## UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese

# POLIACRILAMIDAS COMO CODEPRESSOR NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

Autora: Kelly Cristina Ferreira Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Setembro de 2020

### KELLY CRISTINA FERREIRA

# POLIACRILAMIDAS COMO CODEPRESSOR NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, área de concentração: Tecnologia Mineral.

Área de concentração: Tecnologia Mineral Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte Escola de Engenharia da UFMG 2020

| F383p | Ferreira, Kelly Cristina.<br>Poliacrilamidas como codepressor na flotação de minério de ferro<br>[recurso eletrônico] / Kelly Cristina Ferreira 2020.<br>1 recurso online (161 f. : il., color.) : pdf.   |
|-------|---|
|       | Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres.  |
|       | Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,<br>Escola de Engenharia.   |
|       | Bibliografia: f. 148-161.   |
|       | Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.  |
|       | <ol> <li>Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.</li> <li>Flotação - Teses. 4. Minérios de ferro - Teses. 5. Poliacrilamida - Teses.</li> <li>Peres, Antonio Eduardo Clark. II. Universidade Federal de Minas Gerais.<br/>Escola de Engenharia. III. Título.</li> </ol> |
|       | CDU: 622 (043)  |
|       |   |

Ficha catalográfica: Biblioteca Profº Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG





Tese intitulada **"Poliacrilamidas como Co-depressor na Flotação de Minério de Ferro"**, área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata <u>Kelly Cristina Ferreira</u>, para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

AECErus

Prof. Antônio Eduardo Clark Peres Orientador - PhD (UFMG)

AFONSO AMARTING

Prof. Afonso Henriques Martins D.Sc. (UFMG)

Eng<sup>o</sup>. Hélio Cardoso Pereira Dr. (Consultor)

Ameira

Fernando Soares Lameiras Dr. (CDTN)

المرومية المحمد المحمد Rodrigo Oscar de Albuquerque Dr. (CDTN/CNEN)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 21 de setembro de 2020

"O correr da vida embrulha tudo. A vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem."

ROSA, J. G. Grande sertão: veredas.

### AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela saúde

Ao meu orientador, Professor Dr. Antônio Eduardo Clark Peres, que me guiou na vida profissional e esteve presente em momentos decisivos da minha trajetória dando suporte, apoio e motivação. Foi meu exemplo como professor e pesquisador.

Agradeço a minha família pelo apoio e compreensão, à minha mãe, irmã e todos que de alguma forma estiveram presentes, ao Leandro e à Rosa. Ao meu pai, em memória.

Aos demais professores que foram inspiração para a carreira acadêmica: Prof. Paulo Brandão, Prof. Valadão, Prof. Luiz Claudio, Prof. Carlão da UFOP, Profa Cristina, Prof. Luiz Fernando que me enveredou para a graduação em engenharia metalúrgica no ano de 2005.

Aos técnicos dos Departamentos de Minas e Metalurgia: Isabel, Alberto, Ilda, Cida e Nelson (in memorian) por estarem sempre disponíveis e sempre torcendo por mim.

Aos amigos da UEMG: Júnia Alexandrino, Ana Maria, Adilson, Hugo, Ângelo. Aos amigos do CDTN: Lameiras e Rodrigo. Aos amigos da UFMG: Anderson, Michel, Léo. Obrigada pela amizade e pelo apoio.

Aos meus alunos de IC: Lorena, Rafael, Thais Fonseca e Carlos Schieber por todo apoio nos procedimentos experimentais e pela torcida.

Agradeço à CSN que me cedeu as amostras e realizou as análises químicas, em especial aos engenheiros Wellington Moreira e Edgar Rodo Mantilla. Obrigada.

# SUMÁRIO

| LIS | STA DE | FIGURAS  | X       |
|-----|--------|--|---------|
| LIS | STA DE | TABELAS  | xviii   |
| 1   |        | INTRODUÇÃO   | 1       |
| 2   |        | OBJETIVOS  | 3       |
|     | 2.1    | Objetivos gerais   | 3       |
|     | 2.2    | Objetivos específicos  | 3       |
| 3   |        | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA  | 4       |
|     | 3.1    | Aspectos gerais da flotação  | 4       |
|     | 3.2    | Probabilidade de flotação  | 7       |
|     | 3.2.1  | Probabilidade de colisão   | 8       |
|     | 3.2.2  | Probabilidade de adesão  | 8       |
|     | 3.2.3  | Probabilidade de transporte (estabilidade do agregado partícula-bo | olha)11 |
| ;   | 3.3    | Flotação de finos e arraste de partículas                          | 12      |
|     | 3.4    | Dupla camada elétrica (DCE)  | 14      |
|     | 3.5    | Geração de carga nos óxidos e hidróxidos                           | 14      |
|     | 3.5.1  | Potencial zeta   | 17      |
|     | 3.5.2  | Íons indiferentes e determinadores de potencial                    | 23      |
|     | 3.5.3  | Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ)             | 24      |
| ;   | 3.6    | Potencial zeta e mineração   | 27      |
| ;   | 3.7    | Potencial zeta e flotação  | 27      |
| ;   | 3.8    | Isotermas de adsorção  | 28      |
| ;   | 3.9    | Reagentes de flotação  | 29      |
|     | 3.9.1  | Coletores  | 29      |
|     | 3.9.2  | Reagentes modificadores  | 32      |
|     | 3.9.3  | Depressores  | 33      |
|     | 3.9.4  | Poliacrilamida   | 45      |
| :   | 3.10   | Agregação e desempenho na flotação                                 | 64      |
| 4   |        | MATERIAIS E MÉTODOS  | 66      |

|   | 4.1   | Materiais   | 66  |
|---|-------|---|-----|
|   | 4.2   | Reagentes utilizados                                  | 66  |
|   | 4.3   | Caracterização dos minerais e minério de ferro        | 67  |
|   | 4.3.1 | Análise química                                       | 67  |
|   | 4.3.2 | Análise granulométrica                                | 67  |
|   | 4.3.3 | Difração de raios-X                                   | 68  |
|   | 4.3.4 | Densidade do minério e dos minerais                   | 68  |
|   | 4.3.5 | Área superficial especifica                           | 69  |
|   | 4.3.6 | Analise mineralógica – caracterização microestrutural | 69  |
|   | 4.3.7 | Medidas de Potencial Zeta                             | 69  |
|   | 4.3.8 | Ensaios de dispersão                                  | 71  |
|   | 4.3.9 | Testes de microflotação                               | 71  |
|   | 4.3.1 | 0 Testes de flotação em bancada                       | 75  |
| 5 |       | RESULTADOS E DISCUSSÕES                               | 77  |
|   | 5.1   | Caracterização dos minerais e minério de ferro        | 77  |
|   | 5.1.1 | Análise granulométrica                                | 77  |
|   | 5.1.2 | Análise química                                       | 79  |
|   | 5.1.3 | Difração de raios-x                                   | 80  |
|   | 5.1.4 | Área superficial especifica                           | 82  |
|   | 5.1.5 | Microscopia eletrônica de varredura                   | 85  |
|   | 5.2   | Potencial zeta  | 85  |
|   | 5.2.1 | Testes básicos  | 86  |
|   | 5.2.2 | Poliacrilamida catiônica                              | 90  |
|   | 5.2.3 | Poliacrilamida aniônica                               | 97  |
|   | 5.2.4 | Poliacrilamida não iônica                             |     |
|   | 5.2.5 | Efeito da amina no potencial zeta                     | 105 |
|   | 5.2.6 | Misturas de poliacrilamidas                           |     |
|   | 5.3   | Testes de dispersão                                   |     |
|   | 5.4   | Microflotação   |     |
|   | 5.4.1 | Testes preliminares                                   |     |

|   | 5.4.2 | Poliacrilamida catiônica                | 111 |
|---|-------|---|-----|
|   | 5.4.3 | Poliacrilamida não iônica               | 114 |
|   | 5.4.4 | Poliacrilamida aniônica                 | 116 |
|   | 5.4.5 | Flotabilidade em concentrações elevadas | 118 |
|   | 5.5   | Flotação em bancada                     | 119 |
|   | 5.5.1 | Poliacrilamida catiônica                | 120 |
|   | 5.5.2 | Poliacrilamida aniônica                 | 129 |
|   | 5.5.3 | Poliacrilamida não iônica               | 132 |
|   | 5.6   | Planejamento Fatorial                   | 137 |
| 6 |       | CONCLUSÕES                              | 143 |
| 7 |       | SUGESTOES DE TRABALHOS FUTUROS          | 146 |
| 8 |       | RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS               | 147 |
| 9 |       | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS              | 148 |

### LISTA DE FIGURAS

| Figura 3-1 Desenho esquemático do funcionamento de uma célula mecânica 6  |
|---|
| Figura 3-2. Desenho esquemático de uma coluna de flotação, apresentando as duas zonas: coleta e limpeza   |
| Figura 3-3 Fenômenos que ocorrem no processo de adesão entre uma partícula hidrofobizada e outra naturalmente hidrofílica (VERAS, 2010)10                         |
| Figura 3-4. Efeito do tamanho de partículas sobre o grau de arraste (BISSHOP e WHITE, 1976)   |
| Figura 3-5. Formação de carga elétrica na superfície de metais (BRANDÃO, 2014)15  |
| Figura 3-6. Formação de carga elétrica na superfície do quartzo (BRANDÃO, 2015). 16   |
| Figura 3-7. Representação esquemática do mecanismo de protonação ou desprotonação para a formação de carga superficial positiva ou negativa (Parks e Bruyn, 1962) |
| Figura 3-8. Modelo detalhado para dupla camada elétrica na superfície de um sólido (BALTAR, 2008)17   |
| Figura 3-9. Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern. (SHAW, 1975)18                                       |
| Figura 3-10. Célula utilizada para medição do potencial zeta20  |
| Figura 3-11. Montagem do Zeta Meter21   |
| Figura 3-12. Distribuição de velocidades na célula eletroforética   |
| Figura 3-13. Efeito da concentração de íons indiferentes sobre a magnitude do potencial zeta (Erdemoglu e Sarikaya, 2006)23                                       |
| Figura 3-14. Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração de um ion determinante de potencial (BALTAR, 2008)                                      |

Figura 3-19. Classificação geral dos reagentes modificadores (BULATOVIC, 2007)...33

Figura 3-24. Adsorção de amido de milho em hematita (H) e quartzo (Q). (BALAJEE e IWASAKI, 1969 *apud* LASKOWSKI et *al.*, 1991)......40

Figura 3-25. Formação de um complexo superficial como hipótese para a adsorção de um polissacarídeo em uma superfície mineral......41

Figura 3-26. Esquema de reação para mecanismos de formação de complexo e ligações de hidrogênio (WEISSENBORN et *al.*, 1995)......42

| Figura 3-28. Clatrato formado entre dodecilamina e amido (SHRIMALI et <i>al</i> . 2017 adaptado)   |
|--|
| Figura 3-29. Estruturas típicas de poliacrilamidas46   |
| Figura 3-30. Reação para a obtenção da poliacrilamida aniônica47   |
| Figura 3-31. Mecanismo de polimerização através de radiação UV (ZHENG, 2013)47   |
| Figura 3-32. Reação de polimerização de PAM catiônica (JIANG & ZHU, 2014)48  |
| Figura 3-33. Estrutura química de poliacrilamida catiônica: (a) CPAM e (b) grupo amida da CPAM e (c) grupo catiônico da CPAM (LIU et <i>al</i> ., 2007)  |
| Figura 3-34. Diferenças no mecanismo de ponte para polímeros catiônicos de baixa e alta cadeia molecular   |
| Figura 3-35. Polímeros com carga elétrica positiva e menor tamanho de cadeia pré<br>adsorvidas a minerais com carga negativa, promovem sítios de adsorção para<br>polímeros com carga negativa e maior tamanho de cadeia, promovendo maior<br>efetividade da floculação (GREGORY E BARANY, 2011)                                 |
| Figura 3-36. Efeito da pré adsorção de um polímero com baixo peso molecular. (a) configuração esperada com a adsorção de um polímero com alto peso molecular. (b) configuração é restringida por polímero de baixo peso molecular pré adsorvido (ou nanopartículas), dando maior extensão ao polímero. (GREGORY E BARANY, 2011). |
| Figura 3-37. Isoterma de adsorção para caulinita (concentração 50 g/L) em função da dosagem da PAM no pH 7 (NASSER e JAMES, 2006)53  |
| Figura 3-38. Efeito do aumento da carga anionica da PAM (na concentração de 3 ppm)<br>na recuperação média da hematita no concentrado (BAGSTER E MCILVENNY ,<br>1985)  |
| Figura 3-39. Efeito do aumento da peso molecular da PAM (na concentração de 1,5  |

Figura 3-42. Flotação de carvão em função da dosagem de polímero (MOUDGIL, 1983)......60

Figura 3-43. Coadsorção de PAMA e dodecilamina sobre a superfície do quartzo, resultando em depressão em pH 6,5 (SOMASUNDARAN e CLEVERSON, 1985).....62

| Figura 3-45. Potencial zeta de macromoléculas em função do pH da solução<br>Condiçoes experimentais [PAM]=10 mg.L-1; [NaCl]=1x10-2 M; T=25°C (RODRIGUES,<br>2010 Adaptado) |
|--|
| Figura 4-1 Tubo de Hallimond modificado (NEITZKE, 2020)72  |
| Figura 4-2. Montagem utilizada nos testes de microflotação   |
| Figura 4-3. Célula de flotação em escala de bancada – LTM UFMG76   |
| Figura 5-1. Peso molecular e carga iônica das poliacrilamidas utilizadas77   |
| Figura 5-2. Análise granulométrica do minério de ferro utilizado nos testes de flotação em bancada   |
| Figura 5-3. Difratograma de raios-x da amostra de hematita pura ((λkα Cu=1,54060 A).<br>   |
| Figura 5-4. Difratograma de raios-x da amostra de quartzo puro ((λkα Cu=1,54060 A).<br>  |
| Figura 5-5 Isoterma de adsorção/dessorção com N <sub>2</sub> a 77K83   |

| Figura 5-6. Volume acumulado de poro e derivada do volume de poro ve<br>diâmetro dos poros  | ersus o<br>84   |
|---|-----------------|
| Figura 5-7. Distribuição percentual dos poros   | 84              |
| Figura 5-8. Imagem de elétrons retroespalhados e elétrons secundários da amo<br>hematita granular                                     | ostra de<br>85  |
| Figura 5-9. Potencial zeta da hematita pura e na presença de amido  | 87              |
| Figura 5-10. Potencial zeta do quartzo puro e na presença de amido  | 88              |
| Figura 5-11. Potencial zeta do sistema hematita-amido em função do p diferentes concentrações de poliacrilamida catiônica (C492 HMW). | )H para<br>91   |
| Figura 5-12. Influência da carga catiônica da poliacrilamida no potencial z sistema hematita-amido                                    | zeta do<br>92   |
| Figura 5-13. Influência do peso molecular da poliacrilamida catiônica no potenc<br>do sistema hematita-amido.                         | cial zeta<br>93 |
| Figura 5-14. Potencial zeta da hematita em presença de amido e poliacrila somente poliacrilamida                                      | amida e<br>94   |
| Figura 5-15. Potencial zeta do sistema quartzo-amido em função do pH para dif<br>concentrações de poliacrilamida catiônica (C498 HMW) | ferentes<br>95  |
| Figura 5-16. Influência da carga catiônica da poliacrilamida no potencial a sistema quartzo-amido                                     | zeta do<br>96   |
| Figura 5-17. Influência do peso molecular da poliacrilamida catiônica no potenc<br>do sistema quartzo-amido                           | cial zeta<br>96 |
| Figura 5-18. Potencial zeta do sistema hematita-amido em função da concentra poliacrilamida aniônica (A110 HMW)                       | ação da<br>97   |
| Figura 5-19. Influência da carga aniônica da poliacrilamida no potencial z<br>sistema hematita-amido.                                 | zeta do<br>98   |

| Figura 5-20. Influência do peso molecular da poliacrilamida no potencial zeta do sistema hematita-amido                                   |
|---|
| Figura 5-21. Potencial zeta do sistema quartzo-amido em função da concentração de poliacrilamida aniônica (A130)100                       |
| Figura 5-22. Influência da carga aniônica da poliacrilamida no potencial zeta do sistema quartzo-amido101                                 |
| Figura 5-23. Influência do peso molecular da poliacrilamida aniônica no potencial zeta do sistema quartzo-amido                           |
| Figura 5-24. Influência do peso molecular da poliacrilamida não iônica no potencial zeta do sistema hematita-amido                        |
| Figura 5-25. Influência do peso molecular da poliacrilamida não iônica no potencial zeta do sistema quartzo-amido                         |
| Figura 5-26. Potencial zeta do sistema hematita-amido condicionada com misturas de floculantes em função da ordem de adição107            |
| Figura 5-27. Grau de dispersão para hematita em pH 10,5108  |
| Figura 5-28. Flotabilidade da hematita e do quartzo em função do pH e da concentração de amina  |
| Figura 5-29. Flotabilidade da hematita (diamina [10 mg/L]) e quartzo ( diamina [5 mg/L]) em pH 10,5 em função da concentração de amido110 |
| Figura 5-30. Flotabilidade da hematita em função da concentração de poliacrilamida catiônica, pH 10,5                                     |
| Figura 5-31. Flotabilidade do quartzo em função da concentração de poliacrilamida catiônica, pH 10,5                                      |
| Figura 5-32. Flotabilidade da hematita em função da concentração de poliacrilamida não iônica, pH 10,5                                    |
| Figura 5-33. Flotabilidade do quartzo em função da concentração de poliacrilamida não iônica  |

| Figura 5-34. Flotabilidade da hematita em função da concentração de poliacrilamida aniônica  |
|--|
| Figura 5-35. Flotabilidade do quartzo em função da concentração de poliacrilamida aniônica   |
| Figura 5-36. Flotabilidade da hematita para altas concentrações de poliacrilamida119   |
| Figura 5-37. Influência da carga catiônica no indice de seletividade em função da dosagem de poliacrilamida (g/t)121                                   |
| Figura 5-38. Influência do peso molecular no indice de seletividade em função da dosagem de poliacrilamida (g/t)122                                    |
| Figura 5-39. Influência da carga catiônica na recuperação metalúrgica em função da dosagem de poliacrilamida (g/t)123                                  |
| Figura 5-40. Influência do peso molecular na recuperação metalúrgica em função da dosagem de poliacrilamida (g/t)124                                   |
| Figura 5-41. Influência da carga catiônica no teor de ferro no rejeito em função da dosagem de poliacrilamida (g/t)                                    |
| Figura 5-42. Influência do peso molecular da poliacrilamida cationica no teor de ferro no rejeito em função da dosagem de poliacrilamida (g/t)126      |
| Figura 5-43. Influência da carga catiônica no teor de sílica no concentrado em função da dosagem de poliacrilamida (g/t)128                            |
| Figura 5-44. Influência do peso molecular da poliacrilamida cationica no teor de sílica no concentrado em função da dosagem de poliacrilamida (g/t)128 |
| Figura 5-45. Índice de seletividade versus dosagem de poliacrilamida (g/t)129  |
| Figura 5-46. Recuperação metalúrgica versus dosagem de poliacrilamida (g/t)130   |
| Figura 5-47. Teor de ferro no rejeito versus dosagem de poliacrilamida (g/t)131  |
| Figura 5-48. Teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado versus dosagem de poliacrilamida (g/t)132   |
| Figura 5-49. Índice de seletividade versus dosagem de poliacrilamida (g/t)133  |

| Figura 5-51. Teor de ferro no rejeito versus dosagem de poliacrilamida (g/t)135   |
|---|
| Figura 5-52. Teor de SiO <sub>2</sub> no concentrado versus dosagem de poliacrilamida (g/t)136  |
| Figura 5-53. Efeitos principais para o índice de seletividade em relação a variação dos fatores pH, tamanho da cadeia de poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido138 |
| Figura 5-54. Interação para índice de seletividade entre os fatores pH, peso molecular da poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido139                                |
| Figura 5-55. Efeitos principais para a recuperação metalúrgica em relação a variação  |

Figura 5-50. Recuperação metalúrgica versus dosagem de poliacrilamida (g/t)......134

Figura 5-56. Interação para a recuperação metalúrgica entre os fatores pH, peso molecular da poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido......140

Figura 5-57. Efeitos principais o teor de ferro do rejeito em relação a variação dos fatores pH, tamanho da cadeia de poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.....140

Figura 5-58. Interação para a o teor de ferro no rejeito entre os fatores pH, peso molecular da poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido......141

Figura 5-59. Efeitos principais o teor de silica no concentrado em relação a variação dos fatores pH, tamanho da cadeia de poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.

Figura 5-60. Interação para a o teor de silica no concentrado entre os fatores pH, peso molecular da poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido......142

## LISTA DE TABELAS

| Tabela 3-1 Valores de PIE para hematita natural (HENRIQUES, 2012).       25                                 |
|---|
| Tabela 3-2. Composição centesimal das principais fontes botânicas de amido(CEREDA, 2001 apud MOREIRA, 2013) |
| Tabela 3-3. Flotação de minério de ferro com diferentes tipos de amidos (ABDEL-KHALEK et al., 2012)         |
| Tabela 3-4. Comparação amido de milho, amido de sorgo e farinha de sorgo                                    |
| Tabela 4-1. Reagentes utilizados.    67   |
| Tabela 4-2 . Fatores de classificação.    68  |
| Tabela 5-1. Análise granulométrica do minério de ferro utilizado nos testes de flotaçãoem bancada           |
| Tabela 5-2. Análise química, base seca, do minério de ferro.       80                                       |
| Tabela 5-3. Análise química, base seca, da hematita pura80  |
| Tabela 5-4 Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção denitrogênio – método BET82          |
| Tabela 5-5. Comparação do potencial zeta do sistema mineral/amina, mineral/amido, mineral/amido/amina90     |
| Tabela 5-6. Comparação do potencial zeta do sistema mineral/amido/PAM e mineral/amido/PAM/amina             |
| Tabela 5-7. Variáveis avaliadas e níveis testados137  |

#### RESUMO

No presente trabalho, testes de microflotação e flotação em bancada foram realizados para estudar a substituição parcial do amido por poliacrilamidas atuando como codepressores.

Testes de microflotação demonstraram que todas as poliacrilamidas foram eficientes na depressão da hematita e quartzo na seguinte ordem de efetividade: catiônica > não iônica > aniônica. O poder depressor dos polímeros foi proporcional ao grau de ionização e ao peso molecular.

