mascarada pelo invólucro de amido. Existem poucos estudos sobre interações entre amido e surfatante na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. Vislumbrando-se o estudo das condições que implicam a formação destes complexos, foram realizados ensaios de microflotação e eletroforese. Nos ensaios de microflotação, foi estudada a flotabilidade dos minerais hematita e quartzo com os reagentes eteramina (espumante e coletor de quartzo) e os amidos maizena e amidex 4001 (depressores de hematita). Observou-se que a maizena promoveu diminuição da flotabilidade do quartzo, reduzindo de 95% para 35% com aumento da dosagem de amina. O amidex não mostrou essa tendência em nenhuma das condições estudadas. A depressão do quartzo foi favorecida pelo aumento nas dosagens tanto de maizena quanto de amina, e por condições básicas de pH. Os ensaios de eletroforese, para determinação do potencial zeta, foram realizados em uma primeira etapa com quartzo na presença de NaCl e amina nas concentrações de 0 mg/L, 50 mg/L e 80mg/L. O ponto isoelétrico (PIE) observado foi de 2.0, 6.0 e 8.5, respectivamente. Em uma segunda etapa, realizou-se ensaios com amina e maizena em concentrações de 80 mg/L, nas quais houve evidência da formação de clatratos. Nessas condições o potencial zeta apresentou valores menos negativos em pH superior a 7, quando comparado com o potencial zeta de quartzo condicionado apenas com amina. Por fim realizou-se ensaios com amina e amidex em concentrações de 80 mg/L, nas quais não foi observada variação significativa do potencial zeta quando comparado com o potencial zeta de quartzo com amina nas mesmas condições.

## ABSTRACT

Amines adsorb at the solid-liquid interface when added to aqueous solution which contains quartz particles under certain pH conditions, rendering these particles hydrophobic. However, this hydrophobicity may be affected by the addition of starch into the system, which is capable of adsorbing mutually with amine due to the formation of a helical complex between the reagents, called clathrate. Therefore, the quartz particles reacquire a hydrophilic surface since the amine is hidden by the starch envelopment. There are few studies on starch-surfactant interaction in the reverse cationic iron ore flotation. Aiming to study the conditions involving the formation of these complexes, microflotation and electrophoresis experiments were conducted with hematite and quartz and the reagents etheramine (frother and quartz collector) and corn starch and Amidex 4001 (hematite depressants). It was observed that the corn starch promoted a decrease in the flotability of quartz, dropping from 95% to 35% as amine dosage was increased. Amidex did not show this trend at any condition investigated. Quartz depression was favored by the increase in the dosage of both amine and corn starch and by alkaline pH conditions. The electrophoresis experiments for zeta potential measurements were conducted in two stages. In the first stage, the quartz particles were studied in the presence of an indifferent electrolyte and amine at the concentrations of 0 mg/L, 50 mg/L e 80mg/L. The isoelectric point (IEP) was achieved at pH values 2.0, 6.0 and 8.5 respectively. In the second stage, experiments were conducted with amine and corn starch at 80 mg/L and evidences of the formation of clathrates were observed. In these conditions, higher zeta potential values were obtained when compared with the results obtained for quartz with amine only.

# 1. INTRODUÇÃO

Aproximadamente 81% do ferro produzido no mundo é utilizado na siderurgia. A composição química que um minério deve apresentar para a siderurgia tem como requisito teor-limite mínimo de ferro (que não constitui um problema para o Brasil, cujas jazidas possuem teores elevados de ferro) e teor-limite máximo de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e fósforo (P). Apesar de grandes avanços, a obtenção de teor final de  $\text{SiO}_2$  inferior a 1% nas usinas de beneficiamento mineral é um grande desafio a ser enfrentado pelas mineradoras de ferro.

O sistema de concentração de minério de ferro consagrado no Brasil desde 1977 é a flotação catiônica reversa, na qual deprime-se os minerais-minério de ferro e flota-se a ganga silicática. Em termos de reagentes, o amido de milho é utilizado como depressor de óxidos e hidróxidos de ferro e a amina como coletor de quartzo e espumante. O condicionamento da polpa de minério de ferro, caso realizado diretamente com amina, tornaria tanto as partículas de minerais de ferro quanto as de quartzo hidrofóbicas. Isto impossibilitaria a concentração por flotação. Por essa razão, a polpa deve ser condicionada previamente em solução de amido gelatinizado, que adsorve-se seletivamente sobre as partículas de hematita, tornando-as imunes à adsorção da amina. Posteriormente, condiciona-se a polpa em solução de amina. Desse modo, ao final, espera-se que a hematita permaneça hidrofílica e o quartzo torne-se hidrofóbico.

Devido à alta demanda por ferro, os depósitos ferríferos brasileiros de altos teores têm se tornado escassos, sendo necessário iniciar a exploração de depósitos minerais com teores de ferro menores. O consumo de amina tende a aumentar com o aumento da quantidade de ganga silicática processada e diminuição da granulometria das partículas. Há indícios de que, em certas condições (composição do amido, granulometria, pH e dosagem de reagentes), o amido e o coletor (amina, neste caso) interagem, formando os clatratos – termo utilizado para denominar o composto molecular formado pelo alojamento das moléculas de amina no interior das moléculas de amido, que resulta na depressão de quartzo. A formação de clatratos pode justificar o indesejado aumento do teor de  $\text{SiO}_2$  no concentrado, o que compromete a qualidade do mesmo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

Apesar de inúmeros estudos visando elucidar os mecanismos de adsorção do amido, bem como as possíveis interações entre amido e amina, poucos trabalhos abordaram as possíveis interações entre esses reagentes na flotação catiônica reversa de minérios de ferro.

O propósito do presente trabalho é contribuir para o conhecimento da natureza das interações entre o amido e o surfatante, bem como estudar a influência das variáveis de processo pH e relações amido/amina na formação de tais complexos.

### **2.2 Objetivos específicos**

- i. Realizar caracterização mineralógica dos minerais hematita e quartzo através de difração de raios-X;
- ii. Através de ensaios de microflotação de quartzo verificar se há indícios de diminuição da flotabilidade do quartzo como consequência do aumento da dosagem de amina utilizando-se maizena e amidex como depressor;
- iii. Em caso positivo, verificar a influência das relações amido/amina e pH na formação de clatratos, bem como determinar as consequências destas interações no sistema de flotação;
- iv. Investigar a carga elétrica desses minerais em sistemas aquosos com e sem a presença de reagentes, visando à obtenção de informações pertinentes à descrição dos mecanismos de adsorção dos mesmos sobre as superfícies minerais e das implicações da formação dos clatratos no potencial zeta.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

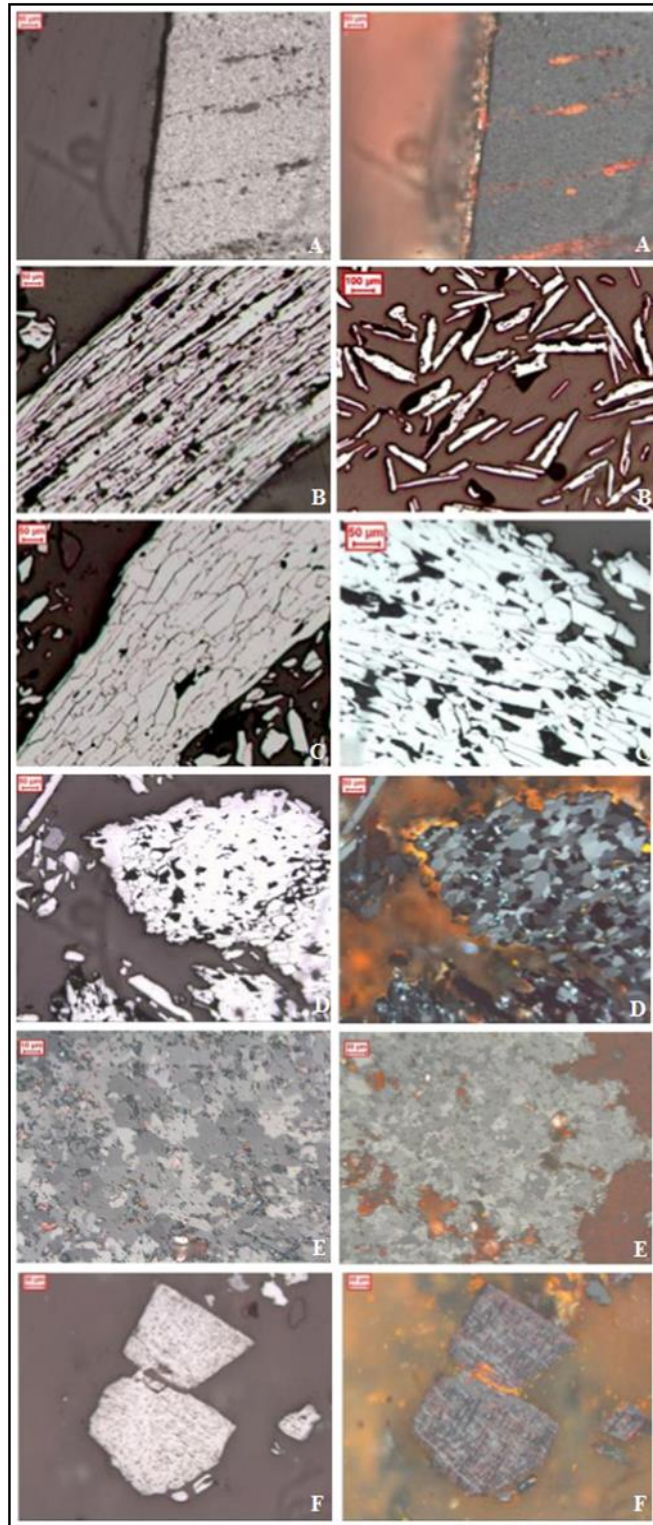
#### 3.1 Minerais-minério de ferro e minerais associados

Dentre os principais minerais portadores de ferro, pode-se citar hematita, goethita e magnetita (pertencentes à classe dos óxidos) como os principais. Com relação à ganga associada, o quartzo é o mais abundante, podendo haver também presença de gibbsita, caulinita, minerais de manganês, mica, sulfetos e carbonatos. Neste tópico serão abordados o quartzo e a hematita, por serem os principais constituintes do minério de ferro, e alvo do presente trabalho.

##### 3.1.1 Hematita

É um dos principais óxidos presentes na natureza e o mais importante mineral-minério de ferro, apresentando fórmula química  $Fe_2O_3$  (69,94% de ferro e 30,06% de oxigênio). Seu nome tem origem no grego *hemos*, que significa sangue, devido à cor avermelhada de seu traço. Dentre suas principais características, pode-se citar: traço vermelho ocre, brilhante a fosco, cor cinza grafite, clivagem ausente, fratura subconchoidal, transparência opaca, dureza entre 5,5 e 6,5 na escala Mohs, massa específica 5,26g/cm<sup>3</sup>, hábito maciço, compacto ou terroso e sistema cristalino hexagonal. Ocorre como mineral primário associado a depósitos de veios, rochas ígneas, metamórficas e sedimentares e também como produto de alteração da magnetita. No microscópio ótico de luz refletida apresenta cor cinza-esbranquiçada, por vezes com tonalidade azulada, havendo possibilidade de ocorrência de reflexões internas de cor vermelha. Quanto às propriedades de superfície, o mineral apresenta ponto isoelétrico (PIE) em pH próximo de 6,7 (DEER et al., 1992; MARQUES, 2013; FUERSTENAU, 1976; CROMIERES et al., 2002)

A hematita pode ocorrer sob diversos tipos morfológicos. A classificação utilizada subdivide o mineral da seguinte forma (MARQUES, 2013): hematita microcristalina (Figura 3.1A), hematita especular (Figura 3.1 B), hematita lamelar (Figura 3.1 C), hematita granular (Figura 3.1 D), hematita sinuosa (Figura 3.1E) e hematita martítica (Figura 3.1 F).



**Figura 3.1** - Microscopia ótica da hematita - A: Microcristalina; B: Especular; C: Lamelar; D: Granular; E: Sinuosa; F: Martítica. (MARQUES, 2013)

### 3.1.2 Quartzo

É o mineral mais abundante do planeta. Na mineração, representa o principal mineral de ganga para a grande maioria dos minérios. Sua fórmula química é  $SiO_2$  (46,7% de silício e 53,3% de oxigênio). Dentre suas principais características estão: traço branco, brilho vítreo, cores variadas, ausência de clivagem, fratura conchoidal, dureza 7,0 na escala Mohs, massa específica 2,65 g/cm<sup>3</sup>, hábito prismático a granular, sistema cristalino trigonal. Quanto às propriedades de superfície, apresenta ponto isoelétrico em pH próximo a 2. (MARQUES, 2013; FUERSTENAU, 1976; LOPES & LIMA, 2009). A microscopia ótica deste mineral é ilustrada na Figura 3.2.

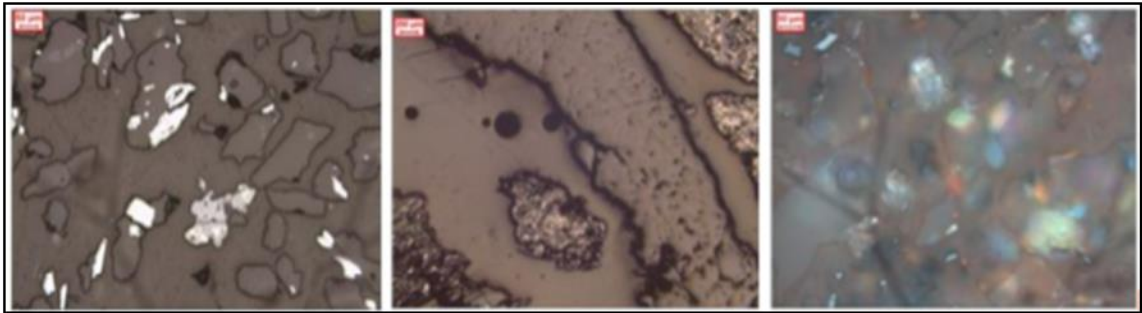


Figura 3.2 - Microscopia ótica do quartzo (MARQUES, 2013)

## 3.2 Flotação

### 3.2.1 Aspectos gerais

O desenvolvimento da indústria mundial nos últimos cem anos não teria sido possível sem a descoberta do processo de flotação. Os processos físicos tradicionais, gravimétricos, magnéticos e eletrostáticos, em grande parte baseados nas propriedades naturais dos minerais, não teriam possibilitado a escala de produção necessária dos metais básicos, metais nobres e fosfato, tão necessários ao desenvolvimento da agricultura e da indústria. Trata-se, portanto, sem exagero, de uma das grandes invenções tecnológicas recentes da humanidade.

As primeiras operações de processamento mineral utilizando o processo de flotação datam do início do século passado. Durante os últimos cem anos, observou-se um desenvolvimento contínuo da tecnologia envolvida, decorrente de investimentos em pesquisa,

principalmente durante as décadas de sessenta e setenta. Como consequência, nos últimos trinta anos, as aplicações do processo de flotação se multiplicaram (FERRAN, 2007).

No Brasil, a flotação desempenhou um papel fundamental para o crescimento da indústria mineral, principalmente para as indústrias de fosfato e de minério de ferro.

Operações de concentração mineral requerem três condições básicas (PERES et al., 2012):

- i. Liberalidade, alcançada através de operações de cominuição e classificação;
- ii. Diferenciabilidade, base da seletividade do método;
- iii. Separabilidade dinâmica, relacionada aos equipamentos empregados.

A liberação das partículas de diferentes minerais está relacionada ao seu tamanho. Nesse aspecto, é importante frisar que a crescente extração dos bens minerais tem aumentado a exploração de jazidas com mineralogias mais complexas e teores mais baixos. Com isso, a liberação tem sido alcançada em granulometrias cada vez menores, o que constitui um desafio à flotação.

A diferenciabilidade da flotação baseia-se no fato de que as superfícies de diferentes minerais podem apresentar distintos graus de hidrofobicidade, conceito esse que está relacionado à umectabilidade ou molhabilidade das partículas minerais. Partículas hidrofóbicas são apolares e menos ávidas por água, enquanto que partículas hidrofílicas são polares e têm grande afinidade com água. Na presença de diferentes graus de hidrofobicidade de partículas de mineral-minério e partículas de ganga, torna-se possível separá-las em fase aquosa através da inserção de bolhas de ar. Assim, partículas hidrofóbicas ligam-se às bolhas e aquelas hidrofílicas permanecem em suspensão.

O pequeno número de minerais naturalmente hidrofóbicos seria indicativo de uma gama restrita de aplicações da flotação. Contudo, a vasta gama de aplicações da técnica se deve à possibilidade de induzir a hidrofobicidade em minerais naturalmente hidrofílicos através da utilização de reagentes químicos denominados de coletores (PERES et al., 2012).

Vários aspectos químicos têm extrema importância para que a diferenciabilidade seja efetiva, e estão enumerados a seguir (CYTEC, 2010):

- i. Química interfacial envolvida entre as três fases presentes (mineral/sólido, água/líquido e ar/gás);

- ii. Química dos reagentes de flotação, que são necessários para induzir a hidrofobicidade (coletores), estabilizar espumas (espumantes) e ajustar características da solução ou tornar certos minerais imunes à ação do coletor (modificadores);
- iii. Química da água;
- iv. Química dos minerais.

A separabilidade dinâmica é alcançada através da utilização de máquinas de flotação, que possuem mecanismos capazes de manter as partículas em suspensão, possibilitar aeração da polpa e promover a coleta seletiva do mineral de interesse através do contato bolha/partícula. As máquinas de flotação podem ser divididas em três classes principais: células mecânicas, células pneumáticas e colunas de flotação (GUIMARÃES & PERES, 1995). A separabilidade dinâmica da flotação envolve diversos fatores físicos, relacionados tanto à operação (taxa de alimentação, distribuição de tamanhos das partículas e densidade da polpa) quanto ao equipamento propriamente dito (tipo de máquina, mecanismo de aeração, configurações de circuito e sistema de controle) (GUIMARÃES, 1997; CYTEC, 2010).

Apesar de simples em conceito, fica claro que a flotação é um processo extremamente complexo que envolve muitos fenômenos científicos e de engenharia (CYTEC, 2010).

### **3.2.2 Flotação de minérios de ferro**

Diferentes rotas de flotação são disponíveis para concentração de minério de ferro (ARAUJO et al., 2004):

- i. Flotação catiônica reversa de quartzo;
- ii. Flotação aniônica direta de óxidos de ferro;
- iii. Flotação aniônica reversa de quartzo ativado.

A maioria das pesquisas de rotas de concentração de minério de ferro ocorreram nos Estados Unidos nas décadas de 1930 e 1940. Hanna Mining Association e Cynamid desenvolveram as duas rotas de flotação aniônica, empregadas industrialmente em Michigan e Minnesota durante a década de 1950.

Concomitantemente, a filial da USBM em Minnesota desenvolveu a rota de flotação catiônica reversa.

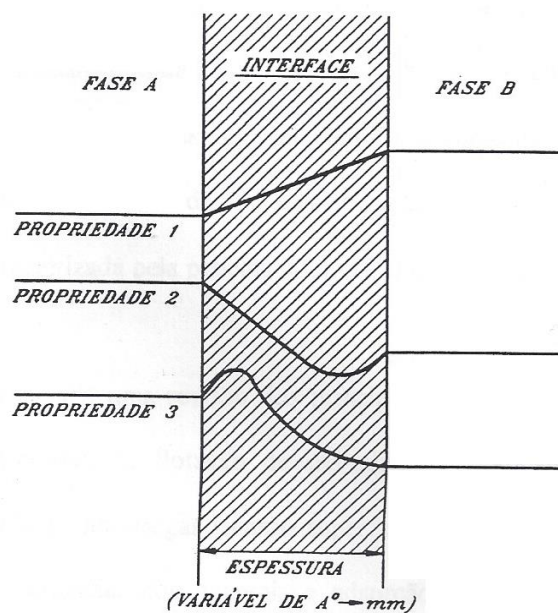
Apesar da grande variedade de rotas de flotação desenvolvidas, atualmente a rota de flotação catiônica reversa desenvolvida pela USBM é a mais amplamente utilizada na indústria de minério de ferro. Quartzo é flotado com eteramina ( $R - (OCH_2)_3 - NH_2$ ) parcialmente neutralizada com ácido acético e a hematita é deprimida com amido. NaOH é utilizado para ajustar o pH alcalino da polpa, que na maioria das vezes encontra-se na faixa de 10 a 10.5.

No Brasil, todas as grandes unidades produtoras de *pellet feed* utilizam a flotação catiônica reversa (HOUOT, 1983; FLINT et al., 1992; ARAUJO & PERES, 1995; MONTE & PERES, 2002), sendo este o sistema de flotação estudado no presente trabalho.

### 3.3 Tópicos de química de superfície

A propriedade diferenciadora da flotação está relacionada a fenômenos cuja compreensão requer conhecimentos básicos de propriedades das interfaces.

Uma fase pode ser definida como uma porção homogênea, fisicamente distinta e mecanicamente separável de um sistema. A região situada entre duas fases é denominada interface, que possui uma de suas dimensões extremamente reduzida. A transição de propriedades entre duas fases se faz de maneira gradual, conforme mostra a Figura 3.3.



**Figura 3.3** - Representação esquemática de uma interface (COELHO, 1984)

Considerando-se os três estados da matéria - sólido, líquido e gasoso - é possível a identificação de cinco tipos de interfaces: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás. Todos os tipos estão presentes em sistemas de flotação e serão discutidos a seguir. Uma interface sólido/sólido é exemplificada por uma partícula mineral recoberta por lamelas de outra espécie, através de um mecanismo essencialmente de atração eletrostática, fenômeno conhecido como *slimes coating*, de primordial importância para a flotação já que a partícula perde totalmente sua identidade superficial. Uma partícula mineral imersa em meio aquoso caracteriza uma interface sólido/líquido. Uma bolha de gás aderida a uma partícula mineral exemplifica uma interface sólido/gás, supondo-se que no momento da adesão a película líquida que circunda a bolha sofre um processo de afinamento até a ruptura. Alguns reagentes de flotação são imiscíveis em água, caracterizando uma interface líquido/líquido. Para facilitar o acesso desses reagentes às interfaces sólido/líquido e líquido/gás, muitas vezes, faz-se necessária sua emulsificação. O melhor exemplo da interface líquido/gás é a película líquida que envolve uma bolha.

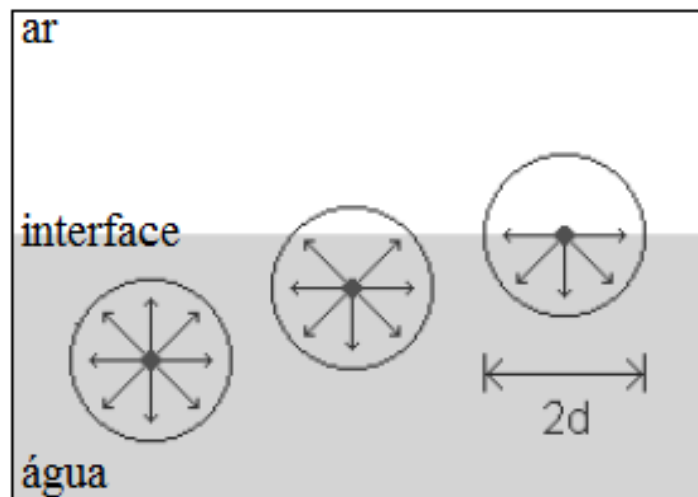
Mesmo com o auxílio das mais variadas técnicas de microscopia eletrônica, a pequena espessura das interfaces inviabiliza qualquer tentativa de observação direta de fenômenos interfaciais. Todo o conhecimento acumulado baseia-se em modelos empíricos e em medidas experimentais de três grandezas: tensão superficial, potencial zeta e adsorção. No presente trabalho serão abordados o potencial zeta, que foi uma das técnicas utilizadas no presente trabalho, e a tensão superficial.

O grau de flotabilidade de um determinado mineral após adsorção de reagentes de flotação é consequência da carga superficial que o sólido adquire e das tensões interfaciais no sistema de flotação. A microflotação em tubo de Hallimond modificado é uma técnica bastante utilizada para prever a flotabilidade de minerais puros e, juntamente com as outras grandezas citadas, pode fornecer informações úteis aos ensaios de flotação em bancada. Esta técnica será abordada no item 4.5.

### **3.3.1 Tensão superficial e agentes tensoativos**

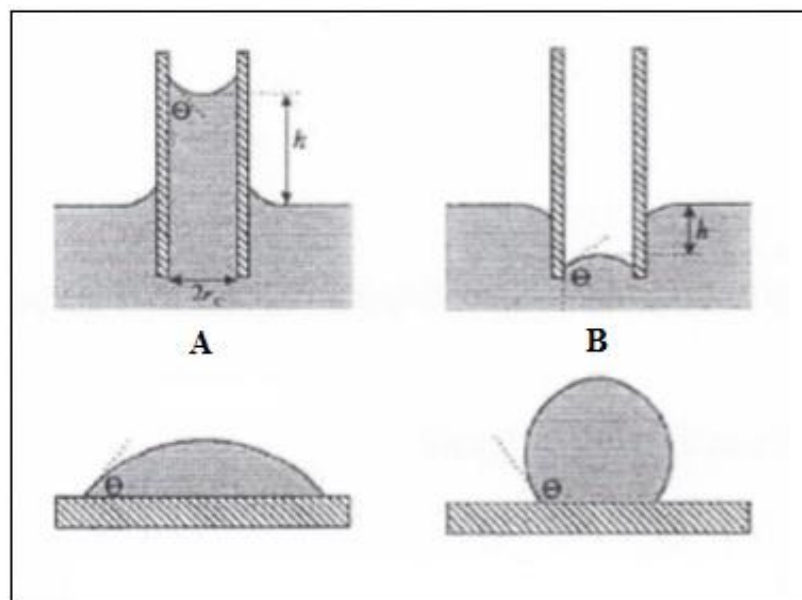
Considerando-se o sistema mostrado na Figura 3.4, as moléculas que encontram-se no interior da fase líquida são atraídas por forças iguais, de todos os lados, devido às moléculas vizinhas serem idênticas. Já as moléculas da superfície têm uma força resultante no sentido do interior da fase líquida. Em virtude dessa resultante, as moléculas superficiais tendem a

penetrar no interior do líquido e, em consequência, a superfície tende a contrair-se espontaneamente para adquirir área mínima possível. As forças intermoleculares envolvidas nestes fenômenos são de curto alcance (forças de van der Waals). Essa é a razão pela qual pequenas bolhas de líquido ou de gás tendem à forma esférica. Gotas maiores sofrem também ação da gravidade (RABOCKAI, 1979).



**Figura 3.4** - Balanço de forças na interface e no seio de um líquido.

A ascensão e depressão capilar (Figura 3.5) evidenciam a existência de tensão superficial.



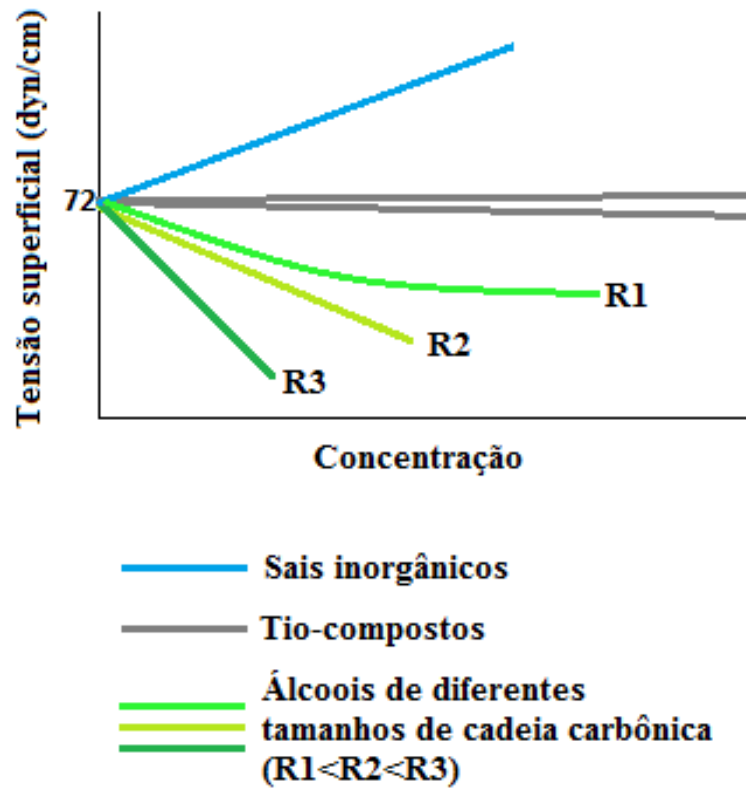
**Figura 3.5** – (A) Representação de um líquido em ascensão capilar. (B) Representação de um líquido em depressão capilar (BUTT et al., 2003).

Tensão superficial (ou interfacial) é o trabalho (isotérmico e reversível) por unidade de área ou força por unidade de comprimento necessários para deslocar moléculas do seio da solução para a região interfacial, aumentando assim a área da interface.

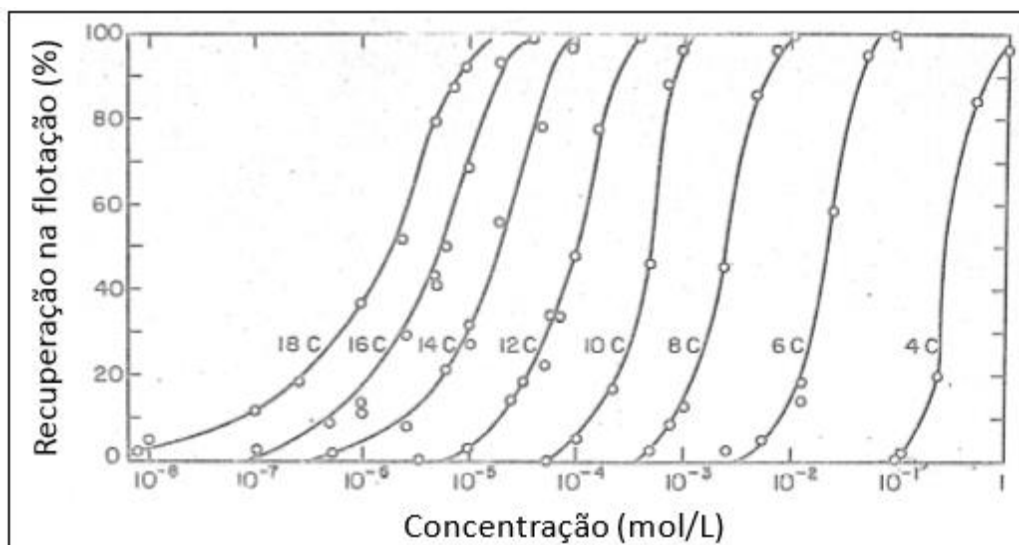
A tensão superficial de uma solução é, geralmente, afetada pela concentração do soluto. A presença de sais e bases (com exceção do hidróxido de amônio) elevam a tensão superficial em relação à da água. Isto porque, devido à forte interação íon-dipolo, existe tendência das moléculas ingressarem ao interior da solução. Para se levar moléculas do interior da solução à superfície, o trabalho necessário deve vencer as forças íon-dipolo e as forças de van der Waals. Nessas soluções, a região interfacial é mais pobre em soluto que o interior da solução.

As substâncias que diminuem a tensão superficial são denominadas de agentes tensoativos ou surfatantes. Como exemplos pode-se citar álcoois, carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, aminas e sais quaternário de amônio. Surfatantes são constituídos de moléculas anfipáticas, que contêm um grupo hidrofílico polar, e um grupo hidrofóbico não polar (constituído pela cadeia hidrocarbônica). A cadeia hidrocarbônica repele a água e tende, dessa forma, a abandonar a solução, de forma que o trabalho necessário para levar essas moléculas à superfície é pequeno. Em virtude disso, as moléculas acumulam-se na superfície, diminuindo as forças de coesão entre as moléculas de água com conseqüente abaixamento na tensão superficial.

A Figura 3.6 mostra a ação de diversos solutos sobre a tensão superficial da solução. Percebe-se claramente que, quanto maior a cadeia hidrocarbônica, maior a diminuição da tensão superficial. A Figura 3.7 mostra que, com o aumento da cadeia (de 4C para 18C, onde C representa o átomo de carbono), há uma diminuição na concentração do surfatante na qual uma dada recuperação na flotação é obtida. Porém, deve-se ressaltar que a solubilidade dos reagentes diminui com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica e reagentes contendo mais do que 16 carbonos podem não ser completamente dissolvidos, impactando negativamente na flotação (FUERSTENAU et al. 1964).



**Figura 3.6** - Variação da tensão superficial da solução em função da concentração de soluto (adaptada de LEJA, 1982).



**Figura 3.7** - Efeito do comprimento da cadeia hidrocarbônica na recuperação de quartzo na flotação, na presença de acetato de alquil amônio. Adaptado de FUERSTENAU et al. (1964).

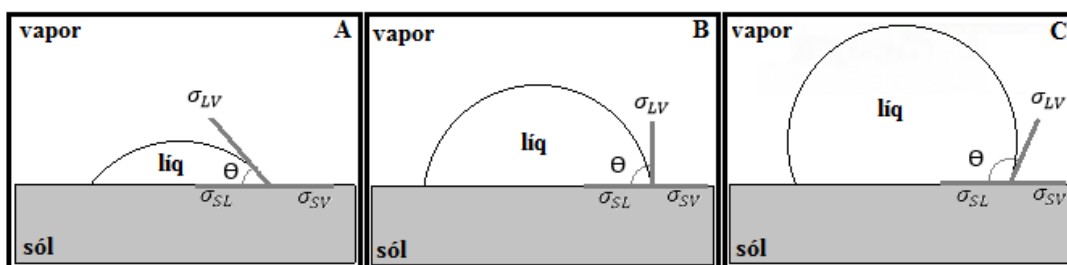
Existem vários métodos para medida de tensão superficial: método do capilar, método por pressão máxima das bolhas, método das placas de Wilhelmy, método do anel e método da gota pendente.

Para o cálculo direto do ângulo de contato de um sólido condicionado em um líquido pode-se utilizar o método Washburn, cujos aspectos principais serão discutidos no presente trabalho.

Primeiramente serão abordadas equações que relacionam a tensão superficial com o ângulo de contato e outras unidades mensuráveis utilizadas em métodos de medida de tensão superficial. Posteriormente será abordado o método Washburn de medida de tensão superficial.

### 3.3.1.1 Variação da tensão superficial com o ângulo de contato (Equação de Young Laplace)

Se uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida, há duas possibilidades: a gota pode se espalhar completamente sobre a superfície sólida (ângulo de contato =  $\theta = 0$ ), ou um ângulo de contato finito é estabelecido. Neste último caso, uma linha de contato de três fases, também chamada de linha tripla (Figura 3.8), é formada. Nesta linha, as três fases estão em contato: sólido, líquido e vapor (BUTT et al., 2003).



**Figura 3.8** - Ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida, destacando as três dimensões de superfícies envolvidas.

A equação de Young (Equação 1) relaciona o ângulo de contato com as tensões superficiais  $\sigma_{SL}$ ,  $\sigma_{LV}$  e  $\sigma_{SV}$  (BUTT et al., 2003).

$$\sigma_{LV} \cdot \cos \theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} \quad (1)$$

Onde:

$\theta$  → ângulo de contato líquido/vapor

$\sigma_{SL}$  → tensão interfacial sólido-líquido

$\sigma_{LV}$  → tensão interfacial líquido-vapor

$\sigma_{SV}$  → tensão interfacial sólido-vapor

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (2)$$

Para que a flotação ocorra,  $\cos \theta$  deve ser o menor possível, ou  $\theta$  deve ser o maior possível. Essa condição é alcançada se  $\sigma_{SV}$  for tão pequena quanto possível e  $\sigma_{SL}$  e  $\sigma_{LG}$  forem tão grandes quanto possível. Nessas condições, o surfatante deve adsorver-se com efetividade na interface sólido/gás (SOMASUNDARAN & RAMACHANDRAN, 1988).

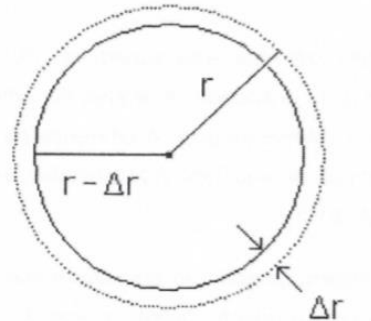
Uma forma de visualizar o processo de adesão partícula/bolha é imaginar que é necessário que ocorra destruição das interfaces sólido/líquido e líquido/gás e criação da interface sólido/gás.

Percebe-se que a Figura 3.8(A) representa um sólido hidrofílico, a Figura 3.8 (B) apresenta um sólido com grau de hidrofobicidade no limite de 90° e a Figura 3.8 (C) representa um sólido hidrofóbico.

A validade da equação de Young requer que a superfície sólida seja lisa, plana, homogênea, inerte, insolúvel, não reativa, não porosa e não deformável. Uma superfície que preencha todos os requisitos é referida como uma superfície ideal. No entanto, a grande maioria das superfícies não são ideais e os valores medidos de ângulo de contato em tais superfícies são referidos como ângulo de contato aparente,  $\theta_{app}$ . Para o caso específico de superfícies rugosas, o ângulo de contato aparente não apresenta relação alguma com o ângulo de contato da equação de Young.

### 3.3.1.2 Relação entre tensão superficial e diferença de pressão

Outra propriedade que é relacionada com a tensão superficial é a diferença de pressão através da superfície curva. Uma gota esférica de raio  $r$  sofre uma redução em seu volume devido a um aumento de pressão (Figura 3.9).



**Figura 3.9** - Representação de uma gota que foi submetida a um aumento de pressão (UFSM, 2013)

A energia associada ao trabalho das forças de tensão superficial é igual à energia associada ao trabalho de compressão da gota. Essas energias são dadas, respectivamente, pelas seguintes expressões:

$$\Delta W_1 = -\sigma_{LV} \Delta A \quad (3)$$

$$\Delta W_2 = -\Delta p \Delta V \quad (4)$$

Onde:

$\Delta W_1 \rightarrow$  energia associada ao trabalho das forças de tensão superficial;

$\Delta A \rightarrow$  variação da área superficial da gota;

$\Delta W_2 \rightarrow$  energia associada ao trabalho de compressão da gota;

$\Delta p \rightarrow$  diferença entre pressão interna e externa à gota;

$\Delta V \rightarrow$  variação de volume da gota, sendo esta relação dada por:  $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$ .

Ao se igualar essas duas energias, tem-se a seguinte relação:

$$\Delta p(4\pi r^2 \Delta r) = \sigma_{LV}(8\pi r \Delta r) \quad (5)$$

E daí, tem-se a equação de Young-Laplace, também conhecida como equação da pressão capilar:

$$\Delta p = \frac{2\sigma_{LV}}{r} \quad (6)$$

Conclui-se, a partir da equação 6, que a tensão superficial, numa superfície esférica de raio de curvatura  $r$ , contrabalança uma diferença de pressão  $\Delta p$ , mantendo um equilíbrio mecânico. A pressão exercida pelo lado côncavo da curva é sempre maior que a pressão no lado convexo. Quanto menor for a bolha ou gotícula, isto é, quanto menor for o raio  $r$ , maior será a diferença de pressão  $\Delta p$ . Em equilíbrio com a pressão capilar, tem-se a força gravitacional:

$$\rho_L g h = \frac{2\sigma_{LV} \cos \theta}{r_c} \quad (7)$$

Onde:

$h \rightarrow$  altura final atingida pelo líquido.

Pela equação 7, percebe-se que quanto maior a altura final do líquido, menor será o ângulo de contato e maior a molhabilidade do líquido.

Além disso, através da lei de Laplace e de Darcy (que descreve o fluxo de fluidos em tubos), pode-se determinar a cinética de ascensão capilar nas fases iniciais em que a força gravitacional é negligenciável (SALEH & GUIGON, 2008 *apud* ALMEIDA, 2013).

$$h^2 = \frac{\sigma_{LV} r_c \cos \theta}{\mu_L} t \quad (8)$$

Percebe-se que quanto menor o tempo, para atingir uma altura  $h$  dada, menor será o ângulo de contato e melhor a molhabilidade do líquido ao longo do tubo capilar.

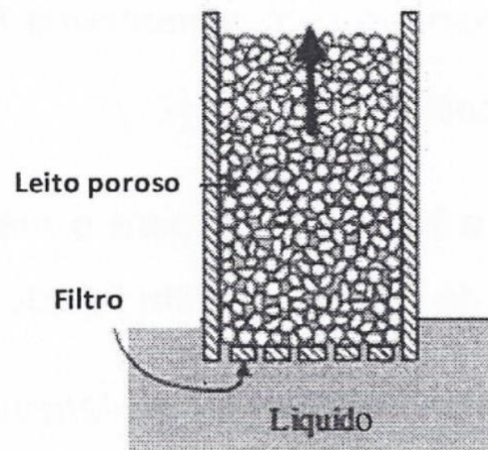
### 3.3.1.3 Método Washburn

O método Washburn é uma técnica dinâmica de determinação do ângulo de contato, baseando-se na taxa de infiltração do líquido através de um leito poroso de partículas devido

ao fenômeno de ascensão capilar (ALMEIDA, 2013). A Figura 3.10 esquematiza o leito poroso de partículas.

Em um nível teórico, este fenômeno é muito semelhante ao da ascensão capilar de um líquido em um único tubo, igualando o sistema poroso a um sistema de tubos paralelos e negligenciando-se o peso do líquido.

A cinética do líquido ascendente pode ser calculada por uma relação conhecida como equação de Washburn (SALEH & GUIGON, 2008 *apud* ALMEIDA, 2013).



**Figura 3.10** - Ascensão capilar de um líquido em um leito poroso de partículas (IVESON et al., 2000)

A equação 9 relaciona a massa de líquido com propriedades físicas do leito poroso:

$$m = hA\varepsilon\rho_l \quad (9)$$

Onde:

$m \rightarrow$  massa do líquido infiltrado no leito poroso;

$h \rightarrow$  altura do leito poroso;

$A \rightarrow$  área da seção transversal do leito poroso;

$\varepsilon \rightarrow$  porosidade do leito poroso;

$\rho_l \rightarrow$  densidade do líquido.

Ao se combinar as equações 8 e 9, tem-se a equação 10, conhecida como equação de Washburn:

$$m^2 = \frac{\sigma_{LV} \rho_l^2}{\mu_l} A^2 \varepsilon^2 r_c \cos \theta t \quad (10)$$

Nessa equação, tem-se que

$$\frac{\sigma_{LV} \rho_l^2}{\mu_l} \rightarrow \text{depende das propriedades do líquido;}$$

$\varepsilon^2 r_c \rightarrow$  depende da geometria das partículas sólidas e da compactação do leito poroso;

$A^2 \rightarrow$  depende da área do leito poroso.

A equação de Washburn acima descrita é a base teórica utilizada no método conhecido pelo mesmo nome para determinar o ângulo de contato de um líquido sobre o meio poroso.

A relação entre “m<sup>2</sup>” e “tempo”, encontrada na equação de Washburn, é uma função linear que permite calcular o ângulo de contato.

Para determinação da porosidade ( $\varepsilon$ ) e do raio capilar ( $r_c$ ) do leito poroso de partícula, faz-se necessária a realização de ensaio preliminar com líquido de referência, cuja molhabilidade do sólido em estudo é assumida perfeita. Com isso, determina-se o termo  $A^2 \varepsilon^2 r_c$ , conhecido como constante capilar (C), relacionado com o empacotamento e geometria do leito.

A equação 11 mostra como determinar C neste ensaio preliminar com líquido de referência:

$$C = \frac{m_{ref}^2}{t_{ref}} \frac{\mu_{ref}}{\sigma_{LV_{ref}} \rho_{ref}^2} \quad (11)$$

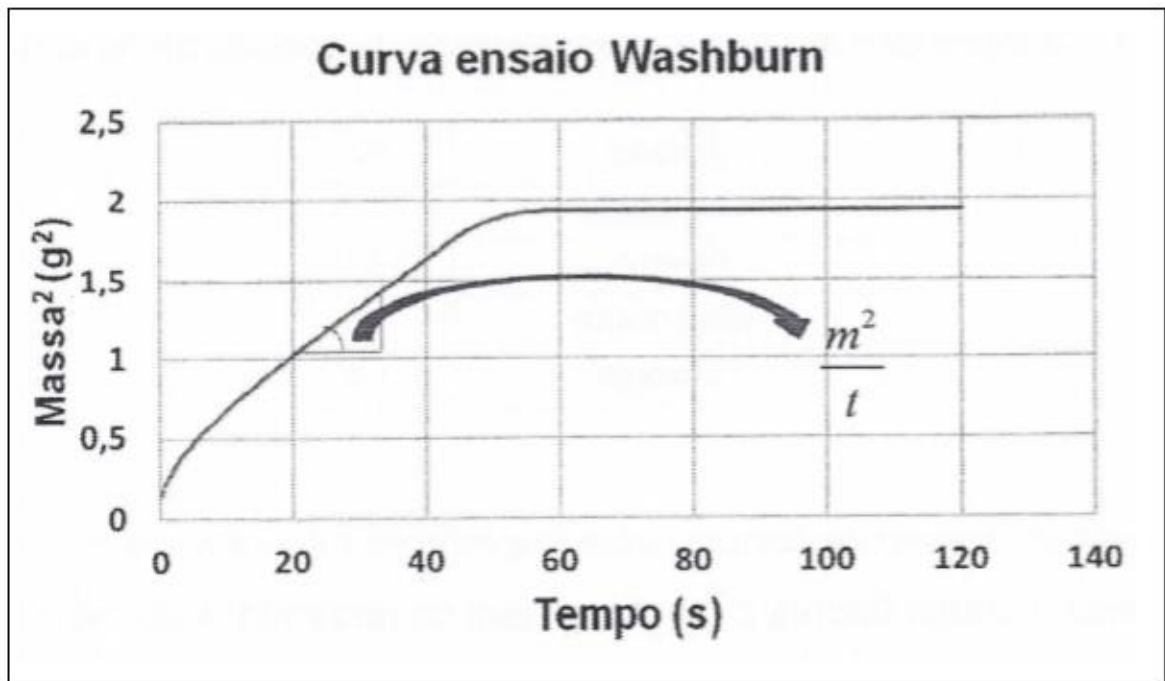
Onde:

$$\frac{m_{ref}^2}{t_{ref}} \rightarrow \text{taxa de infiltração obtida no ensaio preliminar.}$$

Após se determinar a constante capilar, é realizado um novo ensaio com o líquido a ser estudado e, dessa forma, é possível determinar o ângulo de contato utilizando-se a equação de Washburn e aplicando as propriedades do líquido em estudo.

$$\cos \theta = \frac{M^2}{t} \times \frac{\mu_l}{\sigma_{LV} \rho_l^2} \times \frac{1}{C} \quad (12)$$

O equipamento utilizado no método Washburn normalmente é um tensiômetro capaz de medir a massa de líquido infiltrado em relação ao tempo. A Figura 3.11 mostra um exemplo de uma curva obtida em um ensaio Washburn.



**Figura 3.11** - Exemplo de curva obtida em ensaio Washburn (ALMEIDA, 2013).

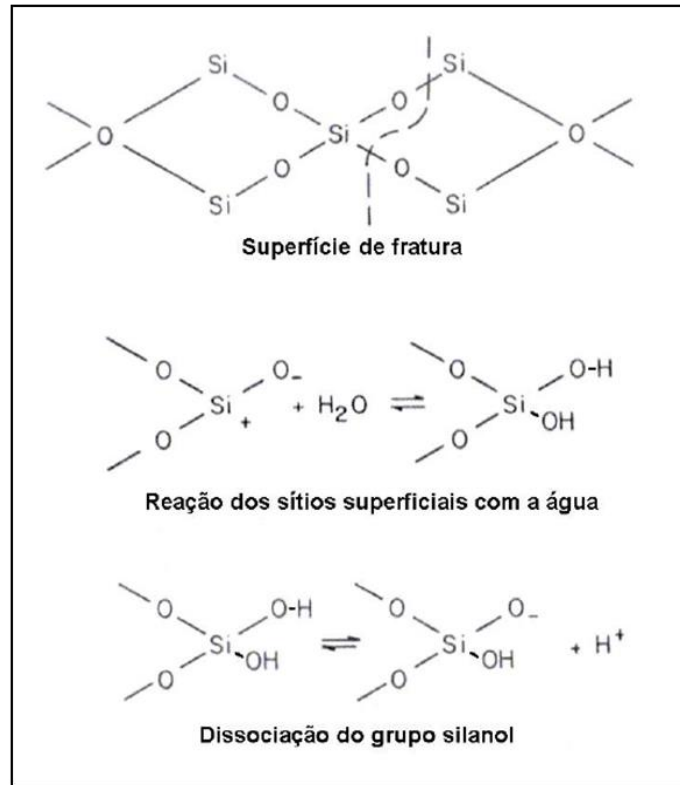
Pode-se perceber pela Figura 3.11 que o trecho da curva entre os tempos 0 e 50 s é uma reta, que indica relação linear entre o tempo e a massa de líquido infiltrada ao quadrado. Após este trecho linear, a curva atinge um patamar estável, indicando que o líquido saturou o leito de partículas.

A relação  $m^2/t$  indica a velocidade com que o líquido se infiltra no meio poroso. Quanto maior for a molhabilidade do líquido sobre o meio poroso, maior será esta relação.

### 3.3.2 Geração de carga elétrica superficial nos minerais

Segundo o princípio da eletroneutralidade, os elétrons devem ser distribuídos em uma





**Figura 3.13** - Formação de carga elétrica na superfície do quartzo (BRANDÃO, 2014).

### 3.3.3 Propriedades elétricas da interface sólido/líquido

As propriedades elétricas da interface são estudadas através do modelo da dupla camada elétrica – DCE. A seguir serão abordados os seguintes tópicos relacionados às propriedades elétricas da interface: dupla camada elétrica, potencial de superfície e potencial zeta.

#### 3.3.3.1 Dupla camada elétrica – DCE

As propriedades elétricas da superfície de partículas em suspensão são estudadas pelo modelo da dupla camada (DCE), segundo o qual a presença de uma superfície carregada atrai os íons de carga contrária em suspensão (contra íons) e repele os íons de mesma carga (co íons) de forma a manter uma neutralidade elétrica. Assim, é formada uma distribuição de íons caracterizada por duas regiões: uma região onde se encontram íons adsorvidos na superfície carregada (camada de Stern) e uma região polarizada (camada difusa) que envolve essa superfície e é formada por contra íons e co íons influenciados pelo campo elétrico em torno da

partícula. A concentração de contra íons decresce em direção ao seio da suspensão, onde se torna igual à concentração de co íons. Dessa forma, tem-se um potencial elétrico máximo na superfície da partícula e que decresce, também, em direção ao interior da suspensão (Figura 3.14). A densidade de carga em toda a distância a partir da superfície é igual à diferença entre a concentração de íons positivos e negativos naquele ponto (Figura 3.15).

Chama-se de dupla camada elétrica os contra íons anexados na camada de Stern e atmosfera carregada da camada difusa. A espessura desta camada depende do tipo e da concentração de íons na solução (BRANDÃO et al., 1990; ZETA METER, INC, ----).

Na camada de Stern ocorre adsorção específica. Esta camada pode ser subdividida em Plano Interno de Helmholtz (PIH), no qual ocorre adsorção específica de íons não hidratados, e Plano Externo de Helmholtz (PEH), no qual ocorre adsorção específica de íons hidratados. Os hidroxicomplexos são extremamente estáveis. Quando há algum outro tipo de íon capaz de expulsar o íon hidratado, conclui-se que a reação é extremamente forte. A adsorção específica só pode ser desfeita no caso da presença de um outro reagente ainda mais específico e reativo com os sítios do sólido em questão.

Já a adsorção não específica ocorre na camada difusa.

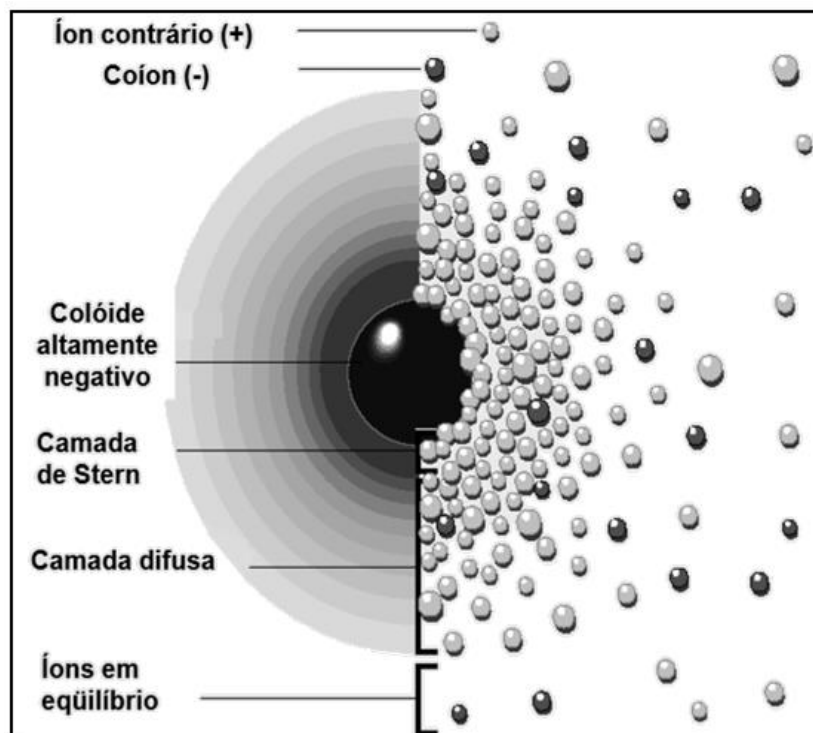
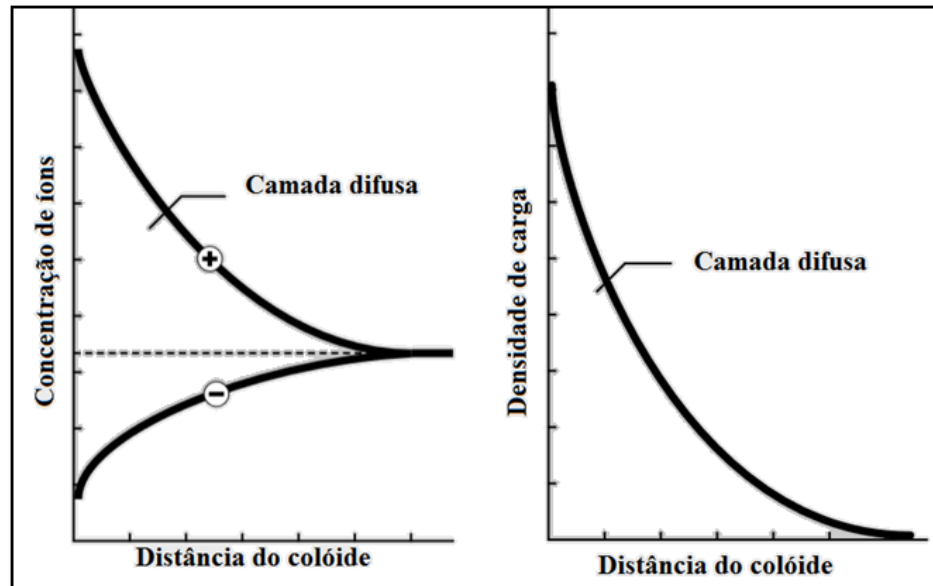


Figura 3.14 - Dupla camada elétrica (ZETA METER, ----).



**Figura 3.15** - Variação na concentração iônica e na densidade de carga da Dupla Camada Elétrica (ZETA METER, ----).

### 3.3.3.2 Potencial de superfície

Como consequência da Dupla Camada Elétrica (DCE), existe uma diferença de potencial eletrocinético entre a superfície do sólido e qualquer ponto da suspensão. Essa diferença de tensão é da ordem de milivolts e é denominada de potencial de superfície. A magnitude do potencial de superfície está relacionada com a carga de superfície e a espessura da dupla camada elétrica. À medida que distancia-se da superfície, o potencial cai aproximadamente linearmente na camada de Stern e exponencialmente na camada difusa, aproximando-se de zero no limite imaginário da dupla camada (ZETA METER, ----).

### 3.3.3.3 Eletroforese e Potencial Zeta

Uma partícula carregada em solução se move com uma velocidade fixa em um campo elétrico. Este fenômeno é denominado de eletroforese. A mobilidade da partícula está relacionada com a constante dielétrica do meio, com a viscosidade do líquido e com o potencial elétrico entre a partícula e o líquido em movimento. A fronteira onde ocorre o rompimento da interface sólido/líquido é chamada de plano de cisalhamento, e é geralmente definida como o ponto em que a camada de Stern e a camada difusa se encontram. Considera-se que a camada de Stern seja intimamente ligada ao colóide (ao contrário da camada difusa).