Com base na literatura e em resultados de potencial zeta, foram inferidos os mecanismos possíveis de adsorção nos minerais. A poliacrilamida catiônica apresentou melhor desempenho provavelmente devido à presença de dois grupos funcionais, um grupo catiônico, que estaria envolvido em interações eletrostáticas e um grupo amida –C(=O)NH<sub>2</sub> sendo sua adsorção por ligacões de hidrogênio. Poliacrilamidas não iônicas apresentaram comportamentos semelhantes para os diferentes pesos moleculares testados. O mecanismo de adsorção proposto foi relacionado com o grupo amida. Ainda que interações eletrostáticas não sejam o mecanismo de adsorção das poliacrilamidas aniônicas, o seu pior desempenho foi relacionado com a forte repulsão eletrostática entre os minerais e o polímero, no pH estudado. Os polímeros apresentaram efeitos em ambos minerais, evidenciando semelhante atuação depressora e mecanismos de adsorção.

Nos testes de bancada, os resultados indicaram que as poliacrilamidas, atuando como depressor e floculante podem vir a se tornar uma alternativa para melhoria do processo de flotação de minérios que envolvam partículas finas. Esses polímeros atuariam diminuindo o arraste mecânico de finos de hematita formando agregados hidrofóbicos e prevenindo a possiblidade de formação de clatratos provocados pela overdose de amido e amina, uma vez que seu uso poderia diminuir a quantidade de amido utilizado mantendo a recuperação metalúrgica.

Os resultados indicaram que poliacrilamidas catiônicas e não iônicas melhoraram a seletividade do sistema, mesmo quando usadas em pequenas dosagens. Somente

poliacrilamidas com pequena carga aniônica obtiveram bons resultados nos testes de flotação em bancada. O planejamento de experimentos desenvolvido com as poliacrilamidas não iônicas demonstrou que os resultados de flotação foram afetados por fatores físico-químicos do sistema como o pH, o tipo de amina e o peso molecular da poliacrilamida.

.

#### ABSTRACT

In the present study, microflotation experiments were performed on pure minerals systems involving hematite and quartz in the presence of etherdiamine as collector. The influence of polyacrylamides as co-depressant was investigated in a blend with starch depressant. The results obtained demonstrated that all the polyacrylamides used were efficient in hematite depression, at different levels and following the order of effectiveness: cationic > non-ionic > anionic. The depressant power was proportional to the degree of ionicity and the molecular weight. It is proposed that the enhanced performance is due to the presence of two functional groups, the cationic group adsorbing by electrostatic interaction and the amide group  $-C(=O)NH_2$  adsorbing by hydrogen bonding. Non-ionic polyacrylamides indicated similar performances for different molecular weights and the proposed adsorption mechanism is hydrogen bonding associated with the amide group. Electrostatic repulsion did not have deleterious action on the adsorption of anionic polymers on hematite, nevertheless the adsorption on quartz was impaired. Polyacrylamides adsorb on quartz, however at weaker intensity than on hematite.

A bench scale study was carried out to investigate the influence of polyacrylamides as co-depressant in a blend with starch depressant on the reverse cationic iron ore flotation. The results indicated that the use of polyacrylamides as dual function polymer should be an alternative to improve the flotation process. These polymers act as a depressant and flocculant, decreasing the mechanical entrainment of hydrophilic iron minerals, forming hydrophobic aggregates. Also, the use of polymers as a co-depressant could prevent the possibility of clathrate formation caused by starch and amine overdose. The results obtained showed that cationic and non-ionic polyacrylamides improve the selectivity when applied at low dosages. Only the slightly charged anionic polyacrylamide yielded good results in the flotation tests. The design of experiments carried out with non-ionic polyacrylamides showed that the flotation results were affected by the physico-chemical conditions of the system, such as pH, flocculant molecular weight and amine type.

### 1 INTRODUÇÃO

A flotação é um processo físico-químico de separação de partículas (ou agregados) que explora a diferença nas características de superfície entre diferentes espécies minerais. É a técnica mais versátil, eficiente e complexa do tratamento de minérios.

Essas características de superfície que são exploradas pela flotação consistem na hidrofobicidade (aversão da partícula à água) e na hidrofilicidade (afinidade da partícula com a água), obtidas através do emprego de reagentes químicos, como os coletores e depressores.

Com o progressivo empobrecimento das jazidas tem-se o aumento do teor de gangas silicatadas e diminuição da granulometria das partículas. A tendência é o aumento do consumo de reagentes tipicamente utilizados como a amina e o amido. A partir desta constatação, diversos problemas surgem, e os estudos, de maneira geral, devem ser direcionados para os mesmos.

Primeiramente, o aumento da proporção desses reagentes, quando em determinadas condições, demonstra tendência da formação de clatratos, termo que designa o composto molecular entre amina e amido, em que ocorre o alojamento de moléculas de amina no interior da estrutura helicoidal da amilose presente no amido. Esse fenômeno causaria a diminuição da seletividade na flotação, uma vez que resultaria em depressão do quartzo e aumento do teor deste elemento no concentrado. A substituição parcial do amido por outros tipos de depressores poderia prevenir a formação de clatratos causada por overdoses de amina e amido.

A inevitável utilização de minérios que apresentam maior quantidade de finos é também fator dificultador na manutenção de altas recuperações metalúrgicas e obtenção de concentrados que atinjam a qualidade final demandada de produto. Conhecidamente, a presença de finos nos minérios promove diversos efeitos prejudiciais ao processo e vários estudos vêm dedicando atenção a esse problema. Um dos pontos a serem abordados é o mecanismo de transporte destas partículas finas para o flotado por arraste mecânico.

O arraste é um mecanismo não seletivo, em que partículas hidrofóbicas e hidrofílicas se dirigem para o flotado, diminuindo, assim, a seletividade. É um fenômeno indesejado e no caso da flotação reversa de minério de ferro promove a flotação de finos de hematita, aumentando o teor de ferro no rejeito e, assim, diminuindo a recuperação metalúrgica do concentrado e a seletividade do processo. Esse fenômeno acarreta uma perda considerável de material valioso para o flotado quando em granulometria fina. A adição de agentes floculantes ao sistema promoveria a formação de agregados, prevenindo o arraste mecânico de finos.

Polímeros que desempenham dupla função, como depressores e floculantes, agiriam diminuindo o arraste por agregarem os finos das partículas e poderiam atuar como substituintes integrais ou parcias do amido, diminuindo também a possibilidade de formação de clatratos. Novos reagentes e a combinação dos tradicionais representa um largo campo a ser investigado.

Nesse sentido, o presente trabalho visou estudar o emprego de poliacrilamidas de diferentes características como codepressores na flotação de minerais puros, de hematita e quartzo, e seu emprego em estudos de bancada de flotação de minérios de ferro.

### 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos gerais

O presente estudo tem como objetivo estudar a viabilidade técnica da aplicação de poliacrilamidas na flotação catiônica reversa de minério de ferro atuando como codepressores juntamente com o amido, a fim de se buscar maior seletividade no processo e consequentemente maior recuperação metalúrgica.

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterização mineralógica, química e física das amostras minerais puras e do minério de ferro utilizado.
- Avaliar o efeito da presença desses reagentes no potencial zeta do sistema mineral-amido
- Estudar a ação depressora desses polímeros nos minerais hematita e quartzo por meio de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado.
- Investigar o desempenho desses polímeros em ensaios de flotação em bancada com minério de ferro.
- Investigar o efeito de variação de fatores na resposta da flotação, utilizando poliacrilamidas como codepressor.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 3.1 Aspectos gerais da flotação

Flotação é a técnica mais versátil, eficiente e complexa do tratamento de minérios.

Segundo Peres e Araújo (2013) a flotação em espuma, ou somente flotação, constitui um processo de separação aplicado a partículas sólidas que utiliza as diferenças nas características de superfície entre as inúmeras espécies presentes. Essas características de superfície que são exploradas pela flotação consistem em hidrofobicidade (aversão da partícula à água) e hidrofilicidade (afinidade da partícula com a água).

Através da adição de reagentes no minério condicionado em forma de polpa, as características de superfície das espécies minerais são modificadas ou amplificadas. De acordo com o reagente adsorvido, de forma seletiva, por cada espécie mineral, as partículas tornam-se hidrofóbicas ou hidrofílicas.

Em geral, a mera passagem de um fluxo de ar não é suficiente para arrastar as partículas hidrofóbicas. Faz-se necessária, então, a formação de uma espuma estável, obtida através da adição de reagentes, conhecidos como espumantes. Por outro lado, minerais naturalmente hidrofílicos podem ter sua superfície tornada hidrofóbica através da adsorção (concentração na superfície) de substâncias conhecidas como coletores. A interação entre coletores e partículas minerais pode ter sua seletividade aumentada através da ação de reagentes modificadores ou reguladores. A coleta das partículas pelas bolhas de ar é facilitada pela presença de espumantes, que estabilizam a interface líquido/gás.

Esse método é usado não somente em operações de concentração e recuperação mineral, mas também em tratamento e purificação da água, reciclagem de materiais secundários e recuperação de materiais iônicos e coloidais de soluções aquosas (YARAR, 1988).

A flotação reversa de minérios de ferro recupera os minerais de ferro na fração não flotada e a fração flotada é constituída pelos minerais da ganga (quartzo). Dentre os reagentes mais utilizados tem-se como depressor os amidos e como coletores as éter aminas. Vários trabalhos apresentados na literatura fazem uma revisão desse processo.

Uma condição básica fundamental à flotação, a separabilidade dinâmica, requer a aplicação de um equipamento que apresente determinadas características como: desempenho metalúrgico (capacidade de processo) e capacidade volumétrica para receber, transportar e distribuir os fluxos de alimentação, flotado e deprimido, água e ar, para que, assim, atravessem o equipamento a cada instante.

As máquinas de flotação precisam ser capazes de realizar determinadas funções simultâneas com a finalidade de se obter uma elevada eficiência no processo de concentração. Dessa forma, esses equipamentos devem:

- Manter as partículas minerais em suspensão para isso é fundamental que a polpa esteja sujeita a um determinado grau de agitação e, consequentemente, a velocidade ascendente das partículas na polpa seja maior do que a sua velocidade de sedimentação;
- Produzir e distribuir as bolhas de ar precisam ser produzidas bolhas com diâmetro adequado à coleta de partículas de diversos tamanhos. Além disso, as máquinas de flotação devem possibilitar uma boa distribuição das bolhas de ar em toda a polpa, proporcionando o contato partícula-bolha;
- Coletar seletivamente e conduzir o mineral de interesse permitir a colisão eficiente das partículas minerais com as bolhas de ar para que aconteça a adesão seletiva das partículas hidrofóbicas às bolhas e o transporte ascendente do agregado partícula-bolha para a camada de espuma.

Os equipamentos de flotação são classificados como células convencionais (ou células mecânicas), colunas de flotação ou células de flotação pneumática. As células convencionais são cubas de grandes dimensões que apresentam um agitador (rotor) que mantém a polpa em suspensão. As colunas de flotação são células cuja altura é

muito maior que as outras dimensões, recebendo a polpa no seu terço superior e a aeração pela base. O movimento ascendente das bolhas combinado com o descendente da polpa gera o contato partícula/bolha, coletando as partículas hidrofóbicas e o material afundado (hidrofílico) é coletado no fundo do equipamento. As figuras 3-1 e 3-2 apresentam alguns dos equipamentos utilizados na flotação de minérios.



Figura 3-1 Desenho esquemático do funcionamento de uma célula mecânica.



Figura 3-2. Desenho esquemático de uma coluna de flotação, apresentando as duas zonas: coleta e limpeza.

### 3.2 Probabilidade de flotação

Segundo o enfoque probabilístico, a flotação pode ser descrita pelo seguinte produto:

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_t \tag{Eq 3.1}$$

P<sub>f</sub> : probabilidade de flotação

P<sub>c</sub>: probabilidade de colisão

P<sub>a</sub> : probabilidade de adesão

P<sub>t</sub> : probabilidade de transporte, em muitas bibliografias este último termo é definido como P<sub>s</sub>, probabilidade de formação de um agregado partícula-bolha estável.

#### 3.2.1 Probabilidade de colisão

Este fator está diretamente ligado à hidrodinâmica do sistema (a qual se relaciona com a turbulência), tamanho da partícula e diâmetro de bolha. Yoon (2000) definiu a probabilidade de colisão como:

$$P_{c} = \left[\frac{3}{4} + \frac{4 \cdot \text{Re}^{-0.72}}{15}\right] \cdot \left(\frac{R_{1}}{R_{2}}\right)^{2}$$
(Eq. 3.2)

Onde Re = número de Reynolds  $R_1$  = raio da partícula  $R_2$  = raio da bolha

No caso de partículas finas, elas tendem a ser arrastadas pelas linhas de fluxo e as colisões são determinadas pelo movimento browniano das mesmas no sentido transversal à essas linhas. Como resultante deste processo, tem-se uma baixa velocidade de flotação e recuperação apresentada pelos finos.

A probabilidade de colisão é então favorecida pelos seguintes fatores: agitação forte, partículas grossas e partículas com densidade elevada (BALTAR, 2008).

Cunha et *al.* (2015) avaliaram a influência do tamanho de bolha na flotação catiônica do quartzo. Foi demonstrado que a recuperação das partículas finas de quartzo foi incrementada com a diminuição do tamanho das bolhas, porém, uma menor eficiência de flotação de partículas ultrafinas foi também discutida.

#### 3.2.2 Probabilidade de adesão

A adesão bolha-partícula é a etapa mais importante da flotação e depende de uma série de características do sistema. Essa etapa é a que determina a seletividade da separação entre partículas hidrofílicas e hidrofóbicas. De acordo com Baltar (2008), para que ocorra a adesão da partícula mineral na bolha de ar o sistema deve satisfazer os requisitos termodinâmicos e cinéticos.

#### 3.2.2.1 Requisito Termodinâmico

Uma interface gás-sólido é gerada quando ocorre a adesão da partícula à bolha. Para que esse processo seja espontâneo, a energia livre da nova superfície gerada deve ser menor que a soma das energias livres existentes anteriormente (sólido-liquido e liquido-gás). Essa variação de energia pode ser calculada pela equação de Dupré:

$$\Delta G = \gamma_{GS} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG})$$
 (Eq. 3.3)

Onde,

 $\Delta G$  = Variação da energia livre

 $\gamma_{GS}, \gamma_{SL}, \gamma_{LG}$  = Tensão superficial nas interfaces gás-sólido, sólido-liquido e líquido-gás

Juntamente com o conceito de equilíbrio de Young, tem-se uma equação onde a variação de energia livre é associada a parâmetros que podem ser determinados experimentalmente. É a equação de Young-Dupré (eq 3.4):

$$\Delta G = \gamma_{LG} . (\cos \Theta - 1)$$
 (Eq. 3.4)

 $\Theta$  =ângulo de contato, definido como o ângulo que o plano da interface liquido-gás forma com a superfície, medido no sentido do liquido.

#### 3.2.2.2 Requisito Cinético

A sequência do mecanismo para a adesão bolha-particula envolve:

- Aproximação da partícula na bolha
- Adelgaçamento do filme de água entre a partícula e a bolha
- Retrocesso do filme residual para gerar uma interface ar-sólido

O tempo de contato é o tempo decorrido para a colisão e o movimento da partícula sobre a superfície da bolha ( $T_c$ ). O tempo de indução ( $T_i$ ) engloba dois eventos, o afinamento da película de água e a ruptura espontânea da película, no momento que atinge uma espessura crítica (hc). A figura 3-3 apresenta os fenômenos no processo de adesão entre as partículas e a bolha.



Figura 3-3 Fenômenos que ocorrem no processo de adesão entre uma partícula hidrofobizada e outra naturalmente hidrofílica (VERAS, 2010).

O requisito cinético para que ocorra a adesão da partícula na bolha de ar é que o tempo de indução seja igual ou menor que o tempo de contato, ou seja, o tempo de contato deve ser suficiente para que ocorra a formação da nova interface gás-sólido.

$$T_i < T_c$$

(Eq. 3.5)

Onde,  $T_i$  = tempo de indução  $T_c$  = tempo de contato

A probabilidade de adesão é dada por:

$$P_a = \frac{T_c}{T_i} \tag{Eq. 3.6}$$

Partículas finas se aderem às bolhas com mais facilidade, sendo uma adesão menos seletiva.

De acordo com Yoon e Luttrell (1989), a probabilidade de adesão aumenta com o tamanho das bolhas até certo limite, cerca de 350 µm, a partir daí o aumento do tamanho da bolha tem influência contrária na probabilidade de adesão.

O tempo de indução é diminuído com o aumento da agitação do sistema, até um determinado limite, e com o aumento da hidrofobicidade da superfície. O tempo de indução para partículas hidrofóbicas é menor devido à presença de nanobolhas existentes na superfície das partículas facilitando a ruptura do filme.

# 3.2.3 Probabilidade de transporte (estabilidade do agregado partículabolha)

O agregado partícula-bolha deve possuir estabilidade suficiente para que ocorra seu transporte, sendo definida sua probabilidade como:

$$P_t = 1 - P_d \tag{Eq. 3.7}$$

As forças de adesão, que atuam na linha de contato das três fases, devem ser suficientemente fortes para evitar a destruição do agregado pelas condições hidrodinâmicas existentes na flotação. Em resumo, a probabilidade de transporte aumenta com a diminuição da turbulência, a hidrofobicidade da superfície mineral, aumento do tamanho da bolha e a diminuição do tamanho da partícula.

As mesmas condições que favorecem a etapa de colisão são prejudiciais à etapa de transporte.

Os fatores fundamentais que favorecem a ocorrência da flotação são então sintetizados por Baltar (2008) como: interações hidrodinâmicas que promovem a colisão, forças interfaciais que resultam na agregação partícula-bolha e a intensidade das forças de adesão que asseguram a estabilidade do agregado bolha-partícula durante o transporte.

#### 3.3 Flotação de finos e arraste de partículas

A baixa recuperação por flotação de partículas finas e ultrafinas continua sendo um dos principais problemas e desafios na área de beneficiamento mineral. De acordo com Rubio (2017), estima-se que 1/3 da produção mundial de fosfatos e 1/10 da produção de ferro são perdidas nessas frações.

No processo de flotação, os tamanhos ótimos para obter as melhores recuperações variam entre 10 e 100 µm para diferentes sistemas minerais.

Conforme sintetizado por Rubio (2017), os principais problemas observados na flotação de finos e ultrafinos são:

- Baixa probabilidade de colisão e adesão entre partículas e bolhas e dificuldade para superar a barreira energética entre elas;
- Partículas pequenas possuem baixo momentum, o que facilita o arraste mecânico ("entrainment") pelas linhas de fluxo de água, e leva a uma menor energia de colisão com as bolhas de ar.
- Recobrimento por ultrafinos ou "slimes coating"
- Maior capacidade de adsorção de reagentes, rigidez da espuma e uma baixa seletividade na adsorção de reagentes.
- Tendem a ser mais afetados por íons em solução presentes na água de processo.
- A alta área superficial leva à formação de espumas mais resistentes e a filtragem é mais difícil.
- Cinética de flotação mais lenta que das partículas de tamanho médio

O aumento da recuperação em sistemas minerais partiria da resolução ou da diminuição de suas causas. Uma vez já existente o problema, ou seja, a existência de finos naturais nas plantas, deve-se dar enfoque na otimização da captura de partículas hidrofóbicas por bolhas. Na espuma há uma determinada quantidade de agua (com sólidos em suspensão) retida entre as bolhas. As partículas grossas, devido ao fato de possuírem uma maior velocidade de sedimentação, costumam retornar à polpa antes da remoção da espuma, os finos, ao contrário, permanecem em suspensão na água e tendem a ser removidos por arraste do fluxo de água. Sendo assim, o flotado é constituído de partículas que foram direcionadas por diferentes mecanismos, a flotação verdadeira, promovida pelo transporte das partículas hidrofóbicas pelas bolhas, e o arraste mecânico de partículas finas, que podem contaminar o produto flotado. Este arraste está relacionado, então, com a quantidade de agua removida na espuma.

O arraste é um mecanismo não seletivo, onde partículas hidrofóbicas e hidrofílicas se dirigem para o flotado, diminuindo assim a seletividade. É um fenômeno indesejado e no caso da flotação reversa de minério de ferro promove a flotação de finos de hematita, aumentando o teor de ferro no rejeito e, assim, diminuindo a recuperação metalúrgica do concentrado e diminuindo a seletividade do processo. Esse fenômeno acarreta uma perda considerável de material valioso para o flotado quando em granulometria fina. A figura 3-4 apresenta o efeito do tamanho das partículas sobre o grau de arraste. As curvas A, B e C representam amostras com diferentes granulometrias.



Figura 3-4. Efeito do tamanho de partículas sobre o grau de arraste (BISSHOP e WHITE, 1976).

Algumas técnicas foram bastante estudadas para aplicação em flotação e aumento da recuperação desses finos (Baltar, 2008; Rubio, 2017)

### 3.4 Dupla camada elétrica (DCE)

A teoria da dupla camada trata da distribuição de íons e, portanto, da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada e que ainda pode ser encarada geralmente como constituída por duas regiões: uma região interna que pode incluir íons adsorvidos, e uma região difusa na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico.

#### 3.5 Geração de carga nos óxidos e hidróxidos

Partículas sólidas encontradas em suspensões aquosas, independentemente de sua granulometria, possuem carga elétrica de superfície. A existência desta carga elétrica nas superfícies das partículas é a causa essencial da formação da dupla camada elétrica que pode ser entendida como uma resposta do meio aquoso com o objetivo da manutenção do principio da eletroneutralidade global das suspensões de sólidos.

Esta carga elétrica influi no comportamento dessas suspensões de diversas formas, como o grau de dispersão da polpa, capacidade de troca de íons, e a extensão na qual os sólidos funcionam como adsorventes.

A carga elétrica varia de acordo com sua interação com a água, conforme figura 3-5.



Figura 3-5. Formação de carga elétrica na superfície de metais (BRANDÃO, 2014).

A carga elétrica das partículas pode-se originar de diferentes formas. Os argilominerais possuem carga elétrica intrínseca. Outros sólidos adquirem carga elétrica após sofrem rompimento das ligações químicas via cominuição e durante a interação da superfície exposta com o meio aquoso.

Oxi-minerais, como hematita e quartzo, adquirem cargas elétricas ao entrarem em contato com a água e sofrerem reações de hidrólise superficial, como mostram as figuras 3-6 e 3-7.


Dissociação do grupo sitanoi

Figura 3-6. Formação de carga elétrica na superfície do quartzo (BRANDÃO, 2015).



Figura 3-7. Representação esquemática do mecanismo de protonação ou desprotonação para a formação de carga superficial positiva ou negativa (Parks e Bruyn, 1962).

## 3.5.1 Potencial zeta

Interações entre partículas ou entre partículas e reagentes químicos em solução podem ser afetados por efeitos eletrocinéticos. Esses efeitos eletrocinéticos podem ser mensurados pelo potencial zeta ( $\zeta$ ).

Um aspecto relevante na interface mineral/água é o aparecimento de uma dupla camada elétrica (DCE). Ela resulta da interação entre a superfície dos minerais e a fase aquosa. A superfície dos minerais atrai uma "atmosfera" de íons de carga oposta. Ao conjunto superfície e camada de ions é dado o nome de dupla camada elétrica (figura 3-8).

A camada de Stern consiste de uma camada de íons hidratados que se concentram diretamente na superfície das partículas e normalmente apresenta a espessura de uma única camada de íons. Esta camada é formada por íons adsorvidos especificamente.



Figura 3-8. Modelo detalhado para dupla camada elétrica na superfície de um sólido (BALTAR, 2008).

A camada difusa se apresenta como uma camada muito mais espessa que a camada de Stern. É uma camada de água enriquecida de íons com carga oposta a da superfície do solido. Esta camada é composta por íons que são adsorvidos não especificamente ou mantidos apenas por interações coulômbicas.

A espessura da camada difusa é inversamente proporcional à concentração de eletrólitos. A compressão da DCE, via adição de eletrólitos, resulta no fenômeno de coagulação, prejudicial à seletividade no processo de flotação.

A figura 3-9 apresenta o potencial eletrostático diminuindo à medida que se afasta da superfície em direção ao seio da solução.



Figura 3-9. Representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern. (SHAW, 1975).

Quando há um movimento relativo entre o fluido e o sólido eletricamente carregado surge um plano onde a DCE se rompe. Esse plano é chamado de plano de cisalhamento. O potencial elétrico associado ao plano de cisalhamento é denominado potencial zeta ( $\zeta$ ).

Experimentalmente não há como se medir o potencial da camada de Stern, mas é possível medir o potencial zeta ( $\zeta$ ).

A determinação do potencial zeta é feita através de métodos eletrocinéticos, em que há:

- Movimento relativo das partículas em um fluido estacionário:
  - o Eletroforese
  - o Potencial de sedimentação
- Movimento relativo do fluido em um leito estacionário de partículas:
  - o Potencial de escoamento
  - o Eletro-osmose

Dos fenômenos eletrocinéticos citados, a eletroforese é a mais extensamente estudada e utilizada no meio mineral. Dentro do fenômeno de eletroforese, em que se estuda a migração de partículas coloidais diante da aplicação de um campo elétrico, foram desenvolvidas algumas diferentes técnicas, sendo a eletroforese de partículas (microscópica) a técnica mais utilizada no beneficiamento mineral e por isso a técnica utilizada neste trabalho. O equipamento utilizado para as medições se baseia neste método.

## 3.5.1.1 Microeletroforese

A determinação do potencial zeta a partir da técnica de microeletroforese é feita medindo-se a velocidade de migração das partículas carregadas, suspensas em meio fluido, sob a ação de um campo elétrico. As partículas eletricamente carregadas se movem pelo fluido em direção ao eletrodo de carga oposta à sua.

Para a aplicação deste método, é necessário que o material em estudo se apresente na forma de suspensão ou emulsão razoavelmente estável, contendo partículas ou gotículas visíveis ao microscópio, assim, o comportamento eletroforético poderá ser observado e medido diretamente. Também é possível obter informações sobre materiais solúveis desde que se utilize um transportador para adsorver a substância, como gotas de óleo ou partículas de sílica (SHAW, 1975).

Para realização das medições pode-se utilizar eletrodos de platina e molibdênio, ou para concentrações salinas mais elevadas (acima de 0,01 mol/dm<sup>3</sup>) utiliza-se ainda eletrodos de cobre/sulfato de cobre ou prata/cloreto de prata.

As células para eletroforese podem ser planas ou circular-cilíndricas. Normalmente são constituídas de um tubo de vidro horizontal contendo um eletrodo em cada extremidade e podendo ainda conter orifícios de entrada e saída de material para medição (suspensões) e para limpeza. As figuras 3-10 e 3-11 ilustram em detalhes a célula para medição e a montagem completa no equipamento.



Figura 3-10. Célula utilizada para medição do potencial zeta.



Figura 3-11. Montagem do Zeta Meter.

As células são colocadas em microscópios de forma que partículas individuais possam ser observadas. No caso do aparelho ZetaMeter, utilizado neste trabalho, é utilizada a iluminação obliqua. A iluminação oblíqua, além de permitir a observação de partículas mais finas (até 0,15µm) também promove menores efeitos térmicos sobre as partículas, fazendo com que a construção dos aparelhos seja simplificada.

As medidas feitas neste equipamento sofrem complicações por causa da ocorrência simultânea da eletroforese e eletro-osmose no interior da célula.

As superfícies da célula, geralmente carregadas, provocam o aparecimento de um fluxo eletro-osmótico de liquido nas vizinhanças das paredes do tubo e um movimento compensatório no sentido inverso ao fluxo. Isto provoca uma distribuição parabólica das velocidades do líquido, e em função disso, a mobilidade eletroforetica só pode ser medida em pontos da célula onde estes fluxos se anulam. Para células cilíndricas essa superfície se localiza aproximadamente a 0,146 do diâmetro interno da parede da célula, conforme demonstrado na figura 3-12.



Figura 3-12. Distribuição de velocidades na célula eletroforética.

Com tudo acertado, a velocidade de movimentação das partículas é medida pelo tempo que uma partícula individual leva para percorrer determinada distância, fixada pelo aparelho, e dependente do gradiente de campo. A denominada mobilidade eletroforética é então medida pela seguinte equação:

$$U_e = V_e / x \tag{Eq. 3.7}$$

Onde,

Ve = velocidade de movimentação das partículas (cm/s) x = gradiente de campo elétrico (V/cm)

O potencial zeta é então calculado pela seguinte equação:

$$\zeta = \frac{Ue * n * 6\pi}{K * f(k,a)}$$
(Eq. 3.8)

n = viscosidade do fluido

K = permissividade do meio

f(k,a) = função que relaciona a espessura da DCE (k) e o raio da partícula

Utilizando-se a equação de Hemoltz-Smoluchoviski, assumindo-se várias simplificações, o potencial zeta pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\zeta(mV) = 12,82 \ Ue \tag{Eq. 3.9}$$

# 3.5.2 Íons indiferentes e determinadores de potencial

lons indiferentes são aqueles íons atraídos por atração eletrostática, como consequência natural do excesso de carga elétrica na superfície do solido.

Esses íons não formam compostos químicos com a superfície mineral e também não podem integrar a estrutura cristalina do mineral. Esses íons se movimentam entre o plano externo de Helmholtz e a camada de Gouy. Sendo assim, esses íons não alteram o valor da carga de superfície nem o ponto isoelétrico, mas alteram o módulo do potencial zeta, conforme apresentado na figura 3-13.



Figura 3-13. Efeito da concentração de íons indiferentes sobre a magnitude do potencial zeta (Erdemoglu e Sarikaya, 2006).

Alguns eletrólitos comumente utilizados são NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaF e KBr.

Os íons determinadores de potencial alteram o ponto isoelétrico, conforme apresentado na figura 3-14.



Figura 3-14. Variação do potencial zeta em função do pH e da concentração de um ion determinante de potencial (BALTAR, 2008).

## 3.5.3 Pontos isoelétricos (PIE) e pontos de carga zero (PCZ)

O PCZ é o valor do pH onde a carga de superfície é igual a zero, enquanto que o PIE é o pH no qual o potencial zeta é igual a zero.

O potencial zeta não é necessariamente uma boa indicação do potencial de superfície, uma vez que é possível que íons adsorvidos estejam presentes no plano de Stern, podendo reverter a magnitude do potencial de Stern e de superfície.

A tabela 3-1 apresenta valores de potencial isoelétrico para hematita natural levantado por Henriques (2012).

| PIE [pH]                             | IE [pH] Eletrólito Informações de<br>indiferente Procedência |   | Referências                  |  |  |
|--------------------------------------|--|---|------------------------------|--|--|
| < 4,0 <sup>a</sup>                   | 0,01mol/L NaNO3  | Clinton, NY   | O'Reilly e Hochella,<br>2003 |  |  |
| < 4,0 <sup>a</sup>                   | 0,01mol/L KNO3   | Clinton, NY   | O'Reilly e Hochella,<br>2003 |  |  |
| 6,8"                                 | 0,01mol/L NaNO3  | Rio Marina Mine   | O'Reilly e Hochella,<br>2003 |  |  |
| 6,8"                                 | 0,01mol/L KNO3   | Rio Marina Mine   | O'Reilly e Hochella<br>2003  |  |  |
| 2,7*                                 | 0,1mol/L KNO3  | Iron Prince Depósito,<br>Austrália (presença de<br>silicatos) | Quast, 2006                  |  |  |
| 3,3*                                 | 0,01mol/L e<br>0,001mol/L KCl                                | Vallenar, Chile<br>(contém maghemita)                         | Montes et alii, 2007         |  |  |
| 6.0 <sup>b</sup>                     | 0,01mol/L e<br>0,001mol/L KCl                                | Vallenar, Chile<br>(contém maghemita)                         | Montes et alii, 2007         |  |  |
| 6,2 <sup>a</sup><br>6,1 <sup>a</sup> | 0,002mol/L NaNO3<br>0,002mol/L KNO3                          | Mina de Brucutu/Vale<br>(hematita compacta)                   | Henriques, 2009              |  |  |
| 6,3"<br>6,0"                         | 0,002mol/L NaNO3<br>0,002mol/L KNO3                          | Mina de Brucutu/Vale<br>(hematita especular)                  | Henriques, 2009              |  |  |
| 6,5"<br>6,0"                         | 0,002mol/L NaNO <sub>3</sub><br>0,002mol/L KNO <sub>3</sub>  | Mina de Brucutu/Vale<br>(hematita porosa)                     | Henriques, 2009              |  |  |

Tabela 3-1 Valores de PIE para hematita natural (HENRIQUES, 2012).

a-eletroforese; b- potencial de escoamento.

Carlson e Kawatra (2013) fizeram o levantamento de alguns fatores que afetam o potencial zeta de óxidos de ferro. De acordo com os autores, o potencial zeta desses minerais pode ser afetado por fatores relacionados à superfície da partícula e os eletrólitos em solução. Dentre os fatores relacionados à superfície tem-se listado a presença de sílica fina, resíduos de íons de procedimentos de síntese, grau de hidratação, estrutura cristalina, idade do mineral e aspereza da superfície.

Aksoy e Kaya (2011) fazem um estudo referente a alguns fatores que influem no potencial zeta do quartzo e da caolinita, dentre eles os efeitos do pH, tipo de íon, força iônica do meio, valência de cátions de eletrólitos, raio iônico e concentração de sólidos. As figuras 3-15a e 3-15b apresentam resultados para o potencial zeta em função do tempo e em função da concentração de mineral.



Figura 3-15. (a) Efeito da concentração do mineral no potencial zeta da caolinita e quartzo. (b) Potencial zeta ao longo do tempo para o quartzo e caolinita em diferentes (AKSOY E KAYA, 2011).

A figura 3-16 apresenta a mobilidade eletroforética na ausência e presença de adsorção especifica. Enquanto a adição de KCI não modifica a curva, nem o ponto isoelétrico, o efeito de espécies aquosas de AI na mobilidade eletroforética da apatita em função do pH mesmo com concentrações muito baixas é visível, a feição da curva é modificada significativamente.



Figura 3-16. Efeito da adição de cloreto de alumínio no potencial eletrocinético da fluoroapatita (ARAUJO, 1988).

## 3.6 Potencial zeta e mineração

O estudo da dupla camada elétrica nas interfaces é importante para a indústria de mineração, pois várias operações minerais envolvem interações físico-químicas nas superfícies. Alguns desses sistemas são:

- Floculação e dispersão, que influem na reologia dos sistemas e são importantes para processos como flotação, cominuição (VIEIRA, 2011) separação gravimétrica, espessamento, filtragem, transporte em mineroduto (BISCO, 2009);
- Controle da adsorção de coletores, através do sinal e magnitude das cargas
- Controle de slime coating
- Controle de cargas em bolhas (RODRIGUES, 2010).
- Cinética de flotação, que é influenciada diretamente pela espessura do filme da bolha, importante durante o contato bolha-partícula;

## 3.7 Potencial zeta e flotação

De acordo com Baltar (2008), a importância da DCE na flotação se dá, principalmente através de três formas: (a) influencia a adsorção por atração eletrostática; (b) um elevado valor de potencial pode dificultar a adsorção de íons específicos com mesmo sinal da superfície e (c) afeta fortemente o estado de dispersão das partículas.

A figura 3-17 apresenta um exemplo aplicado do potencial zeta e resultado na flotação. A parte de cima da figura apresenta o potencial zeta da alumina determinada em função do pH para várias concentrações de eletrólito indiferente (cloreto de sódio). Todas as curvas cruzam-se no mesmo ponto, no pH em torno de 9, o qual é o PCZ da alumina. Os resultados da flotação estão plotados na parte debaixo. Uma das curvas corresponde à flotação com coletores aniônicos em função do pH, que tem seus valores máximos de flotabilidade abaixo do PCZ, onde a alumina é positivamente carregada. A outra curva corresponde à flotação com coletores mais altos de pH tem-se a maior flotabilidade, exatamente onde a alumina é negativamente carregada.



Figura 3-17. Dependência da flotação de alumina em função da carga de superfície. Potencial zeta em função do pH para diferentes concentrações de NaCl mostrando o PCZ da alumina. Recuperação na flotação de alumina com dodecilsulfonato de sódio, dodecilsulfato de sódio (FUERSTENAU e PRADIP, 2005).

### 3.8 Isotermas de adsorção

A carga de superfície possui uma grande importância na adsorção de espécies iônicas na interface mineral-água através de interações eletrostáticas. No entanto, além das interações eletrostáticas, adsorção especifica pode ocorrer devido a afinidade de certas espécies químicas com a superfície mineral. Adsorção especifica pode ser química ou física, dependendo do tipo de forças contribuindo para a adsorção.

Adsorção química refere-se ao caso quando o adsorvato forma uma ligação covalente com a superfície do adsorvente enquanto a adsorção física implica em contribuição de forças de caráter mais frascas como ligações de hidrogênio e interações não polares.

Uma isoterma de adsorção é uma maneira comum de descrever a adsorção de determinada molécula na superfície sólida. É obtida plotando as medições de quantidade de adsorvato na superfície pela concentração de equilíbrio do adsorvato em solução a uma determinada temperatura. Diferentes modelos de adsorção foram desenvolvidos para explicar os dados experimentais. Aqueles mais comumente usados para descrever a adsorção na interface solido-liquido são os modelos de Langmuir e de Freundlich.

Ambos os modelos citados são aplicáveis a isotermas de adsorção de coletores utilizados na flotação na superfície mineral. A afinidade de um reagente por um mineral pode ser avaliada em função da quantidade do mesmo adsorvido na superfície mineral.

Devido às propriedades das moléculas de coletores (por exemplo, a capacidade de formar micelas e adsorver em multicamadas) a adsorção dessas moléculas é normalmente caracterizada por outros tipos de isotermas. Por exemplo, a adsorção de coletores iônicos em superfícies de cargas opostas é frequentemente descrita pelas isotermas de curva em S plotadas em escala logarítmica.

#### 3.9 Reagentes de flotação

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

## 3.9.1 Coletores

Coletores são reagentes usados para adsorver seletivamente na superfície de determinadas partículas. De acordo com Baltar (2008), os coletores são surfactantes que possuem uma molécula heteropolar, ou seja, uma parte da molécula é inorgânica (polar) e a outra é orgânica (apolar). A parte polar promove a adsorção interagindo com a superfície mineral, sendo então a responsável pela seletividade e pela interação com a superfície, além de promover maior solubilidade da molécula em meio aquoso.

A parte apolar é constituída por uma cadeia hidrocarbônica que tem a função de promover a hidrofobicidade da superfície. O coletor adsorvido então forma um filme hidrofóbico que impede a hidratação da superfície, promovendo a adesão da partícula à bolha de ar.

Na flotação de minério de ferro os coletores mais empregados são as éter monoaminas e éter diaminas, que são coletores catiônicos.

As aminas graxas são bases orgânicas que são obtidas a partir de ácidos graxos (compostos percursores) e álcoois graxos (produção de éter aminas). Os ácidos e álcoois graxos, por sua vez, são produzidos a partir de triglerides (óleos e gorduras) que possuem função éster, conforme apresentado nas equações 3.10 e 3.11 abaixo.



As aminas são compostos derivados da amônia (NH<sub>3</sub>), onde um, dois ou três átomos de hidrogênio são substituídos por grupos alifáticos monovalentes, gerando, respectivamente, aminas primária, secundária e terciária. O quarto hidrogênio também pode ser substituído por um grupo de hidrocarboneto, gerando um sal quaternário de amônio. (NEDER e LEAL FILHO, 2005).

Segundo Neder e Leal Filho (2005), os álcoois graxos utilizados na produção de éter aminas podem ser tanto sintéticos ou derivados de óleos, sendo os mais comuns com 10 carbonos na cadeia carbônica, como o iso-decanol de origem sintética e o n-decanol de origem vegetal.



As rotas de produção são apresentadas de maneira resumida na figura 3-18 abaixo.

Figura 3-18. Fluxograma com o resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados (NEDER e FILHO, 2005).

A presença da ligação covalente C-O concede uma maior solubilidade, o que facilitaria a aproximação às interfaces solido-liquido e liquido-gás, aumentando a colaboração como papel de espumante.

De acordo com Somasundaran e Ramachandaran (1988), a adsorção da amina e seus derivados na interface mineral/solução ocorrem através de dois mecanismos: atração eletrostática e interações laterais do tipo Van der Waals. A atração eletrostática ocorre entre o grupo funcional positivo do reagente dissociado (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) e a superfície negativa do mineral. Já o segundo mecanismo está relacionado com as ligações

laterais do tipo Van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas da amina, fazendo com que o filme hidrofóbico formado na interface mineral/fase aquosa fique mais compacto.

Vieira e Peres (2007) estudaram o efeito do tipo de éter amina na flotabilidade de quartzo puro, em diferentes frações granulométricas. O estudo foi proposto em face ao desafio de verificar quais seriam as melhores condições para flotar quartzo grosso, uma vez que esse não respondia a ação de coletores na flotação. Concluiu-se que a éter monoamina não era efetiva na flotação de quartzo grosso em níveis elevados de pH, e que, maiores recuperações eram atingidas com éter diamina, em altas dosagens. Resultados contrários foram obtidos por Cassola et *al.* (2011).

Matos (2017) faz uma analise do desempenho de diferentes coletores (éter mono e diamina) na presença de amidos com diferentes relações de amilose e amilopectina na flotação de amostras com frações granulométricas diferentes (grossos e finos). A conclusão foi que amidos com maior teor de amilopectina são mais seletivos tanto para flotação de grossos quanto de finos e as etediaminas foram mais seletivas na flotação de grossos e as etermonoaminas para a flotação de finos. O autor também concluiu que a seletividade das eteraminas é influenciada pelo pH e os maiores índices de seletividade foram obtidos em pH's mais elevados para eterdiamina em comparação a etermonoamina.

#### 3.9.2 Reagentes modificadores

A figura 3-19 apresenta uma classificação geral dos reagentes modificadores da flotação de minérios.



Figura 3-19. Classificação geral dos reagentes modificadores (BULATOVIC, 2007).

## 3.9.3 Depressores

Os reagentes depressores são usados com o intuito de aumentar a seletividade do processo de flotação, em outras palavras, tem o objetivo de aumentar o teor do concentrado.

Tem como função inibir a adsorção do coletor, evitando a hidrofobização das superfícies dos minerais que não devem flotar. Para obter esse resultado, os mesmos devem ser adicionados anteriormente ao coletor.

O depressor pode ter origem inorgânica ou orgânica. Entre os inorgânicos mais usados tem-se silicato de sódio, sulfeto de sódio, cromato e dicromato de potássio, cianeto de sódio, e outros sais. Os depressores orgânicos mais utilizados são os polissacarídeos (amido, carboximetilcelulose, goma guar, etc) e os polifenóis, entre os quais os derivados do acido tânico.

Os depressores orgânicos apresentam como principais vantagens: serem biodegradáveis, mais baratos e mais resistentes à oxidação.

#### 3.9.3.1 Amido de milho

De acordo com Peres (2013), no Brasil, o amido de milho é utilizado como depressor de óxidos de ferro na flotação catiônica reversa de minérios itabiriticos, como depressor de ganga (carbonatos e minerais portadores de ferro) na flotação direta de rochas fosfáticas com ácidos graxos, para produção de concentrados de apatita, depressor de ganga (argilo-minerais) na flotação direta de minério de silvinita com aminas, para produção de concentrados de KCI e depressor de ganga (hiperstenio) na flotação direta de minério sulfetado de cobre com tiocoletores.

O amido é um polímero natural, formado pela condensação de moléculas de glicose, geradas através da fotossíntese. A fórmula química simplificada é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde n representa o numero de monômeros D-glicose que compõem a macromolécula de amido. O grupo hidroxila ligado ao carbono da posição 1 (C<sub>1</sub>) tem a orientação  $\alpha$ , conforme apresentado na figura 3-20. De acordo como ocorre a ligação dos monômeros teremos a formação de moléculas distintas que farão parte da constituição do amido, a amilose e amilopectina.



Figura 3-20. Glicose D- α, estrutura básica do amido.