O potencial zeta assume valor nulo quando a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. Nessa situação, o logaritmo negativo da atividade do íon determinador de potencial (IDP) é chamado ponto isoelétrico (PIE). Caso os IDP sejam  $H^+$  e  $OH^-$ , o ponto isoelétrico é definido como o pH no qual o potencial zeta é nulo. Em valores de pH acima do PIE, as partículas minerais apresentam carga superficial negativa e, para valores inferiores, verifica-se carga superficial positiva. O PZC (ponto de carga zero) é o logaritmo negativo da atividade de um dos IDP para a qual a carga líquida na superfície do sólido é nula, sendo determinado por medida direta de adsorção dos IDP. Para situações em que só existe adsorção não específica, o ponto de carga nula coincide com o ponto isoelétrico, e então surgiu uma confusão comum na literatura entre as duas definições.

Os conceitos de potencial zeta e PIE são extremamente importantes, uma vez que permitem prever o estado de agregação em suspensões e a eficácia de reagentes no processo de flotação.

Embora o potencial zeta seja um valor medido em uma região intermediária, é por vezes considerado mais significativo do que o potencial de superfície.

### **3.4 Reagentes de flotação**

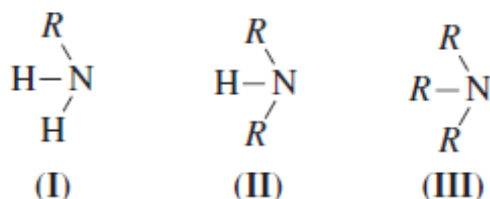
Na flotação catiônica reversa de minérios de ferro, aminas são utilizadas como coletores de quartzo e espumante, e amido é utilizado como depressor de hematita. Estes reagentes serão abordados a seguir.

#### **3.4.1 Amina**

A primeira aplicação de aminas graxas como agente de flotação de minérios deu-se em 1939, na mina de Carlsbald, no estado do Novo México – EUA, na separação de silvita (KCl) e halita (NaCl). O sucesso deste novo coletor se disseminou rapidamente e, em pouco tempo, quase todas as minas de potássio da América do Norte haviam convertido seus processos de concentração para o uso de aminas graxas (NEDER, 2005).

Estima-se que em 2005 aproximadamente 5.500 toneladas de derivados de aminas eram utilizadas anualmente no Brasil em processos de concentração de hematita, willemita, calamina, pirocloro, calcita, magnesita, silvita e apatita (NEDER & LEAL FILHO, 2005).

Conceitualmente, aminas são moléculas de amônia ( $NH_3$ ) ou derivadas dela, onde um, dois ou três átomos de hidrogênio são substituídos por grupos alifáticos monovalentes, gerando, respectivamente, amina primária, secundária e terciária, que estão esquematizadas na Figura 3.16. Suas principais matérias-primas são óleos e gorduras (saturadas ou não). Suas cadeias carbônicas possuem entre 8 e 22 átomos de carbono (SOLOMONS, 1996; ROSE & ROSE, 1957).



**Figura 3.16** - Molécula genérica de amina primária (I), secundária (II) e terciária (III).

O nitrogênio é elemento comum em todas as aminas, apresentando elétrons desemparelhados. Segundo a definição de ácido/base de Lewis, o nitrogênio e seus compostos, por serem doadores de elétrons, são classificados como bases. Este par de elétrons não compartilhados pode reagir com ácidos, como doadores de elétrons (conferindo carga positiva à molécula), ou como receptores de prótons (formando sais) (NEDER & LEAL FILHO, 2005).

As aminas podem também ser classificadas de acordo com o método pelo qual elas são obtidas e pelo comprimento da cadeia hidrocarbônica, conforme mostra a Tabela III.1.

**Tabela III.1** - Grupos representativos de aminas (Adaptado de BULATOVIC, 2007)

Grupo	Estrutura	R	Forma
Amina graxa	$R-NH_2$	$C_{12}-C_{24}$	Sólido/Pasta
Diamina graxa	$  \begin{array}{c} H \\   \\ R-N-C-C-C-NH_2 \end{array}  $	$C_{12}-C_{24}$	Sólido/Pasta
Eteramina	$R-O-C-C-C-NH_2$	$C_6-C_{13}$	Líquido
Eterdiamina	$R-O-C-C-C-N-C-C-C-NH_2$	$C_8-C_{13}$	Líquido
Condensado	$  \begin{array}{c} H & H & H \\   &   &   \\ R-C-N-C-C-N-C-N-C-R \\    & &    \\ O & & O \end{array}  $	$C_{18}$	Sólido/Pasta

As aminas graxas têm em sua molécula uma parte hidrofóbica de origem oleosa, cuja fonte pode ser animal, vegetal ou mineral. Essa porção encontra-se ligada ao nitrogênio. Pode apresentar variações quanto ao:

- i. Comprimento da cadeia hidrocarbônica;
- ii. Grau de saturação do grupo alquil;
- iii. Número de grupos alquil ligados ao nitrogênio (primária/ secundária/ terciária).

São derivadas de ácidos graxos através da conversão dos ácidos em nitratos, seguida por hidrogenação catalítica das nitrilas em aminas. As reações para obtenção de aminas graxas foram bem detalhadas por BULATOVIC (2007). Segundo PAPINI et al. (2001), a utilização dessa classe de aminas na flotação catiônica reversa de minérios de ferro levou a um concentrado com elevados teores de sílica.

Eteraminas são produzidas através de reação de álcool com acrilonitrila e posterior redução. Este tipo de amina contém um átomo de oxigênio na cadeia hidrocarbônica, separado do nitrogênio por três átomos de carbono. A presença do oxigênio confere caráter hidrofílico ao grupo hidrofóbico, aumentando a solubilidade da molécula, e facilitando assim o acesso do reagente às interfaces sólido/líquido e líquido/gás (BULATOVIC, 2007; ARAUJO et al., 2004). A cinética da interação partícula/bolha requer o alinhamento do dipolo da molécula em um tempo muito pequeno. ARAUJO et al. (2004) propuseram que a adição do grupo éter aumenta a elasticidade do filme líquido das bolhas, afetando também o momento de dipolo da cabeça polar e, assim, diminui o tempo de reorientação dos dipolos e melhora a habilidade espumante da amina. O nome eteramina se deve à presença da ligação covalente C-O, característica da função orgânica éter.

De acordo com PAPINI et al. (2001), para um minério da mina de Tamanduá, as etermonoaminas apresentam maior eficiência coletora que as eterdiaminas. Por outro lado, quando associadas com querosene, as eterdiaminas apresentaram maior eficiência de coleta que as etermonoaminas.

Mistura de monoaminas com diaminas são comuns na prática industrial, por favorecerem a obtenção de concentrado com teor de sílica adequado à redução direta (PAPINI et al., 2001).

Acredita-se que a utilização de 80% de eteramina em conjunto com 20% de óleo diesel levaria a uma diminuição do consumo de amina, sem comprometer a recuperação metalúrgica (ARAUJO & SOUZA, 1997).

Condensados de amina são produtos da reação de poliamina com ácidos orgânicos. Em geral têm curto comprimento de cadeia hidrocarbônica, com três ou mais átomos de nitrogênio presentes. Estes compostos podem apresentar diferentes números de nitrogênio na

cadeia hidrocarbônica, e pode-se dizer que não apresentam tanta importância quanto as aminas graxas e eteraminas como coletores na flotação (BULATOVIC, 2007).

A Clariant está entre os principais fornecedores de aminas. Na Tabela III.2 estão as características de suas aminas utilizadas na flotação de silicatos.

**Tabela III.2** - Características de coletores da Clariant para flotação de silicatos (CASSOLA & BARTALINI, 2010).

Coletor (etermonoamina)	Característica da cadeia	Grau de neutralização (%)	Comentários
Flotigam EDA	Média – ramificada	50	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coletor de silicatos como quartzo, micas e feldspatos.</li> <li>• A definição é função dos teores e granulometria de alimentação.</li> <li>• Flotigam Eda e Eda C são empregados na concentração de minérios hematíticos.</li> </ul>
Flotigam EDA-3	Média – ramificada	30	
Flotigam EDA-C	Média – ramificada	50	
Flotigam EDA-3C	Média – ramificada	30	
Flotigam 5499	Curta – ramificada	50	
Flotigam 5436	Média – ramificada	50	
Coletor (eterdiaminas)	Característica da cadeia	Grau de neutralização (%)	Comentários
Flotigam 2835	Longa – ramificada	50	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coletor de silicatos para minérios magnéticos.</li> <li>• Pode ser usado em conjunto com etermonoamina para otimização da recuperação metalúrgica em minérios hematíticos.</li> </ul>
Flotigam 2835 -2	Longa – ramificada	20	
Flotigam 2835 -2L	Longa – linear	20	
Flotigam 3135	Média – ramificada	35	
Flotigam LDD-2	Longa – linear – ramificada	50	

\* CLARIANT. *Relatório de pesquisa: reagentes alternativos*. São Paulo, 2008. [acesso restrito].

### 3.4.1.1 Rotas de produção

As principais rotas de produção das aminas começam pela cisão dos óleos e gorduras, produzindo-se ácidos graxos pela reação com água, ou álcoois graxos pela reação com metanol ou hidróxido de sódio. Estes dois compostos são, então, matérias-primas para produção das aminas e seus derivados. A Figura 3.17 sintetiza as rotas de produção das aminas e seus derivados utilizados como coletores na flotação.

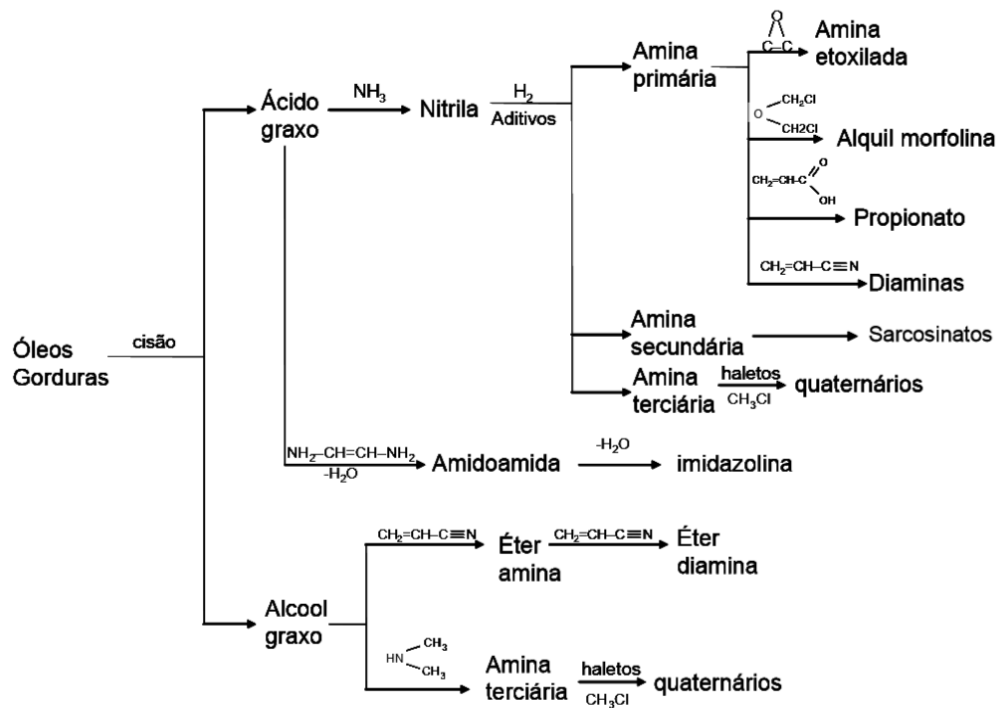
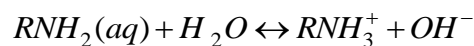


Figura 3.17 - Fluxograma com síntese das rotas de produção de aminas e seus derivados (NEDER & LEAL FILHO, 2005).

### 3.4.1.2 Dissociação

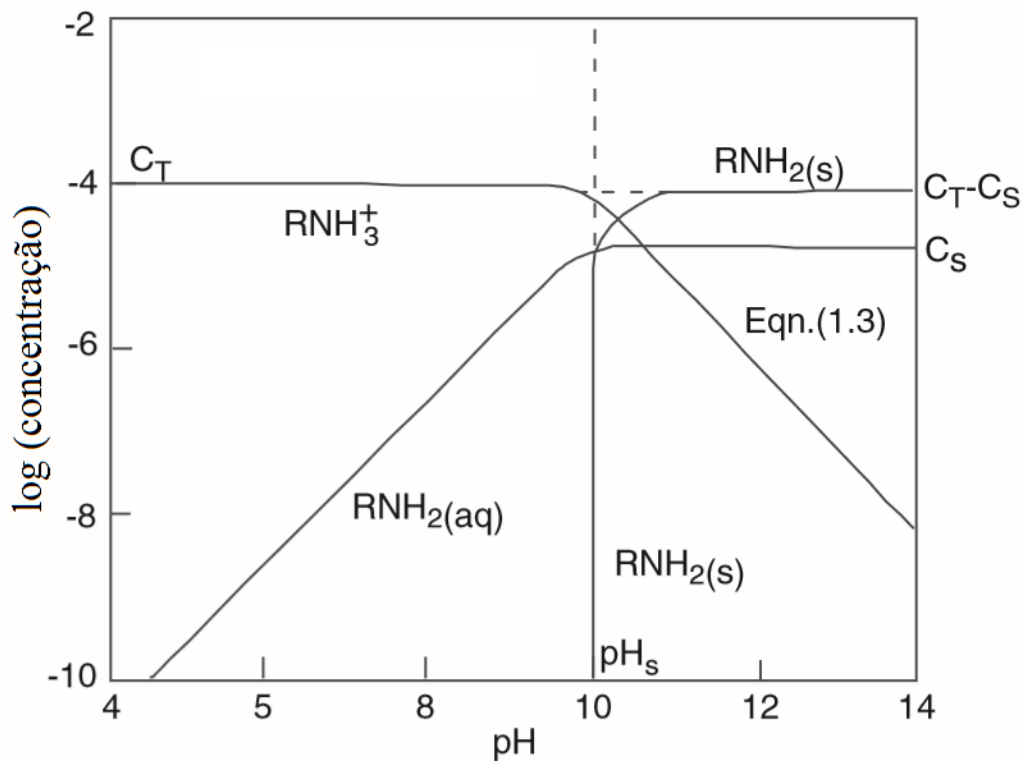
Uma das principais propriedades das aminas é a propensão à hidrólise ou dissociação, governada pelo pH da solução, afetando fortemente a atividade superficial através da predominância da espécie iônica ou molecular (PERES et al., 2012).

As aminas dissociam-se em solução aquosa seguindo a seguinte reação:



$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2(aq)]} = 4,35 \times 10^{-4} (25^\circ C) \text{ para n-dodecilamina} \quad (13)$$

Aminas quaternárias são bases fortes, ionizando-se em toda faixa de pH. Já as aminas primárias, secundárias e terciárias são bases fracas, portanto sua ionização depende do pH. A presença de determinadas espécies em detrimento de outras devido ao pH pode ser representada pelo diagrama logarítmico de concentração, mostrado na Figura 3.18.



**Figura 3.18** - Diagrama de concentração logarítmica para  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  de dodecilamina (BULATOVIC, 2007)

A dependência da solubilidade com o pH está claramente mostrada na Figura 3.18. Nos valores de pH superiores a 10, predomina-se a espécie molecular ( $RNH_2$ ). Nos valores de pH inferiores a 10, predomina-se a espécie iônica ( $RNH_3^+$ ).

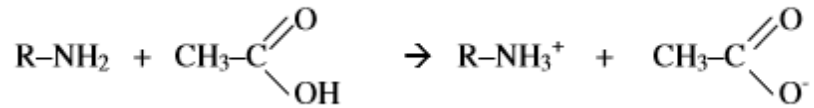
A flotação deve ser realizada em faixa de pH que estabilize tanto as espécies catiônicas quanto as espécies moleculares, tornando possível que as primeiras atuem como coletoras e as segundas como espumantes (ARAÚJO et al., 2004).

### 3.4.1.3 Neutralização

Teoricamente, a utilização de etermonoaminas na faixa de pH que favoreça sua forma iônica seria suficiente para obtenção de adequado grau de solubilidade. Entretanto, na prática isso não acontece, tornando-se necessário realizar neutralização das mesmas.

Neutralização é a reação das aminas (base de Lewis – doador de par de elétrons) com um ácido (ácido de Lewis – receptor de par de elétrons) formando um sal.

As aminas são comumente neutralizadas com ácido acético (etanoico), conforme a seguinte reação:



Atualmente, a maioria das eteraminas são neutralizadas com graus entre 25 e 30%. Valores baixos de neutralização não ionizam cátions do grupo amina o suficiente para os requerimentos da flotação e valores altos de neutralização impedem a presença de aminas não ionizadas, que são importantes para diminuir a repulsão eletrostática que ocorre na superfície do quartzo devido aos cátions adsorvidos, além de atuarem como espumante. As aminas geralmente são comercializadas já neutralizadas.

#### 3.4.1.4 Concentração micelar crítica (CMC)

Uma característica dos coletores catiônicos, indesejável ao processo de flotação, é a capacidade de formar solução isotrópica de agregados micelares esféricos, elipsoidais e cilíndricos em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. A concentração na qual se inicia o processo de formação dessas estruturas (micelização) é chamada de concentração micelar crítica, ou simplesmente CMC, que é uma propriedade intrínseca e característica do produto. A partir da CMC os reagentes podem perder completamente sua capacidade de coleta, tanto por causar aprisionamento de coletores quanto por reverter a carga na superfície do mineral.

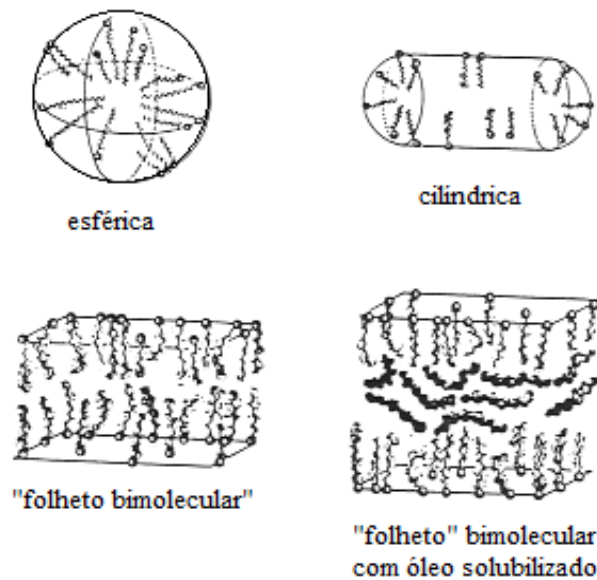
A geometria das micelas pode variar de acordo com os tipos de tensoativos e de acordo com o meio no qual estão solubilizados. Como regra geral, os tensoativos formam micelas quase esféricas de raio praticamente equivalente ao comprimento do radical hidrocarbônico (OSIPOW, 1963), sendo que micelas com outras geometrias (cilíndricas, elipsoides, placas e folhetos) também são possíveis de ser formadas (Figura 3.19) (GOULD, 1961).

A Figura 3.19 mostra o efeito da redução da tensão superficial versus a quantidade de tensoativo para surfatantes de diferentes tamanhos de cadeia. O ponto de inflexão da curva é denominado de concentração micelar crítica (CMC). Percebe-se que quanto maior a cadeia

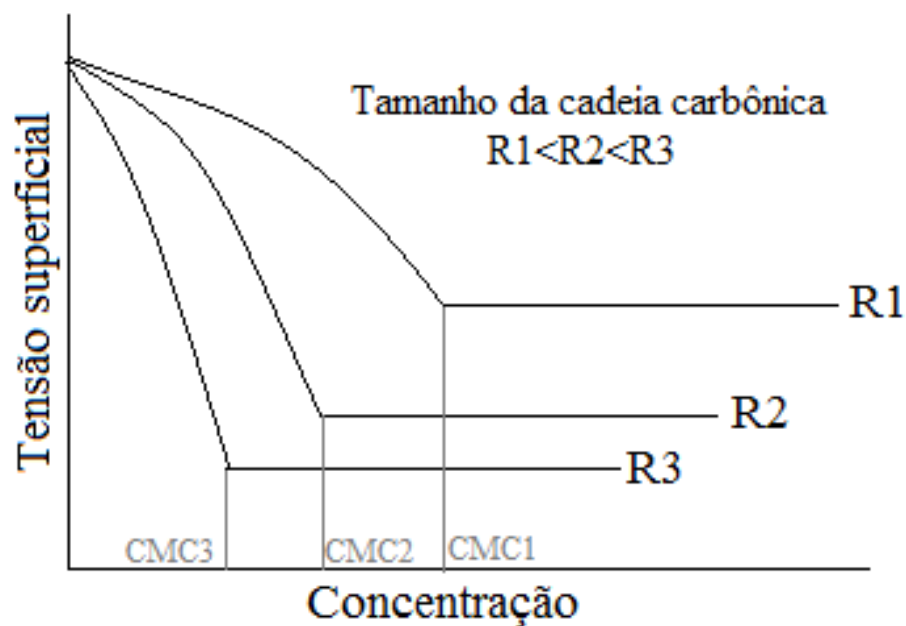
hidrocarbônica, menor é a CMC. Outro fator que leva à diminuição da CMC é a presença de eletrólitos. Na Tabela III.3 são fornecidos alguns valores de CMC para vários tipos de aminas.

WALTON e MANSER (1968) observaram que na proximidade da CMC as aminas primárias, tipo dodecilamina, simplesmente perdem sua propriedade de flotar silicatos.

A otimização da quantidade de tensoativos é, portanto, uma das chaves para o sucesso do processo de flotação.



**Figura 3.19** - Modelos esquemáticos de micelas: esférico, cilíndrico e folheto biomolecular (LEJA, 1982).



**Figura 3.20** - Variação da tensão superficial para surfatantes de diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica.

**Tabela III.3** - Concentração micelar crítica de alguns derivados de aminas (ROBBINS, 1977; WALTSON & MANSER, 1968).

<b>Tipos de aminas</b>	<b>CMC (mol/L)</b>
Decilamina	$3,2 \times 10^{-2}$
Dodecilamina	$1,3 \times 10^{-2}$
Tetradecilamina	$4,1 \times 10^{-3}$
Hexadecilamina	$0,8 \times 10^{-3}$
Octadecilamina	$1,9 \times 10^{-3}$
Brometo de dimetil didoecil amônio	$1,8 \times 10^{-4}$
Brometo de trimetil dodecil amônio	$1,75 \times 10^{-2}$
Propionato de dodecilamina	$1,65 \times 10^{-3}$

### 3.4.1.5 Solubilidade

A

Tabela III.4 sintetiza os fatores que afetam a solubilidade das aminas em água.

Quanto maior a cadeia hidrocarbônica, maior é a porção hidrofóbica da amina, e menor sua solubilidade. Por outro lado, para uma dada porção polar, quanto maior o tamanho da cadeia hidrocarbônica, maior a redução da tensão superficial da água, e maior a eficiência da flotação. Dessa forma, deve-se selecionar uma amina que mostre uma boa eficiência de coleta, e ao mesmo tempo solubilize-se bem em água.

**Tabela III.4** - Fatores que afetam a solubilidade das aminas e suas influências.

<b>Fator</b>	<b>Influência</b>
pH	Quanto maior o pH, menos solúvel é a amina
Peso molecular	Aminas de baixo peso molecular são mais solúveis que as de alto peso molecular
Quantidade de grupos alquila ligados ao N	Aminas primárias são mais solúveis, por isto constituem a única classe utilizada como coletor na flotação
Tipo de grupo funcional	Grupos OH aumentam a solubilidade. Grupo éter é capaz de formar ligações de hidrogênio com água. Isso justifica o uso das eteraminas, que têm maior solubilidade
Número de insaturações na cadeia hidrocarbônica	Quanto mais insaturações, maior a solubilidade
Presença de ramificações	Quanto mais ramificações, para um mesmo peso molecular, maior a solubilidade
Tamanho do grupo hidrofóbico	Quanto maior ele for, menor será a solubilidade
Grau de neutralização	Quanto maior ele for, maior será a solubilidade

### 3.4.1.6 Mecanismo de adsorção de aminas

A adsorção da amina sobre a superfície negativa do quartzo é de natureza eletrostática com baixa transferência de calor (SMITH & AKHTAR, 1976). As espécies  $H^+$  e  $OH^-$  são íons determinantes de potencial para silicatos. Dessa forma, não só os aspectos ligados ao equilíbrio da amina estão relacionados ao pH do sistema.

A teoria sobre o mecanismo de adsorção das aminas sobre o quartzo segue os modelos clássicos de adsorção de reagentes catiônicos desenvolvidos a partir de meados da década de 1950 por A. M. Gaudin e D. W. Fuerstenau, posteriormente aprimorados por diversos pesquisadores. Neste modelo a formação da película hidrofóbica adsorvida dá-se por estágios (Figura 3.21), detalhados por BRANDÃO (2014):

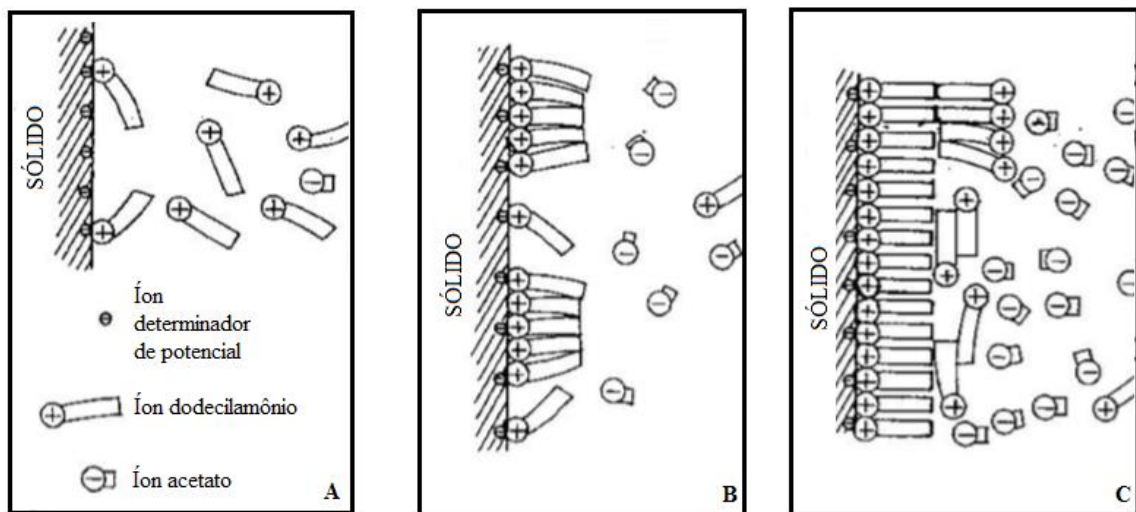
Estágio 1 – É a etapa inicial da adsorção e corresponde a densidades de adsorção ainda muito baixas. Nesta fase ocorre apenas adsorção não específica (atração eletrostática) entre o reagente e a superfície do mineral. O potencial zeta praticamente não varia, devido à baixa intensidade de adsorção, provavelmente devido à pequena carga elétrica total introduzida na dupla camada elétrica. (Figura 3.21 A).

Estágio 2 – Principia em concentrações maiores do surfatante. Ocorre um aumento pronunciado na taxa de variação, tanto da densidade de adsorção quanto do potencial zeta, resultantes de uma mudança na forma com que os íons são adsorvidos: começam nessa fase a ter importância crítica as associações entre as cadeias hidrocarbônicas dos íons coletores. Com isto, a adsorção passa a ser específica, uma vez que, além da força eletrostática, há também a contribuição das forças de ligação de van der Waals entre as cadeias de hidrocarbonetos. A energia extra introduzida pela interação entre as cadeias é de 0,62 kcal por mol por cada grupo  $CH_2$ . A especificidade da adsorção origina-se exatamente do efeito que os íons coletores previamente adsorvidos têm sobre os novos íons, os quais agora passam a adsorver preferencialmente junto aos anteriores, iniciando portanto a formação de associações entre as cadeias de hidrocarbonetos. Essas associações moleculares entre espécies adsorvidas, ligadas principalmente por ligações de van der Waals, foram denominadas hemimicelas, por analogia com as micelas dos surfatantes que se formam no meio de suas soluções. As concentrações em que as hemimicelas começam a ser formadas são cerca de 100 a 200 vezes menores do que a respectiva concentração crítica de formação de micelas no seio da solução

(CMC). O 2º estágio de adsorção procede à medida que aumenta-se a concentração global de surfatante adsorvido. Frequentemente, é neste estágio que há reversão de sinal do potencial zeta, devido à diminuição drástica de seu valor absoluto.