O amido é obtido a partir de diversas fontes vegetais e sua proporção de componentes varia bastante. De acordo com sua fonte vegetal, tamanho de cadeia, grau de ramificação, pH e eletrólitos na polpa, a eficiência do amido também pode variar. Outras informações importantes da composição do amido são a porcentagem relativa

amilose/amilopectina, proteínas, lipídeos, material mineral (cinzas) e fibroso. A tabela 3-2 apresenta a composição de algumas fontes de amido.

| Nome Científico           | Nome Popular                  | Amido Total<br>(%) <sup>(2)</sup> | Açúcar Total<br>(%) <sup>(2)</sup> | Fibras<br>(%) <sup>(2)</sup> | Proteína<br>(%) <sup>(2)</sup> | Matéria<br>Graxa (%) <sup>(2)</sup> | Cinzas<br>(%) <sup>(2)</sup> | Outros<br>(%) <sup>(3)</sup> | Amilopec<br>tina (%) | Amilose<br>(%) <sup>(4)</sup> |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| Maranta arundinacea       | Araruta <sup>(2)</sup>        | 82,0                              | 2,4                                | 3,7                          | 5,8                            | 0,2                                 | 1,5                          | 4,4                          | 80,0                 | 20,0                          |
| Dioscorea esculenta       | Inhame (2)                    | 78,0                              | 1,3                                | 1,2                          | 8,2                            | 0,1                                 | 1,1                          | 10,1                         | 93,0                 | 7,0                           |
| Ipomoea batatas           | Batata doce <sup>(2)</sup>    | 83,0                              | 4,6                                | 2,4                          | 1,9                            | 0,4                                 | 1,3                          | 6,4                          | 82,0                 | 18,0                          |
| Manihot esculenta         | Mandioca <sup>(2)</sup>       | 82,5                              | 2,2                                | 2,7                          | 2,6                            | 0,3                                 | 2,4                          | 7,3                          | 80,0                 | 20,0                          |
| Colocasia esculenta       | Taro <sup>(1)</sup>           | 83,0                              | 2,6                                | 2,2                          | 2,3                            | 0,5                                 | 1,2                          | 8,2                          | 93,0                 | 7,0                           |
| Arracacia xanthorrhiza    | Batata baroa <sup>(2)</sup>   | 83,0                              | 4,5                                | 2,8                          | 3,9                            | 0,3                                 | 0,2                          | 5,4                          | 82,0                 | 18,0                          |
| Musa paradisiaca          | Banana Caturra <sup>(2)</sup> | 83,0                              | 1,7                                | 2,0                          | 2,8                            | 0,3                                 | 1,1                          | 9,1                          | 80,0                 | 20,0                          |
| Zea mays                  | Milho <sup>(2)</sup>          | 80,0                              | 0,7                                | 4,0                          | 8,9                            | 0,8                                 | 0,4                          | 5,3                          | 75,0                 | 25,0                          |
| Zea mays waxy             | Milho Ceroso <sup>(2)</sup>   | 95,0                              | 1,0                                | 0,5                          | 0,0                            | 0,0                                 | 1,0                          | 2,5                          | 95,0                 | 5,0                           |
| <sup>(1)</sup> Vulgo Cará | (2) CEREDA, 2001              | (3) Outros =                      | 100 - Σ (elem                      | entos)                       | (4) Aimlos                     | e - CEREDA (2                       | 001) e Ar                    | nilopect                     | ina subtraí          | do de 100                     |

Tabela 3-2. Composição centesimal das principais fontes botânicas de amido (CEREDA, 2001 *apud* MOREIRA, 2013).

O amido natural consiste de dois polímeros de glicose, os quais apresentam diferentes estruturas: a amilose e a amilopectina. A porcentagem relativa de cada componente está ligada a origem do amido. Os amidos nativos são constituindos entre 10 a 30% de amilose e 70 a 90 % de amilopectina (SILVA, 2018)

A amilose é um polímero essencialmente linear, formado por unidades de  $\alpha$ -Dglicopiranose ligadas em  $\alpha$ -(1,4), com 0,1 a 2,2 % de ligações  $\alpha$ -(1,6). A figura 3-21 apresenta a estrutura molecular da amilose.



Figura 3-21. Estrutura molecular da amilose (JONHED, 2006).

Amilopectina é o componente ramificado do amido. Ela é formada por cadeias de resíduos de  $\alpha$ -D-glicopiranose (entre 17 e 25 unidades) ligadas em  $\alpha$ -(1,4), sendo fortemente ramificada, com 4 a 6% das ligações em  $\alpha$ -(1,6). A figura 3-22 apresenta a estrutura molecular da amilopectina.



Figura 3-22. Estrutura molecular da amilopectina (JONHED, 2006).



Na figura 3-23 é apresentada a estrutura tridimensional da amilose e amilopectina

Figura 3-23. (A) Estrutura helicoidal da amilose. (B) Estrutura ramificada da amilopectina (BRANDÃO, 2014).

Cada componente do amido apresenta um tipo de interação e resposta na flotação. Pavlovic e Brandão (2003) analisaram a influencia dos componentes do amido, amilose, amilopectina e do monômero glicose na flotabilidade da hematita e quartzo, utilizando acetato de eteramina como coletor. Os resultados obtidos revelaram que todos os compostos testados tiveram ação depressora para hematita. Para o quartzo, a amilose exibiu ação depressora menor e o monômero glicose não apresentou ação depressora.

Além dos diferentes componentes, suas proporções e tipos podem modificar a resposta do reagente a flotação. Moreira (2013) estudou 10 diferentes fontes de amido como depressores da flotação catiônica reversa de minério de ferro. Os resultados encontrados evidenciam que os amidos podem, tecnicamente, substituir o amido de milho, sendo que, amidos de araruta, banana verde, mandioquinha, salsa branca e a raspa de mandioca apresentaram melhores índices de recuperação metalúrgica, teor de sílica no concentrado e teor de ferro no rejeito. Abdel-Khalek et *al.* (2012) estudaram a aplicação de diferentes fontes de amido como depressores de hematita e quartzo utilizando-se como coletor CTAB . Os autores testaram amidos de trigo, milho, arroz, batata e dextrina. Os melhores resultados foram obtidos com o uso de amidos de trigo e milho, conforme apresentado na tabela 3-3. Turrer e Peres (2010) estudaram a aplicação de reagentes depressores alternativos ao amido de milho, tais como carboximetilcelulose, lignossulfonato, poliacrilamida, goma guar e ácido húmico na flotação catiônica reversa de minério de ferro.

Tabela 3-3. Flotação de minério de ferro com diferentes tipos de amidos (ABDEL-KHALEK et *al.*, 2012).

| Tipo de Amido   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | SiO <sub>2</sub> (%) |
|-----------------|------------------------------------|----------------------|
| Amido de trigo  | 78,2                               | 8,8                  |
| Amido de milho  | 72,1                               | 12                   |
| Amido de batata | 71,2                               | 14                   |
| Alimentação     | 70,2                               | 15,1                 |

Outras fontes de amido vêm sendo pesquisadas para aplicação na flotação de minérios brasileiros. Silva et *al.* (2019a, 2019b) estudaram o uso do amido de sorgo na flotação de minerais de hematita e quartzo. O sorgo apresenta características atrativas para o uso na mineração, como pequena quantidade de lipídeos, proteínas e cinzas, um maior teor de amilopectina, é, em torno de, 24% mais barato que o milho, além

demandar menor quantidade de água e fertilidade do solo e um ciclo de vida menor para sua produção.

As informações contidas na tabela 3-4 sintetizam as características estudadas e divulgadas por Silva et *al*. (2019a), comparando-as com o amido de milho tradicional, também mencionados pelos autores.

|                                 | Amido de<br>Milho | Amido de<br>Sorgo | Farinha de<br>Sorgo |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| Preço                           | 7,91 US\$/60 kg   | 6,02 US\$/60 kg   | -                   |
| Extração                        | 25,82 ± 4,08 %    | Semelhante        | -                   |
| Distribuição do tamanho de grão | 6 a 17 µm         | 5,5 a 30 µm       | 3,7 a 600 µm        |
| Tamanho médio do grão           | 11,6 µm           | 15,5 µm           | 210 µm              |
| % Amilose                       | 27,80%            | 24,455 ± 0,787 %  | 19,182± 0,315%      |
| Amilose/Amilopectina            |                   | 0,35              | 0,26                |
| Lipideos                        | 0,79%             | 0,495± 0,175%     | 3,277± 0,425        |
| Proteínas                       | 0,86%             | 0,85± 0,05%       | 1,86± 0,02%         |
| Cinzas                          | 0,09%             | 0,121± 0,005%     | 1,489± 0,016%       |
| Cristalinidade                  | 15-45%            | 26,38%            | -                   |
| Temperatura de gelatinização    | Semelhante        | 71,4°             | -                   |

Tabela 3-4. Comparação amido de milho, amido de sorgo e farinha de sorgo.

\* Preço fornecido dia 23 de fevereiro de 2018 por produtores do município de Imtubiara/GO.

Comparando o desempenho na flotação, Silva et *al.* (2019b), puderam observar que, o amido de sorgo apresentou potencial depressor superior ao do amido de milho, e a farinha requereu maiores dosagens para alcançar mesmo desempenho. Em pH 10,5 e dosagem de 40 mg/L, o amido de sorgo foi 13,4% mais eficaz na depressibilidade da hematita. O quartzo teve sua flotabilidade fortemente afetada pela presença do amido de sorgo e a farinha não influenciou significativamente. O melhor resultado para o quartzo foi atingido em pH 9 e dosagem de 5 mg/L, onde o mineral apresentou flotabilidade 387% maior que com o uso de amido de milho.

Pavlovic e Brandão (2003) estudaram as interações entre as frações amilose e amilopectina do amido com acetato de eteramina em solução, através de diferentes

técnicas. Utilizando medidas de tensão superficial e espectroscopia do infravermelho pode-se verificar a interação entre polímeros e surfactantes. O que foi encontrado é que ambos os constituintes interagiam com o coletor, sendo necessária uma maior concentração de coletor para detectar a interação com a amilopectina.

#### 3.9.3.1.1 Mecanismos de adsorção do amido em minerais

Os polissacarídeos são moléculas de cadeia longa com grande número de grupos polares e estrutura flexível. Durante a adsorção em superfícies minerais, algumas ligações fracas tornam-se importantes em razão do numero de ligações formadas por molécula.

Dentre as técnicas que podem ser utilizadas para análise da adsorção de reagentes nos minerais, pode-se mencionar: potencial zeta, espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS), métodos calorimétricos, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), entre outros.

Os polissacarídeos podem se adsorver nas superfícies minerais segundo mecanismos diferentes, que dependem das características do sistema de flotação, do tipo de mineral e da espécie de amido envolvido na interação, dentre outros fatores.

Balajee e Iwasaki (1969) *apud* Laskowski et *al.* (1991) propuseram que a interação entre hematita e amido seria principalmente através de ligações de hidrogênio (figura 3-24). Este tipo de interação se daria entre o grupo hidroxila do amido e os grupos hidroxila da superfície mineral. É um tipo de interação que apresenta baixo calor de adsorção, o que passa a ser importante pelo fator acumulativo das ligações, apesar de não configurar o principal mecanismo. Estes autores verificaram, através desse estudo, que o amido de batata utilizado nos testes apresentava carga negativa. Uma vez que, ambos os minerais, hematita e quartzo, apresentam carga negativa na condição de flotação, os mesmos inferiram que outras forças de interação, de natureza química, como ligações de hidrogênio, estariam atuando para a adsorção do polissacarídeo nos minerais, pois fortes forças repulsivas de natureza eletrostática estariam atuando, dificultando a adsorção do amido em ambos os minerais.



Figura 3-24. Adsorção de amido de milho em hematita (H) e quartzo (Q). (BALAJEE e IWASAKI, 1969 *apud* LASKOWSKI et *al.*, 1991).

Além disso, Balajee e Iwasaki (1969) concluíram que a densidade de adsorção de amido em hematita é muito maior que no quartzo. De acordo com Mikhailova (1972) *apud* Filippov et *al.* (2013), a adsorção do amido na hematita é 10 vezes maior do que no quartzo e a densidade de adsorção da amina na superfície do quartzo é maior que na hematita. Lima (1997) concluiu que a amina que se adsorve na superfície da hematita com amido pré-adsorvido não seria suficiente para torná-lo hidrofóbico e que a quantidade de amido pré-adsorvido na superfície do quartzo seria insuficiente para mantê-lo hidrofílico após a adsorção da amina.

Subramanian e Natarajan (1988), estudando a adsorção do amido em hematita, observaram uma forte dependência do pH e uma importante participação dos hidróxidos de ferro da superfície. Os autores verificaram que a adsorção de amido em hematita com PIE=4,1 foi constante até pH 9 e decresceu consideravelmente em pH acima de 9. Eles sugeriram que as interações entre amido e hematita se dariam por 2 mecanismos diferentes: interação química e ligações de hidrogênio.

Abdel-Khalek (2012) concluíram através de ensaios de FTIR e potencial zeta, que a adsorção do amido na hematita deslocou o PIE. Através de ensaios de FTIR os autores concluíram que as interações formadas entre os amidos e a superfície mineral foram através de interações intermoleculares.

Outras técnicas, como XPS, foram utilizadas para investigar as interações entre amido e hematita. Moreira et *al*. (2017) concluíram que o depressor interage com hematita de maneira complexa, não estando relacionada apenas com interações eletrostáticas ou do tipo ácido-base.

Weissenborn et *al.* (1995) postularam que ocorre a formação de um complexo anelar composto por 8 membros envolvendo os grupos hidroxil nos carbonos C-2 e C-3, que pertencem a duas glicoses adjacentes, conforme figura 3-25.



Figura 3-25. Formação de um complexo superficial como hipótese para a adsorção de um polissacarídeo em uma superfície mineral.

Foi proposto inicialmente por Fuerstenau e Fuerstenau (1982), e validado por Liu et *al.* (2000), que as interações entre os polissacarídeos naturais e espécies de metais hidroxilados poderiam ser categorizados como uma interação ácido-base. De acordo com Liu et *al.* (2000), polissacarídeos naturais como amido, dextrina e goma guar, geralmente se adsorvem fortemente em óxidos e hidróxidos metálicos de natureza básica (Pb, Ni, Ca, Mg, etc) e se adsorvem de maneira fraca em óxidos e hidróxidos metálicos de natureza acida (como por exemplo SiO<sub>2</sub>), sendo razoável que polissacarídeos naturais adsorvem em superfície minerais através de interações ácido-base. De acordo com a teoria, os polissacarídeos perdem um H<sup>+</sup> (próton) do grupo hidroxila, atuando como umáacido (Bronsted-Lowry), e as superfícies metálicas oxidadas perdem um grupo OH, atuando como bases.

De acordo com Liu et *al.* (2000), a formação dos hidróxidos superficiais é fortemente dependente do pH e ocorre com mais facilidade na faixa de pH que coincide com a proximidade do ponto isoelétrico da superfície (um mineral que atinge seu PIE em pH alcalino tende a liberar OH<sup>-</sup> e desenvolver excesso de carga positiva).

Em resumo, a seletividade dos polissacarídeos estaria associada a tendência de doar ou receber prótons do metal-hidroxilado da superfície.

Os polissacarídeos adsorvem-se por pontes de hidrogênio nos sistemas com interações ácido/base frágeis e por formação de complexo químico nos sistemas com interações ácido/base fortes, conforme demonstrado na figura 3-26.



Figura 3-26. Esquema de reação para mecanismos de formação de complexo e ligações de hidrogênio (WEISSENBORN et *al.*, 1995).

#### 3.9.3.1.2 Formação de clatratos

Com o progressivo empobrecimento das jazidas de minério de ferro tem-se o aumento do teor de gangas silicatadas e diminuição da granulometria das partículas. A tendência é o aumento do consumo de reagentes tipicamente utilizados como a amina e o amido. A figura 3-27 apresenta a evolução do teor médio de ferro dos minérios de ferro no Quadrilátero Ferrífero.



Figura 3-27. Evolução do teor de ferro dos minérios de ferro no Quadrilátero Ferrífero (Anuário Mineral Anual (1980 a 2010) e Sumário Mineral Brasileiro (2011 a 2018), DNPM).

A interação entre os reagentes de flotação é assunto bastante discutido no campo da mineração. Entender como essas interações funcionam auxiliariam a melhorar os processos envolvidos promovendo melhorias de recuperação e qualidade dos produtos gerados.

A amina possui a capacidade de tornar a superfície de minerais, como o quartzo, hidrofóbicas, adsorvendo-se na interface sólido-líquido em solução aquosa. Quando um outro reagente é adicionado, o depressor, essa hidrofobicidade pode ser alterada. O amido tem a capacidade de adsorve-se mutuamente com a amina em determinadas condições, possivelmente devido à formação de estruturas denominadas clatratos. Essas estruturas formam-se devido ao confinamento de moléculas de amina em cavidades de uma molécula hospedeira, neste caso, a molécula de amilose, que possui estrutura helicoidal.

No caso do quartzo, a formação de clatratos entre amido e amina poderia desencadear o retorno do caráter hidrofílico do mineral.

A formação do clatrato é proporcionada em determinadas condições. Lima et *al.* (2013) desenvolveram testes de bancada para estudar a interação entre as moleculas amido/amina em três faixas granulométricas diferentes e diferentes condições de amina, amido e pH. Os autores concluíram que, na faixa grosseira, em uma dosagem de amido constante e aumentando-se a dosagem de amina, tornou-se a ter aumento do teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado e diminuição do teor de ferro no rejeito.

Shrimali et *al*.(2017), utilizando diversas técnicas, estudaram a interação entre amina e o amido. O resultado encontrado, de maneira geral, foi que as interações se dão de tal forma que a presença do amido mascara o efeito hidrofóbico da amina, fazendo que o ângulo de contato na superfície do quartzo diminua de 62 para 43º na presença de excesso de amido. Outros tipos de amido podem desenvolver essa interação com a amina e consequente formação do clatrato (Silva et *al*. 2019a). Na figura 3-28 tem-se a demonstração da estrutura do clatrato.

44



Figura 3-28. Clatrato formado entre dodecilamina e amido (SHRIMALI et *al*. 2017 adaptado).

# 3.9.4 Poliacrilamida

## 3.9.4.1 Definições e tipos

Poliacrilamidas são os polímeros que contêm o monômero acrilamida como principal constituinte. A poliacrilamida pode ser obtida a partir da polimerização do monômero acrilamida via radical livre ou através da copolimerização entre dois ou mais monômeros (LIMA, 2010).

De acordo com Lima (2010), os polímeros contendo acrilamida são classificadas como polímeros sintéticos, hidrossolúveis e de cadeia flexível. Os floculantes sintéticos são polímeros que se caracterizam por serem solúveis em água e, em geral, apresentam elevado peso molecular.

Os diferentes tipos de poliacrilamidas podem ser utilizados em diversas aplicações da indústria, isso devido a alguns fatores sendo eles a versatilidade na densidade de cargas (pode ser neutro, catiônico ou aniônico), diferentes massas molares, soluções

de alta viscosidade, possibilidade de inclusão de diferentes grupos na cadeia polimérica e ligações fortes com partículas minerais, conforme mencionado por Lima (2010)

A figura 3-29 apresenta os principais tipos de estruturas típicas de poliacrilamidas.



Figura 3-29. Estruturas típicas de poliacrilamidas.

Os diferentes tipos de poliacrilamidas são obtidos comercialmente na forma de pequenos flocos, brancos e macios com características plásticas. O pó é higroscópico, característica crescente com o aumento do caráter iônico do polímero. A solubilidade do polímero decresce com o aumento do tamanho da molécula, sendo assim, os esforços no desenvolvimento tecnológico dos floculantes têm sido direcionados no sentido de produzir polímeros que, sem perder a solubilidade em água, possam apresentar moléculas cada vez maiores.

As poliacrilamidas aniônicas (APAM) são tipos de polímeros que contêm carga negativa acrescentados por grupos de ácido sulfônico, fosfórico ou carboxílico. A figura 3-30 apresenta uma reação para obtenção de poliacrilamida aniônica.



Figura 3-30. Reação para a obtenção da poliacrilamida aniônica.

Por possuírem maiores cargas, possuem grande capacidade de se encontrarem em estado esticado e, com isso, apresentarem maiores possibilidades de adsorção e floculação entre partículas através da formação de pontes.

Os principais tipos de ligações que as poliacrilamidas são capazes de fazer são ligações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou ligações covalentes.

Os principais processos usados para síntese desses polímeros são: homopolimerização após processo de hidrolise, homopolimerização juntamente com hidrolise, copolimerização, polimerização por emulsão inversa, polimerização por precipitação e polimerização por radiação, conforme apresentado na figura 3-31 (ZHENG, 2013).



Figura 3-31. Mecanismo de polimerização através de radiação UV (ZHENG, 2013).

A aplicação desses polímeros na mineração representa de 5 a 11% do total de aplicação desses polímeros, dependendo do país. As principais aplicações são na indústria de tratamento de agua, fabricação de papel e indústria petrolífera (ZHENG, 2013).

As poliacrilamidas não iônicas (PAM não iônicas) possuem uma baixa carga aniônica (variável de 2 a 5%), adquirida por reações de hidrólise no grupo amida da cadeia polimérica.

As poliacrilamida catiônicas (CPAM) são usadas extensivamente no tratamento de água, recuperação de óleo e tratamento de lodos. Poliacrilamidas catiônicas são um importante grupo de polímeros de alto peso molecular e carga positiva que contêm grupos funcionais catiônicos como cloreto de amônio acriloxietiltrimetil, cloreto de amônio metacriloxietilmetil e outros.

O principal meio de interação das CPAM com partículas suspensas é através de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, ligações covalentes e forças de van der Waals.

Devido a diferenças no tamanho de cadeia, o peso molecular do polímero é determinado por meios estatísticos. O principal desafio na polimerização do CPAM é obter polímeros com maior tamanho de cadeia e solubilidade.

Os principais métodos de polimerização das CPAM são: polimerização de soluções aquosas, polimerização dispersiva, polimerização por emulsão inversa e polimerização por indução de luz. A figura 3-32 apresenta uma reação de polimerização de poliacrilamida catiônica.



Figura 3-32. Reação de polimerização de PAM catiônica (JIANG & ZHU, 2014).

A formação de pontes entre os polímeros vai ser mais efetiva quando em torno de 50% da superfície estiver coberta. Uma maior superfície coberta resulta em estabilização estérica e consequentemente menor floculação (SOLDERG, 2003)

## 3.9.4.2 Aspectos gerais

As poliacrilamidas interagem com as superfícies minerais através de diferentes mecanismos podendo ser eletrostáticas, interações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio e/ou químicas, sendo que as hidrofóbicas só deverão ocorrer com minerais hidrofóbicos ou após a adsorção de surfactante, conforme mencionado por Boulton et *al.* (2001a).

O modo de adsorção inicial desses polímeros a uma partícula em suspensão varia de acordo com as cargas do polímero e da partícula. Podem ser somente eletrostáticas caso tenham cargas opostas. Caso contrário, outros tipos de mecanismos podem estar envolvidos. No caso de poliacrilamidas não iônicas, o mecanismo mais provável de adsorção se dá através de ligações de hidrogênio dos átomos de oxigênio associados com os íons metálicos hidratados na superfície da partícula e o grupo amida do polímero. No caso de floculantes aniônicos e suspensões com carga negativa, a adsorção se dá através da formação de pontes químicas, pontes catiônicas, onde íons de cálcio divalentes podem formar uma ponte eletrostática entre a superfície negativa da partícula e os grupos carboxílicos com carga negativa do copolímero.

A poliacrilamida catiônica possui dois grupos funcionais em sua molécula. O grupo catiônico  $-CH_2N^+(CH_3)_3$  pode adsorver no mineral carregado negativamente através de interações eletrostáticas e o grupo amida  $-C(=O)NH_2$  que pode se adsorver em MOH ou MOH<sup>2+</sup> através do átomo de oxigênio ou no grupo MO<sup>-</sup> através dos átomos -N-H por ligação de hidrogênio, conforme apresentado na figura 3-33.



Figura 3-33. Estrutura química de poliacrilamida catiônica: (a) CPAM e (b) grupo amida da CPAM e (c) grupo catiônico da CPAM (LIU et *al.*, 2007).

Turrer (2007), após ensaios de adsorção verificou que a adição previa de poliacrilamida, no caso dos polímeros aniônicos e não iônicos, diminua a quantidade de amido adsorvido posteriormente. Já no caso da adição de poliacrilamida catiônica, não foram encontradas diferenças na adsorção do depressor. Este resultado indicaria uma atração química entre o amido e a poliacrilamida catiônica, que segundo o mesmo, não ocorreu com as demais.

Para poliacrilamidas catiônicas com alto peso molecular a floculação ocorre pelo mecanismo de formação de pontes. Para as CPAM com baixo peso molecular, a adsorção é favorecida em partículas com carga negativa, formação de pontes não será favorecida devido ao pequeno tamanho da cadeia do polímero e também devido a forte ligação de adsorção (figura 3-34).



(a) Pontes utilizando polímeros com alto peso molecular



(b) Pontes utilizando polímeros com baixo peso molecular

# Figura 3-34. Diferenças no mecanismo de ponte para polímeros catiônicos de baixa e alta cadeia molecular.

Weissenborn et *al.* (1994) realizaram um estudo verificando e comparando a capacidade de floculação de amido de milho e diferentes poliacrilamidas. O que foi encontrado é que o amido de milho é um floculante mais seletivo que as poliacrilamidas. O teor final do concentrado não é muito influenciado pelo tipo de floculante utilizado, mas a recuperação era consideravelmente menor. De acordo com o autor, as poliacrilamidas produzem flocos maiores, que podem aprisionar ganga gerando um concentrado com menor teor final, comparativamente ao amido.

A ação de sistemas de misturas de polímeros é por vezes mais benéfica e eficiente do que a aplicação de um único floculante, conforme Gregory e Baran (2011). É demonstrado pelo trabalho que a ação conjunta de polímeros com cargas opostas promove uma maior adsorção e maior efetividade de floculação. No caso de uma partícula com carga negativa, a maior efetividade da mistura se daria pela pré-adsorção de um floculante positivo, promovendo sítios para a adsorção de um segundo polímero, de carga negativa e com maior tamanho de cadeia, ou promovendo a maior extensão do polímero devido ao bloqueio de sítios, conforme demonstrado nas figuras 3-35 e 3-36 abaixo.


Figura 3-35. Polímeros com carga elétrica positiva e menor tamanho de cadeia pré adsorvidas a minerais com carga negativa, promovem sítios de adsorção para polímeros com carga negativa e maior tamanho de cadeia, promovendo maior efetividade da floculação (GREGORY E BARANY, 2011).



Figura 3-36. Efeito da pré adsorção de um polímero com baixo peso molecular. (a) configuração esperada com a adsorção de um polímero com alto peso molecular. (b) configuração é restringida por polímero de baixo peso molecular pré adsorvido (ou nanopartículas), dando maior extensão ao polímero. (GREGORY E BARANY, 2011).

No trabalho de Nasser e James (2006), foi estudado o efeito de densidade de carga e tamanho molecular de poliacrilamidas aniônicas e catiônicas na floculação de suspensões de caulinita.

No caso de poliacrilamidas aniônicas e catiônicas a floculação ótima está associada a uma redução do potencial zeta pela neutralização de cargas. A caulinita apresenta uma estrutura do tipo 1:1, sendo formada por uma folha tetraedral, constituída de átomos de silício coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio (SiO<sub>4</sub>), e outra folha octaedral, constituída por átomos de alumínio coordenados octaedricamente a oxigênio e grupamentos. Desta forma, um lado da folha contém alumínio recoberto com grupamentos OH e o outro por átomos de oxigênio. A carga de superfície é também função da protonação e desprotonação dependente do pH.

A floculação com poliacrilamida seria por formação de pontes, neutralização de cargas, floculação por depleção ou uma combinação destes. A figura 3-37 apresenta os resultados de adsorção em função da dosagem de diferentes poliacrilamidas com diferentes cargas catiônicas e aniônicas.



Figura 3-37. Isoterma de adsorção para caulinita (concentração 50 g/L) em função da dosagem da PAM no pH 7 (NASSER e JAMES, 2006).

As cadeias das PAM's catiônicas se adsorvem através de ligações de hidrogênio entre os grupos silanol e aluminol OH na superfície das partículas e os grupos funcionais primários amida da poliacrilamida. Essas atrações eletrostáticas promovem o mecanismo de adsorção. Também foi encontrado que a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração do polímero. A quantidade adsorvida depende da densidade de carga da PAM (C492 e C496), porém percebe-se pouca influência do tamanho de cadeia (C496 e C446).

A isoterma de adsorção apresenta um platô que possivelmente representa uma primeira camada de adsorção, que neutraliza a carga de superfície, e então outros mecanismos de ligação são predominantes.

No caso das PAMs aniônicas, apesar da adsorção continuar ocorrendo pelas interações entre os grupos silanol e aluminol das partículas e o grupo amida da PAM, as interações apresentam-se de maneira mais fraca, possivelmente devido a forte repulsão eletrostática entre as cargas negativas de ambos. Neste caso, o aumento da carga aniônica do polímero reduz os valores de adsorção.

A quantidade de PAM catiônica necessária para neutralizar o potencial zeta é inversamente proporcional à sua carga. Isso confirma o mecanismo de neutralização pois um polímero com carga maior neutraliza mais rapidamente a carga de superfície da partícula e com menor quantidade.

No caso das PAM aniônicas uma pequena diminuição na magnitude do potencial zeta com o aumento da concentração do polímero é devido a uma mudança (shift) no plano de cisalhamento causada pelas cadeias negativas do polímero.

Em relação ao tamanho dos flocos de caulinita, as PAM aniônicas produzem flocos maiores do que dos produzidos pelas PAM catiônicas.

PAM aniônicas de longa cadeia adsorveram em menor quantidade na caulinita, resultando em maiores quantidade de longas cadeias de polímeros prontas para formarem grandes flocos por pontes. Porem, o aumento da densidade de carga ira diminuir a taxa de sedimentação.

Bagster e Mcilvenny (1985) estudaram o efeito de algumas variáveis na floculação seletiva em uma amostra de hematita e quartzo composta sinteticamente. O autor constatou que, para uso de poliacrilamidas aniônicas, quanto maior a densidade de carga e maior o tamanho de cadeia, maior a seletividade e a recuperação metalúrgica de hematita. A figura 3-38 apresenta os resultados de recuperação da hematita em função de uma carga aniônica crescente da poliacrilamida aniônica (A110 < A150) e a figura 3-39 apresenta os resultados de recuperação metalúrgica para poliacrilamidas com pesos moleculares crescentes (A150 < A250).



Figura 3-38. Efeito do aumento da carga anionica da PAM (na concentração de 3 ppm) na recuperação média da hematita no concentrado (BAGSTER E MCILVENNY, 1985).



Figura 3-39. Efeito do aumento da peso molecular da PAM (na concentração de 1,5 ppm) na recuperação média da hematita no concentrado (BAGSTER E MCILVENNY, 1985).

Outros fatores que foram citados como importantes no estudo de Bagster e Mcilvenny (1985) são o uso de agentes modificadores, com intuito de modificar a interação dos polímeros com os minerais, atuando como ativadores ou inibidores de adsorção. Dentre as possíveis classificações na atuação estão listados: alteração na superfície do mineral, como o uso de íons, modificação no mecanismo de adsorção do polímero, mudanças no tamanho de cadeia e grau de ionização do polímero, dentre outros.

Resultados de potencial zeta para estudos de mecanismos de interação da poliacrilamida com a hematita são apresentadas por Jin (1987). Foram estudadas as interações de poliacrilamidas aniônicas com diferentes graus de hidrolização.

As diferentes poliacrilamidas aniônicas adsorveram na hematita negativamente carregada. O aumento na negatividade do potencial zeta da hematita após a interação com a poliacrilamida aniônica indica que as forças eletrostáticas não exercem um papel predominante na adsorção do floculante no mineral. Esses resultados indicam que outras forças de interação desempenham papel importante na adsorção da

poliacrilamida aniônica na superfície da hematita, como forças de interação química, conforme sugerido no estudo.

O aumento no pH irá aumentar o grau de dissociação da HPAM e o grau de densidade de carga negativa, a configuração da HPAM será afetada e consequentemente os fatores relacionados a interação eletrostática.

Por fim, os estudos de Jin (1987) chegaram à conclusão de que as poliacrilamidas se ligavam a hematita por meio de ligações químicas mais fortes e no quartzo através de ligações mais fracas, devido a forte repulsão eletrostática, resultados parecidos com os obtidos por Bagter (1985) citado acima.

Ravishankar et *al.* (1995) estudaram o uso de acido poliacrilico (PAA), floculante aniônico que contém grupos carboxílicos em sua composição (-COO-), e amido como floculantes na floculação seletiva de hematita e caolinita (lamas) e os parâmetros que influenciam em sua seletividade. Foi verificado pelo grupo que o pH era o parâmetro mais importante no caso do amido, e que pH 10,5 se apresentou como o de maior seletividade. Para o PAA o pH não apresentou-se como fator importante, não demonstrando sensibilidade. Em relação ao efeito do tamanho de partícula não apresentou uma tendência marcante porem, como resultado, o amido também foi superior ao PAA.

Khangaonkar (1993) estudou a floculação de finos de hematita (<10µm) usando 3 tipos de poliacrilamidas aniônicas. Condições mais favoráveis para floculação foram alcançadas em condições mais ácidas e favorecidas com ajuda de CaCl<sub>2</sub> em condições alcalinas. Foi utilizado silicato de sódio para melhorar a seletividade. Medidas de potencial zeta indicaram adsorção especifica dos polímeros. Gebhardt e Fuerstenau (1983) estudaram a adsorção de um ácido poliacrilico, floculante aniônico com grupos carbonilato, na superfície da hematita. Os resultados mostraram a importância da componente eletrostática nesse sistema, demonstrando que os grupos carboxilato são capazes de formar quelatos com o Fe da superfície mineral. Foi verificado o auxílio de outros tipos de interação, como ligações de hidrogênio.

Chibowski e Winiewska (2002) estudaram a influência da presença de ácido poliacrílico (PAA) e poliacrilamida (PAM) na adsorção e nas propriedades

eletrocineticas de uma suspensão de  $Fe_2O_3$ . O estudo concluiu que a quantidade de grupos –COOH presentes nas macromoléculas definiam a sua conformação e consequentemente influenciavam a quantidade adsorvida na interface, esses resultados são apresentados na figura 3-40. Outra resposta encontrada no estudo foi que a camada de polímero adsorvida crescia com o aumento do peso molecular do polímero, do pH e da concentração da solução. Conclusões parecidas foram obtidas anteriormente por Chibowski e Krupa (1999).



Figura 3-40. (a) Isotermas de adsorção de PAM na superfície da  $Fe_2O_3$  para polímeros com diferentes massas moleculares, pH 3 e 9,  $C_{NaCI}=1x10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> (b) Potencial zeta de particulas de  $Fe_2O_3$  versus o pH com e sem poliacrilamida (CHIBOWSKI e WINIEWSKA, 2002).

Bajpai e Bajpai (1995) estudaram a adsorção de poliacrilamidas em hematita e concluíram que a taxa de adsorção inicial é influenciada por alguns fatores. A taxa decresce com o aumento do pH e o aumento do peso molecular do polímero. Estes autores também concluíram que as principais interações responsáveis pela adsorção dos polímeros na hematita são através de ligações de hidrogênio, mesmo ocorrendo interações eletrostáticas.

#### 3.9.4.3 Poliacrilamidas como depressor

Alguns estudos são apresentados utilizando as poliacrilamidas como depressores.

Liu et *al.* (2007) investigaram a concentração de bauxita através de flotação reversa. Os autores utilzaram dodecilamina (DDA) como coletor de caulinita e poliacrilamidas catiônicas como depressor para diásporo entre pH 5,5 e 8,5. Foi demonstrado que, neste intervalo de pH, os grupos predominantes no diásporo seriam capazes de realizar ligações de hidrogênio e eletrostáticas com ambos os grupos presentes na poliacrilamida catiônica, desenvolvendo a seletividade em detrimento a adsorção de DDA. A figura 3-41 abaixo demonstra a recuperação em função da dosagem de CPAM no pH 7,5. Além do insignificante efeito da CPAM na flotabilidade da caulinita e a depressão do diásporo em concentrações baixas do polímero, é demonstrado o efeito da carga iônica nessa flotabilidade. Os resultados demonstraram que quanto maior a carga catiônica da CPAM, maior o efeito depressor (cargas catiônicas crescentes das poliacrilamidas: DA-1< DA-3< DA-5).



Figura 3-41. Recuperação na flotação de diásporo e caulinita em função da dosagem de CPAM com diferentes cargas catiônicas em pH 7,5 e [DDA]=0,4mM (LIU et *al.*, 2007).

Nagaraj et *al.* (1987) utilizou poliacrilamidas com grupos funcionais modificados verificando um ótimo desempenho como depressores de fosfato, sendo a amina coletor de sílica. O estudo comparou os diferentes tipos de poliacrilamidas e verificou que, as poliacrilamidas modificadas foram mais seletivas, mesmo em baixas dosagens (variando de 5 a 20 g/t), sendo mais efetivas que muitos amidos anteriormente testados.

Moudgil (1983) estudou a flotação de carvão utilizando poliacrilamida não iônica e óxido de polietileno (PEO) como depressores. Os testes demonstraram que em baixas concentrações de poliacrilamida o carvão estava praticamente todo deprimido, não sendo influenciado pelo aumento da concentração, diferentemente da adição de PEO, cujo aumento de dosagem ocasionou mudanças físico-quimicas no sistema e promoveu uma maior flotabilidade das partículas. Esse efeito depressor da poliacrilamida foi associado a adsorção dos polímeros de caráter hidrofílico nas partículas de carvão.



Figura 3-42. Flotação de carvão em função da dosagem de polímero (MOUDGIL, 1983).

Ding e Laskowski (2006 a, b, 2007) estudaram as melhores condições para a flotação reversa de carvão. O uso de poliacrilamida reduziu significativamente o consumo de amina, de 6kg/t para 1,375 kg/t com uso concomitante de dextrina para melhorar a seletividade. Foram testadas 5 diferentes poliacrilamidas com diferentes ionicidades e peso molecular semelhante. Concluiu-se que as poliacrilamidas de menor anionicidade resultaram em uma agregação menor e mais seletiva, o que permitia a flotação da ganga.

Poliacrilamidas foram testadas em flotação de sulfetos e mostraram bons resultados apresentados em diversos trabalhos divulgados. Boulton et *al.* (2001b) utilizou poliacrilamida para melhorar o teor de zinco no concentrado em flotação de minérios sulfetados. O trabalho demonstrou a efetividade de poliacrilamidas com substituintes de grupos hidroxil (PAM-H) e carboxil (PAM-C) utilizados como depressor de pirita. As dosagens de polímero utilizado foram de 50, 100, 300 e 500 g/t. Foi verfificado que a PAM-H é melhor agente depressor que a PAM-C. O coletor utilizado foi o tiocarbamato.

Beattie et *al.* (2006) estudaram o efeito depressor de amido, dextrina (DX) e poliacrilamida (PAM) para o sistema talco-sulfetos (calcopirita e pentlandita) e como coletor amil xantato de potássio (PAX). Comparando os resultados para PAM e DX, os mesmos demostraram que a PAM era o mais poderoso depressor de talco, porém os resultados também demonstravam uma redução da seletividade comparada com a DX. É importante lembrar que a ordem de adsorção dos reagentes depressor/coletor não afetou os resultados. Em resumo, uma escala de efetividade seria dextrina>poliacrilamida>amido.

No caso do minério de ferro, poucos trabalhos utilizando poliacrilamidas como depressores foram divulgados.

Somasundaran e Cleverson (1985) estudaram interações entre polímero catiônico (PAMA) e surfactante catiônico (dodecilamina) em quartzo através de medidas de adsorção, potencial zeta e microflotação. Em pH 6,5 a microflotação de quartzo foi deprimida, sem redução da adsorção da amina. O modelo que explica o fenômeno é representado pela figura 3-43.

Figura 3-43. Coadsorção de PAMA e dodecilamina sobre a superfície do quartzo, resultando em depressão em pH 6,5 (SOMASUNDARAN e CLEVERSON, 1985).

Medidas de adsorção e potencial zeta demonstraram que, por volta do pH 10, onde a amina apresenta uma interação altamente eficaz com a superfície do quartzo, a adsorção da PAMA cai drasticamente e o potencial zeta medido do sistema é próximo ao do sistema quartzo-amina somente.

Turrer (2007) estudou a aplicação de poliacrilamidas ao sistema de flotação em escala de bancada. Os resultados apontaram para um aumento na recuperação metalúrgica de 5,5% e 7,8% com a aplicação de poliacrilamidas catiônicas e não iônicas. De acordo com o autor, a adição de reagentes floculantes anteriormente ao amido favoreceria a formação de agregados de partículas, que além de promover uma redução de perdas de finos aumentaria a adsorção do amido. Oliveira (2015) estudou a aplicação de poliacrilamidas não iônicas a minerais de hematita e quartzo. Neste trabalho, a ordem de adição dos reagentes foi alterada e a adição de amido promoveu melhor seletividade. A figura 3-44 apresenta os resultados de flotabilidade para hematita sem e com poliacrilamida (concentração de 5 mg/L, Magnafloc 351) para diferentes concentrações de amido.



Figura 3-44. Flotabilidade da hematita com diferentes concentrações de amido, sem e com adição de floculante não iônico [5 mg/L] (Oliveira et *al.*, 2015).

Brandão (2005) apresentou resultados que demonstram a ação floculante do amido (ação da amilopectina). Uma vez constatado por diversos autores, a adição de polímeros de poliacrilamida posteriormente ao do amido seria beneficiada pela formação prévia de flocos, o que facilitaria atuação e adsorção do floculante. Hogg (1999) apresentou resultados que afirmam que partículas maiores (ou flocos previamente formados) recebem maiores quantidades de polímeros que partículas menores.

#### 3.9.4.4 Potencial zeta de poliacrilamidas

A figura 3-45 apresenta resultados de medidas de potencial zeta de poliacrilamidas divulgados por Rodrigues (2010). A poliacrilamida aniônica apresenta carga negativa em praticamente toda a faixa de pH. De pH 2 a 8, a densidade de cargas negativas é elevada e em valores de pH maiores essa densidade é diminuída. Este fato está associado à hidrólise das cadeias poliméricas. Fato semelhanto ocorre com a poliacrilamida não iônica que, similarmente às poliacrilamidas aniônicas, apresentam densidade de carga negativa em grande faixa de pH. Este fato está ligado à presença de alguma fração de grupos aniônicos nas cadeias das macromoléculas poliméricas resultantes de reações de hidrólise durante as reações de polimerização. Os polímeros catiônicos apresentaram densidades de cargas positivas em grande parte

da faixa de pH avaliada (de pH 2,0 a 12,0). O PIE foi obtido para pH 10, aproximadamente. A partir desse valor as cadeias poliméricas apresentam excesso de cargas negativas, que resultaram em reversão da carga das cadeias. Esse resultado está relacionado com a ionização-neutralização das macromoléculas pelos ions OH<sup>-</sup>.



Figura 3-45. Potencial zeta de macromoléculas em função do pH da solução Condiçoes experimentais [PAM]=10 mg.L-1; [NaCl]=1x10-2 M; T=25°C (RODRIGUES, 2010 Adaptado).

#### 3.10 Agregação e desempenho na flotação

Os estudos que envolvem a relação entre agregação e flotabilidade por diferentes autores demonstram que não há um critério único que defina a correlação entre os fenômenos. Como comentado por Salum et *al.* (1992), o estado de agregação dos minerais em suspensões aquosas envolve diversos fatores, desde características morfológicas a condições operacionais e química de soluções. A adição de reagentes químicos pode mudar a correlação existente entre a agregação e a flotabilidade. A adição do amido, por exemplo, exerce o papel de agente depressor e aglomerante,

diminuindo a dispersão do sistema, passando-se a ter um aumento na agregação e diminuição da flotabilidade para hematita ou calcita.

Liu et *al.* (2006) investigaram a função dupla de alguns polímeros, como depressores e floculantes, visando o aumento de recuperação. O autor defende que os estudos das diferentes funções dos polímeros deveriam ser mais explorados, uma vez que polímeros que apresentam essa função dupla possuem a capacidade de reduzir o arraste mecânico devido a floculação dos finos que poderiam ser arrastados juntamente com o fluxo de agua pelas bolhas de ar, e através da hidrofobização das superfícies, atuando como depressores. Como resultado do estudo, Liu et *al.* (2006) chegou a conclusão que polímeros depressores que se o polímero depressor além de ser seletivo com minerais de ganga hidrofílicos mas também floculá-los seletivamente, então este será melhor que o depressor que não causa floculação.

No entanto, se a floculação causada pelo polímero não é seletiva, ou se a floculação não performa corretamente, então acontecerá um aprisionamento de diferentes minerais no floco e a separação dos minerais poderá não acontecer.

Martins et *al*. (2006) realizou ensaios de dispersão e flotabilidade para minerais de quartzo, apatita e calcita. Para o sistema quartzo/eteramina, foi observada uma correlação direta entre a flotabilidade e a agregação. Considerando o sistema apatita e calcita/carboxilatos, a apatita apresentou maior valor de agregação e flotabilidade. Porem, ao adicionar amido ao sistema, as maiores flotabilidades não coincidiram com os maiores valores de agregação.