Como a imobilização da película adsorvida sobre a superfície do mineral é condição necessária à flotação, este estágio da adsorção é indispensável (Figura 3.21 B).

- Estágio 3: Corresponde a um decréscimo dos fenômenos ocorrentes no 2º estágio. Isto traduz-se por uma diminuição no aumento da intensidade de adsorção e do potencial zeta, que ocorre devido à cinética menos favorável, uma vez que a monocamada já está quase completa. Completada a monocamada, inicia-se o processo de adsorção em multicamadas, que traz de volta a partícula à sua condição hidrofílica (Figura 3.21 C).



**Figura 3.21** - Esquematização das etapas do mecanismo de adsorção da amina: A: Adsorção de íons individuais; B: Formação de hemicelas; C: Formação de multicamadas (SMITH & AKHTAR, 1976, adaptado) Apud, MARQUES, 2013.

É importante ressaltar que, em meio ácido, a espécie  $H^+$  é responsável pela redução de sítios negativos na superfície do quartzo, o que resulta na dessorção da amina (BLEIER et al., 1976). Por estas características, este processo de adsorção pode ser considerado reversível em condições alcalinas ou ácidas, não necessitando de condições extremas (OLIVEIRA et al., 1996).

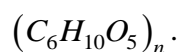
## 3.4.2 Amido

### 3.4.2.1 Aplicações na mineração

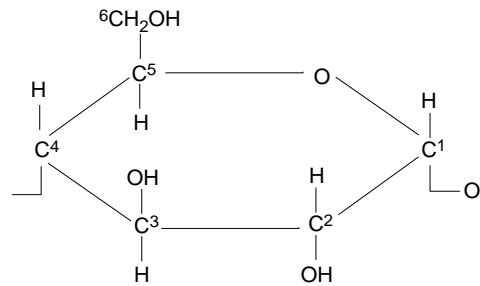
O amido de milho tem sido utilizado na flotação mineral desde 1931, quando Lange patenteou sua função de depressor seletivo na separação entre fosfato e quartzo (LANGE, 1931). Desde então, o reagente foi extensivamente testado para outros sistemas de flotação, sendo que nos dias de hoje é utilizado como depressor de óxidos de ferro (flotação catiônica reversa de minério de ferro), depressor de ganga carbonatítica e ferrífera (flotação direta de minério fosfático), depressor de ganga (argilo-minerais) na flotação direta de silvinita com aminas e depressor de hiperstênio (silicato de ferro e magnésio) na flotação direta de sulfeto de cobre. O grande tamanho das moléculas de amido faz com que se estendam na solução, podendo agir também como reagente floculante nas operações de espessamento ou clarificação e como aditivo nos processos de aglomeração e contenção eólica. Quando modificado através da degradação térmica em ambiente ácido, forma-se a dextrina (mesma composição química mas menor peso molecular), que pode adsorver-se sobre partículas minerais. A dextrina, por ser mais cara que o amido, é utilizada apenas quando ação dispersante também é requerida na flotação. A ampla utilização do amido no processamento mineral deve-se ao seu desempenho, disponibilidade e atoxidade.

### 3.4.2.2 Definição e características gerais

O amido é o segundo polímero natural mais abundante no reino vegetal, sendo a celulose (polimerização de glicose por ligações  $\beta$ -glicosídicas) o mais abundante. Trata-se de um derivado da condensação de moléculas de glicose geradas através do processo fotossintético de vegetais, sendo utilizado pelos mesmos como reserva energética na forma de partículas discretas ou grânulos. Apresenta a seguinte fórmula química simplificada:



Onde n, o número de moléculas de monossacarídeo D-glicose ou aldo-hexose (Figura 3.22) que compõem o amido, é grande. O dímero formado por duas moléculas de glicose ligadas por ligações  $\alpha$ -glicosídicas é denominado de maltose.



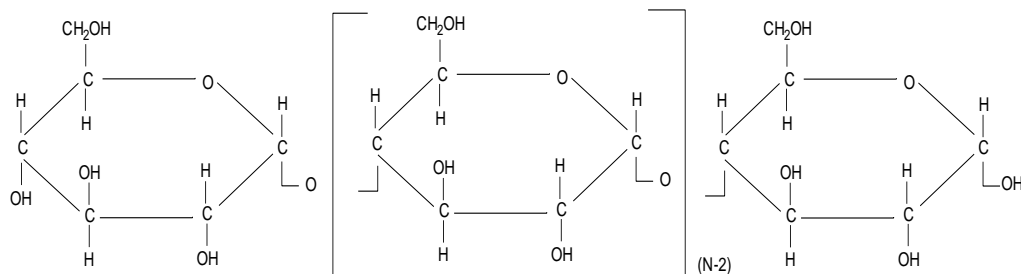
**Figura 3.22** - Estrutura da  $\alpha$ -D-(+)-glucopiranosose. Átomos de hidrogênio ligados aos carbonos C-2 e C-5 não estão apresentados (adaptado de LEJA, 1982).

A molécula de amido possui caráter hidrofílico devido à presença de grande número de radicais  $OH^-$  nas unidades glicose (PERES & CORRÊA, 1996).

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

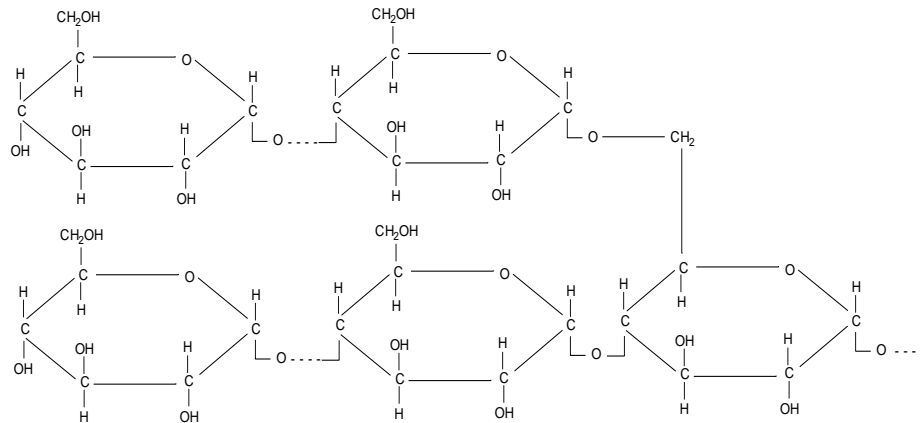
Os principais constituintes do amido possuem fórmula química semelhante (dada pela fórmula aproximada do amido) e estruturas de cadeia distintas:

i. Amilose (Figura 3.23): polímero linear no qual 200 a 1000 unidades D-glicose se unem através de ligações glicosídicas  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4). Quando em solução, sua molécula apresenta estrutura em forma de hélice (Figura 3.25) devido a ligações de hidrogênio intramolecular entre os grupos hidroxilas ligados aos carbonos C2 e C3 (ST-JAQUES et al., 1976);

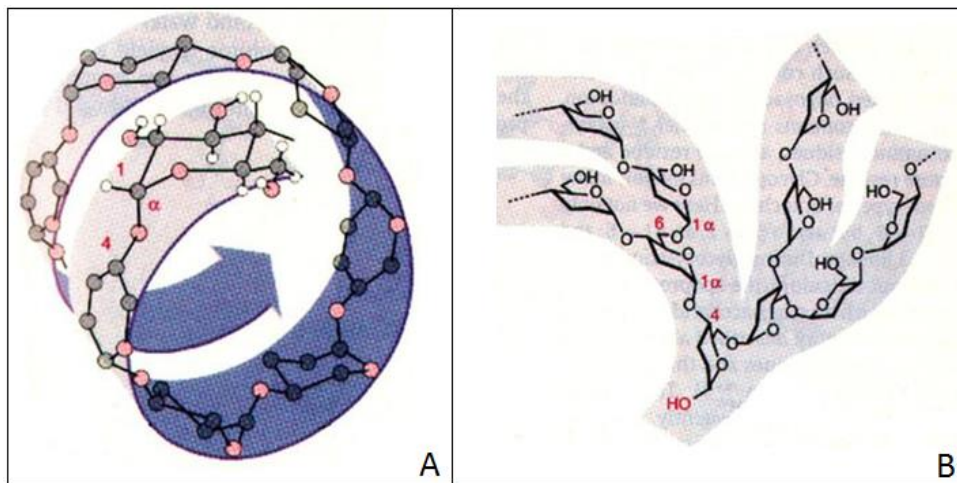


**Figura 3.23** - Amilose (Estrutura helicoidal com ligações  $\alpha$ -glicosídicas), adaptado de LEJA, 1982).

ii. Amilopectina (Figura 3.24): polímero ramificado no qual as ramificações se unem à cadeia principal através de ligações do tipo  $\alpha$ -1,6 glicosídicas. Formado por mais de 1500 unidades D-glicose, o que confere maior peso molecular à mesma. É um depressor mais eficiente de minerais de ferro (MORRISON & BOID, 1973).



**Figura 3.24** - Amilopectina (Cadeia ramificada de amilose) (adaptado de LEJA, 1982).



**Figura 3.25** - (A) Estrutura helicoidal da amilose. (B) Estrutura ramificada da amilopectina (BRANDÃO, 2014)

Amidos podem ser extraídos de diferentes fontes, de forma que o comprimento da cadeia, configuração, peso molecular e quantidade de impurezas podem variar consideravelmente (LIU et al., 2000).

A proporção amilopectina/amilose na fração amilácea de diversas substâncias vegetais também pode diferir bastante entre as fontes de amido. No caso do amido de milho, por exemplo, a relação 3/1 prevalece. Já o amido ceroso e o arroz glutinoso possuem 100% de amilopectina.

O peso molecular do amido varia de acordo com a quantidade presente dos dois tipos de polissacarídeos, e é muito difícil de ser determinado (ARAÚJO, 1988).

Além da amilose e da amilopectina, outros constituintes podem ocorrer no amido, dependendo do processo de extração utilizado. São eles: óleos, proteínas, lipídios e

compostos inorgânicos. A composição química e a importância quantitativa destes outros constituintes do amido variam de acordo com a espécie botânica da qual ele é extraído.

A proteína mais abundante presente no amido de milho, a zeína, apresenta ação depressora sobre a hematita (CORRÊA, 1994).

Os triglicérides (óleos) são potencialmente inibidores de espuma durante o processo de aeração da polpa de flotação. Para cada sistema de flotação existirá um teor limite de óleo acima do qual a ação inibidora se manifestará. Este limite é mais baixo na flotação de minério de ferro, pois as cadeias hidrocarbônicas das amins são mais curtas que as de sabões insolúveis dos ácidos graxos. O efeito de amidos com altos teores de óleo na inibição de espumas de flotação tem sido detectado industrialmente em diversas empresas do Quadrilátero Ferrífero. No caso de minerais de ferro teores de óleo superiores a 1,8% inibem a formação de espumas, prejudicando o processo de flotação (ARAUJO et al., 2004).

Matérias minerais e fibrosas são substâncias quimicamente inertes, não apresentando nenhum benefício ou dano sob este aspecto. No entanto, podem causar problemas mecânicos, tais como entupimento e desgaste de bombas (MONTE & PERES, 2002).

O processamento de amido de milho deve passar, portanto, por processo de degerminação, que consiste na passagem dos grãos de amido pelo interior de um cilindro no qual gira em alta rotação um eixo ao qual estão acopladas facas responsáveis pela remoção do embrião ou germe, que é a fração rica em óleo e proteínas. O grão degerminado (endosperma) passa por um brunidor para remoção da película rica em fibras (pericarpo) e matéria mineral e, posteriormente, é moído.

Para averiguação da origem de um determinado grânulo de amido é necessário caracterizá-lo através da determinação de seu tamanho e formato, bem como de suas proporções relativas de amilopectina e amilose. Isto é feito através de microscopia e titulações potenciométricas ou espectrofotométricas com reações ao iodo. Em geral, o tamanho dos grânulos varia num intervalo de 2 a 150 micrometros. Várias estruturas das plantas são capazes de sintetizar amido em alta proporção: folhas, caules, raízes e grãos, sendo as principais fontes de amido os cereais (como o milho, trigo e arroz) e raízes e tubérculos (como batata e mandioca).

Análises ao microscópio ótico com luz polarizada mostram que os grânulos de amido, em seu estado nativo, exibem birrefringência, evidenciando a estrutura altamente organizada dos mesmos. A cristalinidade é confirmada através da difração de maizena, que fornecem três tipos diferentes de difratogramas (ARAUJO, 1988; GREENWOOD, 1970; WHISTLER & DANIEL, 1983; WHISTLER & DANIEL, 1984).

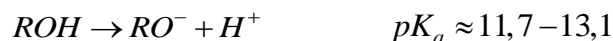
- i. Amido A: De cereais e grãos. Apresenta estruturas helicoidais paralelas (dextrógiras). Amilose cristaliza-se em células unitárias ortogonais, com 8 moléculas de água por célula.
- ii. Amido B: De tubérculos e raízes. Apresenta estruturas helicoidais paralelas (dextrógiras). Amilose cristaliza-se em células unitárias hexagonais, com 36 moléculas de água por célula.
- iii. Amido C: De vários feijões, ervilha e banana. Apresenta mistura de células unitárias A e B, possuindo uma forma de empacotamento cristalino intermediária entre os dois primeiros tipos.

Dentre todas as espécies vegetais em que o amido está presente, as mais atrativas são o milho e a mandioca. Em comparação com amidos de milho, amidos de mandioca apresentam gomas com maior viscosidade, indicativo de maior peso molecular, e teor de óleo desprezível, reduzindo a inibição da ação espumante.

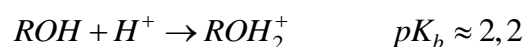
Estudos de mobilidade eletroforética (BALAJEE & IWASAKI, 1969) mostraram que a molécula de amido de milho apresenta carga negativa, cujo módulo aumenta com o pH, alcançando valor máximo entre pH 9 e 10. Na faixa de pH entre 3 e 11 não foi observada mudança no sinal de carga da amostra. Em soluções mais alcalinas a carga decresce rapidamente, o que foi relacionado à compressão da dupla camada elétrica.

Alguns autores consideram que a carga negativa do amido se deve à ionização de ácidos graxos, fosfatos e outros constituintes minoritários presentes, que conferem à sua molécula caráter negativo (SOMASUNDARAN, 1969; ARAUJO, 1988; PUGH, 1989). A oxidação e hidrólise de macromoléculas, a ionização dos grupos hidroxilas do amido (pH=12), especialmente nas posições C2 e C6, poderiam também contribuir à formação da carga negativa no amido (SOMASUNDARAN, 1969).

PARKS (1975) considerou as seguintes reações de dissociação para polissacarídeos:



Em soluções ácidas, eles podem se ligar a um próton extra:



A carga dos polissacarídeos é originada de suas dissociações. Assim, se um polissacarídeo tem grupos hidroxila com as dissociações acima equacionadas, ele deveria ter um ponto de carga zero (PCZ) em pH inferior a 5, o que é consistente com a carga negativa observada (PAVLOVIC, 2002).

### **3.4.2.3 Gelatinização do amido de milho não modificado e retrogradação**

Diversos solventes têm sido utilizados para preparação de soluções aquosas de amido e suas frações. Entretanto, existem dois principais métodos comumente utilizados na gelatinização de amidos de milho não-modificados: processo químico (soda cáustica) e processo térmico.

A gelatinização por efeito térmico consiste no aquecimento de uma suspensão de amido em água a uma temperatura superior a 56°C, que permita o enfraquecimento das pontes de hidrogênio intergranulares e, como consequência, o inchamento dos grânulos. Esse inchamento leva, inicialmente, à perda de birrefringência e posteriormente, à absorção de água de maneira a aumentar a transparência e viscosidade da suspensão.

A gelatinização por soda cáustica consiste na absorção de parte do álcali da solução diluída de hidróxido de sódio pelas moléculas da suspensão de amido.

Grânulos de diferentes composições e tamanhos gelatinizam-se em diferentes condições de tempo, temperatura e dosagem de soda cáustica. O parâmetro temperatura de gelatinização, por exemplo, é útil para identificação de um determinado amido, uma vez que a temperatura de gelatinização diminui com o aumento do conteúdo de amilopectina (PINTO et al., 1992).

Estudos de VIANA & SOUZA (1988) mostraram que, para uma relação amido/soda de 4:1, a gelatinização do amido convencional requer 3 a 4 minutos. Para a mesma relação amido/soda, o FLOTAMIL 70 exige 20 minutos. Por medida de segurança, recomenda-se um tempo de gelatinização de 30 minutos. Partículas de amido de granulometria superior a 1 mm são de difícil solubilização.

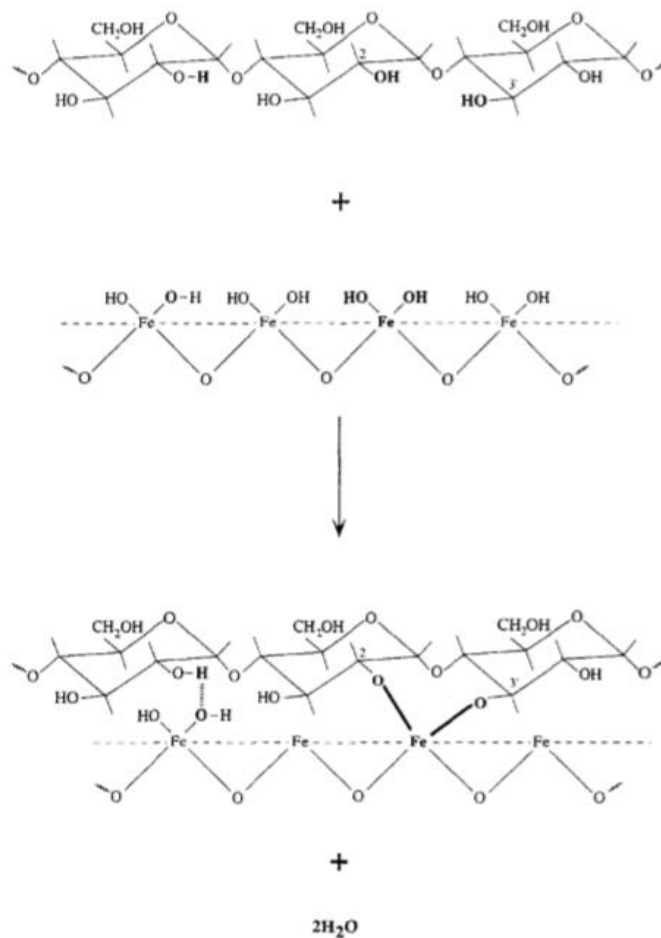
Quando os grânulos de amido estão intumescidos, pode ocorrer a saída de moléculas lineares de amilose do grânulo, que associam-se via pontes de hidrogênio, formando um precipitado e alterando as características da solução. Este fenômeno é denominado de retrogradação. Após a gelatinização, portanto, recomenda-se que o tempo de armazenamento não seja longo. A amilopectina retrograda apenas 10% em 100 dias, ao passo que a retrogradação da amilose leva apenas algumas horas, sendo favorecida por baixas temperaturas (ARAUJO, 1988; PAVLOVIC, 2002).

### 3.4.2.4 Mecanismo de adsorção do amido

A adsorção de polissacarídeos em superfícies minerais ainda não é bem compreendida, talvez pela complexidade da natureza do sistema e pela falta de técnicas experimentais apropriadas. Os seguintes mecanismos já foram propostos:

- i. Ligações de hidrogênio: As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do amido e os grupos hidroxila da superfície mineral foi a primeira proposta de mecanismo favorável apresentada por vários pesquisadores, como BALAJEE & IWASAKI (1969), HANNA (1973) e AFENYA (1982). Apesar de apresentarem baixo calor de adsorção, da ordem de  $2 \times 10^{-4} J/mol$ , o efeito cumulativo desta energia poderia ser bastante significativo para polímeros de médio a grande peso molecular. No sistema amido-hematita-quartzo, essas ligações parecem contribuir no efeito da adsorção. SOMASUNDARAM (1969) apresentou evidências de que na adsorção de polissacarídeos as ligações de hidrogênio não constituem o principal mecanismo. Mostrou que a fluorapatita deveria formar pontes de hidrogênio com maior facilidade que a calcita, porém, na realidade, adsorve menor quantidade de amido. RATH & SUBRAMANIAN (1997) afirmaram que depressores poliméricos apresentam maior capacidade de formar ligações de hidrogênio com minerais hidratados, em sistemas coloidais.
- ii. Interação eletrostática: Pode ser tanto de atração quanto de repulsão, a depender das cargas das superfícies minerais e das cadeias do polímero. Seu efeito pode causar diferenças em densidades de adsorção de amidos em minerais com cargas superficiais diferentes. BALAJEE & IWASAKI (1969) mostraram que o amido de milho é adsorvido preferencialmente pela hematita em relação ao quartzo, que apresenta-se mais negativo que a hematita em suspensões aquosas com pH entre 7 e 11. Assim sendo, a força repulsiva entre o amido e a hematita deve ser menor do que a existente entre o amido e o quartzo. Este fato seria uma justificativa para a maior adsorção de amido na superfície da hematita do que na superfície do quartzo (LIU, 1988; BALAJEE & IWSAKI, 1969).
- iii. Adsorção química: A complexação entre íons da rede cristalina do mineral e grupos polares dos polissacarídeos resulta na quimissorção do polímero, especialmente quando grupos funcionais diferentes são introduzidos na cadeia do polímero. Este tipo de interação tem sido proposto nos últimos anos (LIU & LASKOWSKI, 1989; WEISSENBORN et al., 1995<sup>a</sup>; RAJU et al., 1997; LIU et al., 2000). A Figura 3.26 representa bem este tipo de adsorção. LIU & LASKOWSKI (1989) estudaram a interação entre dextrina e íons metálicos

(chumbo, alumínio, magnésio, cobre e ferro), em solução aquosa, através da precipitação, em função do pH, onde os íons metálicos estão na forma hidroxilada, mostrando a importância dos sítios hidroxila na adsorção da dextrina. Estudos de adsorção realizados por PAVLOVIC (2002) indicam que a ligação da hematita com o amido ocorre através dos íons  $Fe^{3+}$  da superfície mineral. LIU et al. (2000) afirmam que a adsorção de polissacarídeos em minerais se dá através do metal hidroxilado na superfície mineral. Deste modo, a seletividade num sistema mineral seria governada por uma interação ácido/base, em que o metal com menor acidez exibe uma interação mais forte com o polissacarídeo. SUBRAMANIAN & NATARAJAN (1989) confirmaram a dependência do pH para a adsorção de amido em hematita e verificaram que a adsorção aumenta com a temperatura, indicando que ocorre uma interação química entre o amido e a hematita.



**Figura 3.26** - Esquema de reação para mecanismos de formação de complexo e ligações de hidrogênio (WEISSENBORN et al., 1995).

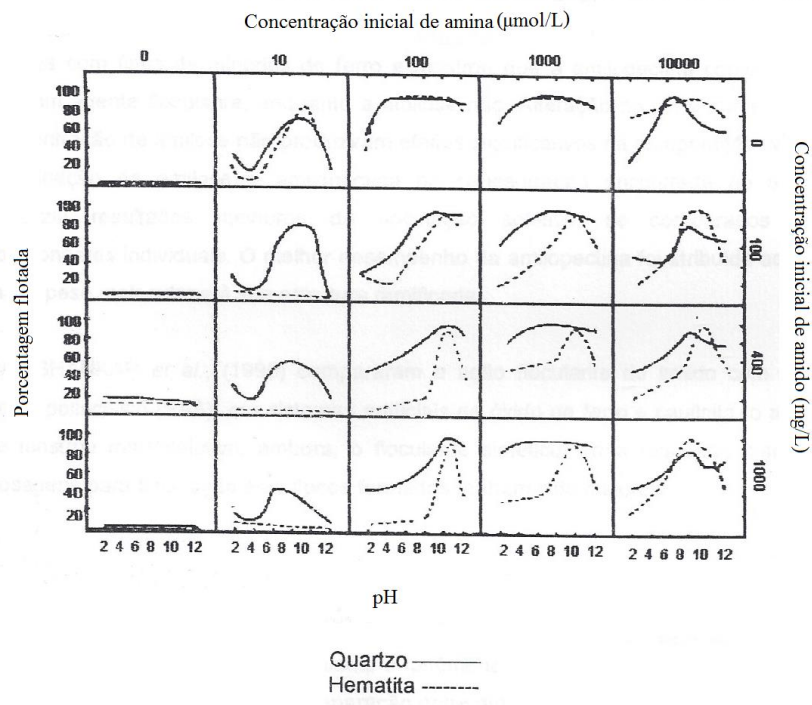
iv. Formação de sais: É um mecanismo no qual um íon metálico multivalente atua como ponte para a adsorção do polissacarídeo. Alguns autores têm mostrado que a adição de íons de cálcio e de bário aumenta significativamente a adsorção de amido e de seus derivados.

v. Ligações hidrofóbicas: A possibilidade de ocorrência de ligações hidrofóbicas foi proposta para a adsorção de dextrina (WIE & FUERSTENAU, 1974 e AFENYA, 1982). A dextrina, derivada do amido, aparentemente adsorve-se exclusivamente em minerais hidrofóbicos. Esta observação levou à teoria da “Adsorção por ligações hidrofóbicas” entre a dextrina e superfícies minerais. WIE & FUERSTENAU (1974) apresentaram essa hipótese com base no estudo da depressão da molibdenita com dextrina. Entretanto deve ser considerado que a molibdenita é anisotrópica: embora sua superfície seja hidrofóbica, lateralmente possui sítios metálicos expostos, o que a torna localmente hidrofílica. LIU et al. (1994) e LIU & LASKOWSKI (1989) propuseram que essa adsorção ocorre devido a estes sítios hidrofílicos, e que os sítios hidrofóbicos têm apenas um efeito sinérgico na adsorção.

### **3.4.3 Relação amido/amina e a flotação reversa de minério de ferro**

A relação entre amido e amina é importante na flotação reversa de minério de ferro, uma vez que amido de milho deprime tanto a flotação de hematita quanto de quartzo (PAVLOVIC, 2002). ARAUJO (1982), por exemplo, mostrou que a adição excessiva de amido numa relação amido/amina de 20:1 promove queda na flotabilidade do quartzo de 90%, mas a depressão de hematita é alcançada com relações muito inferiores (inferiores a 1:1). A flotação seletiva de quartzo é possível através do emprego de amido e amina em concentrações adequadas. Na prática industrial são mais utilizadas as relações entre amido/amina entre 3:1 e 8:1.

Percebe-se claramente a importância da relação amido/amina na flotabilidade de quartzo e hematita através da Figura 3.27. As melhores condições para flotação estão apresentadas na linha diagonal de aumento das concentrações de amido e amina. A condição ótima ocorreu a concentrações de  $10^{-5}$  molar de amina e 100mg/L de amido entre pH 6 e 10 (HENDRIKS & SMITH, 1972).



**Figura 3.27** - Flotabilidade do quartzo e da hematita em função do pH e de concentrações de amido e amina (HENDRIKS & SMITH, 1972).

### 3.4.4 Interações entre amido e coletor

Tensoativos, a depender de seu caráter iônico, podem causar formação de complexos de inclusão insolúvel entre suas cadeias hidrocarbônicas e as cadeias glicosídicas da fração amilose, alterando assim as propriedades do amido (SVENSSON et al., 1998; MIKUS et al., 1946; ZOBEL et al., 1967). Em geral, tensoativos aniônicos têm maior tendência à formação de complexos que tensoativos catiônicos (GODDARD, 1986).

TAKAGI & ISEMURA (1960) também mostraram evidências dessa interação analisando os efeitos do dodecilsulfonato de sódio em soluções de amilose e amilopectina, através da difração de raios-X e medidas de viscosidade. Esta interação foi relacionada à formação de um complexo entre o agente ativo de superfície e a amilose através de sua estrutura helicoidal.

SOMASUNDARAN (1969) considerou que o amido age na flotação diferentemente de outros depressores, por não prevenir a adsorção de surfatantes na superfície do mineral. Mostrou que o amido diminui o caráter hidrofóbico da calcita através de interações com o

oleato, as quais denominou de clatrato. Segundo o autor, essas interações ocorrem através do alojamento do oleato no interior das hélices do amido.

PARTRIDGE & SMITH (1972) e HENDRIX & SMITH (1972) discutiram a formação de complexos entre a amina e o amido, durante a flotação e a adsorção na superfície mineral. A formação do complexo foi atribuída aos seguintes mecanismos:

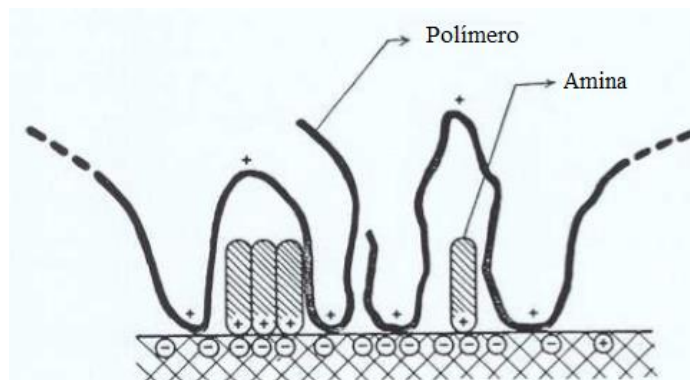
- i. Atração eletrostática entre  $RNH_3^+$  e a molécula de amido carregada negativamente;
- ii. Forças de van der Waals;
- iii. Ligações de hidrogênio;
- iv. Combinação dos três mecanismos acima.

Segundo KHOSLA et al. (1985), os mecanismos de depressão do amido são:

- i. Competição clássica com coletor;
- ii. Coadsorção através de combinações binárias depressor/coletor;
- iii. Acomodação do coletor na estrutura helicoidal da amilose.

SOMASUNDARAN & CLEVERDON (1985) estudaram interações entre polímero e surfatante catiônico e aniônico em quartzo através de técnicas de adsorção, potencial zeta e flotação. Em pH 6,5 o polímero deprimiu o quartzo, sem diminuir adsorção da amina. O potencial zeta apresentou valores característicos do amido. Por volta do pH 10, em que a amina tem maior atividade superficial, a adsorção do polímero foi negligenciável.

A Figura 3.28 representa a coadsorção do polímero e da dodecilamina sobre a superfície do quartzo, resultando na depressão da flotação do mineral.



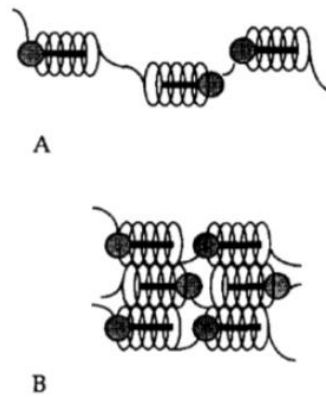
**Figura 3.28** - Coadsorção de polímero catiônico de alto peso molecular PAMA e dodecilamina sobre a superfície do quartzo, resultando em depressão da flotação (SOMASUNDARAN & RAMACHANDRAN, 1988).

ARAUJO (1988), através de testes de microflotação, determinou a flotabilidade da fluorapatita na presença de oleato de sódio e cloreto de dodecilamina, como coletores, e amidos (batata e tapioca) e derivados, como depressores, em valores de pH 9,2 e 10,5. Em todos os testes realizados a amilopectina mostrou maior eficiência na depressão do mineral. O amido apresentou um comportamento semelhante à amilopectina, enquanto a amilose mostrou menor capacidade de deprimir a fluorapatita.

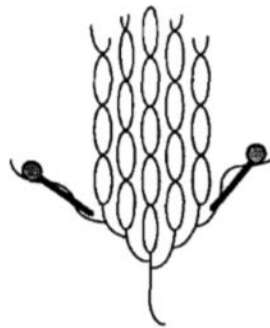
PINTO (1989) realizou testes de microflotação de hematita e quartzo utilizando-se cloreto de dodecilamina como coletor e amido, amilopectina e amilose como depressores (pH =10). Para a hematita, a ordem de eficiência dos três depressores foi a seguinte: a amilopectina pura obteve melhor performance, seguida do amido e da amilose. Com o aumento da porcentagem de amilose, houve tendência de aumento da flotabilidade da hematita. Nos testes de microflotação de quartzo o amido apresentou melhor desempenho como depressor, seguido da amilose e da amilopectina. Entretanto, o gráfico da influência das porcentagens dos dois componentes na flotabilidade não apresentou nenhuma tendência significativa, requerendo maiores investigações para se proceder uma análise completa, trazendo assim uma informação mais conclusiva.

Nos resultados apresentados por CORRÊA (1994), é possível observar que a ação depressora da amilopectina é independente da concentração do coletor, enquanto que a ação depressora da amilose depende da concentração do coletor. Em baixas concentrações de coletores, a ação depressora da amilose chegou a ser melhor do que a da amilopectina. Resultados de testes de flotação em bancada de minério de ferro mostraram a seguinte ordem de eficiência dos depressores em função da recuperação metálica: amido>amilose>amilopectina.

SVENSSON et al. (1996) estudaram a ligação do dodecilsulfato (SDS) com amilose e amilopectina extraídas do amido de batata. Estimaram que a quantidade de ligações SDS/amilose é muito maior que a quantidade SDS/amilopectina e, no caso da amilose, a atividade superficial do complexo formado aumentou com altas concentrações de surfatante. O complexo SDS/amilose ocorreu através do alojamento das moléculas de SDS no interior das hélices da amilose, conforme mostra a Figura 3.29. No caso da amilopectina, pode ter havido a ocorrência de pequena contaminação com amilose, mas a hipótese mais aceitável é que as ramificações externas da amilopectina são capazes de formar estes complexos com surfatantes, conforme esquematizado na Figura 3.30.



**Figura 3.29** - Modelo esquemático para o complexo amilose/SDS (A) com propriedades não cristalinas; (B) com propriedades cristalinas (SVENSSON et al., 1996)



**Figura 3.30** - Modelo esquemático para o complexo amilopectina/SDS (SVENSSON et al., 1996).

WEISSENBORN (1995) chegou à conclusão de que a amilopectina, por possuir maior peso molecular e estrutura ramificada, possui habilidade de floculação. Já a amilose é incapaz de flocular qualquer mineral.

CORREIA et al. (2002), através de modelamento matemático de superfícies de calcita e apatita e de moléculas de amido e etilcelulose, candidatos à depressão da calcita, calculou o valor de *total fit number* (Ft) entre os reagentes e as superfícies dos sólidos, que relaciona a compatibilidade estérica entre os mesmos. O cálculo do Ft foi baseado em medidas das distâncias das ligações OH-OH das moléculas de reagentes com as distâncias Ca-Ca ao longo das orientações cristalográficas hkl apresentadas pelas partículas minerais. Com isso, chegaram à conclusão de que a habilidade de depressão dos polímeros parece estar relacionada com a compatibilidade estérica com os cátions presentes na superfície dos

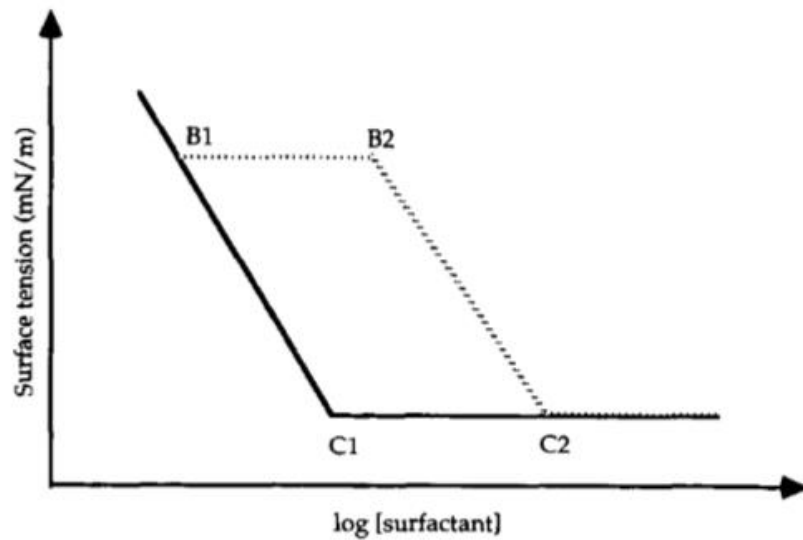
minerais, uma vez que o Ft entre amido e calcita (51,50) foi muito maior que o Ft entre amido e hidroxiapatita (8,49).

PAVLOVIC & BRANDÃO (2003) estudaram o efeito depressor do amido de milho e de seus componentes amilose e amilopectina sobre as superfícies da hematita e do quartzo através de espectrometria de infravermelho, isotermas de adsorção e testes de microflotação. Todos os carboidratos estudados mantiveram a hematita hidrofílica. Entretanto, no caso do quartzo, a amilopectina, devido à sua ação floculante, apresentou efeito mais significativo em sua depressão.

LIMA et al. (2013) realizaram ensaios de flotação catiônica reversa de bancada com amina (60 e 100 g/t  $SiO_2$ ) e amido (500 e 1000 g/t  $SiO_2$ ) em pH 9,5 e 10,7 e três diferentes faixas granulométricas de minério de ferro. Concluíram que, para a faixa grosseira (-150 $\mu$ m +45 $\mu$ m), o aumento na dosagem de amina, mantendo-se constante a dosagem de amido, promoveu aumento do teor de  $SiO_2$  no concentrado e diminuição do teor de Fe no rejeito.

#### **3.4.4.1 Variação da tensão superficial como consequência da interação entre polímero e surfatante**

SVESSON et al. (1996), nos seus estudos das ligações entre o dodecilsulfato – SDS (surfatante aniônico) e os polissacarídeos amilose e amilopectina, realizaram medidas de tensão superficial utilizando-se a técnica do volume da gota. Quando a tensão superficial de uma solução surfatante é alterada na presença de um polímero, especialmente quando este polímero não é agente tensoativo, pode-se concluir que ocorrem interações ou formação de complexos entre essas substâncias. Através da comparação entre o comportamento da tensão superficial com e sem polímero é possível determinar a capacidade de ligação do surfatante com o polímero. A Figura 3.31 mostra um diagrama esquemático comparativo da tensão superficial de uma solução de surfatante puro e de uma solução de surfatante associado com polímero.



**Figura 3.31** - Diagrama esquemático de curvas de pontos de inflexão para surfatantes puros em solução (linha sólida) e solução de surfatante + polímero (linha tracejada). B1 representa o ponto inicial da interação entre surfatante e polímero, e B2 o ponto final, quando o polímero está saturado com surfatante. C1 representa a concentração micelar crítica de surfatante em solução e C2 a CMC da solução de surfatante + polímero (SVENSSON et al., 1996).

No primeiro estágio, representado pela reta B1-B2 (Figura 3.31), o surfatante se liga ao polímero, formando complexos de inclusão, que não possuem atividade superficial. Dessa forma, a tensão superficial permaneceu constante nesta região.

Após saturação do polímero com surfatante, percebe-se diminuição da tensão superficial, que caracteriza aumento na atividade superficial (Figura 3.31 B2/C2).

Por fim, a partir da concentração C2, um maior empacotamento dos complexos leva à formação de micelas, que faz com que novamente a atividade superficial deixe de ocorrer.

## 4. Metodologia

### 4.1 Amostras

As amostras estudadas (hematita e quartzo) possuem elevada pureza. Suas origens estão apresentadas na Tabela IV.1.

**Tabela IV.1** – Amostras estudadas

<b>Amostra</b>	<b>Local de coleta</b>
Hematita	Mina de Casa de Pedra, Congonhas - MG
Quartzo	Pegmatito em Turmalina – MG

### 4.2 Materiais e equipamentos

Os equipamentos e materiais utilizados na execução dos experimentos são listados na Tabela IV.2, e os reagentes encontram-se na Tabela IV.3.

**Tabela IV.2** - Equipamentos empregados na realização dos experimentos

<b>Etapa(s)</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Modelo</b>	<b>Fabricante</b>
Preparação das amostras	Martelo de mão	-	-
Preparação das amostras	Gral	Ágata	-
Preparação das amostras	Moinho de discos		
Preparação das amostras	Peneiras	Série Tyler	Bertel
Preparação das amostras	Balança analítica	B 400	Micronal
Preparação das amostras	Estufa	A – HT	Fanem
Preparação das amostras	Agitador magnético	78HW-1	Fisatom
Preparação das amostras	Vidrarias (balões, béqueres, pipetas e funis)	-	-
Microflotação	pHmetro	DM-22	Digimed
Microflotação	Tubo de Hallimond modificado	-	Hialoquímica
Microflotação	Papel filtro quantitativo	Diâmetro 12,5 cm e poros 25µm	Quanty
Microflotação	Cronômetro digital	-	Technos
DRX	Difratômetro de maizena	EMPYREAN	PANalytical
Potencial Zeta		ZM3-D-G, 3.0+	Zeta Meter Systems

**Tabela IV.3 – Reagentes utilizados**

<b>Coletor</b>	<b>Depressor</b>	<b>Modulador de pH</b>
Amina Flotigam-EDA (Clariant)	Amido de Milho (Maizena e Amidex)	NaOH e HCl (Cytec)

### 4.3 Preparação das amostras e caracterização

As amostras de minerais puros obtidas consistiam em cristais bem formados com dimensões em torno de 5 cm. Inicialmente foram fragmentadas com o auxílio de um martelo de mão até granulometria inferior a 0,5 cm. A partir deste tamanho, um gral de ágata foi utilizado para adequar o tamanho das partículas às faixas granulométricas requeridas nas etapas descritas na Tabela IV.4:

**Tabela IV.4 – Ensaio realizados com os minerais**

<b>Etapa</b>	<b>Granulometria</b>	<b>Local</b>	<b>Massa por teste</b>
<b>Difratometria de maizena (DRX)</b>	-38 $\mu\text{m}$	Laboratório de raios-X (UFMG)	1g
<b>Microflotação</b>	-150 $\mu\text{m}$ +75 $\mu\text{m}$	Laboratório de Fenômenos Interfaciais (UFMG)	1g
<b>Potencial Zeta (PZ)</b>	-38 $\mu\text{m}$	Laboratório de Fenômenos Interfaciais (UFMG)	0,025g

### 4.4 Preparação de soluções de reagentes

Os reagentes utilizados como coletores e depressores na flotação foram preparados conforme descrito abaixo.

#### 4.4.1 Amido gelatinizado 2% p/v

1. Pesou-se 10 g de amido em um béquer de 500 mL limpo e seco;

2. Adicionou-se 20 mL de água destilada (2mL para cada 1 g de amido), e agitou-se com agitador para homogeneização
3. Adicionou-se 27 mL de NaOH 10% p/v (2,7 mL para cada 1 g de amido) e agitou-se até completa gelatinização do amido, formando um líquido viscoso e transparente.
4. Transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 500 mL e aferiu-se.

#### **4.4.2 Amido gelatinizado 0,1% p/v**

1. Pesou-se 2 g de amido em um béquer de 500 mL limpo e seco;
2. Adicionou-se 4 mL de água destilada (2mL para cada 1 g de amido), e agitou-se com agitador para homogeneização
3. Adicionou-se 5,4 mL de NaOH 10% p/v (2,7mL para cada 1 g de amido) e agitou-se até completa gelatinização do amido, formando um líquido viscoso e transparente.
4. Transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 2000 mL e aferiu-se.

#### **4.4.3 Amina 0,5% p/v**

1. Pesou-se 2,5 g de amina EDA em béquer limpo e seco com auxílio de uma pipeta com pera acoplada;
2. Transferiu-se para balão volumétrico de 500mL e homogeneizou-se em temperatura de 30°C para aumentar a solubilidade.

#### **4.4.4 Amina 0,1% p/v**

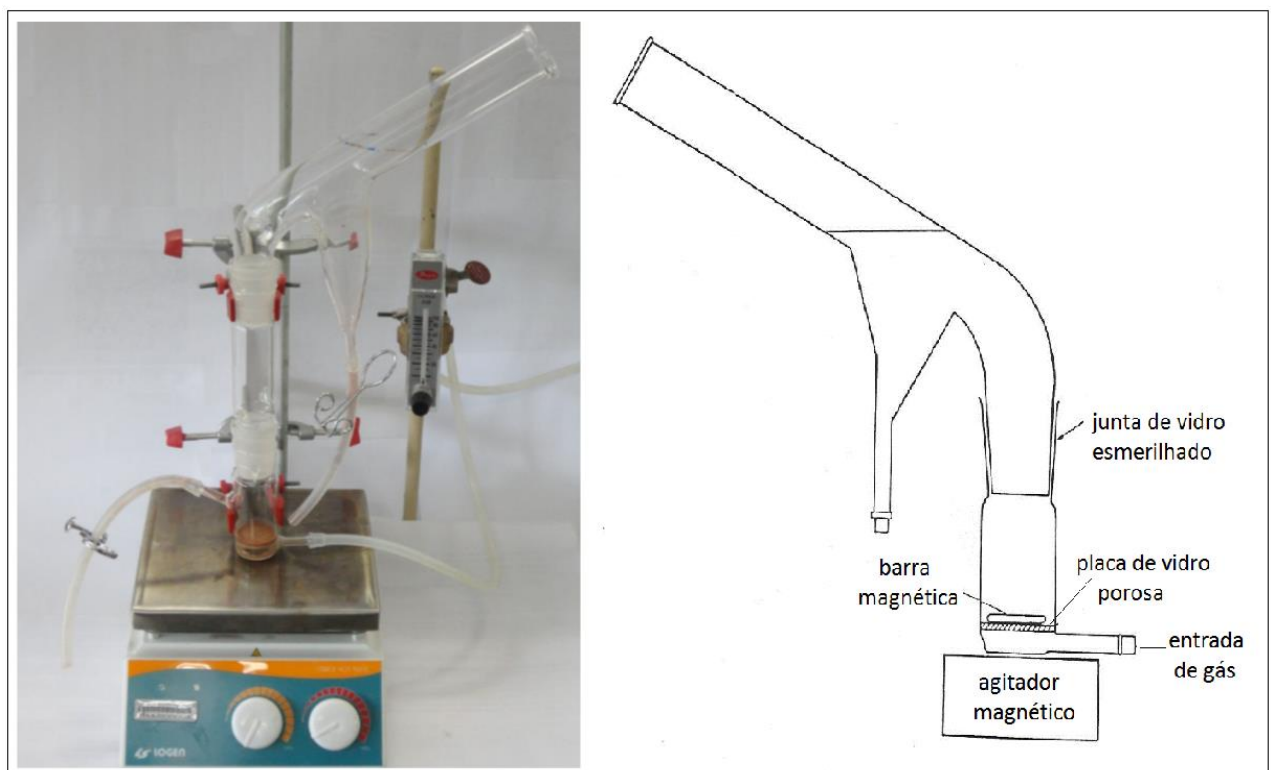
1. Pesou-se 2 g de amina EDA em béquer limpo e seco com auxílio de uma pipeta com pera acoplada;
2. Transferiu-se para balão volumétrico de 2000mL e homogeneizou-se em temperatura de 30°C para aumentar a solunilidade.

## 4.5 Microflotação

Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado de 320 mL de volume com o auxílio de um agitador magnético e extensor de altura para evitar arraste hidrodinâmico das partículas. A agitação utilizada foi aquela que promoveu agitação de todo material em suspensão sem ocorrência de arraste hidrodinâmico.

Na Figura 4.1 encontra-se o tubo de Hallimond modificado utilizado no presente trabalho, composto de uma célula de vidro constituída de duas partes encaixáveis por meio de uma junta esmerilhada. A parte inferior tem um fundo poroso de vidro sinterizado, que permite aeração uniforme do gás injetado no sistema e movimentação suave da barra magnética colocada no interior do tubo. A parte superior tem a função de coletar o material flotado. Foi inserido um terceiro segmento entre as porções inferior e superior do tubo, aumentando a distância a ser percorrida pelas partículas hidrofóbicas, dificultando assim o arraste pelo fluxo de ar. A célula é facilmente desmontável, o que permite medidas de pH imediatamente antes ou após os testes.

As principais variáveis do processo foram concentração de reagentes e pH de flotação.



**Figura 4.1** – Tubo de Hallimond modificado.

Os ensaios de microflotação foram conduzidos objetivando-se estudar a seletividade dos reagentes clássicos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. Para isso, realizou-se as seguintes etapas de testes:

- i. Levantamento de curva de flotabilidade de quartzo em função da dosagem de amina (pH=10,5), a fim de se obter a dosagem mínima de amina com a qual se obtenha satisfatória flotabilidade do quartzo;
- ii. Levantamento de curva de flotabilidade de hematita em função da dosagem de amido (pH=10,5), a fim de se obter a dosagem mínima de amido com a qual se obtenha satisfatória depressão da hematita;
- iii. Levantamento de curvas de flotabilidade de quartzo em função do pH para diferentes dosagens de amina e amido, a fim de verificar as dosagens e valores de pH que favorecem a formação dos complexos amina/amido;

Na etapa i, o arraste foi calculado com base na equação 14. Considerou-se vazão ideal para arraste de 5% ou menor.

$$\text{Arraste (\%)} = \left[ \frac{\text{massa do flotado}}{\text{massa do flotado} + \text{massa do afundado}} \right] \times 100 \quad (14)$$

O procedimento detalhado de microflotação é descrito a seguir:

1. Pesou-se 1 g ( $\pm 0,005$ g) de mineral puro com tamanho entre 75 $\mu$ m e 150 $\mu$ m, tomando-se o cuidado de separar um recipiente para cada mineral, evitando-se ao máximo 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. Tomou-se nota da massa de cada filtro;
3. Preparou-se solução de coletor, depressor e água deionizada, ajustando-se o pH no valor desejado em béqueres de 600 mL. Tomou-se nota dos valores obtidos após ajuste;
4. Ambientou-se todos os componentes do tubo de Hallimond com água deionizada;
5. Introduziu-se 1g do mineral e a barra magnética na parte inferior do tubo;

6. Distribuiu-se uma pequena quantidade de solução na parte inferior do tubo para remover partículas que por ventura tenham se aderido à região da junta esmerilhada;
7. Colocou-se o extensor 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 320mL totais do tubo;
9. Condiçãoou-se a suspensão de depressor por 5 minutos, mantendo-se agitação constante;
10. Adicionou-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 totais do tubo;
11. Condiçãoou-se a suspensão por 1 minuto, mantendo-se agitação constante;
12. Iniciou-se a flotação introduzindo a vazão de ar pré-determinada na etapa i;
13. Flotou-se durante 1 minuto, com o auxílio de um cronômetro. Após este tempo cessou-se a vazão de ar;
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. Filtrou-se o flotado e o afundado;
21. Secou-se os papéis de filtro em estufa a 50° C (aproximadamente) por 15 horas;
22. Após 15 horas (aproximadamente), 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 15:

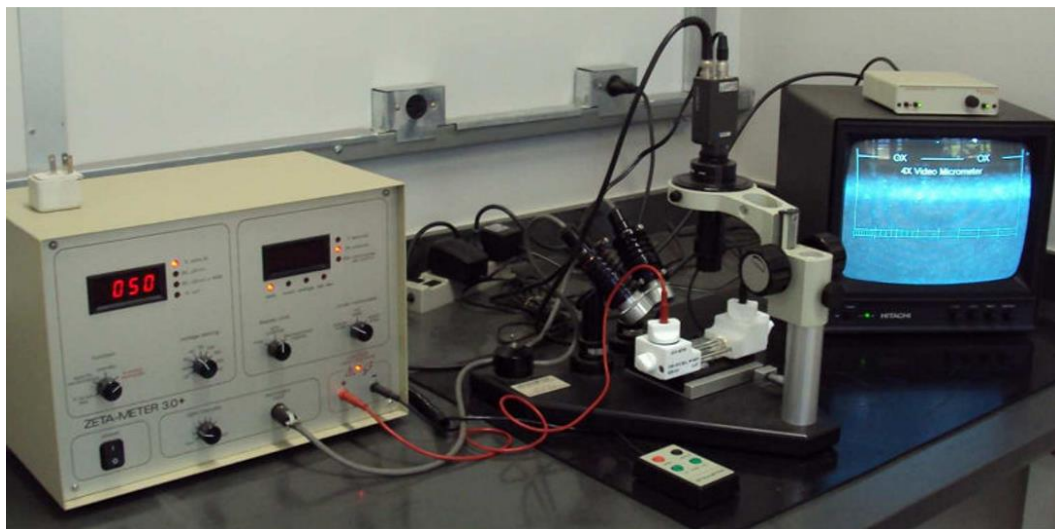
$$Flotabilidade(\%) = \left[ \frac{massa\_do\_flotado}{massa\_do\_flotado + massa\_do\_afundado} \right] \times 100 - arraste \quad (15)$$

## 4.6 Potencial Zeta

As medidas de Potencial Zeta restringiram-se às amostras com mineral puro, e ocorreram nas seguintes etapas:

- i. Quartzo em eletrólito indiferente (NaCl 0,001M) e amina em concentrações 0mg/L, 50 mg/L e 80 mg/L;
- ii. Quartzo condicionado com 80 mg/L de amina e 80 mg/L de amido (condição com evidência de formação de clatratos);

As amostras foram estudadas pela técnica de eletroforese. Foram levantadas curvas de potencial zeta através do equipamento Zeta Meter ZD3-D-G 3.0+, da Zeta Meter System (Figura 4.2)



**Figura 4.2** – Montagem para determinação do potencial zeta das partículas minerais através do equipamento Zeta Meter.

Para realização das medidas, foram preparadas suspensões aquosas com o mineral, o eletrólito indiferente (NaCl 0,001M) e os reagentes. As amostras utilizadas nos ensaios possuíam granulometria inferior a 38 $\mu$ m. O tempo de decantação das mesmas em solução foi de aproximadamente 3 horas, de forma a se analisar apenas partículas de granulometria inferior a 10  $\mu$ m. Foram analisados valores de pH, variando-se de 2 a 12 com a utilização de NaOH e HCl. Os reagentes foram utilizados em menor quantidade possível, evitando significativo aumento na força iônica da solução, que diminuiria a confiabilidade dos resultados obtidos. Para cada valor de pH analisado, buscou-se obter um número mínimo de 40 medidas de potencial zeta, de forma a manter o significado estatístico das medidas. Contudo, para valores de pH próximos ao PIE dos minerais ou nos valores extremos de pH, não foi possível obter tal quantidade de medidas. As amostras cujo resultado apresentou desvio padrão superior a 5% foram descartadas e analisadas novamente, garantindo-se dessa forma obtenção de curvas confiáveis.

O procedimento utilizado no preparo das soluções encontra-se descrito a seguir:

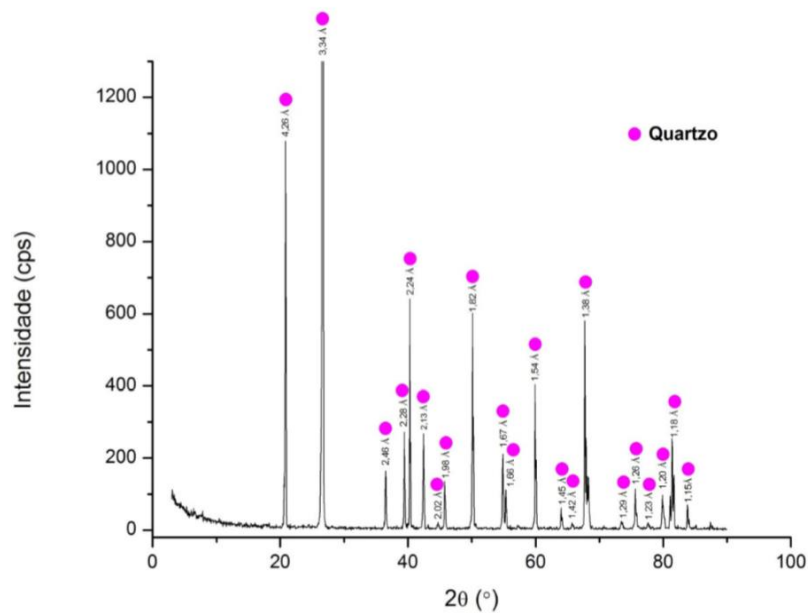
1. Preparou-se a solução de eletrólito ou eletrólito + reagente em balão volumétrico de 2L;
2. Pesou-se 0,025 do mineral a ser analisado;
3. Colocou-se em uma proveta 170mL de solução e o mineral;
4. Ajustou-se o pH da suspensão;
5. Agitou-se a suspensão;
6. Cobriu-se a proveta com filme PVC;
7. Aguardou-se aproximadamente 3 horas;
8. Aferiu-se o pH.