# 4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 Materiais

Foi utilizada nos estudos fundamentais amostra de hematita granular proveniente da mina de Horto Baratinha, localizada no município de Antônio dias – MG. Foram recolhidas amostras do concentrado final do beneficiamento gravimétrico, praticamente isento de ganga. Em laboratório, esse material foi adequado granulometricamente através de moagem e peneiramento e reconcentrado em separador magnético Frantz para certificar-se de sua pureza.

As amostras de quartzo foram provenientes de pegamatito em Turmalina – MG.

A amostra de minério de ferro foi obtida na mina Casa de Pedra, da mineradora CSN, em Congonhas-MG, coletada no underflow da deslamagem.

### 4.2 Reagentes utilizados

Como reagente depressor foi utilizado amido fornecido pela ingredion com 75% de amilopectina e 25 % de amilose, produzido a partir do chamado milho regular. O nome comercial do produto é AMIDEX 3001. O reagente coletor utilizado foi eterdiamina 3135 fornecida pela Clariant. Os reagentes codepressores utilizados foram polímeros de poliacrilamida de diferentes cargas, grau de ionicidade e peso molecular. A tabela 4-1 apresenta os dados dos reagentes químicos utilizados.

| Tipo            |                       | Nome Comercial | Fornecedor |
|-----------------|-----------------------|----------------|------------|
| Coletor         | Eter diamina          | Flotigam 3135  | CLARIANT   |
| Depressor       | Amido à base de milho | HYLON 3001     | INGREDION  |
| Regulador de pH | NaOH e HCl            | -              | CYNTH      |
|                 | Não Iônico            | MAGNAFLOC 351  | BASF       |
| Poliacrilamida  |                       | MAGNAFLOC 333  | BASF       |
|                 |                       | C492 HMW       | KEMIRA     |
|                 | Catiônico             | C498 HMW       | KEMIRA     |
|                 |                       | C492 SUPERFLOC | KEMIRA     |
|                 |                       | A110           | KEMIRA     |
|                 | Aniônico              | A130           | KEMIRA     |
|                 |                       | A130 V         | KEMIRA     |

Tabela 4-1. Reagentes utilizados.

## 4.3 Caracterização dos minerais e minério de ferro

As amostras foram caracterizadas química, granulométrica e mineralogicamente.

#### 4.3.1 Análise química

As análises químicas do minério de ferro provenientes da mina Casa de Pedra - CSN serão realizadas em laboratório na própria empresa pelo método de fluorescência de raios-X com pastilhas fundidas, tendo sido analisados os seguintes elementos e compostos: Fe, SiO<sub>2</sub>, P, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO e MgO, além do teor de PPC determinado por calcinação.

# 4.3.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica das amostras de alimentação dos testes de flotação foram realizadas em peneirador suspenso, a úmido, por durante 15 minutos, e 30 minutos a seco, seguindo o procedimento do laboratório.

As peneiras utilizadas seguiram as seguintes malhas: 0,150 mm, 0,106mm, 0,075 mm, 0,053mm, 0,044 mm e 0,038 mm.

Os produtos foram secados e pesados em balança analítica e suas porcentagens retidas simples, acumuladas e passantes foram determinadas.

O passante em 0,038 mm foi enviado para análise em cyclosizer. A tabela 4-2 apresenta os fatores usados na classificação.

| Variável                   | Leitura | Fator |  |
|----------------------------|---------|-------|--|
| Temp. ( <sup>0</sup> C)_F1 | 25,0    | 0,912 |  |
| Ds (t/m³)_F2               | 5,53    | 0,612 |  |
| Vazão água<br>(l/h)_F3     | 696,0   | 0,995 |  |
| T. elut. (min.)_F4         | 15,0    | 0,940 |  |

Tabela 4-2 . Fatores de classificação.

# 4.3.3 Difração de raios-X

A identificação das fases presentes nas amostras estudadas foi realizada em um difratômetro PANalytical modelo Empyrean com radiação CuKα e monocromador. Foi utilizado aproximadamente 1 g de amostra pulverizada abaixo de 0,038 mm. O difratograma obtido foi comparado com os padrões do banco de dados ICDD (International Centre for Diffractrion Data, sugeridos pelo programa X'pert HighScore 2011.

# 4.3.4 Densidade do minério e dos minerais

A determinação da densidade dos minérios estudados foi realizada em picnômetro de gás hélio Quantachrome

#### 4.3.5 Area superficial especifica

A caracterização dos parâmetros de porosidade foi realizada empregando método de adsorção de nitrogênio. Na fase de preparação da análise da amostra pelo método de adsorção de gás, a amostra foi submetida à etapa de desgaseificacao para a limpeza de poros em condições de vácuo durante 1h e 100° C. Os parâmetros reportados foram determinados em aparelho NOVA 1000e, marca Quantachrome, que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície do solido, através da técnica de BET e BJH sendo o gás utilizado o nitrogênio. Foram obtidos parâmetros de área superficial específica, volume de poros, tamanho médio e máximo dos poros, gráfico de isoterma, e de distribuição do tamanho de poros. A amostra foi analisada na forma de pó.

## 4.3.6 Analise mineralógica – caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento Inspect S50 FEI.

As amostras foram analisadas como partículas livres na forma de pó.

### 4.3.7 Medidas de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta das amostras foram realizadas em medidor Zeta Meter System 3.0+, modelo ZM3D-G, pertencente ao DEMIN-UFMG. Foram analisadas amostras de hematita e quartzo antes e após condicionamento com os reagentes químicos utilizados no trabalho. Para tal, as amostras foram cominuídas abaixo de 38 µm. Utilizou-se como eletrólito indiferente solução de KCI 10<sup>-3</sup> M. O tempo de decantação foi de aproximadamente 2 horas, com intuito a se analisar apenas partículas de granulometria inferior a 10 µm.

Para cada valor de pH analisado buscou-se obter um numero mínimo de 15 medidas, de forma a obter significado estatístico das medidas. Os resultados considerados validos apresentavam desvio padrão de no máximo 5%.

As medidas de potencial zeta restringiram-se as amostras com mineral puro conforme as seguintes etapas:

- i. mineral em eletrólito indiferente (KCl 10<sup>-3</sup> M);
- ii. mineral condicionado com amido (10 mg/L);

(Esta medida foi considerada padrão para comparação do efeito da adição dos copolímeros)

- iii. mineral condicionado com amido (10 mgL) e poliacrilamida (1 mg/L e 10 mg/L);
- iv. efeito da amina.

A seguir é apresentado o procedimento que foi empregado para a realização dos testes de determinação de potencial zeta, de acordo com Henriques et *al*. (2012):

- preparar as soluções de reagentes (eletrólito indiferente, amido, floculantes e amina);
- 2. pesar 0,075 g de amostra mineral;
- colocar em uma proveta de 1L, a solução de eletrólito indiferente, acrescentar a massa de amostra mineral;
- 4. agitar a suspensão e cobriu-se a proveta com filme PVC;
- 5. aguardar aproximadamente 1 hora para sedimentação;
- 6. retirar a suspensão com proveta;
- 7. ajustar o pH;
- acrescentar as soluções de reagentes de acordo com a concentração final desejada;
- 9. fazer ambiente na célula do Zeta Meter com a suspensão pronta;
- 10. montar a célula e fazer a contagem das partículas para cada pH escolhido.

#### 4.3.8 Ensaios de dispersão

Os ensaios de sedimentação foram realizados com o objetivo de estudar a eficiência de floculação dos diferentes reagentes utilizados, em amostras de mineral puro, em pH 10,5.

Os ensaios de dispersão foram realizados em tubo de 18,5 cm de altura, 4,5 cm de diâmetro e um orifício localizado a 1,5 cm da base, de acordo com os passos abaixo:

- 1. adição de 5 g de mineral puro (<37 µm) no tubo de dispersão;
- 2. adição de 200ml de solução reagente com a dosagem e ph adequada;
- 3. modulação do ph, caso necessário;
- 4. agitação em base magnética;
- 5. condicionamento da polpa em tempo idêntico ao da microflotação;
- após o condicionamento é cessada a agitação da polpa e deixada em regime de decantação durante 3 minutos;
- 7. coleta do material em suspensão (overflow) e do afundado (underflow);
- 8. secagem do material coletado em estufa por 24h;
- 9. pesagem em balança analítica.

O calculo do grau de dispersão foi realizado a partir da equação 4.1 abaixo:

$$GD(\%) = \frac{m_{over}}{m_{over} + m_{under}} \times 100$$
(Eq. 4.1)

Os testes foram realizados em duplicata e as soluções dos reagentes utilizados foram preparadas da mesma forma que para microflotação.

## 4.3.9 Testes de microflotação

Os testes de microflotação foram realizados no laboratório Fenomenos interfaciais da UFMG. Os testes foram realizados em tubo de Hallimond modificado de volume total de 320 mL. O tubo é adaptado com um extensor e colocado sobre agitador magnético.

Trata-se de uma célula de vidro composta por três partes encaixáveis, facilmente desmontáveis, sob uma junta esmerilhada. O extensor tem o intuito de evitar o arraste hidrodinâmico dos agregados. A parte inferior possui uma pastilha porosa de vidro sinterizado, que tem a função de gerar bolhas com tamanho uniforme a partir da injeção de gás no sistema. A parte superior tem a função de recolher o material flotado. A figura 4-1 apresenta um tubo de Hallimond modificado.



Figura 4-1 Tubo de Hallimond modificado (NEITZKE, 2020).

Os ensaios de microflotação foram realizados com o intuito de avaliar a seletividade dos reagentes clássicos e do sistema proposto, com o uso de codepressor. Todos os testes foram realizados em triplicata.

Foram realizados testes preliminares para determinar as condições dos ensaios, como vazão de gás, concentração de amido e amina. Após estes testes foram definidas as condições apresentadas no capítulo de resultados.

A sequência de testes realizados foi:

- testes determinando as concentrações mínimas de reagente coletor para hematita e quartzo;
- testes determinando as concentrações mínimas de reagente depressor (amido) para hematita e quartzo na presença do coletor (amina), cuja dosagem foi definida no item precedente;
- iii. testes avaliando o efeito da adição de codepressor, em diferentes concentrações para hematita e quartzo, na presença de coletor (amina).

A agitação foi ajustada visualmente e o critério foi que o material ficasse em suspensão sem ser arrastado.

O procedimento detalhado é descrito a seguir:

- 1. preparação das soluções a serem utilizadas em cada fase dos ensaios;
- 2. pesagem de 1 g de mineral puro com granulometria adequada;
- 3. pesagem e identificação da massa do papel filtro;
- 4. ajuste do ph de cada solução de reagente;
- 5. introdução do mineral e da barra magnética na parte inferior do tubo;
- 6. acoplamento do extensor;
- condicionamento das soluções de reagentes pelo tempo e sequência préestabelecidos;
- 8. início da flotação injetando gás N<sub>2</sub> durante o tempo pré-estabelecido;
- coleta do mineral flotado pela abertura da parte superior do tubo e filtragem do mesmo;
- 10. retirada e lavagem da parte inferior do tubo e da barra magnética;
- 11. filtragem do material contido na parte inferior do tubo;
- 12. secagem dos filtros de flotado e afundado em estufa a 70° c por tempo suficiente (em torno de 15 horas);
- 13. retirada dos papeis de filtro da estufa;
- 14. pesagem dos papeis de filtro após atingir a temperatura ambiente (em torno de 3h);
- 15. cálculo da recuperação conforme equação 4.2.

$$Flotabilidade(\%) = \left[\frac{massa\_do\_flotado}{massa\_do\_flotado + massa\_do\_afundado}\right] \times 100$$
(Eq.4.2)



Figura 4-2. Montagem utilizada nos testes de microflotação.

A ordem de adição dos reagentes foi determinada avaliando-se trabalhos anteriores da literatura. De acordo com Friend e Kitchener (1973), uma floculação prévia de materiais ultrafinos auxiliariam na eficiência de adsorção de poliacrilamidas de cadeias moleculares maiores. Weissenborn et *al.* (1994) determinou em seus estudos, que o amido é mais seletivo que a poliacrilamida e teria ação floculante mais efetiva para hematita. Em testes realizados por Oliveira (2016), ficou determinada a sequência de adição do amido e posteriormente a poliacrilamida, com efetiva atuação positiva dos mesmos.

Os testes de microflotação foram realizados com o objetivo de analisar as interações e a seletividade dos reagentes com os minerais puros e indicar sua flotabilidade. A determinação da flotabilidade foi através da equação 4.3 abaixo.

$$Flotabilidade (\%) = \frac{Massa \ do \ Flotado}{Massa \ do \ Flotado + Massa \ do \ afundado} \times 100 \quad (Eq. 4.3)$$

Para o cálculo da flotabilidade foi desconsiderado o valor de arraste, pré-determinado em testes preliminares.

Para comparação dos testes de microflotação de maneira geral, foi considerado o calculo de porcentagem relativa do efeito do reagente, sendo usada a equação 4.4 abaixo:

$$\% Relativa = \frac{Flotabilidade \ sem \ PAM - Flotabilidade \ com \ PAM}{Flotabilidade \ sem \ PAM} \times 100 \ (Eq. \ 4.4)$$

### 4.3.10 Testes de flotação em bancada

Os testes de flotação foram realizados em células de laboratório Denver, modelo 5202, com cuba de 2,0 litros.

Preparou-se uma polpa com 60% de sólidos na cuba. Após agitação para homogeneização foram adicionados os reagentes na seguinte ordem: amido, codepressor e coletor, com os tempos de condicionamento de 5 minutos, 3 minutos e 1 minuto. O ajuste de pH se deu durante o condicionamento e a flotação foi realizada em pH 10,5 conforme indicado em testes preliminares. A porcentagem de sólidos foi ajustada para 40% para inicio da flotação.

Foram avaliados apenas aspectos físico-químicos do sistema e seus efeitos na recuperação metalúrgica e no teor final do concentrado e teor dos rejeito, são estes: concentração de codepressor, influência do peso molecular, pH utilizado, tipo de amido utilizado (diferentes relações amilose/amilopectina), e tipo de amina (mono e diamina).



Figura 4-3. Célula de flotação em escala de bancada – LTM UFMG.

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 5-1 apresenta qualitativamente os floculantes utilizados no trabalho, em função da sua carga iônica e peso molecular.



Figura 5-1. Peso molecular e carga iônica das poliacrilamidas utilizadas.

#### 5.1 Caracterização dos minerais e minério de ferro

## 5.1.1 Análise granulométrica

Os resultados da analise granulométrica da amostra de minério de ferro utilizado nos testes de bancada são apresentados na tabela 5-1 e figura 5-2. A análise demonstra que há pequena porcentagem de material mais grosso, que constitui o retido na peneira de 150 µm, totalizando 6,75%, não sendo valor suficiente para impactar

resultados na flotação em bancada. O material abaixo de 38 µm representa mais que 40% da massa.

| Abertura (µm) | % Retida<br>Simples | % Retida<br>Acumulada | % Passante<br>Acumulada |
|---------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|
| 150           | 6,75                | 6,75                  | 93,25                   |
| 106           | 8,08                | 14,83                 | 85,17                   |
| 75            | 17,97               | 32,80                 | 67,20                   |
| 53            | 17,08               | 49,88                 | 50,12                   |
| 44            | 4,08                | 53,96                 | 46,04                   |
| 38            | 4,60                | 58,57                 | 41,43                   |
| 23            | 20,54               | 79,11                 | 20,89                   |
| 17            | 10,10               | 89,21                 | 10,79                   |
| 12            | 6,42                | 95,63                 | 4,37                    |
| 8             | 2,35                | 97,98                 | 2,02                    |
| 6             | 0,31                | 98,29                 | 1,71                    |
| -6            | 1,71                | 100,00                | 0,00                    |

| Tabela 5-1. Análise granulométrica do | o minério de ferro | utilizado nos | testes de flotação |
|---------------------------------------|--------------------|---------------|--------------------|
| e                                     | m bancada.         |               |                    |



Figura 5-2. Análise granulométrica do minério de ferro utilizado nos testes de flotação em bancada.

# 5.1.2 Análise química

Os resultados das analises químicas das amostras testadas são apresentados nas tabelas 5-2 e 5-3. Além dos teores de ferro e sílica, indispensáveis aos cálculos de eficiência da flotação (usados nos cálculos de recuperação metalúrgica, índice de seletividade, etc), outras impurezas também são analisadas. A análise dos conteúdos de alumina, manganês e PPC geram informações de grande relevância ao processo de flotação. Estes elementos em certos níveis podem inviabilizar a concentração e sua posterior aplicação (pelotização), sendo fator de importante conhecimento.

Os dados apresentados na tabela 5-2 demonstram que a amostra de minério de ferro fornecido pela CSN, apresenta teor de ferro igual a 43,73%, teor de alumina igual

0,76% e PPC igual a 1,18%. O minério utilizado também apresenta um alto teor de quartzo (%SiO<sub>2</sub>>30%).

| Tabela 5-2. Análise | química, | base seca, | do minéric | o de ferro. |
|---------------------|----------|------------|------------|-------------|

| Fe    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Р    | PPC  | Mn    | CaO   | MgO   | TiO <sub>2</sub> |
|-------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------|-------|------------------|
| 43,73 | 32,61            | 0,76                           | 0,03 | 1,18 | 0,216 | 0,099 | 0,089 | 0,06             |

A amostra de hematita, tabela 5-3, apresenta alto grau de pureza e baixo teor de contaminantes, o que foi demonstrado também através de DRX.

Tabela 5-3. Análise química, base seca, da hematita pura.

| Fe    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Р    | PPC  | Mn    | CaO   | MgO  | TiO <sub>2</sub> |
|-------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------|------|------------------|
| 68,34 | 0,33             | 0,39                           | 0,03 | 0,35 | 0,024 | 0,112 | 0,12 | 0,033            |

# 5.1.3 Difração de raios-x

Através da realização das difratometrias foi possível verificar que as amostras de hematita e quartzo possuem elevado grau de pureza.



Figura 5-3. Difratograma de raios-x da amostra de hematita pura (( $\lambda k\alpha$  Cu=1,54060 A).



Figura 5-4. Difratograma de raios-x da amostra de quartzo puro (( $\lambda k\alpha$  Cu=1,54060 A).

# 5.1.4 Área superficial especifica

A tabela 5-4 apresenta os resultados de área superficial específica, diâmetro médio e máximo dos poros e volume total de poros. A área superficial encontrada, 0,5 m<sup>2</sup>/g, área considerada baixa em relação a demais valores encontrados na literatura (HENRIQUES, 2012).

A massa especifica foi determinadas através de picnometro de hélio e o valor encontrado, 5,39 g/cm<sup>3</sup>, foi próxima a teórica, que foi de 5,26 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 5-4 Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio – método BET.

| Amostra  | Superfície<br>específica BET<br>(m²/g) | Diâmetro<br>médio dos<br>poros (nm) | Volume<br>total de<br>poros<br>(cm³/g) | Diâmetro<br>máximo dos<br>poros (nm) |
|----------|--|-------------------------------------|--|--------------------------------------|
| Hematita | 0,5                                    | 2,6                                 | 7,7E-04                                | 79,2                                 |

Nota: volume total de poros para poros com diâmetro menor que o diâmetro máximo.

A amostra estudada apresenta diâmetro médio dos poros no valor de 2,6 nm, o que a classifica a presença dominante de mesoporos de acordo com a classificação da IUPAC (mesoporos 50mm≥d≥2,0 nm).

A figura 5-5 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção do nitrogênio. Observa-se tratar de uma isoterma do tipo II (segundo a classificação BDDT), típica de materiais mesoporosos. A região entre as curvas de adsorção e dessorção, denominada histerese, pode ser classificada como do tipo H3 segundo de Boer. Esse tipo de histerese implica em poros com morfologias tipo cone, pirâmide, fenda e cunha. Esse tipo de classificação somente detecta poros com diâmetros menores que 120 nm, o que não vem a ser um problema para a amostra uma vez que, o diâmetro máximo encontrado foi de 79,2 nm, conforme tabela 5-4.



Figura 5-5 Isoterma de adsorção/dessorção com N<sub>2</sub> a 77K.

A figura 5-6 traz a distribuição de volume de poros para a amostra de mineral hematita. É possível observar que a frequência de distribuição de poros tem predominância em valores abaixo de 6 nm e que a predominância dos poros se situa entre 2 e 3 nm. Para a amostra do mineral de hematita pode ser classificada como monomodal e mesopora.



Figura 5-6. Volume acumulado de poro e derivada do volume de poro versus o diâmetro dos poros.

A curva de volume cumulativo de poros versus diâmetro do poro. É possível observar que 90% dos poros presentes na amostra possuem até 20 nm.



Figura 5-7. Distribuição percentual dos poros.

## 5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A figura 5-8 apresenta os resultados do estudo de morfologia das partículas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise da figura demonstra que as partículas apresentam formato irregular com superfícies lisas.



Figura 5-8. Imagem de elétrons retroespalhados e elétrons secundários da amostra de hematita granular.

# 5.2 Potencial zeta

Os resultados de potencial apresentados abaixo foram determinados em solução aquosa de KCI a 10<sup>-3</sup> mol/L.

As concentrações do amido e de floculante para a medida do potencial zeta foram de 10 mg/L, para ambos os minerais. A concentração de amina foi de 5 mg/L para o quartzo e 20 mg/L para a hematita. Os tempos de condicionamento foram 5, 3 e 1 minuto para o amido, floculante e amina respectivamente.

### 5.2.1 Testes básicos

#### 5.2.1.1 Hematita

A figura 5-9 apresenta as curvas de potencial zeta para a hematita pura e hematita após adsorção de amido na concentração de 10 mg/L.

A curva do potencial zeta para a hematita é típica para hematita natural, com ponto isoelétrico (PIE) de 6,2. Após a adsorção do amido, observa-se uma alteração substancial de seu PIE, para valores menores que 4, mais especificamente, o valor do PIE foi alterado para 3,8 com a adsorção do amido.

Esse comportamento sugere uma interação especifica entre as moléculas de amido e a superfície da hematita, uma vez que o PIE é deslocado para valores de pH mais baixos, conforme descrito por Fuerstenau e Pradip (2005).

É possível observar uma maior influência do amido no potencial zeta em pH mais ácido, uma vez que neste pH as cargas do reagente e mineral são contrárias, trazendo um maior efeito da componente eletrostática, diferentemente do que ocorre no pH básico. Com o aumento do pH, continua a ocorrer uma diminuição do potencial, indicando que ocorrem outros tipos de interação entre amido e hematita além da eletrostática, conforme proposto por Weissenborn et *al.* (1995).