Uma vez preparadas as soluções, realizou-se as medidas de potencial zeta para cada uma das provetas, através do procedimento que encontra-se detalhado no Anexo 1. A tabela utilizada para medida do potencial zeta para cada pH encontra-se disponível no Anexo 2. Para plotar as curvas de potencial zeta, foram feitas as correções da temperatura através da tabela disponível no manual do Zeta Meter, que encontra-se no Anexo 3.

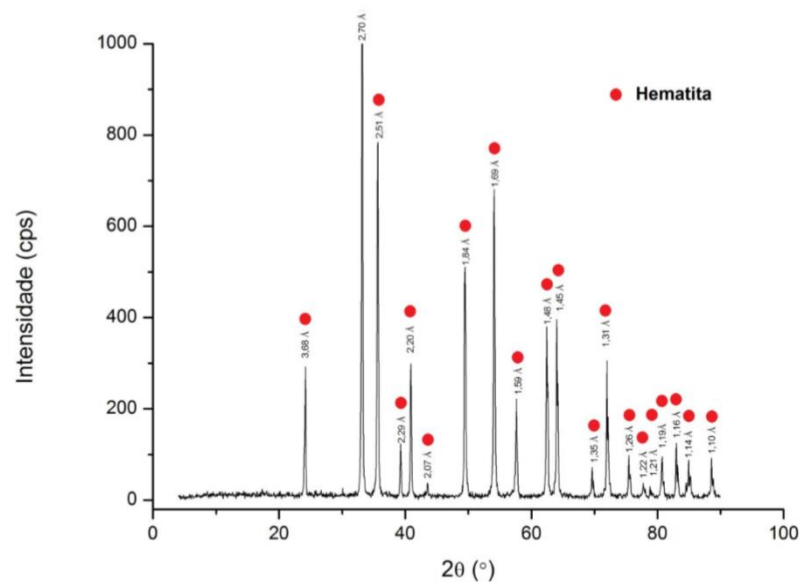
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 DRX

Após a realização das análise de difratometria de raios-X, comprovou-se que as amostras de quartzo e hematita possuíam elevado grau de pureza. As Figura 5.1 e Figura 5.2 apresentam os difratogramas das amostras, nos quais os picos de apenas um mineral podem ser observados em sua respectiva amostra.



**Figura 5.1** - Difratograma de raios-X da amostra de quartzo ( $\lambda K\alpha$  Cu=1,54060 Å).

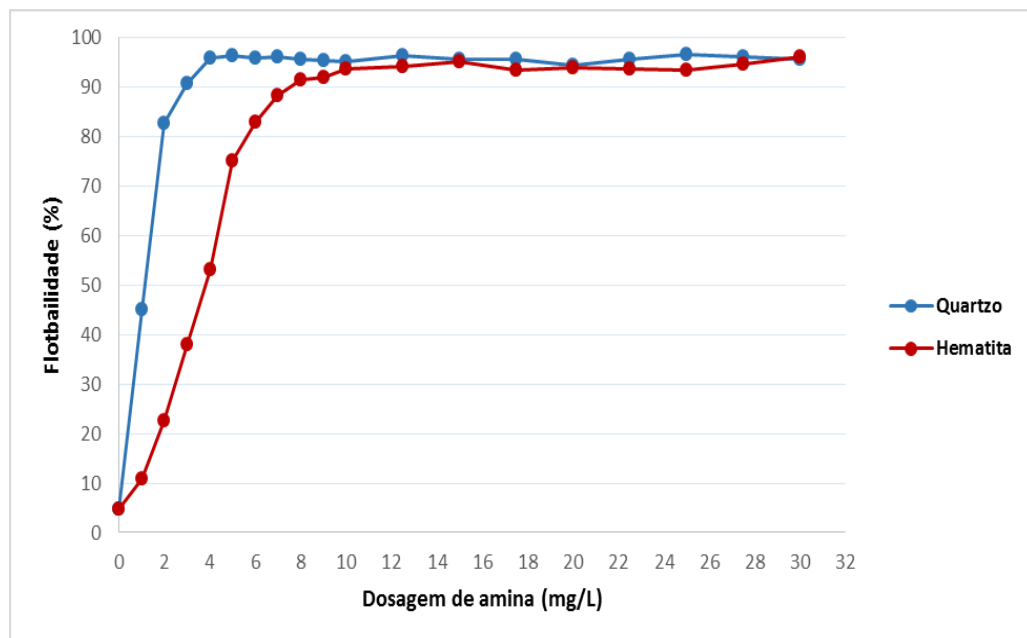


**Figura 5.2** - Difratograma de raios-X da amostra de hematita ( $\lambda K\alpha$  Cu=1,54060 Å).

## 5.2 Microflotação

### 1ª etapa – Análise da flotabilidade do quartzo e hematita com amina

A Figura 5.3 apresenta o resultado dos ensaios de microflotação para hematita e quartzo utilizando-se o coletor eteramina FLOTIGAM EDA, em diversas concentrações.

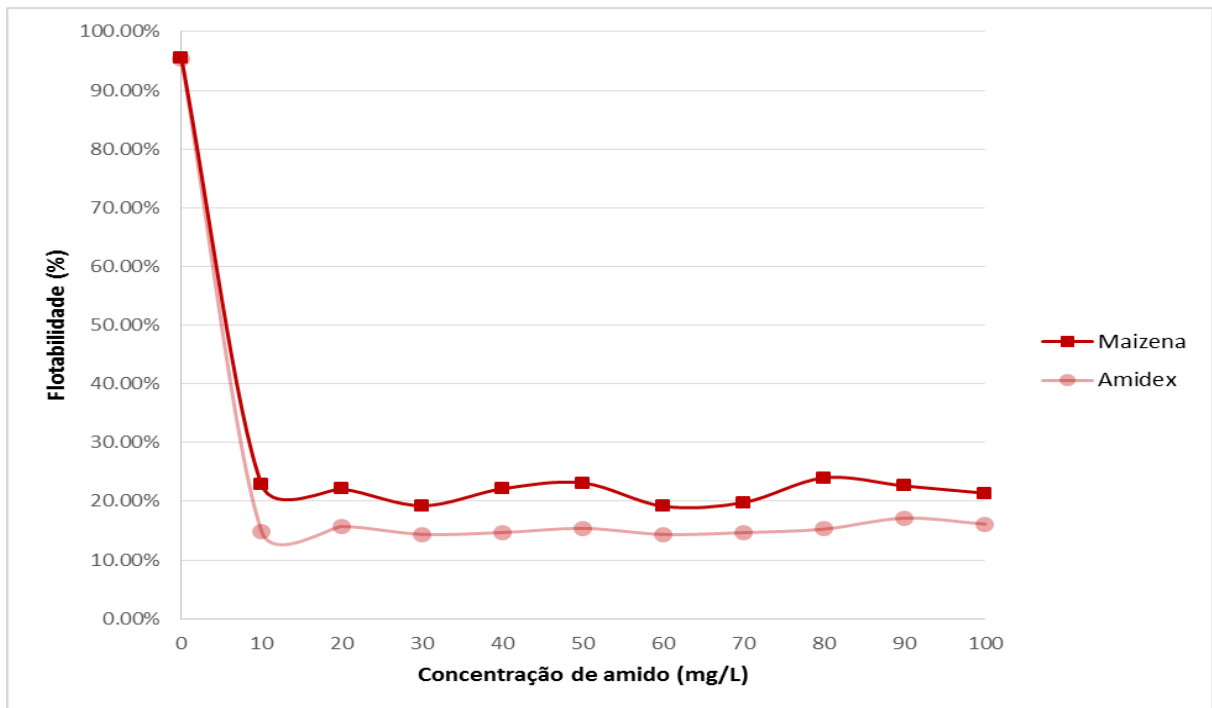


**Figura 5.3** - Flotabilidade de hematita e quartzo em função da concentração de amina, pH=10,0.

Com base no gráfico da Figura 5.3 observa-se que, na ausência de amido, a amina adsorve-se tanto na superfície do quartzo quanto na superfície da hematita. Entretanto, no caso do quartzo, o máximo de flotabilidade foi atingido em concentração de 4 mg/L de amina, enquanto que para a hematita apenas em concentrações superiores a 10 mg/L. O patamar de máxima flotabilidade de ambos os minerais foi de aproximadamente 95%. A menor concentração de amina necessária à obtenção de máxima flotabilidade do quartzo deve-se à maior afinidade do íon coletor com o quartzo que, em toda faixa de pH, apresenta carga superficial mais negativa que a carga superficial da hematita. Vale ressaltar que, assim sendo, na ausência de depressor, torna-se impossível alcançar adequada seletividade na flotação catiônica reversa de minérios de ferro.

## **2ª etapa – Análise da depressão da hematita com maizena e amidex**

A Figura 5.4 apresenta o resultado dos ensaios de microflotação para hematita e quartzo utilizando-se 10mg/L de amina, que foi suficiente para promover máxima flotabilidade tanto do quartzo quanto da hematita, conforme mostram os resultados apresentados na 1ª etapa dos experimentos, utilizando-se maizena e amidex em diferentes concentrações, entre 0 mg/L e 100mg/L.

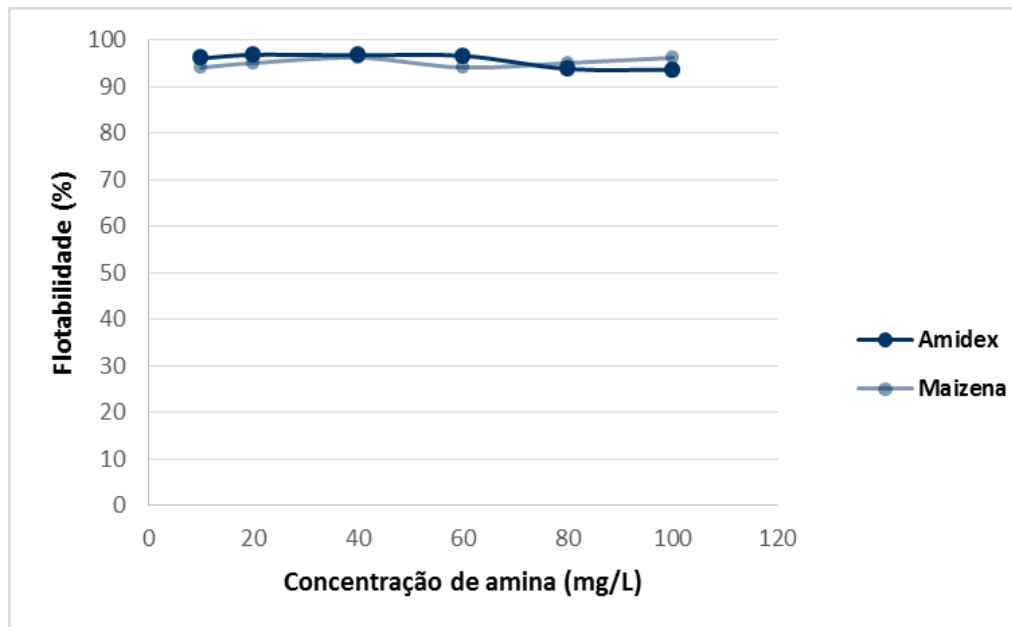


**Figura 5.4** - Flotabilidade da hematita em relação à concentra/ção dos depressores, com amina (10 mg/L) em pH=10,0.

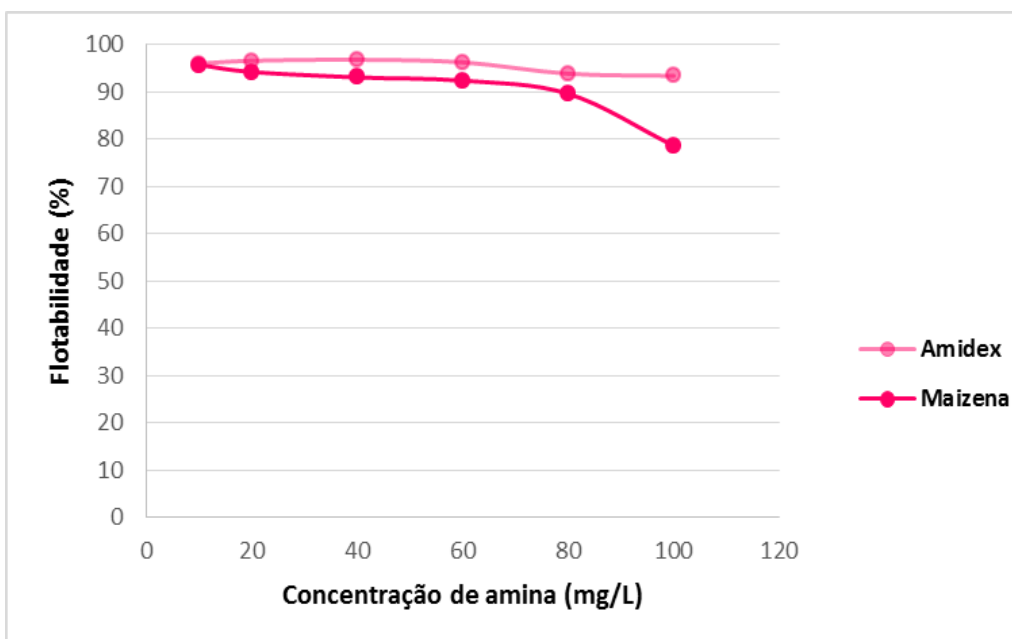
Os resultados apresentados na Figura 5.4 mostram que o amidex apresenta melhor ação depressora sobre a hematita, quando comparado com a maizena. Estes resultados estão de acordo com aqueles observados por PINTO (1989), que observou maior eficiência na ação depressora da amilopectina, seguida do amido e da amilose. De acordo com PAVLOVIC (2002), a amilopectina é um floculante poderoso, desempenhando papel de um depressor mais efetivo de minerais de ferro.

**3ª etapa – Análise da flotabilidade do quartzo com diferentes concentrações de amina, maizena e amidex**

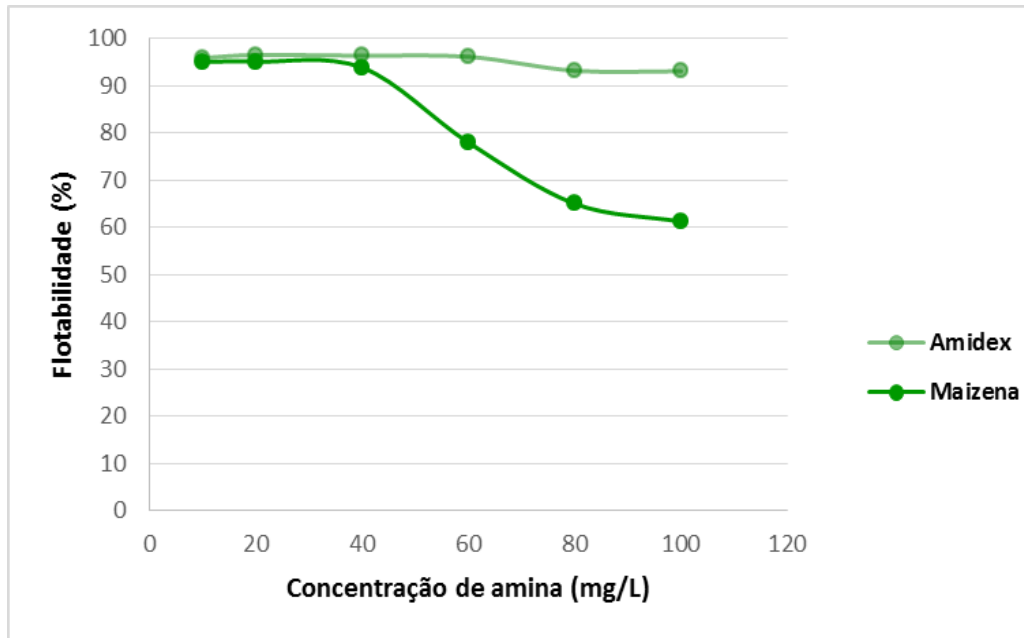
As Figura 5.5 a Figura 5.10 apresentam o resultado dos ensaios de microflotação para o quartzo utilizando-se o coletor eteramina FLOTIGAM EDA, e os depressores maizena e amidex, em diferentes concentrações.



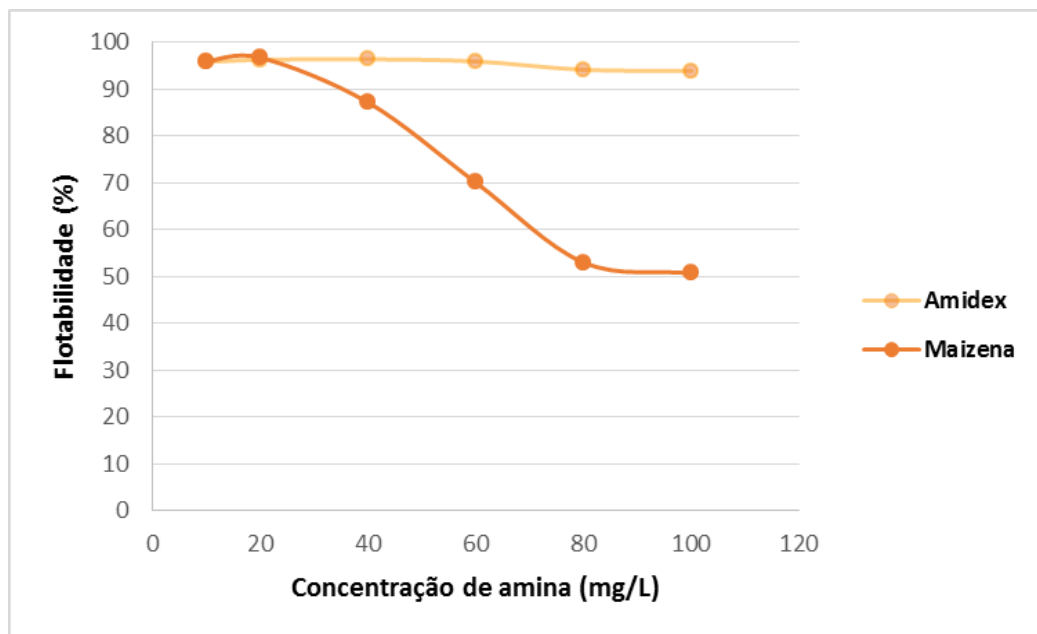
**Figura 5.5** - Flotabilidade de quartzo com 10 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10.



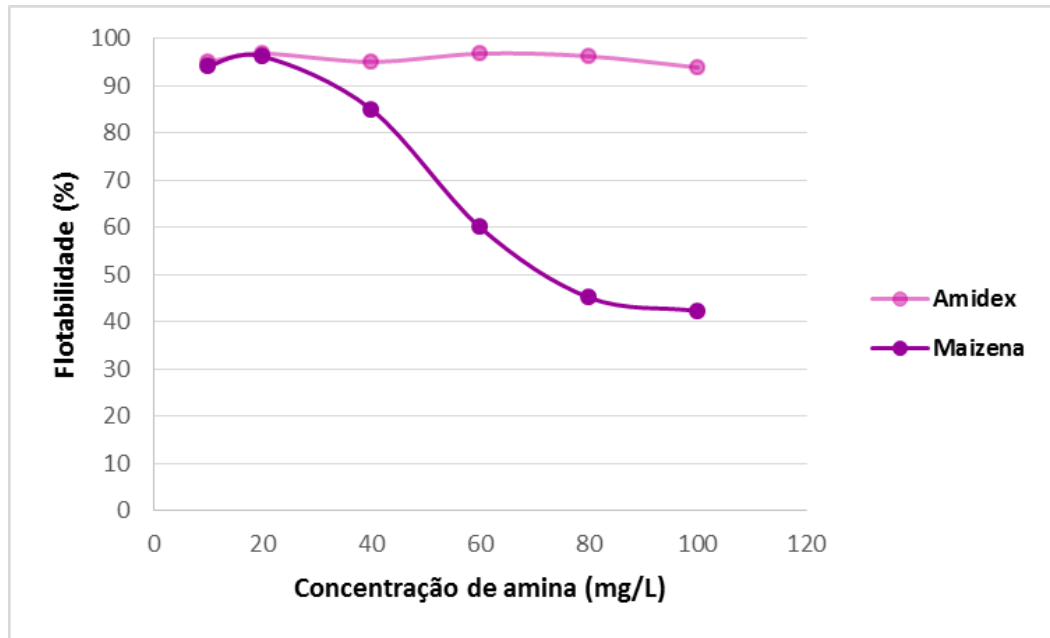
**Figura 5.6** - Flotabilidade de quartzo com 20 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10.



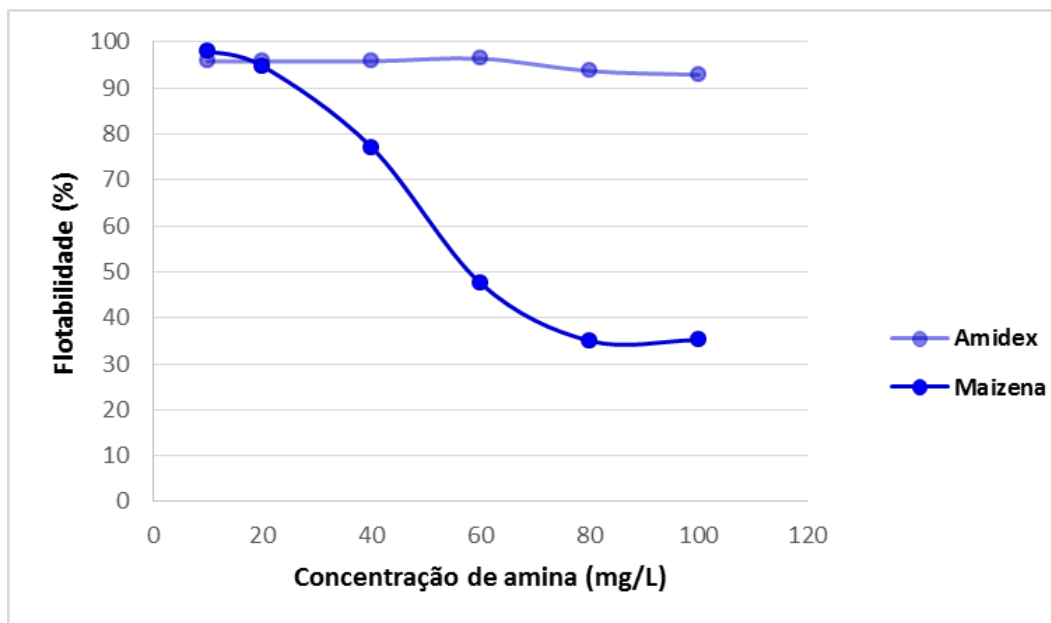
**Figura 5.7** - Flotabilidade de quartzo com 40 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10.



**Figura 5.8** - Flotabilidade de quartzo com 60 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10.



**Figura 5.9** - Flotabilidade de quartzo com 80 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10.

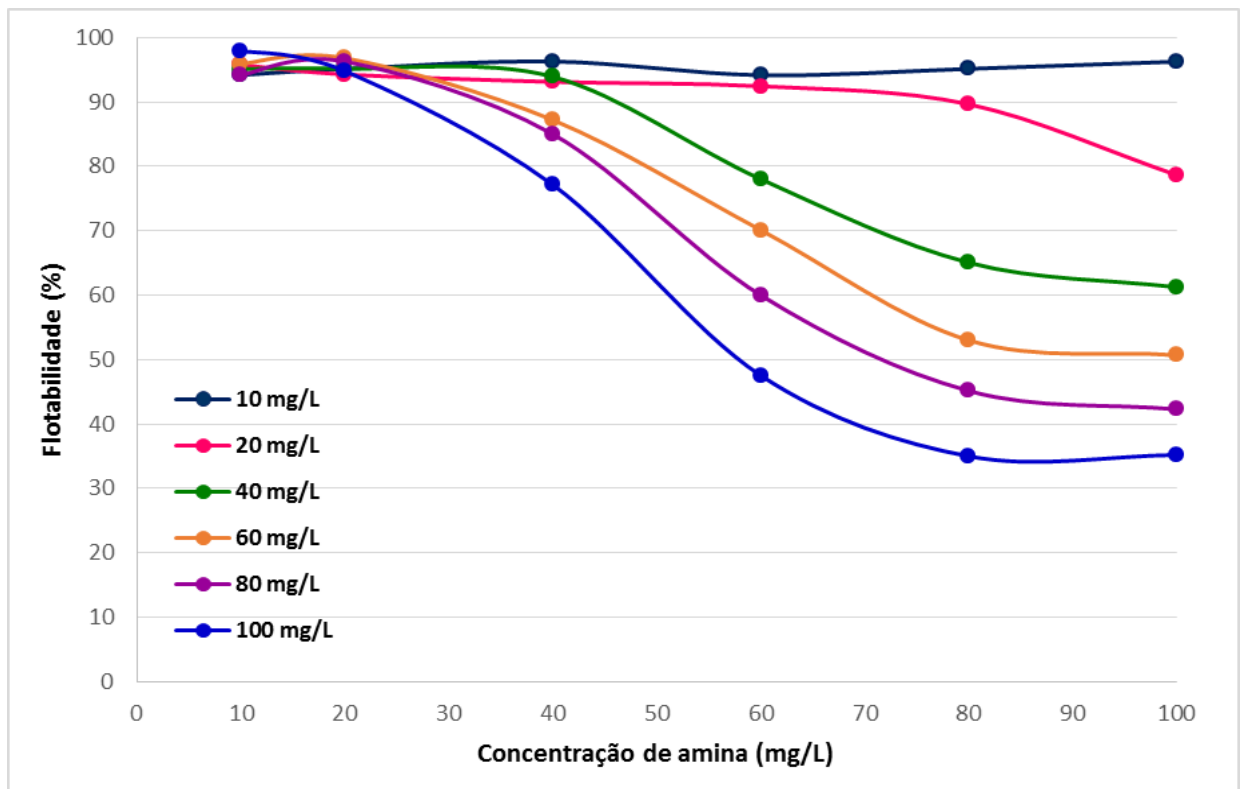


**Figura 5.10** - Flotabilidade de quartzo com 100 mg/L de amidex e maizena para diferentes concentrações de amina em pH=10.

Observa-se que a partir de certa dosagem de amina, a maizena apresentou poder de depressão sobre o quartzo, enquanto que o amidex, constituído majoritariamente por amilopectina, não apresentou tal tendência.

A maior depressão do quartzo apresentada pela maizena, que contém aproximadamente 25% de amilose, pode ser explicada pela capacidade deste componente de formação de clatratos com a amina através de sua estrutura helicoidal.

A Figura 5.11 mostra a variação da flotabilidade do quartzo, em pH 10,0, com diferentes concentrações de amina e maizena.



**Figura 5.11** - Flotabilidade de quartzo em função de diferentes concentrações de amina e maizena, pH=10.

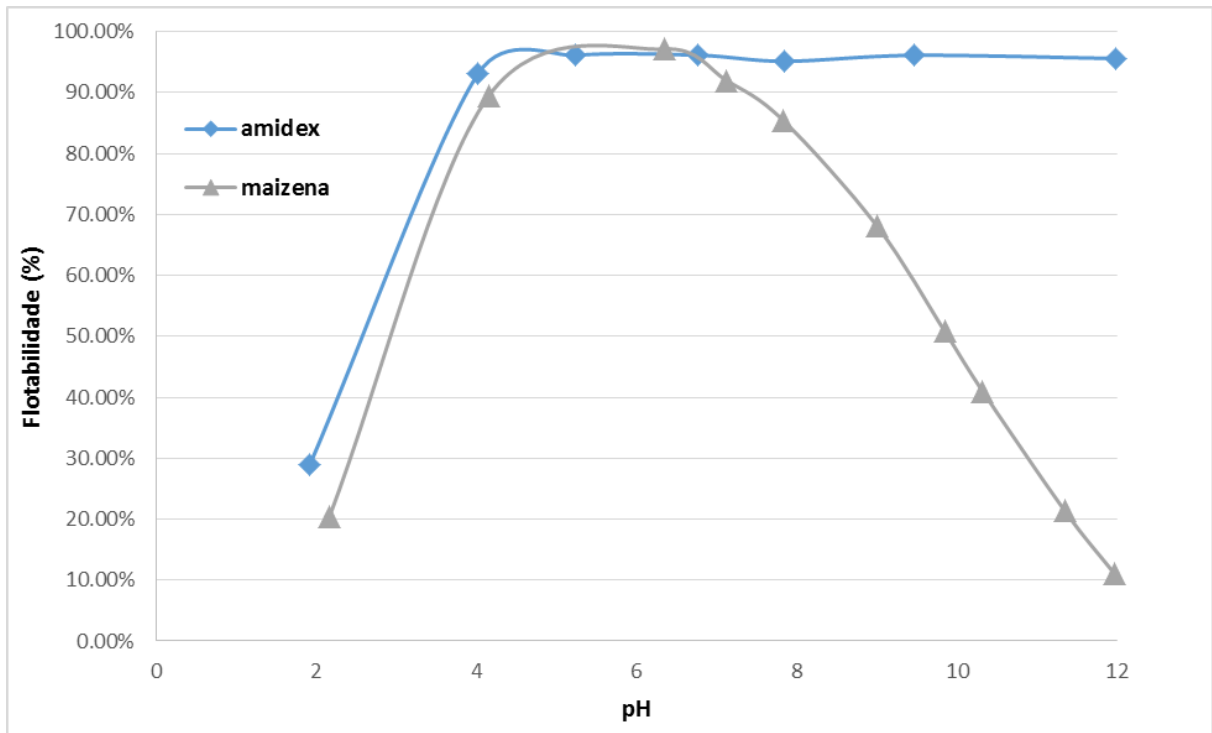
Observa-se claramente que, quanto maiores as dosagens de maizena e amina, maior a tendência de depressão do quartzo.