Figura 5-9. Potencial zeta da hematita pura e na presença de amido.

Não foi medido o potencial zeta dos reagentes no presente trabalho, porém de acordo alguns autores (MOREIRA et *al.*,2017 ; ARAUJO, 1988) o amido de milho não modificado apresenta valores levemente negativos em toda a faixa de pH pesquisada. De acordo com Araujo (1988), a carga negativa dos amidos é devido à presença de impurezas atribuída a determinados grupos iônicos como fosfatos ( $PO_4^{2^-}$ ) e carboxílicos (COOH<sup>-</sup>).

Conforme discutido por Silva (2018), um dos motivos para a escolha do pH de flotação ser próximo a 10,5 está relacionado ao fato de que, em valores de pH mais baixos e próximos do neutro (PIE), a hematita tem a tendência a atrair partículas finas de quartzo, recobrindo toda a sua superfície, diminuindo a seletividade.
## 5.2.1.2 Quartzo

A figura 5-10 apresenta o potencial zeta para o quartzo puro e quartzo após adsorção com amido. Não foi possível determinar o PIE do quartzo no intervalo estudado. Valores encontrados em estudos anteriores indicam que o PIE do quartzo se encontra entre pH 3 (TURRER, 2007), pH 2 (AGUIAR, 2014) e pH 2,5 (VIANA, 2006).

De acordo com Kumar e Raju (2015) a espécie catiônica  $SiOH_2^+$  é a prevalente na superfície do quartzo quando do potencial positivo. Em meio alcalino, a espécie aniônica  $SiO^-$  é predominante enquanto na faixa de pH entre 4 e 8 tem-se a prevalência da espécie silanol (SiH<sub>3</sub>OH), de caráter neutro.



Figura 5-10. Potencial zeta do quartzo puro e na presença de amido.

Observa-se uma diminuição do potencial zeta na presença do amido (potencial zeta se tornou mais negativo), porem o efeito foi menos significativo que o observado na hematita.

A tabela 5-5 apresenta a comparação do potencial zeta dos sistemas mineral/amina e mineral/amido para pH 5 e 10,5. De acordo com Viana (2006), a partir do pH igual a 5 ocorre o aumento do potencial devido a adsorção da amina.

Com a adição da amina, em concentração de 20 mg/L, o potencial zeta da hematita sofreu alterações em ambas faixas de pH estudadas. A presença do surfactante catiônico provocou uma elevação do potencial zeta em ambos pH's testados. Uma maior influência foi verificada em meio básico, onde a carga superficial da hematita era mais negativa, ocasionado por uma forte atração eletrostática.

Para o quartzo, a adição de 5 mg/L do surfactante catiônico proporcionou um grande aumento do potencial zeta testado em ambos pH's. Tem-se porém, uma mudança muito mais significativa para o quartzo do que para a hematita, conforme resultados apresentados por Lima e Quirino (2003).

O quartzo tem mais afinidade para a amina do que para o amido principalmente na faixa de pH alcalina, conforme mencionado por Somasundaran e Cleverson (1985). Aguiar (2016) apontou a formação de "clatratos", complexos formados entre amido e amina, que podem levar a um maior grau de adsorção da amina na superfície do quartzo, contribuindo com a diminuição do potencial zeta observado. O que é proposto pela autora é que o amido deve coadsorver-se na interface quartzo-solução juntamente com a amina.

De acordo com Montes-Sotomayor et *al.* (1998) o amido se adsorve especificamente tanto na superfície da hematita quanto na do quartzo, porém, em meio alcalino e na presença de amina, o amido adsorvido no quartzo pode ser dessorvido, o mesmo não acontece na hematita, em que o amido tem maior afinidade com o mineral.

A adsorção da amina na superfície do quartzo e da hematita ocorre por atração eletrostática entre o grupo polar do acetato de éter amina (iônica), e a superfície carregada desses minerais. Também ocorrem ligações de Van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas das éter aminas presentes no sistema, conforme discutido por Lima (1997).

|                     |      | Potencial Zeta (µV) |         |  |  |
|---------------------|------|---------------------|---------|--|--|
|                     | рН   | Hematita            | Quartzo |  |  |
| Mineral             | 5    | +7,83               | -30,00  |  |  |
|                     | 10,5 | -22,95              | -41,12  |  |  |
| Mineral/Amina       | 5    | +9,35               | -8,95   |  |  |
|                     | 10,5 | -6,10               | -17,63  |  |  |
| Mineral/Amido       | 5    | -4,99               | -32,9   |  |  |
|                     | 10,5 | -27,0               | -43,17  |  |  |
| Mineral/Amido/Amina | 5    | -3,88               | -8,01   |  |  |
|                     | 10,5 | -26,77              | -16,99  |  |  |

| Tabela 5-5. Comparação do potencial zeta do sistema mineral/amina, mineral/ar | nido, |
|---|-------|
| mineral/amido/amina.  |       |

# 5.2.2 Poliacrilamida catiônica

A figura 5-11 apresenta o potencial zeta do sistema hematita-amido em função do pH para diferentes concentrações de poliacrilamida catiônica (C492 HMW). Foi encontrado que o potencial zeta é fortemente afetado pela adsorção de poliacrilamida catiônica e que o aumento do potencial é diretamente proporcional à concentração do polímero. Esta observação é semelhante à obtida por Nasser e James (2006), embora esse autor utilizasse sistemas diferentes ao apresentado neste trabalho, não interagindo os minerais com amido anteriormente a adição de poliacrilamida.

A influência da concentração no potencial zeta do sistema hematita/depressores indica que um dos mecanismos de adsorção é através de atração eletrostática, conforme observado por Gebhardt e Fuerstenau (1983). A interação eletrostática ocorre provavelmente através do grupo carregado positivamente  $-CH_2N^+(CH_3)_3$  e a superfície carregada negativamente do sistema hematita-amido.



Figura 5-11. Potencial zeta do sistema hematita-amido em função do pH para diferentes concentrações de poliacrilamida catiônica (C492 HMW).

As figuras 5-12 e 5-13 apresentam os resultados de potencial zeta para hematita précondicionada com amido e com interação de diferentes poliacrilamidas catiônicas. As figuras apresentam o efeito do grau de ionicidade e do peso molecular respectivamente.

Todas as poliacrilamidas catiônicas testadas causaram forte efeito no potencial zeta do sistema hematita-amido, de maneira mais acentuada em pH ácido. Este efeito se deve ao fato de, em maiores valores de pH, ocorrer uma possível ionização-neutralização das macromoléculas pelos íons OH<sup>-</sup>, conforme apresentado por Rodrigues (2010), provocando também uma menor adsorção da poliacrilamida no sistema hematita-amido, que se apresenta com carga negativa.

A elevação no potencial zeta depende da carga da PAM, conforme apresentado na figura 5-12 e demonstrado por Nasser e James (2006). Quanto maior a densidade de carga do floculante, maior o aumento no potencial zeta do sistema hematita-amido. O peso molecular aparenta apresentar menor influência no potencial zeta do sistema hematita-amido.



Figura 5-12. Influência da carga catiônica da poliacrilamida no potencial zeta do sistema hematita-amido



Figura 5-13. Influência do peso molecular da poliacrilamida catiônica no potencial zeta do sistema hematita-amido.

O aumento do potencial não é linear em relação ao aumento da carga, uma vez que a maior quantidade de grupos catiônicos pode promover interações indesejadas entre os grupos de polímeros adjacentes e conformações diferentes para a molécula, conforme mencionado por Chibowski e Winiewska (2002).

A figura 5-14 apresenta o potencial zeta do sistema padrão (hematita-amido), do sistema hematita-amido-poliacrilamida e hematita-poliacrilamida. Conforme apresentado pela figura, o potencial zeta do sistema hematita-amido-C492 possui valores muito próximos aos do sistema hematita-C492. Apesar da evidência de ocorrência de interação entre o amido pré-adsorvido e a poliacrilamida catiônica adicionada posteriormente, esta diferença pode estar associada à variação do aparelho.



Figura 5-14. Potencial zeta da hematita em presença de amido e poliacrilamida e somente poliacrilamida.

A figura 5-15 apresenta o potencial zeta do sistema quartzo-amido (padrão) em função do pH para diferentes concentrações de poliacrilamida catiônica (C498 HMW). Da mesma forma que com a hematita, o potencial zeta é fortemente afetado pela adsorção de poliacrilamida catiônica e o aumento do potencial foi proporcional à concentração do polímero. Assim como na hematita, é passível de se considerar que um dos mecanismos de adsorção é através de atração eletrostática.



Figura 5-15. Potencial zeta do sistema quartzo-amido em função do pH para diferentes concentrações de poliacrilamida catiônica (C498 HMW).

As figuras 5-16 e 5-17 apresentam os resultados de potencial zeta para o sistema quartzo-amido e com interação de diferentes poliacrilamidas catiônicas. As figuras apresentam o efeito do grau de ionicidade e do peso molecular respectivamente.

Todas as poliacrilamidas catiônicas testadas apresentaram forte efeito no potencial zeta do sistema quartzo-amido, de maneira mais acentuada em pH ácido. Este efeito se deve ao fato de, em maiores valores de pH, ocorrer uma possível ionizaçãoneutralização das macromoléculas pelos íons OH<sup>-</sup>, conforme apresentado por Rodrigues (2010), provocando também, uma menor adsorção da poliacrilamida no sistema quartzo-amido, que se apresenta com carga negativa.



Figura 5-16. Influência da carga catiônica da poliacrilamida no potencial zeta do sistema quartzo-amido.



Figura 5-17. Influência do peso molecular da poliacrilamida catiônica no potencial zeta do sistema quartzo-amido.

#### 5.2.3 Poliacrilamida aniônica

A figura 5-18 apresenta o potencial zeta do sistema hematita-amido em função da concentração de poliacrilamida aniônica A110 HMW. Ocorre um pequeno decréscimo do potencial em função do aumento da concentração de polímero. Esta diferença se apresenta pelo deslocamento da posição do plano de cisalhamento, devido à camada adsorvida, que é causada pelas cadeias negativas do polímero.



Figura 5-18. Potencial zeta do sistema hematita-amido em função da concentração da poliacrilamida aniônica (A110 HMW).

A figura 5-19 apresenta as curvas de potencial zeta para a hematita após adsorção de amido na concentração de 10 mg/L e as curvas após a adsorção dos floculantes aniônicos A110 HMW e A130 HMW, com densidade de carga aniônica crescente.

É observado um aumento na carga negativa das partículas, o que indica que forças de interação eletrostática não apresentam papel relevante na adsorção de poliacrilamida

aniônica na hematita previamente adsorvida com amido. Este comportamento sugere uma interação especifica entre o sistema e as moléculas de poliacrilamida aniônica.



Figura 5-19. Influência da carga aniônica da poliacrilamida no potencial zeta do sistema hematita-amido.

Pelos resultados acima mencionados, tanto do efeito no potencial zeta provocado pelo aumento da concentração quanto do aumento da carga aniônica, é possível deduzir, que ligações de natureza química apresentam papel importante na interação da poliacrilamida aniônica com a hematita e o sistema hematita-amido.

É também observado que quanto maior a carga aniônica maior o aumento na carga negativa das partículas.

A figura 5-20 apresenta as curvas de potencial zeta para a hematita após adsorção de amido na concentração de 10 mg/L e as curvas após a adsorção dos floculantes aniônicos A130 HMW e A130V HMW, com peso molecular crescente.

É observado que o aumento do peso molecular da poliacrilamida promoveu pequenas mudanças nas curvas de potencial zeta.



Figura 5-20. Influência do peso molecular da poliacrilamida no potencial zeta do sistema hematita-amido.

A figura 5-21 apresenta o potencial zeta do sistema quartzo-amido em função da concentração de poliacrilamida aniônica A130 HMW. Ocorre um pequeno decréscimo do potencial em função do aumento da concentração de polímero. Esta variação se deve pelo deslocamento da posição do plano de cisalhamento, em razão da camada adsorvida, que é causada pelas cadeias negativas do polímero, semelhantemente ao sistema com hematita.



Figura 5-21. Potencial zeta do sistema quartzo-amido em função da concentração de poliacrilamida aniônica (A130).

As figuras 5-22 e 5-23 apresentam a influência da carga aniônica e do peso molecular no potencial zeta do quartzo pré-condicionado com amido. Não é possível identificar uma tendência clara do efeito dessas variáveis.



Figura 5-22. Influência da carga aniônica da poliacrilamida no potencial zeta do sistema quartzo-amido.



Figura 5-23. Influência do peso molecular da poliacrilamida aniônica no potencial zeta do sistema quartzo-amido.

Em geral, mudanças no potencial zeta da hematita e do quartzo com o pH pela adsorção de PAM podem ser devidas a: (a) mudanças na conformação da cadeia da PAM na superfície do oxido de ferro. (b) mudança na carga da cadeia polimérica devido a presença de grupos  $-NH^{3+}$  e  $-COO^{-}$ , (c) bloqueio de sítios ativos da superfície do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido a adsorção de segmentos do polímero. A mudança no potencial zeta com a adsorção da PAM pode ser principalmente devido aos seguintes efeitos: deslocamento do plano de cisalhamento, bloqueio de sítios ativos na superfície do oxido e a presença de grupos funcionais carregados ao longo da cadeia da macromolécula do polímero adsorvido.

#### 5.2.4 Poliacrilamida não iônica

As figuras 5-24 e 5-25 apresentam a medição do potencial zeta em função do pH da hematita e do quartzo após a concentração dos reagentes depressores. Foram

realizadas medidas de potencial zeta com o sistema padrão (mineral-amido) e com as poliacrilamidas Magnafloc 333 e Magnafloc 351, ambas com pequena carga aniônica, porém com peso molecular diferente conforme figura 5-1 apresentada anteriormente. Pode-se observar que as poliacrilamidas não iônicas não apresentaram efeito satisfatório no potencial zeta na hematita com amido pré-adsorvido. Para o sistema quartzo-amido, a adição da poliacrilamida não iônica alterou em pequena proporção o potencial zeta, o sistema ficou menos negativo após a adsorção da poliacrilamida. Importante observar que em ambos os casos, tanto com o mineral hematita e o mineral quartzo, o peso molecular não apresentou influência substancial nos potenciais medidos, com os valores encontrados variando próximo ao padrão.

Os resultados encontrados apresentam características semelhantes aos observados por Turrer (2012), em que a poliacrilamida não iônica apresentou maior influência no potencial zeta do quartzo em detrimento a hematita. Importante lembrar que Turrer, estudou a interação apenas com o mineral, não envolvendo a adsorção prévia do amido.



Figura 5-24. Influência do peso molecular da poliacrilamida não iônica no potencial zeta do sistema hematita-amido.



Figura 5-25. Influência do peso molecular da poliacrilamida não iônica no potencial zeta do sistema quartzo-amido.

Com esses resultados encontrados, a poliacrilamida não iônica apresenta propriedades típicas de reagente com adsorção química. Aparentemente, a adsorção prévia do amido não interfere nas interações com o mineral e, de maneira geral, temse que as poliacrilamidas testadas apresentaram maior interferência no potencial zeta do sistema quartzo-amido em comparação com hematita-amido, indicando uma menor seletividade desse reagente. O mecanismo de adsorcao pode estar relacionado com o grupo amida do polimero e a superficie dos minerais. Outros reagentes como goma guar e acido húmico apresentam comportamento semelhante, conforme estudado por Turrer (2012).

#### 5.2.5 Efeito da amina no potencial zeta

A tabela 5-6 apresenta os resultados do potencial zeta para os pH 5 e 10,5, considerando-se a adição da amina no sistema mineral/amido/PAM, para a hematita e o quartzo e para poliacrilamidas catiônica, anionica e não ionica.

De maneira geral, o que pode ser observado é que a adição da amina para o sistema hematita/amido/PAM não causou grandes alteracoes no potencial zeta, apenas uma leve modificação provavelmente provocada pela sensibilidade do aparelho. Para o sistema quartzo/amido/PAM, a amina ocasionou modificações mais marcantes, deixando os valores de potencial mais proximos dos valores com a interacao somente com a amina.

|                                |      | Potencial Zeta |         |
|--------------------------------|------|----------------|---------|
|                                | рΗ   | Hematita       | Quartzo |
| Mineral/Amido/CPAM (492 HMW)   | 5    | -4,92          | +8,02   |
|                                | 10,5 | -26,97         | -14,68  |
| Mineral/Amido/CPAM/Amina       | 5    | -1,12          | -1,07   |
|                                | 10,5 | -25,86         | -13,76  |
| Mineral/Amido/A-PAM (A110)     | 5    | -12,93         | -35,18  |
|                                | 10,5 | -38,58         | -41,36  |
| Mineral/Amido/A-PAM/Amina      | 5    | -10,32         | -8,04   |
|                                | 10,5 | -39,43         | -10,12  |
| Mineral/Amido/NI-PAM (MAG 351) | 5    | -5,75          | -26,70  |
|                                | 10,5 | -29,13         | -39,39  |
| Mineral/Amido/NI-PAM/Amina     | 5    | -4,01          | -8,55   |
|                                | 10,5 | -27,45         | -16,39  |

Tabela 5-6. Comparação do potencial zeta do sistema mineral/amido/PAM e mineral/amido/PAM/amina

#### 5.2.6 Misturas de poliacrilamidas

A figura 5-26 apresenta os resultados do potencial zeta da hematita com mistura de floculantes em função da ordem de adição. Foram testadas duas poliacrilamidas diferentes, uma aniônica (A110 HMW) e outra catiônica (C492 HMW). Em ambos os casos foi usada a concentração de 10 mg/L de cada polímero e respeitou-se o tempo de condicionamento igual nos demais testes.

Os resultados demonstram que a ordem de adição dos polímeros foi importante para o valor encontrado do potencial zeta. Com a adição do polímero catiônico primeiramente, o potencial zeta tendeu a ficar com valores maiores, mais próximos à interação apenas com o catiônico. As poliacrilamidas catiônicas podem ter se ligado fortemente por interações eletrostáticas na superfície, não restando sítios para a adsorção da poliacrilamida aniônica, uma vez que a mesma apresenta um peso molecular maior, sendo influênciada pela área livre da partícula para sua adsorção.

Com a adição do polímero aniônico anteriormente ao catiônico, o potencial zeta foi diminuído e o efeito da adição do polímero catiônico praticamente suprimido. Esse comportamento pode ser explicado pelo formato esticado que a poliacrilamida aniônica pode ter adquirido ao se adsorver na hematita, suprimindo os demais sítios livres para adsorção. Outros tipos de testes como ensaios de adsorção e índices de esticamento do polímero deveriam ser realizados para comprovação dos resultados e do mecanismo proposto.



Figura 5-26. Potencial zeta do sistema hematita-amido condicionada com misturas de floculantes em função da ordem de adição.

#### 5.3 Testes de dispersão

A figura 5-27 apresenta os resultados referentes aos testes de dispersão. Foram realizados ensaios com hematita, sem a presença de reagentes, com adição de amido e com a adição das diferentes poliacrilamidas. O grau de dispersão foi calculado utilizando a equação 4.1 citada anteriormente.



Figura 5-27. Grau de dispersão para hematita em pH 10,5.

A analise dos resultados demonstra que a adição do amido e das poliacrilamidas promoveu uma redução significativa da dispersão da polpa no pH testado, em decorrência da provável ação floculante dos mesmos. Todos os floculantes apresentaram comportamento semelhante, apresentando ação aglomerante.

# 5.4 Microflotação

#### 5.4.1 Testes preliminares

Os testes preliminares foram realizados em diferentes concentrações de eterdiamina (Flotigam 3135), sem adição de depressores para determinar a concentração ideal, ou seja, a condição a partir da qual se obtém próximo de 100% de flotabilidade para cada mineral.



Figura 5-28. Flotabilidade da hematita e do quartzo em função do pH e da concentração de amina.

Mesmo em baixas concentrações a flotabilidade do quartzo foi elevada, atingindo praticamente valores de 100% na concentração de 5 mg/L. No caso da hematita, a maior flotabilidade ocorreu em pH igual a 10 e concentração de 20 mg/L.

Verificou-se uma depressão muito mais acentuada para a hematita do que para o quartzo com a adição do amido. Em concentração de 1 mg/L, a flotabilidade passou para aproximadamente 34% e em concentração de 5 mg/L para 23%. Acima de 10 mg/L o aumento da concentração já não afeta a flotabilidade notadamente.



Figura 5-29. Flotabilidade da hematita (diamina [10 mg/L]) e quartzo ( diamina [5 mg/L]) em pH 10,5 em função da concentração de amido.

Com base nesses resultados, definiu-se que a investigação da flotabilidade, na presença do codepressor poliacrilamida, seria estudado em pH 10,5, uso de eterdiamina em concentrações de 20 mg/L, quando utilizada hematita, e 5 mg/L,

quando utilizado quartzo. Para o amido a concentração ótima foi de 10 mg/L para ambos minerais.

A média de flotabilidade alcançada para a hematita para o teste padrão foi de 19,89±1,96 %, e para o quartzo a média do valor obtido foi de 64,84±3,33 %.

#### 5.4.2 Poliacrilamida catiônica

A figura 5-30 apresenta os resultados dos testes de microflotação para a hematita, utilizando as diferentes poliacrilamidas catiônicas. A concentração de coletor utilizada nos testes foi de 20 mg/L.

Os diferentes floculantes catiônicos utilizados apresentaram um comportamento semelhante em todas as concentrações analisadas, indicando que são hábeis no auxilio à depressão da hematita, quando utilizados como codepressor juntamente com o amido pré-condicionado.

A menor flotabilidade para a hematita foi de 0,29±0,03 %, em concentração de 3 mg/L da poliacrilamida C498 HMW, seguida de 2,01±0,22 % em concentração de 3 mg/L da poliacrilamida C492 HMW e de 9,35±1,07 % em concentração de 3 mg/L da poliacrilamida C492 Superfloc. A partir da concentração de 5 mg/L de floculante, a flotabilidade do mineral hematita não foi influenciado consideravelmente pelo aumento da concentração.

Comparativamente à flotabilidade apresentada apenas com o amido, o uso das poliacrilamidas catiônicas como codepressortornaram a depressão da hematita mais efetiva, em porcentagens relativas, em torno de 98%, 90% e 52%, conforme equação 4.4, para as poliacrilamidas C498 HMW, C492 HWM e C492 Superfloc.