PINTO (1989), em seu estudo sobre o efeito da amilose e amilopectina sobre oximinerais, observou tendência de depressão de quartzo já em dosagens inferiores de amina e amido (de aproximadamente 1 mg/L e 10 mg/L, respectivamente). Entretanto, afirmou que a baixa concentração de amina favoreceria tal depressão, diferentemente dos resultados aqui apresentados.

#### **4ª etapa – Influência do pH na formação dos clatratos**

Com a finalidade de se verificar como o pH pode influenciar a formação dos clatratos, foram realizadas microflotações, mantendo-se constantes as concentrações de amina e amido

(80 mg/L), e variando-se apenas o tipo de amido, uma vez que, conforme mostrado na 3ª etapa da microflotação, apenas a maizena foi capaz de diminuir a flotabilidade do quartzo. A Figura 5.12 mostra os resultados obtidos.



**Figura 5.12** - Flotabilidade do quartzo em função do pH e do tipo de amido (80 mg/L de amina e 80 mg/L de amido).

Os resultados apresentados pelo gráfico da Figura 5.12 mostram que a maizena apresentou poder de depressão sobre o quartzo principalmente em pH superior a 7. A partir deste pH observou-se queda na flotabilidade do quartzo, que ocorreu em um nível bem inferior ao pH em que a amina deixaria de apresentar poder de coleta devido à sua predominância na forma molecular. Dessa forma, pode-se levantar a hipótese de que, além da queda na flotabilidade por consequência da baixa concentração de amina em sua forma iônica, pode-se atribuí-la à atuação do amido através da formação de clatratos. Este fenômeno deve contribuir com a diminuição da seletividade nas condições industriais de flotação, nas quais o pH se situa entre os valores 9 e 10,5.

A forte dependência da queda na flotabilidade do quartzo com o pH sugere que ao menos uma variável dependente do pH desempenha papel importante no mecanismo de formação dos clatratos. Na presente investigação pode haver contribuição das seguintes

variáveis: concentração de amina ionizada ou molecular, ionização dos constituintes do amido, conformação da amilose e carga superficial do quartzo.

De acordo com SOMASUNDARAN (1975) e BANKS & GREENWOOD (1972), a amilose apresenta estrutura helicoidal principalmente em condições alcalinas e na presença de um agente complexante, que constituem exatamente as condições utilizadas no presente trabalho.

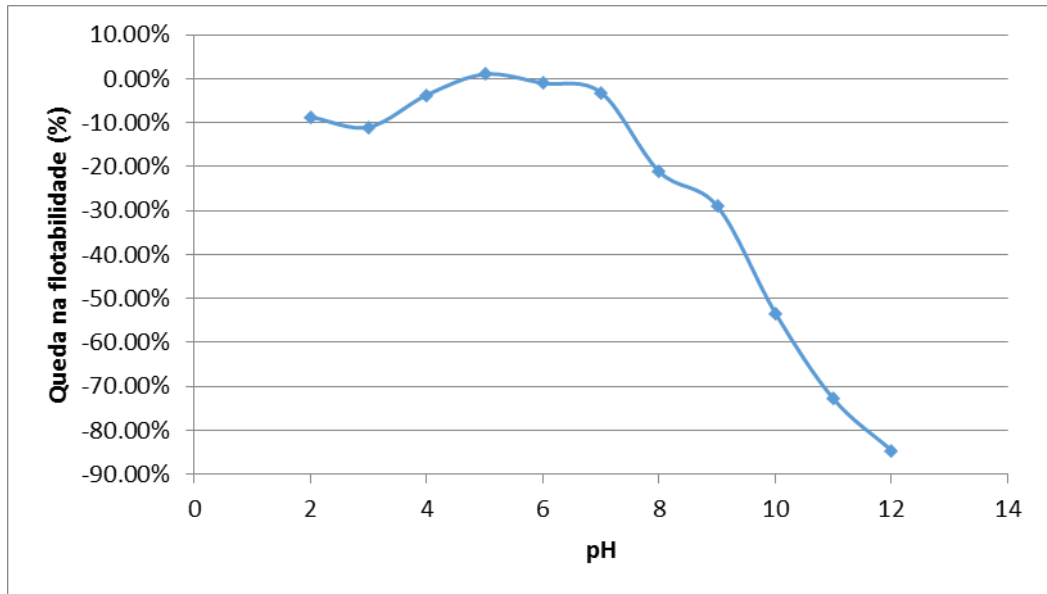
Além disso, a ionização de ácidos graxos, fosfatos e outros constituintes minoritários do amido pode vir a gerar carga negativa sob condições básicas de pH, conforme mencionou FOSTER (1965). Essa carga negativa, de acordo com PARTRIDGE & SMITH (1971) e HENDRIX & SMITH (1972), pode atrair-se eletrostaticamente à carga positiva da amina, favorecendo a formação dos clatratos.

Com base nos dados das curvas da Figura 5.12 foram inferidos valores para flotabilidade do quartzo em cada nível de pH, e calculadas as diferenças entre as flotabilidades das curvas em cada um destes níveis. Os resultados estão apresentados na Tabela V.1.

**Tabela V.1** – Cálculo da diferença da flotabilidade entre condições com amidex e maizena para cada nível de pH.

80 mg/L de amina			
pH	Flotabilidade 80 mg/L amidex	Flotabilidade 80 mg/L maizena	Diferença de flotabilidade
2	29.01%	20.32%	-8.69%
3	61.00%	50.00%	-11.00%
4	93.12%	89.42%	-3.70%
5	97.14%	98.16%	1.02%
6	98.14%	97.14%	-1.00%
7	95.14%	92.00%	-3.14%
8	96.12%	75.00%	-21.12%
9	97.14%	68.14%	-29.00%
10	94.35%	41.02%	-53.33%
11	94.16%	21.32%	-72.84%
12	95.60%	11.00%	-84.60%

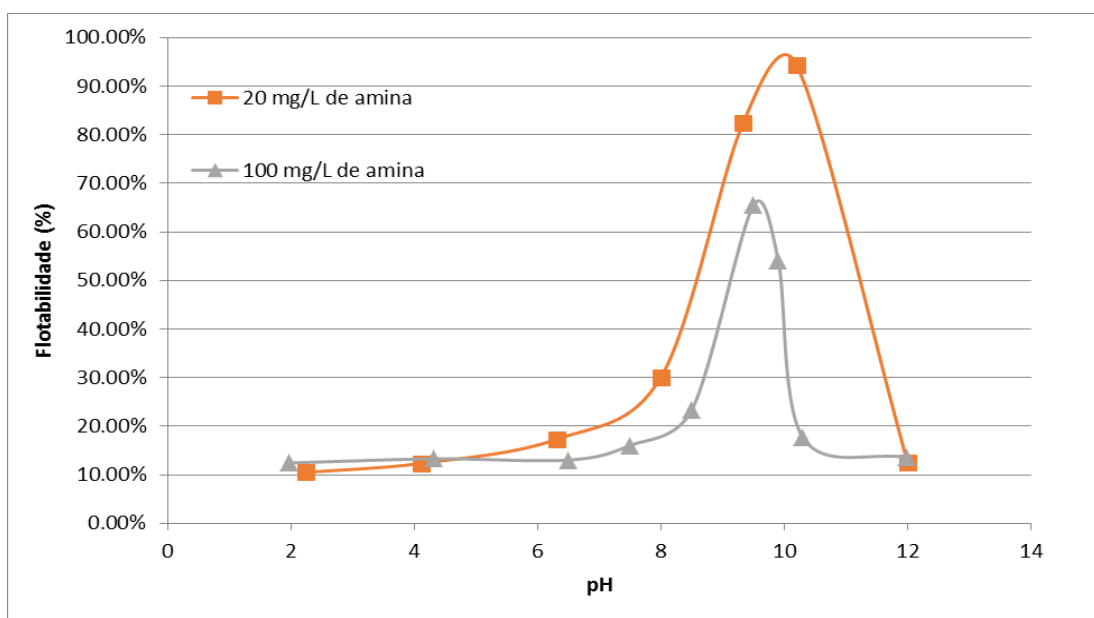
Com base nos resultados obtidos na Tabela V.1, foi construído um gráfico da variação da flotabilidade em função do pH (Figura 5.13).



**Figura 5.13** – Queda na flotabilidade entre condições com amidex e maizena.

Evidencia-se, dessa forma, a tendência do maior pronunciamento da queda na flotabilidade com o aumento dos níveis de pH.

Além da análise da influência do pH na formação dos clatratos através da variação do tipo de depressor empregado, verificou-se tal influência mantendo-se constante a concentração de maizena, e variando-se a concentração de amina. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 5.14.



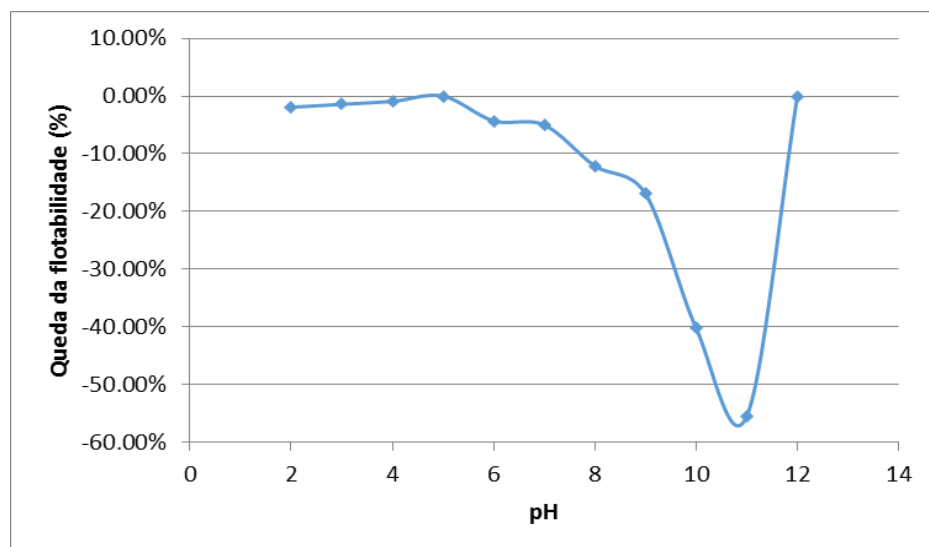
**Figura 5.14** - Flotabilidade do quartzo com 60 mg/L de amido em função do pH e da concentração de amina.

Os resultados mostram que a faixa de pH de máxima flotabilidade do quartzo diminui nas dosagens que favorecem a formação de clatratos. Com base nos dados das curvas da Figura 5.14 foram inferidos valores para flotabilidade do quartzo em cada nível de pH, e calculadas as diferenças entre as curvas em cada um destes níveis, conforme mostra a Tabela V.2.

**Tabela V.2** – Cálculo da diferença da flotabilidade entre condições com 20 e 100 mg/L de amina para cada nível de pH.

60 mg/L de amido			
pH	Flotabilidade 20 mg/L amina	Flotabilidade 100 mg/L amina	Diferença de flotabilidade
2	12,42%	10,49%	-1,93%
3	12,57%	11,16%	-1,41%
4	13,27%	12,36%	-0,91%
5	13,02%	13,02%	0,00%
6	17,31%	13,02%	-4,29%
7	20,00%	15,00%	-5,00%
8	30,12%	18,00%	-12,12%
9	82,39%	65,48%	-16,91%
10	94,35%	54,16%	-40,19%
11	68,00%	12,50%	-55,50%
12	12,00%	12,00%	0,00%

Com base nos resultados obtidos na Tabela V.2, foi construído um gráfico da variação da flotabilidade em função do pH.



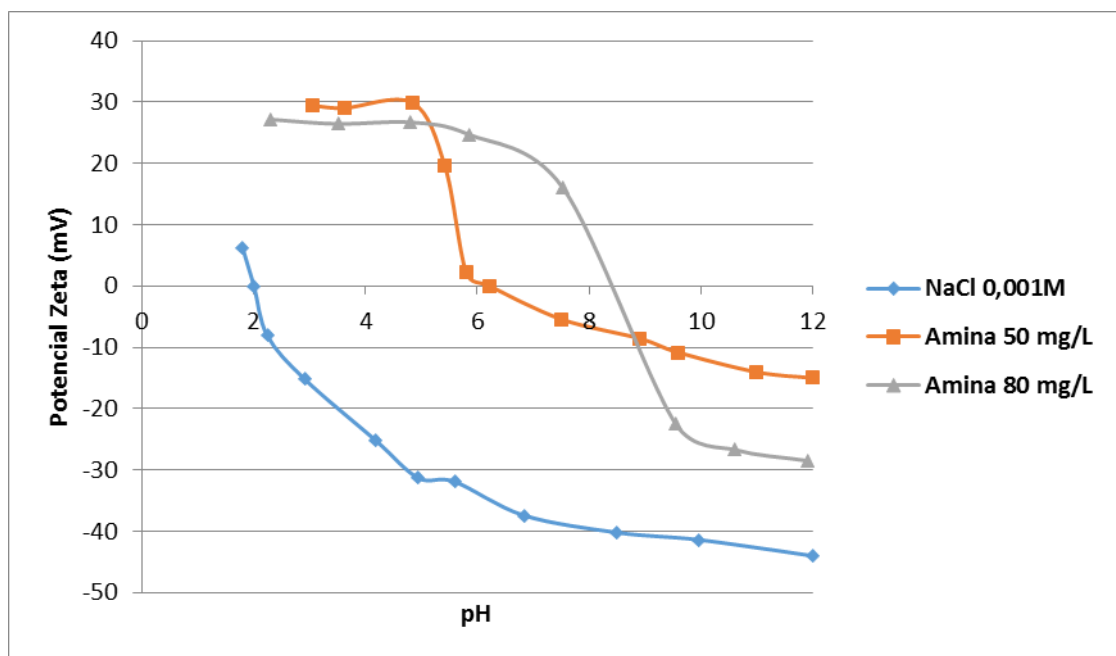
**Figura 5.15** - Queda na flotabilidade entre condições com 20 mg/L de amina e 100mg/L de amina.

Com isso, percebe-se claramente que a queda na flotabilidade do quartzo aumentou com o aumento do pH, havendo diminuição apenas em pH 12, em que as duas curvas coincidiram devido à predominância da amina em sua forma molecular. O resultado obtido está em concordância com aqueles apresentados e discutidos na Figura 5.12.

## 4.4 Potencial zeta

### 1ª etapa – Estudo do potencial zeta do quartzo na presença de amina

O potencial zeta do quartzo foi estudado pelo método da eletroforese em suspensões com o eletrólito indiferente NaCl e em suspensões com o eletrólito indiferente em presença de amina em diferentes concentrações. Os resultados são apresentados na Figura 5.16.



**Figura 5.16** – Potencial zeta do quartzo em função do pH e da concentração de amina (0,001 M de NaCl).

O ponto isoelétrico aferido para o quartzo, apenas na presença de NaCl (eletrólito indiferente), ocorreu em pH 2,0, estando coerente com os valores encontrados na literatura (MARTINS et al., 2006).

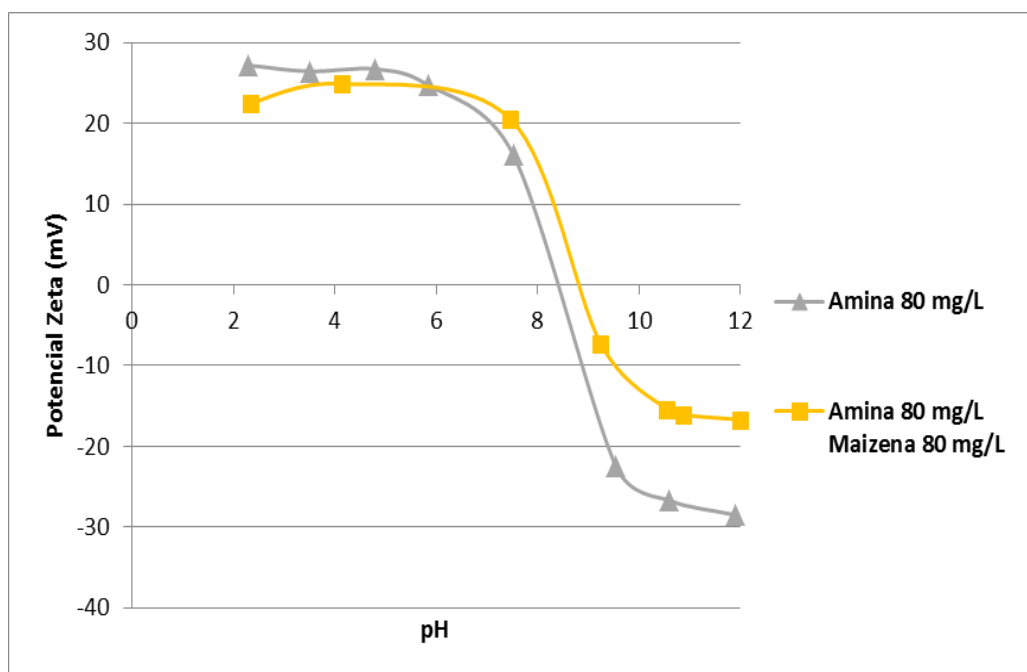
A adição de amina promoveu diminuição do módulo do potencial zeta em toda faixa de pH estudada, indicando a ocorrência de adsorção do coletor sobre a superfície mineral. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que, possuindo carga positiva, a amina

contribuiu com a diminuição da carga negativa apresentada pelo quartzo na presença apenas de eletrólito indiferente.

Ainda pode-se afirmar que o aumento da dosagem de amina promoveu aumento no ponto isoelétrico do quartzo. Na ausência de amina, o ponto isoelétrico ocorreu em pH 2. Adicionando-se 50 mg/L de amina, o ponto isoelétrico passou a assumir o valor de 6 e, por fim, com 80 mg/L de amina, de aproximadamente 8,5. Dessa forma observa-se que, com o aumento na concentração de amina, a faixa de pH em que o mineral assume carga negativa diminui. Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos por LIMA & QUIRINO (2003). Os autores compararam os valores de potencial zeta do quartzo em três diferentes concentrações de amina, correspondentes a 15, 50 e 80 mg/L nos níveis de pH de 6 a 10, tendo encontrado o valor do ponto isoelétrico nesta faixa apenas para a concentração de 80, que ocorreu entre o pH 8 e 10.

### **2ª etapa – Estudo do potencial zeta do quartzo na presença de amina e maizena**

A presente etapa de ensaios foi realizada com o intuito de se determinar as possíveis influências da formação de clatratos no potencial zeta do quartzo, a fim de se elucidar os mecanismos de adsorção do amido e amina na interface quartzo-solução.



**Figura 5.17** - Potencial zeta do quartzo em função do pH e da concentração de reagentes (0,001 M de NaCl).

Observa-se, com base na Figura 5.17, que na condição que favoreceu a formação de clatratos o potencial zeta do quartzo tornou-se menos negativo para pH superior a 6, que coincidiu com o pH em que observou-se diminuição da flotabilidade do quartzo, conforme mostram os resultados das microflotações.

SOMASUNDARAN (1969) mostrou evidências da ocorrência de aumento da adsorção de coletor na superfície mineral na presença de amido, e de amido na presença de coletor. Dessa forma, uma hipótese que pode explicar o resultado observado na Figura 5.17 é que a formação de complexos entre amido e amina pode levar a um maior grau de adsorção da amina sobre a superfície do quartzo, contribuindo assim com diminuição do módulo do potencial zeta observada.

Uma outra observação que se pode fazer com relação à figura é que, como não houve diminuição do potencial zeta, a amina não deixou de se adsorver no quartzo para formar os complexos em solução. Dessa forma, o amido deve de fato coadsorver-se na interface quartzo-solução, em associação com a amina.

## 6. CONCLUSÕES

- A coadsorção de amido e amina na interface quartzo-solução pode ser explicada em termos do clatrato formado entre o amido em sua forma helicoidal e a amina adsorvida no interior das hélices.
- O aumento das dosagens de amina e amido favorece a formação dos clatratos. A flotabilidade do quartzo chegou a cair de 95% a 35% como consequência do aumento da dosagem de amina;
- A diminuição da flotabilidade do quartzo se pronunciou mais em níveis mais altos de pH;
- A amina apresenta ação coletora tanto para o quartzo quanto para a hematita, sendo indispensável a utilização de um depressor para que a flotação de minério de ferro seja efetiva. Dessa forma torna-se necessário realizar estudos sobre depressores que minimizem efeitos indesejáveis sobre a seletividade da flotação, como o da formação de clatratos abordado no presente trabalho;
- O amido é um depressor eficiente de hematita, sendo o amidex, constituído basicamente por amilopectina, mais eficiente que a maizena;
- O aumento nas concentrações de amina promove aumento do ponto isoelétrico do quartzo. Em concentrações de 0, 50 e 80 mg/L o ponto isoelétrico do quartzo observado foi de 2, 6 e 8.5, respectivamente.
- Verificou-se aumento do potencial zeta do quartzo com a adsorção de maizena e amina em condições que favoreceram a formação de clatratos, se comparado com as mesmas condições, sem adsorção de maizena. Assim, acredita-se que a queda na flotabilidade do quartzo ocorra devido à coadsorção de amido e amina na interface quartzo-solução.

## 7. RELEVÂNCIA

Os resultados apresentados no presente trabalho contribuíram para um maior entendimento do mecanismo de adsorção dos reagentes clássicos da flotação catiônica reversa de minérios de ferro.

Foi comprovada a existência de interações entre a amina e o amido, que contribuem com a diminuição da flotabilidade do quartzo, ocasionando diminuição da qualidade do concentrado hematítico. Dessa forma, mostra-se importante a investigação de novos reagentes e de condições de processo e operação que possam contribuir com a diminuição dos efeitos causados por tais interações.

Com o aumento da população mundial e conseqüentemente aumento da demanda por bens minerais as jazidas remanescentes vêm possuindo maiores teores de sílica e granulometrias mais finas, sendo necessário a utilização de maiores dosagens de reagentes. Nas atuais condições as interações apresentadas no presente trabalho tendem, portanto, a se tornar mais evidentes. Dessa forma, fica evidenciada a importância do presente trabalho no atual panorama da mineração.

## 8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de determinação de ângulo de contato do quartzo para obter maiores informações sobre o grau de hidrofobicidade deste mineral com diferentes concentrações de reagentes;
- Estudar o efeito do amido e do amidex sobre a adsorção do coletor na interface líquido/gás através de ensaios de tensão superficial, com o objetivo de verificar se este efeito também é um fator que contribui com a depressão observada do quartzo;
- Estudar através espectroscopia infravermelha a adsorção dos reagentes sobre a superfície do quartzo, especialmente em condições em que observou-se evidências da formação de clatratos;
- Através de ensaios de flotação de bancada avaliar a influência da granulometria das partículas e do pH na formação de clatratos e propor estratégias para minimizar estes efeitos industrialmente;
- Realizar ensaios de adsorção dos reagentes sobre as superfícies minerais, bem como análises de amina e amido residual, e correlacionar estes dados, a fim de se elucidar mecanismos de formação dos clatratos e obter informações sobre sua adsorção na superfície do quartzo;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFENYA, R. P.; *Adsorption of xanthate and starch on synthetic graphite*. In: International Journal of Mineral Processing, v. 9, p. 303-319, 1982;
- ALMEIDA, P. C. L.; *Estudo dos mecanismos de molhabilidade e capilaridade na aglomeração de finos de minério de ferro*. 2013. Trabalho final de curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2013;
- ARAUJO, A. C.; *Influência de Íons de Alumínio e Caolinita na Flotação Catiônica de Quartzo e Hematita*. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Escola de Engenharia, UFMG, 1982;
- ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C.; *Froth flotation: relevant facts and the Brazilian case*. In: Série Tecnologia Mineral, Vol. 70. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/publicacao/series\\_stm/stm-70.pdf](http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_stm/stm-70.pdf)> Acesso em: 02 out 2014, 02:11;
- ARAUJO, A. C.; SOUZA, C. C.; *Partial replacement of amine in reverse column flotation of iron ores: I – Pilot plant studies*. In: Proceedings of the 70<sup>th</sup> Annual Meeting Minnesota Section SME and 58<sup>th</sup> Annual University Minnesota, p. 111-122, 1997;
- ARAUJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C.; *Reagents in iron ores flotation*. In: Minerals Engineering, v. 8, p. 219-224, 2004;
- ARAUJO, A. C.; *Starch modification of the flocculation and flotation of apatite*. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas) - University of British Columbia, Vancouver, 1988;
- BALAJEE, S. R.; IWASAKI, I.; *Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores*. In: Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (AIME transactions), p. 401-406, 1969;
- BALDAUF, H.; SCHUBERT, H.; *Correlations between structure and adsorption for organic depressants in flotation*. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.1, c.39, p.767-785. 1980;
- BANKS, W; C. T., GREENWOOD; *The conformation of amylose in alkaline salt solution*. In: Carbohydrate Research; p. 229-234, 1972;

BLEIER, A.; GODDARD, E. D.; KULKARNI, R. D.; *The structural effects of amine collectors on the flotation of quartz*. In: FUERSTENAU, M. C. Flotation Society of Mining Engineers, v.6, p. 117-147, 1976;

BRANDÃO, P. R. G.; *Flotação de oxi-minerais*. Inédito, 2014;

BRANDAO, P. R. G.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C.; *Determinação do Potencial Zeta*. In: KAHN, H. (Org.). Caracterização tecnológica na engenharia e indústria mineral; São Paulo, SP: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), v. 1, 1 Ed. p. 231-247, 1990;

BULATOVIC, S. M.; *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice*. v.1, 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007;

BUTT, H.; GRAF, K.; KAPPL, M.; *Contact angle phenomena and wetting*. In: BUTT, H.; GRAF, K.; KAPPL, M.; In: Physics and Chemistry of interfaces. Weinheim: WILEY-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA. P. 118-144, 2003;

CASSOLA, M. S.; BARTALINI, N. M.; *Comportamento dos coletores para o tratamento dos minérios de ferro através da flotação reversa*. In: Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, São Paulo, v. 6, n. 4, p. 215-219, abr.-jun. 2010; Disponível em <<http://tecnologiamm.com.br/files/v6n4/v6n4a06.pdf>> Acesso em:23 set. 2014, 18:36;

COELHO, E. M. *Separação de minerais de rochas fosfáticas e de minério de ferro por flotação e por agregação seletiva*. Tese (Concurso para professor titular do Departamento de Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1984;

CORRÊA, M. I.; *Ação depressora de polissacarídeos e proteínas na flotação reversa de minérios de ferro*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1994;

CORREIA, J. C. G.; LEAL FILHO, L. S.; SEIDL, P. R.; *Modelagem molecular aplicada à flotação de minerais / estudo de caso*. In: Série Tecnologia Mineral, Vol. 82. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 2002. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/handle/cetem/60/stm-82.pdf?sequence=1>> Acesso em:23 set. 2014, 18:40;

CROMIERES, L.; MOULIN, V., FOUREST, B.; GIFFAUT, E.; *Physico-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: experimentation and modelling*, In: Colloids and surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects 202, p. 101- 115, 2002;

CYTEC; *Mining chemicals handbook*, New York: Ed. Cytec, 2010;

DANA, J. D.; HURLBUT JR., C. S; *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro: Ed. Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., 9ª Ed. 642 p.,1984;

DEER, W. A.; HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J.; *An Introduction to the Rock- forming Minerals*. London: Ed. Longmans Scientific & Technical., 2ª Ed., 696p., 1992;

FERRAN, A. P. N.; *A mineração e a flotação no Brasil: Uma perspectiva histórica*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2007. Disponível em < [http://www.dnpm.gov.br/mostra\\_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=2483](http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=2483) > Acesso em:23 set. 2014, 18:38;

FLINT, I. M.; WYSLOUZIL, H. E.; ANDRADE, V. L. L.; MURDOCK, D. J.; *Column flotation of iron ore*. Minerals Engineering, v.5, n.10-12, p.1185- 1194, 1992;

FOSTER, J. F.; *Starch: Chemistry & Technology*. Academic Press, New York, Cap. 15, p. 354-375, 1965;

FUERSTENAU, D. W.; SOMASUNDARAN, P.; HEALY, T. W; *The role of the hydrocarbon chain of alkyl collectors in flotation*, In: Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (AIME transactions), p. 1-20, 1964;

FUERSTENAU, M. C.; *Flotation*, In: Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (AIME 232), A. M. Gaudin Memorial Volume, p. 24- 28, 1976;

GODDARD, E. D.; *Polymer-surfactant interaction. Part I. Uncharged water soluble polymers and charged surfactants*. In: Colloids Surfaces, v. 19, p. 255-300, 1986;

GOULD, R. F.; *Advances in chemistry series*. In: American Chemical Society Applied publications, p. 296-311, 1961;

GUIMARÃES, R. C.; PERES, A. E. C.; *Máquinas de flotação*. In: Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. BT/PMI, São Paulo, v. LT/PMI, n.046, p.1-13, 1995;

GUIMARÃES, R. C.; *Aspectos relevantes na separação de barita em minério fosfático através de flotação*. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1997;

GREENWOOD, G. T.; *Starch and glycogen*; In: The carbohydrates chemistry and biochemistry, 2. ed., V. 2B, New York: Academic Press, p.471-513, 1970;

HANNA, H.S.; *Adsorption of some starches on particles of spar minerals*. In: BISHAY, A. (Org), Recent Advances in Science and Technology Materials. Plenum Press, New York, V. 1, p. 365-374, 1973;

HENDRIX, D. W.; SMITH, G. W.; *Interaction of amine and starch in quartz flotation*. In: Canadian Metallurgical Quarterly, v. 11, p. 303-308, 1972;

HOUOT, R.; *Beneficiation of iron ore by flotation - review of industrial and potencial applications*. International Journal of Mineral Processing. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 10, p. 183-204, 1983.

IVESON, S.; HOLT, S.; BIGGS, S.; *Contact angle measurements of iron ore powders*. In: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.166, p. 203-214, 2000;

KHOSLA, N. K.; BHARAT R. P.; GANDHI, K. S.; BISWAS A. K.; *Calorimetric and other interaction studies on mineral-starch adsorption systems*. In: Colloids and Surfaces, v8, p. 321—336, 1985;

LANGE, L. H.; *Concentrating Phosphate-Bearing Material such as that with a Quartz Gang*. U.S. Patent, 1,914,695, 1931;

LASKOWSKI, J. S.; *The colloid chemistry and flotation properties of primary aliphatic amines*, In: Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers (AIME), p. 15-34, 1989;

LEJA, J.; *Surface Chemistry of Froth Flotation*. New York: Plenum Press, 758p., 1982;

LIMA, N. P.; VALADÃO, G. E. S.; PERES, A.E.C.; *Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of iron ore*. In: Minerals Engineering, Elsevier Science Publishers n45. p. 180-184, 2013;

LIMA, R. M. F., QUIRINO, L.; *Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo*. Ouro Preto: Revista Escola de Minas (REM), v.56(1), p.45-49, 2003;

LIU, Q.; *The role of mineral surface composition and hydrophobicity in polysaccharide/mineral interactions*, Tese (Pós Doutorado em Engenharia de Minas)-University of British Columbia (UBC), 1988; Disponível em: <[https://circle.ubc.ca/bitstream/handle/2429/28861/UBC\\_1988\\_A1%20L58.pdf?sequence=1](https://circle.ubc.ca/bitstream/handle/2429/28861/UBC_1988_A1%20L58.pdf?sequence=1)> Acesso em:23 set. 2014, 18:40;

LIU, Q.; LASKOWSKI, J.S.; *The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption. Chalcopyrite-galena separations in the presence of dextrin*. In: International Journal of Mineral Processig, 27: 147-155, 1989;

LIU, Q., LASKOWSKI; J.S., LI, Y.; WANG, D.; *Synergistic effect of mineral surface constituents in dextrin adsorption*. In: International Journal of Mineral Processing, v42, p251–266, 1994;

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J. S.; *The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction*. In: International Journal of Mineral Processing, v. 60, p. 229-245, 2000;

LOPES, G. M.; LIMA, R. M. F; *Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio*. Ouro Preto: Revista Escola de Minas (REM), v.62(3), p.323-329, 2009;

MARTINS, M., LEAL FILHO, L. S.; LEITE, P. R.; LIMA, J. R. B.; *Influência do estado de agregação da polpa na flotação de quartzo, apatita e calcita*. Ouro Preto: Revista Escola de Minas (REM), v.59(1), p.55-60, 2006;

MARQUES, M. L. S.; *Comportamento de minérios de ferro na concentração por flotação na presença de lamas*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2013;

MIKUS, F. F.; HIXON, R. M.; RUNDLE, R. E.; *The complexes of fatty acids with amylose*. Journal of the American Chemical Society, v.68, p.1115-1123, 1946;

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C.; *Química de superfície na flotação*. In: LUZ, A. B., et al. Tratamento de minérios, 3a edição, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p.339-407, 2002;

MORRISON, R.; BOYD, R.; *Química orgânica* 7ª edição, traduzido por da Silva, M. A., Lisboa: Fundação Colouset Golbenkian, p. 1324-1331,1973;

NEDER, E. E.; *O uso das aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas e de Petróleo) Universidade de São Paulo, 2005;

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. S.; *Uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros*. In: Anais do XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN, v.1, p-395-404, 2005;

OLIVEIRA, J. F.; WILBERG, K. Q.; BALTAR, C. A. M.; SOUZA, C. C.; ARAUJO, A. C.; *Recuperação de amina adsorvida em quartzo ou contida na água do flotado visando sua reutilização na flotação reversa de minério de ferro*. In: I Simpósio Brasileiro de Reutilização na Flotação Reversa de Minério de Ferro: Caracterização, beneficiamento e pelotização, p.375-381, 1996;

OSIPOW, L. I.; *Surface chemistry – theory and industrial applications*. New York: American Chemical Society / Reinhold Publishing, 1963;

PAPINI, R. M.; PERES, A. E. C.; BRANDÃO, P.R.G.; *Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance*. In: Minerals and Metallurgical Processing, Littleton, v.17, n.2, p.5-9, 2001;

PARKS, G. A.; *Adsorption in the marine environment*, in: RILEY, J. SKIRROW, F., eds, Chemical Oceanography, Academic Press, London, p. 241-308, 1975;

PARTRIDGE, A. C.; SMITH, G. W.; *Flotation and adsorption characteristics of hematite-dodecylamine-starch system*. In: Canadian Metallurgical Quarterly, v. 10, p. 229-235, 1971;

PAVLOVIC, S.; *Adsorção de carboidratos nos minerais hematita e quartzo*. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 220p., 2002;

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

PEARSE, M. J.; WEIR, S.; ADKINS, S. J.; MOODY, G. M.; *Advances in mineral flocculation*. In: Minerals engineering, v.14, n.11, p.1505-1511, 2001;

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

PERES, A. E. C.; CORREA, M. I.; *Depression of iron oxides with corn starches*. In: Minerals Engineering, v. 9, p. 1227-1234, 1996;

PINTO, C. L. L.; *Efeito do amido, amilose e amilopectina na depressão de oximinerais*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, 1989;

PINTO, C. L.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C.; *The effect of starch, amylose and amylopectin on the depression of oxide-minerals*. In: Minerals Engineering, Great Britain, V.5, n-3-5, p.469-478, 1992;

PUGH, R. J.; *Macromolecular organic depressants in sulfide flotation-a review, 1. principles, types and applications*. In: International Journal of Mineral Processing, v25, p.101-130, 1989;

RABOCKAI, T.; *Físico-química de superfície*. In: Publicação do Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria Geral da OEA, Washington, USA. 1979;

RAJU, B. G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W.; *Adsorption of dextrin at mineral/water interface*. In: Journal of Colloid and Interface Science. New York, v.193, p.215-222, 1997;

RATH, R. K.; SUBRAMANIAN, S.; *Studies on adsorption of guar gum onto biotite mica*. In: Minerals Engineering, v. 10, p. 1405-1420,1997;

ROBBINS, M. L.; *Micellization, solubilization and microemulsions*. Ed. MITTAL, K. L. New York: Plenum press, 1977;

ROSE, A.; ROSE, E.; *The condensed chemical dictionary*. 5.ed. New York: Reinhold Publishing Company, 1957;

SALEH, K.; GUIGON, P.; *Granulation Humid: Bases et théorie*. Mise en oeuvre des poudres. Techniques d'ingenieur, 2008;

SMITH, R. W.; AKHTAR, S.; *Cationic flotation of oxides and silicates*. In: FUERSTENAU, M. C., Flotation. Society of Mining Engineers, v.1, c.5, p.87-133, 1976;

SOMASUNDARAN, P.; *Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions*. In: Journal of Colloid and Interface Science, v31, p.557-565, 1969;

SOMASUNDARAN, P.; *Interfacial chemistry of particulate flotation*. Henry Krumb School of Mines, Columbia University, New York, 1975;

SOMASUNDARAN, P.; CLEVERDON, J.; *A study of polymer/surfactant interaction at the mineral solution interface*. In: Colloids and surfaces, v.13, p.73-85, 1985;

SOMASUNDARAN, P.; RAMACHANDRAN, *Surfactants in flotation*. In: WASAN, D. T., GINN, M. E., SHAH, D. O. (Org), Surfactants in chemical/process engineering. New York: Marcel Dekker, p. 195, 1988;

SOLOMONS, G.T.W.; *Organic chemistry*. 6.ed. New York: John Wiley & Sons, p.899 – 962, 1996;

ST-JAQUES, M.; SUNDARARAJAN, P. R.; TAYLOR, K. J.; MARCHESSAULT, R. H.; *Nuclear magnetic resonance and conformational studies on amylose and model compounds in dimethyl sulfoxide solution*. In: Journal of the American Chemical Society, v. 98, p. 4386-4391, 1976;

SUBRAMANIAN, S.; NATARAJAN, K. A.; *Some studies on the adsorption behavior of oxidized starch onto hematite*. In: Minerals Engineering, p. 152-158, 1989;

SVENSSON, E.; GUNDMUNDSSON, M.; ELIASSON, A. C.; *Binding of sodium dodecylsulphate to starch polysaccharides quantified by surface tension measurements*. In: Colloids and Surfaces B, v.6, p.227-233, 1996;

SVENSSON, E.; AUTIO, K. M.; ELIASSON, A.C.; *The effect of sodium dodecylsulphate on gelatinization and gelation properties of wheat and potato starches*. In: Food hydrocolloids, v.12, p. 151-158, 1998.

TAKAGI, T.; ISEMURA, T.; *Interaction of surface active agents with amilose*. Chemical Society of Japan, Vol 33, P. 437-441, 1960;

UFSM (Universidade Federal de Santa Maria). Grupo de estudos de física: fluidos. Disponível em: <http://www.ufsm.br/gef/fluidos/fluidos24.pdf>. Acessado em: 23/09/2014

VIANA, P. R. M.; SOUZA, H. S.; *The use of corn gritz as a depressant for the flotation of quartz in hematite ore*, In: Latin American Congress on Froth Flotation, Proceeding on the 2<sup>nd</sup> Latin American Congress on Froth Flotation. Amsterdam: Elsevier, p. 233-244, 1988;

WALTON, D.; MANSER, R. M.; *Some factors affecting the limitations conditions in cationic flotation of silicates*. In: Transactions of the American institute of mining and metallurgical engineers (AIME 77), C57, 1968.

WEISSENBORN, P. K.; WARREN, L. J.; DUNN J.G.; *Selective flocculation of ultrafine iron ore. I. Mechanism of adsorption of starch onto hematite*. In

: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.99, p.11-27. 1995;

WHISTLER, R. L.; DANIEL, J. R.; *Starch*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 21, 3a Ed., p. 492-506, 1983;

WHISTLER, R. L.; DANIEL, J. R.; *Molecular structure of starch*, In: Starch: Chemistry and technology, Academic Press, INC, p. 153-183, 1984;

WIE, J. M.; FUERSTENAU, D. W.; *The effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite*. In: International Journal of Mineral Processing, v.1, p. 17-32, 1974;

ZETA METER INC; *Zeta Potential – A complete course in five minutes*. (Sem data). Disponível em: <http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>. Acessado em: 23/09/2014

ZOBEL, H. F., FRENCH, A. D., HINKLE, M. E. *X-ray diffraction of oriented amylose fibers. II Structure of amylose*. In: Biopolymers, v. 5, p. 837-845, 1967.

# **ANEXO 1**

## Metodologia (Potencial Zeta)

Equipamento: Zeta Meter ZD3-D-G 3.0+ (Zeta Meter System)

1. Abrir completamente a célula;
2. Lavar intensamente com água de torneira, utilizando uma esponja para lavar o eletrodo A (Figura 1) e um palito para retirar qualquer sólido que tenha ficado aderido em seu interior (Figura 2).

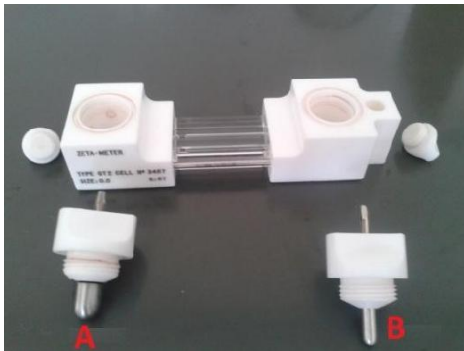


Figura 1 – Célula completa

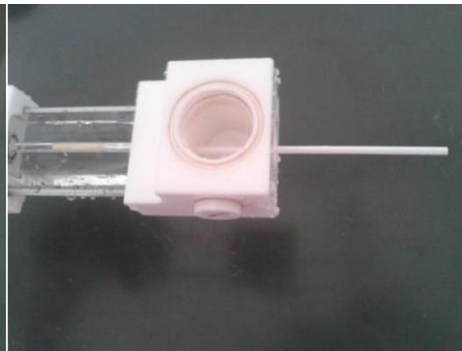


Figura 2 – Limpeza da célula com palito

3. Ambientar a célula com água destilada, com auxílio de pisseta;
4. Tomar nota dos dados referentes à solução a ser analisada: Identificação da amostra, pH, e temperatura
5. Ambientar a célula com a solução a ser analisada, com auxílio de pipeta provida de pera.
6. Encher a célula com a solução a ser analisada até derramar (Figura 7), com a devida cautela para que nenhuma bolha fique aprisionada em seu interior;
7. Tampar o lado A da célula (Figura 4).
8. Retirar a solução do lado B (Figuras 5 e 6) até que o nível no interior da célula se aproxime do orifício em destaque.
9. Tampar o lado B da célula (Figura 7)
10. Secar bem a célula fechada com papel toalha, tomando os devidos cuidados para que o líquido existente no interior do orifício destacado na Figura 7 não derrame.
11. Encaixar a célula no equipamento, conforme Figura 8. Atenção! O cabo vermelho deve estar livre de qualquer interferência, para que as regulagens do equipamento não se alterem no decorrer das medições.

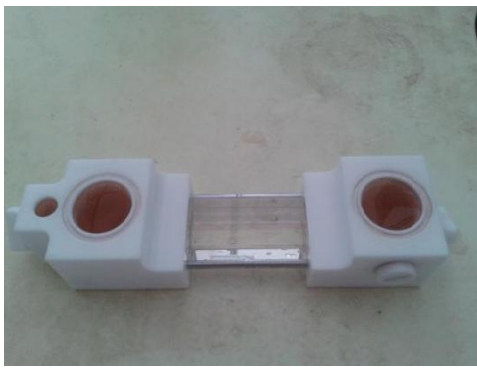


Figura 3 – Célula cheia de solução

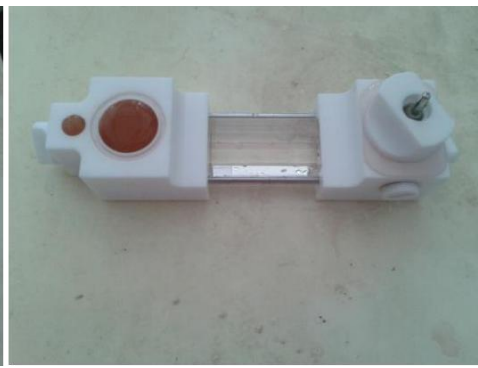


Figura 4 – Célula com lado A tampado

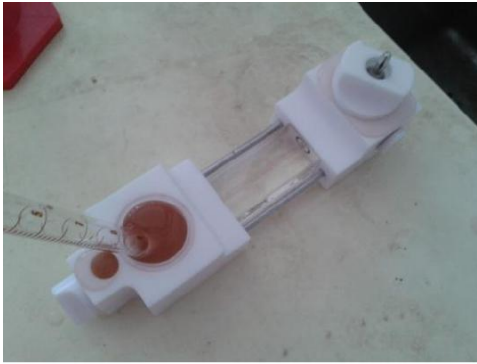


Figura 5 – Retirada da solução pelo lado B

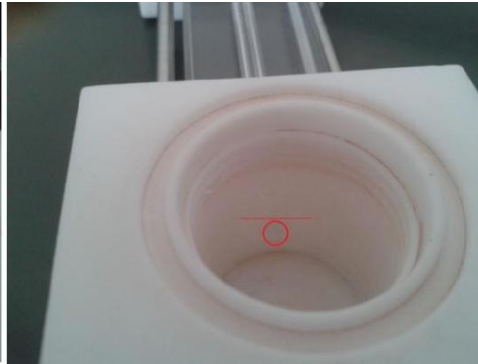


Figura 6 – Nível de solução do lado B

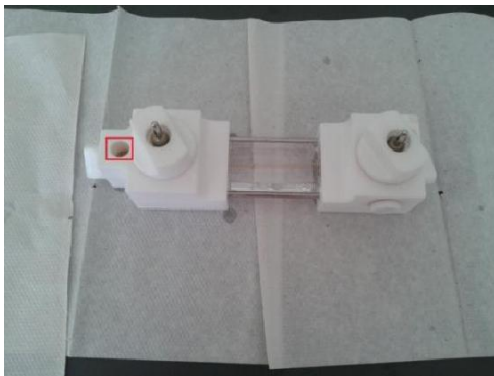


Figura 7 – Célula pronta para secagem.

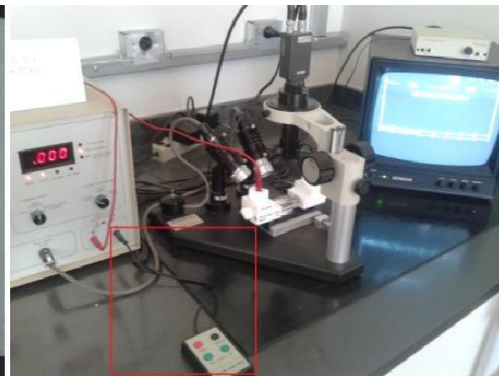


Figura 8 – Célula encaixada no Zeta Meter.

12. Ligar o equipamento na tomada.

13. Ligar o equipamento com o botão 6 do painel (Figura 9).



Figura 9 – Painel de controles e ajustes do Zeta Meter.

14. Colocar o potenciômetro indicando “Specific Conductivity”(Código 1 - Figura 9).
15. Ler no display “8” o valor da condutividade específica e anotar.
16. Caso o valor seja 0,4, é sinal de que há bolhas de ar dentro da célula. Nesse caso será necessário fazer novamente a preparação da célula (voltar ao passo 1).
17. Ligar a luz do Zeta Meter (Figura 10) e retirar a tampa preta da lente;
18. Regular a intensidade da luz (código “5”- Figura 9) para intensidade mínima (“low”).
19. Ligar o monitor e o aparelho do Zeta Meter que encontra-se sobre ele, retirar a tampa preta que fica sobre a lente do microscópio.
20. Regular as linhas mostradas nas Figuras 12 e 13 através dos dispositivos em destaque na Figura 7.



Figura 10 – Controle do funcionamento das lâmpadas

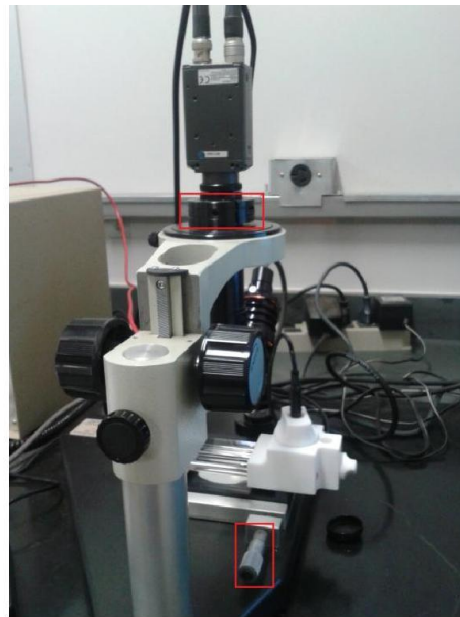


Figura 11 – Dispositivos para regulagem do foco da linha de ajuste do foco.

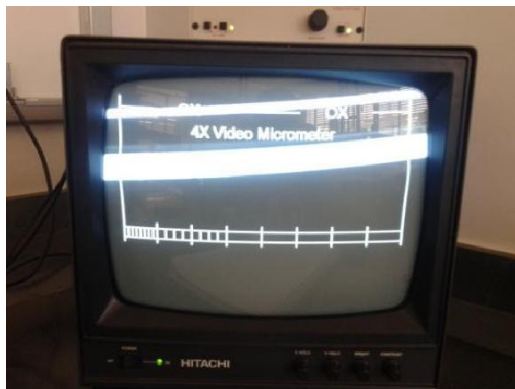


Figura 12 – Linhas antes do ajuste.



Figura 13 – Linhas após ajuste

21. Regular voltagem para 100V (Código “9” - Figura 13);
22. Ligar a luz do Zeta Meter para o lado esquerdo (Figura 14)
23. Regular a intensidade da luz (código “5”- Figura 9) para intensidade máxima (“high”);
24. Energizar eletrodos ( Código 2 - Figura 9), que fará com que as partículas se movimentem.
25. De acordo com a velocidade visualizada das partículas, optar por qual escala de medida será usada. A regulagem da escala é realizada de acordo com a Figura 9 (Código 4) e Figura

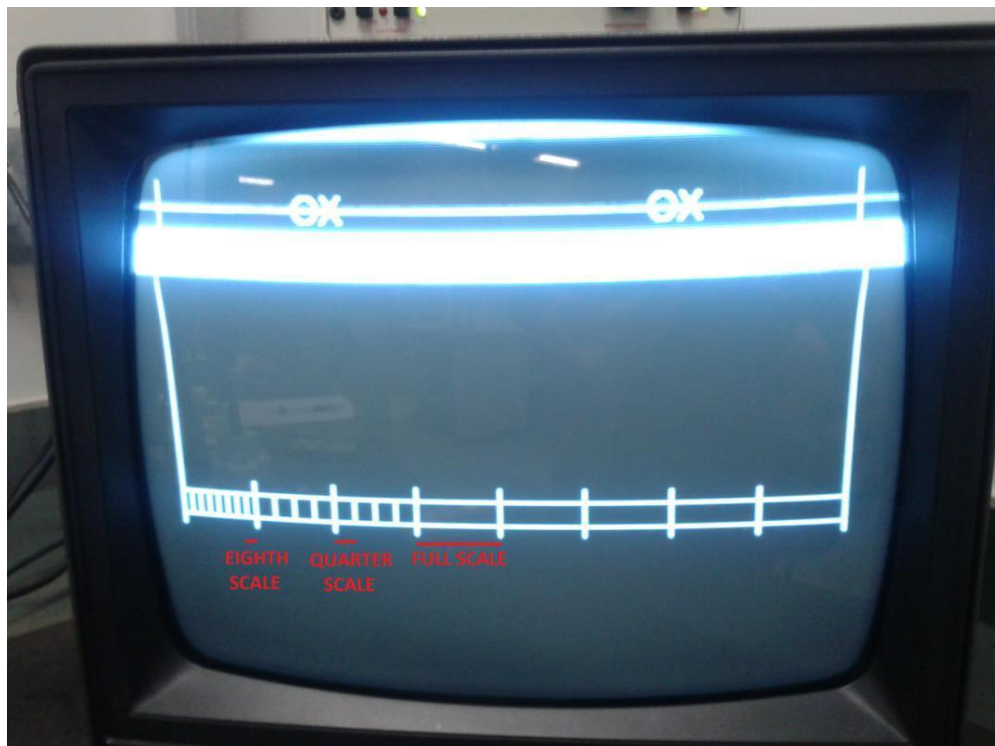


Figura 14 – Local de leitura dos potenciais, de acordo com a escala selecionada.

26. Caso as partículas estejam se movendo para a esquerda, pressionar o botão verde esquerdo (Figura 8) em uma determinada referência, dentro da escala escolhida, e soltar o botão quando a mesma atingir a referência posterior.
27. Caso as partículas estejam se movendo para a direita, pressionar o botão verde da direita, realizando o mesmo procedimento.
28. Após soltar o botão, aparecerá no display “7”- Figura 9 o valor de potencial zeta da medida em questão, que deve ser anotado (Anexo 2).
29. Repetir por no mínimo 40 vezes os passos 19, 20 e 21,
30. Ao final, deve-se tomar nota da quantidade de análises feitas, potencial zeta médio e

desvio padrão. Tais dados são obtidos no display “7” da figura 9, apertando-se uma, duas e três vezes, respectivamente, o botão preto direito do controle mostrado na Figura 8.

31. Zerar a memória do Equipamento, pressionando-se, simultaneamente, os dois botões pretos do controle da Figura 8.

#### **Observações:**

1. Para níveis muito baixos de pH, da ordem de 2, as partículas tendem a se movimentar, mesmo sem energização dos eletrodos, e percebe-se que elas adquirem movimentos aleatórios (como para a diagonal e variando de sentido), o que pode incrementar erros à leitura. Para evitar tal problema, é necessário energizar o eletrodo (Passo 17) apenas no tempo de cada leitura. Entre uma leitura e outra, o cursor “3” da Figura 9 deverá ficar em *Standby*.
2. Caso mesmo com essa cautela, as partículas mudem de sentido, deve-se repetir o procedimento desde o princípio (Passo 1), pois provavelmente os dados não serão confiáveis.
3. Ficar atento em não encostar nas lâmpadas, pois tal atitude pode acarretar na desregulagem do foco do equipamento.

## **ANEXO 2**



# **ANEXO 3**

### **Anexo 3 – Correlação entre potencial zeta e temperatura**

Temperatura (°C)	Ct	Temperatura (°C)	Ct
1	1.64	31	0.86
2	1.61	32	0.84
3	1.57	33	0.83
4	1.53	34	0.82
5	1.48	35	0.81
6	1.45	36	0.79
7	1.42	37	0.78
8	1.38	38	0.77
9	1.35	39	0.76
10	1.30	40	0.75
11	1.28	41	0.73
12	1.25	42	0.72
13	1.22	43	0.71
14	1.19	44	0.70
15	1.16	45	0.69
16	1.14	46	0.69
17	1.12	47	0.68
18	1.09	48	0.67
19	1.07	49	0.66
20	1.04	50	0.65
21	1.03	51	0.64
22	1.01	52	0.64
23	0.99	53	0.63
24	0.97	54	0.62
25	0.96	55	0.62
26	0.94	56	0.61
27	0.92	57	0.61
28	0.90	58	0.60
29	0.89	59	0.59
30	0.87	60	0.59

ESTES VALORES SÃO VÁLIDOS PARA A MAIORIA DOS SISTEMAS AQUOSOS. PARA ISTO SUA CONSTANTE DIELETRICA E VISCOSIDADE DEVEM SER PRÓXIMAS ÀS DA ÁGUA DESTILADA.

Fonte: ZETA METER, INC.; Operating instructions; ZETA-METER SYSTEM 3.0; JUNE, 2004.