Essa maior diminuição na flotabilidade para os floculantes C492 HMW e C498 HMW em relação à adição do floculante C492 superfloc, revela uma dependência da ação do floculante catiônico em função do peso molecular e da carga iônica. A queda de flotabilidade se mostrou muito mais acentuada com o uso das poliacrilamidas C492 HMW e C498 HMW comparativamente ao uso da poliacrilamida C492 Superfloc, de menor peso molecular.

Bons resultados com a utilização de poliacrilamidas catiônicas podem ser associados com a presença dos dois grupos funcionais na molécula. Um grupo catiônico –  $CH_2N^+(CH_3)_3$  que atuaria via adsorção eletrostática, e um grupo amida – $C(=O)NH_2$  que seria capaz de adsorver em sítios MOH e MOH<sub>2</sub><sup>+</sup> através de ligações de hidrogênio.



Figura 5-30. Flotabilidade da hematita em função da concentração de poliacrilamida catiônica, pH 10,5.

A figura 5-31 apresenta os resultados dos testes de microflotação para o quartzo. Observa-se que, conforme esperado, todos os codepressores foram mais efetivos na depressão de hematita em comparação com o quartzo. A menor flotabilidade para o quartzo foi de 44,32  $\pm$ 5,49 %, em concentração de 8 mg/L da poliacrilamida C498 HMW, seguido de 51,05  $\pm$ 4,90 % em concentração de 5 mg/L da poliacrilamida C492 HMW e de 57,14 $\pm$ % em concentração de 5 mg/L da poliacrilamida C492 Superfloc.

Comparativamente à flotabilidade apresentada apenas com o amido, o uso das poliacrilamidas catiônicas como codepressor tornaram a depressão do quartzo mais efetiva, em porcentagens relativas, em torno de 31%, 21% e 11% com as poliacrilamidas C498 HMW, C492 HWM e C492 Superfloc para as diferentes concentrações já apresentadas.



Figura 5-31. Flotabilidade do quartzo em função da concentração de poliacrilamida catiônica, pH 10,5.

## 5.4.3 Poliacrilamida não iônica

A figura 5-32 apresenta os resultados de flotabilidade da hematita em função da concentração de poliacrilamida não iônica.

Os diferentes floculantes não iônicos utilizados apresentaram um comportamento semelhante em todas as concentrações analisadas, indicando que são hábeis no auxilio à depressão da hematita, quando utilizados como codepressor juntamente com o amido pré-condicionado.

A menor flotabilidade para a hematita foi de 0,87±0,05 %, em concentração de 1 mg/L da poliacrilamida Magnafloc 333 e de 0,70±0,03% em concentração de 10 mg/L da poliacrilamida Magnafloc 351. Em baixas concentrações de reagente, já foi atingido uma depressão bastante eficiente da hematita.

Comparativamente a flotabilidade apresentada apenas com o amido, o uso das poliacrilamidas não iônicas como codepressor tornaram a depressão da hematita mais efetiva, em porcentagens relativas, em torno de 95,64% e 96,48% no menor nível.



Figura 5-32. Flotabilidade da hematita em função da concentração de poliacrilamida não iônica, pH 10,5.

Os resultados evidenciaram que a adição do floculante tornou a depressão da hematita mais eficiente porem não houve diferença significativa ou uma tendência perceptível em relação ao aumento do peso molecular.

Para o mineral quartzo também ocorreu queda da flotabilidade após a adição da poliacrilamida, em níveis menores em relação à hematita. Também não ocorreu diferença significativa em relação ao peso molecular do floculante.

A menor flotabilidade para a quartzo foi de 46,27±2,31 %, em concentração de 1 mg/L da poliacrilamida Magnafloc 333 e de 46,72±1,99 em concentração de 5 mg/L da poliacrilamida Magnafloc 351.

Comparativamente à flotabilidade apresentada apenas com o amido, o uso das poliacrilamidas não iônicas como codepressor tornaram a depressão do quartzo mais efetiva, em porcentagens relativas, em torno de 27,94% e 28,64% no menor nível.



Figura 5-33. Flotabilidade do quartzo em função da concentração de poliacrilamida não iônica.

## 5.4.4 Poliacrilamida aniônica

A adição do floculante nos ensaios de microflotação ocasionou a queda acentuada na flotabilidade do mineral hematita em até 60% percentual, comparativamente ao valor padrão.

Os resultados evidenciaram que a adição do floculante tornou a depressão da hematita mais eficiente porem não houve diferença significativa em relação ao

aumento da carga aniônica. Um maior peso molecular proporcionou menores resultados para a flotabildade.



Figura 5-34. Flotabilidade da hematita em função da concentração de poliacrilamida aniônica.

Para o mineral quartzo também ocorreu queda da flotabilidade após a adição da poliacrilamida, em níveis menores em relação à hematita. Para a poliacrilamida A130V somente na concentração de 3 mg/L a flotabilidade foi menor que o padrão . Somente a poliacrilamida A110 obteve todos os valores de flotabilidade menores que o padrão.



Figura 5-35. Flotabilidade do quartzo em função da concentração de poliacrilamida aniônica.

## 5.4.5 Flotabilidade em concentrações elevadas

Foram realizados testes de microflotação com alta concentração de poliacrilamidas, sendo os valores de 16, 32, 64, 128 mg/L.

Todos os valores encontrados para a flotabilidade da hematita foram maiores que os testes sem a adição de poliacrilamida, além de não seguir um padrão especifico de acordo com o aumento da concentração, indicando que altas concentrações prejudicam o desempenho de depressão do mineral. Este comportamento foi apresentado para altas concentrações de poliacrilamidas aniônicas, catiônicas e não iônicas.



Figura 5-36. Flotabilidade da hematita para altas concentrações de poliacrilamida.

## 5.5 Flotação em bancada

São apresentados os resultados obtidos na flotação de minério de ferro em escala de bancada. Todos os testes foram realizados em duplicata.

As condições para a realização dos testes foram obtidas previamente partindo-se de informações da área industrial, sendo elas:

Dosagem de amido: 600 g/t Tipo de amido: amidex 3001 (25% amilose, 75% amilopectina) Amina: eterdiamina 3135 Dosagem de amina: 40 g/t Rotação do rotor: 900 rpm O tempo de condicionamento e a sequência de adição dos reagentes foram idênticos aos dos testes de microflotação.

A primeira etapa de testes visou estudar a influência da dosagem dos diferentes floculantes na flotação catiônica reversa. Em seguida, um planejamento de experimentos foi realizado, com o melhor reagente da etapa anterior para verificar a influência na modificação de variáveis químicas do sistema, como pH, tipo de amina e amido utilizado e a influência do tamanho de cadeira da poliacrilamida.

#### 5.5.1 Poliacrilamida catiônica

As figuras 5-37 e 5-38 apresentam os resultados de índice de seletividade para os testes de bancada utilizando-se diferentes poliacrilamidas catiônicas.

O índice de seletividade mede a qualidade da separação e seu valor pode variar de 1 a infinito quando tem-se a separação ideal. É, de maneira geral, um índice comparativo. Para o teste padrão, sem adição de floculante, a média encontrada foi de 4,03%.

A figura 5-37 apresenta o efeito da carga catiônica sobre o valor do índice de seletividade. Os diferentes floculantes catiônicos utilizados apresentaram comportamento semelhante em relação ao índice de seletividade, com máximo em dosagem de 2 g/t e mínimo em 10 g/t.

Para a poliacrilamida C492 HMW o índice de seletividade obtido, na dosagem de 2 g/t, foi de 5,29, enquanto que para a poliacrilamida C498 HMW o valor encontrado foi de 6,64, ambos superiores ao valor do teste padrão. Pode-se observar que o aumento da carga catiônica aumentou o valor do índice de seletividade, demonstrando a influência da carga catiônica na flotação catiônica reversa de minério de ferro.

A figura 5-38 apresenta o efeito do peso molecular de poliacrilamidas catiônicas sobre o valor do índice de seletividade. Observa-se que o uso da poliacrilamida C492 Superfloc, com menor peso molecular, aumentou o índice de seletividade de maneira menos acentuada que a poliacrilamida C492 HMW. O maior valor de índice de seletividade alcançado para a poliacrilamida C492 superfloc foi de 4,44.

Os resultados encontrados estão de acordo com os obtidos em testes de microflotação e potencial zeta discutidos anteriormente.



Figura 5-37. Influência da carga catiônica no indice de seletividade em função da dosagem de poliacrilamida (g/t).



Figura 5-38. Influência do peso molecular no indice de seletividade em função da dosagem de poliacrilamida (g/t).

As figuras 5-39 e 5-40 apresentam os valores de recuperação metalúrgica em função da dosagem de poliacrilamida. Nota-se que a recuperação metalúrgica foi maior que o valor do teste padrão para todas as dosagens, excetuando-se para a poliacrilamida C492 Superfloc na dosagem de 1 g/t.

O aumento da dosagem provocou o aumento da recuperação metalúrgica para praticamente todos os testes realizados que incluíram a poliacrilamida catiônica como codepressor, porem a seletividade foi diminuída em dosagens maiores, conforme apresentado nas figuras 5-39 e 5-40. Para a dosagem de 2 g/t, que apresentou o melhor índice de seletividade em todos os casos, as recuperações metalúrgicas para as poliacrilamidas C492 HMW, C498 HMW e C492 Superfloc foram de 91,75%, 91,40% e 86,79%, respectivamente, em contrapartida aos 85,78%, para o teste padrão. Esses valores representam uma diferença absoluta de +5,97%, +5,62% e +1,01% nos valores de recuperação metalúrgica.

Não foi possível observar uma tendência nítida para o aumento da carga catiônica e nem para o peso molecular em relação à recuperação metalúrgica.



C492 HMW C498 HMW

8

10

Um valor inesperado para a dosagem de 1 mg/L da poliacrilamida C492 superfloc para a recuperação metalúrgica foi obtido.

Figura 5-39. Influência da carga catiônica na recuperação metalúrgica em função da dosagem de poliacrilamida (g/t).

6

Dosagem de Poliacrilamida (g/t)

4

85

Ò

2


Figura 5-40. Influência do peso molecular na recuperação metalúrgica em função da dosagem de poliacrilamida (g/t).

As figuras 5-41 e 5-42 apresentam os resultados de teor de ferro no rejeito para os testes de bancada utilizando-se diferentes poliacrilamidas catiônicas. Para o teste padrão, sem adição de floculante, a média encontrada foi de 16,34%.

O teor de ferro no rejeito é influenciado pelo arraste de partículas hidrofobizadas. Como a adição de poliacrilamidas catiônicas como codepressores promoveu uma queda neste valor, é de se assumir que uma ação depressora e floculante mais intensa causou essa variação.

A figura 5-41 apresenta o efeito da carga catiônica sobre o teor de ferro no rejeito. Os diferentes floculantes catiônicos utilizados apresentaram comportamento semelhante em relação ao teor de ferro no rejeito, diminuindo o valor encontrado em todos os casos, exceto para a poliacrilamida C492 superfloc em dosagem de 2 g/t.

Para a poliacrilamida C492 HMW o teor de ferro no rejeito obtido, na dosagem de 2 g/t, foi de 10,78, enquanto que para a poliacrilamida C498 HMW o valor encontrado foi de 11,04, ambos inferiores ao valor do teste padrão.

Pode-se observar que o aumento da carga catiônica não alterou significativamente o teor de ferro do rejeito na flotação catiônica reversa de minério de ferro.



Figura 5-41. Influência da carga catiônica no teor de ferro no rejeito em função da dosagem de poliacrilamida (g/t).

A figura 5-42 apresenta o efeito do peso molecular de poliacrilamidas catiônicas sobre o teor de ferro no rejeito. Observa-se que o uso da poliacrilamida C492 Superfloc, com menor peso molecular, teve desempenho questionável em relação ao teor de ferro no rejeito, sendo que o menor valor alcançado foi de 13,3, somente na dosagem de 10 g/t.



Figura 5-42. Influência do peso molecular da poliacrilamida cationica no teor de ferro no rejeito em função da dosagem de poliacrilamida (g/t).

As figuras 5-43 e 5-44 apresentam os resultados de teor de sílica no concentrado para os testes de bancada utilizando-se diferentes poliacrilamidas catiônicas. Para o teste padrão, sem adição de floculante, a média encontrada foi de 7,0 %.

Os diferentes floculantes catiônicos utilizados apresentaram comportamento semelhante em relação ao teor de sílica no concentrado, com uma tendência a diminuição, atingindo um valor mínimo e apresentando a tendência a subir, atingindo valor máximo em dosagem de 10 g/t.

A figura 5-43 apresenta o efeito da carga catiônica sobre o teor de sílica no concentrado. Ambas poliacrilamidas, C492 HMW e C498 HWM, tiveram seu valor mínimo de teor de sílica no concentrado atingido em dosagem igual a 2 g/t, sendo que foi observado que a poliacrilamida de maior carga catiônica, C498 HMW, apresentou em média, menores valores para este teor.

Para a poliacrilamida C492 HMW o teor de sílica no concentrado obtido, na dosagem de 2 g/t, foi de 5,5, enquanto que para a poliacrilamida C498 HMW o valor encontrado foi de 3,33, ambos inferiores ao valor do teste padrão.

Pode-se observar que o aumento da carga catiônica influenciou o teor de sílica, sendo que, quanto maior a carga catiônica, menor o teor de sílica encontrado no concentrado, o que também está de acordo com os valores de índice de seletividade previamente apresentados na figura 5-38, que demonstra a maior seletividade do polímero com maior carga catiônica.

A figura 5-44 apresenta o efeito do peso molecular de poliacrilamidas catiônicas sobre o teor sílica no concentrado. Observa-se que a poliacrilamida C492 Superfloc, com menor peso molecular, teve comportamento diferente dos reagentes previamente apresentados. Observou-se um decréscimo no teor de sílica do concentrado com mínimo em dosagem de 1 g/t e logo após verificou-se um tendência de crescimento, tendo seu valor máximo em dosagens de 10 g/t. O valor mínimo atingido de teor de sílica no concentrado foi de 4,65%.

A influência do peso molecular no teor de sílica no concentrado não pôde ser observado.



Figura 5-43. Influência da carga catiônica no teor de sílica no concentrado em função da dosagem de poliacrilamida (g/t).



Figura 5-44. Influência do peso molecular da poliacrilamida cationica no teor de sílica no concentrado em função da dosagem de poliacrilamida (g/t).

#### 5.5.2 Poliacrilamida aniônica

As figuras 5-45 a 5-48 apresentam os resultados da flotação com a utilização de diferentes dosagens de poliacrilamidas aniônicas. Todos os testes foram realizados em duplicata.

A figura 5-45 apresenta o índice de seletividade para os testes de bancada utilizando diferentes poliacrilamidas aniônicas em diferentes dosagens. Somente a poliacrilamida A110 apresentou índices levemente superiores que o do teste padrão. O maior valor encontrado para o índice de seletividade para a poliacrilamida A110 foi de 4,19, em dosagem de 10 g/t, em contraposição ao índice encontrado para o teste padrão que foi de 4,03.



Figura 5-45. Índice de seletividade versus dosagem de poliacrilamida (g/t).

Na figura 5-46 é possível analisar os resultados da recuperação metalúrgica em função da dosagem de poliacrilamida aniônica utilizada. Para o teste padrão, sem adição de codepressor, a recuperação metalúrgica alcançou valores de 85,78%.

Tanto a poliacrilamida A110 quanto a A130 apresentaram valor máximo de recuperação metalúrgica em dosagem de 10 g/t, sendo os resultados encontrados de 90,64% e 90,48%, respectivamente. A poliacrilamida A130V teve todos os seus valores de recuperação metalúrgica menores que o do teste padrão.



Figura 5-46. Recuperação metalúrgica versus dosagem de poliacrilamida (g/t).

Na figura 5-47 é possível analisar os resultados de teor de ferro no rejeito em função da dosagem de poliacrilamida aniônica utilizada. Para o teste padrão, sem adição de codepressor, o teor de ferro no rejeito alcançou valores de 16,34%. Todos os valores encontrados para a poliacrilamida A130 são mais baixos que o valor do teste padrão, sendo o menor para a dosagem de 10 g/t, de 13,43 %. A poliacrilamida A110 apresentou uma elevação para a dosagem de 1 g/t e menor valor de teor de ferro no rejeito também em dosagem de 10 g/t, sendo encontrado o valor de 11,91%. A poliacrilamida A130V apresentou todos os valores de teor de ferro no rejeito superiores ao do teste padrão.



Figura 5-47. Teor de ferro no rejeito versus dosagem de poliacrilamida (g/t).

A figura 5-48 apresenta o teor de sílica no concentrado em função da dosagem de poliacrilamida aniônica. Somente para a poliacrilamida A110 em dosagem de 1 g/t (6,44%) obteve-se resultado inferior ao do teste padrão, que foi de 7,0%. Todos os demais apresentaram valores superiores.



Figura 5-48. Teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado versus dosagem de poliacrilamida (g/t).

### 5.5.3 Poliacrilamida não iônica

As figuras 5-49 a 5-52 apresentam os resultados da flotação com a utilização de diferentes dosagens de poliacrilamidas não iônicas. Todos os testes foram realizados em duplicata.

A figura 5-49 apresenta o índice de seletividade para os testes de bancada utilizando diferentes poliacrilamidas não iônicas em diferentes dosagens.

Ambas as poliacrilamidas testadas apresentaram ação semelhante no índice de seletividade, elevando os valores a superiores ao teste padrão em dosagens de 1 e 2 g/t, com pico de ação em dosagem de 2g/t, com diminuição da efetividade em dosagem de 10 g/t. Pode-se observar uma pequena diferença em relação ao peso

molecular, onde o aumento do peso molecular aumentou o índice de seletividade. Para a poliacrilamida Magnafloc 351, o maior valor encontrado foi de 7,25, enquanto para a poliacrilamida Magnafloc 333 o maior valor foi de 8,42, ambas em dosagem de 2g/t conforme já mencionado.



Figura 5-49. Índice de seletividade versus dosagem de poliacrilamida (g/t).

A figura 5-50 apresenta os valores encontrados de recuperação metalúrgica para os testes de bancada utilizando diferentes poliacrilamidas não iônicas em diferentes dosagens.

Ambas as poliacrilamidas testadas apresentaram ação semelhante em relação aos valores encontrados de recuperação metalúrgica, alcançando melhores resultados em menores dosagens e voltando a cair em dosagens maiores.

Para a poliacrilamida Magnafloc 351, a recuperação metalúrgica máxima alcançada foi de 89,50% na dosagem de 2 g/t, enquanto para a poliacrilamida Magnafloc 333 o maior valor foi de 91,51%, em dosagem de 1g/t.



Figura 5-50. Recuperação metalúrgica versus dosagem de poliacrilamida (g/t).

Na figura 5-51 é possível analisar os resultados de teor de ferro no rejeito em função da dosagem de poliacrilamida não iônica utilizada. Para o teste padrão, sem adição de codepressor, o teor de ferro no rejeito alcançou valores de 16,34%.

O menor valor para a poliacrilamida Magnafloc 333 foi de 10,6% enquanto para a poliacrilamida Magnafloc 351 este valor foi de 2,42%, ambos inferiores ao valor do teste padrão.

O aumento do peso molecular promoveu um maior arraste do ferro para o rejeito.



Figura 5-51. Teor de ferro no rejeito versus dosagem de poliacrilamida (g/t).

Somente para a poliacrilamida A110 em dosagem de 1 g/t (6,44%) obteve-se resultado inferior ao do teste padrão, que foi de 7,0%. Todos os demais apresentaram valores superiores.

A figura 5-52 apresenta o teor de sílica no concentrado em função da dosagem de poliacrilamida não iônica. A poliacrilamida Magnafloc 333 apresentou todos os valores de teor de sílica no concentrado menores que o valor do teste padrão, sendo o menor em dosagem de 2 g/t (1,87%), já o teor para a poliacrilamida Magnafloc 351 foi de um mínimo em dosagem de 1 g/t (5,95%) variando para as demais dosagens.



Figura 5-52. Teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado versus dosagem de poliacrilamida (g/t).

Os resultados obtidos permitem concluir que a utilização de poliacrilamidas catiônicas e não iônicas como codepressores, na flotação catiônica reversa da amostra de minério de ferro, causam um aumento relevante ao índice de seletividade, à recuperação metalúrgica e uma diminuição expressiva nos teores de ferro no rejeito e teor de sílica no concentrado.

#### 5.6 Planejamento Fatorial

Conforme mencionado em item anterior, a avaliação da influência de alguns fatores com base em características químicas foi avaliada com um planejamento fatorial com 4 fatores.

Planejamento fatorial completo foi adotado para verificação do efeito de algumas variáveis na flotação catiônica reversa de minério de ferro com a utilização de poliacrilamidas não-ionicas. A seleção das variáveis e os níveis testados foram feitas com base nos melhores resultados nas etapas de microflotação e flotação em bancada e com aqueles relatados por Turrer (2012) e Oliveira (2016).

Foram avaliadas as variáveis pH, peso molecular da poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido. A tabela 5-7 apresenta os níveis alto e baixo da testagem.

|                  | Níveis Testados   |                  |
|------------------|-------------------|------------------|
| Variável Testada | +                 | -                |
| рН               | 9,5               | 10,5             |
| Peso molecular   | MAG 333           | MAG 351          |
| Tipo de Amina    | Monoamina         | Diamina          |
| Tipo de Amido    | 100% amilopectina | 75% amilopectina |

Tabela 5-7. Variáveis avaliadas e níveis testados.

As figuras 5-53 e 5-54 apresentam os efeitos principais e a interação entre os fatores pH, peso molecular, tipo de amina e tipo de amido para o índice de seletividade.

Quanto maior a inclinação da linha maior a magnitude do efeito principal, sendo assim, os fatores pH, peso molecular, tipo de amina e tipo de amido tem maior importância para o índice de seletividade na ordem citada. Os melhores resultados para o índice de seletividade foram alcançados com o pH=10,5, uso da poliacrilamida MAGNAFLOC 333, de maior peso molecular, uso de eterdiamina e com amido contendo 75% de amilopectina.



Figura 5-53. Efeitos principais para o índice de seletividade em relação a variação dos fatores pH, tamanho da cadeia de poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.

A figura 5-54 apresenta o efeito de interação de uma variável em função dos níveis de outros fatores. A primeira coluna, por exemplo, demonstra o efeito da mudança de pH na resposta, neste caso o índice de seletividade, depende do nível do fator peso molecular, tipo de amido e tipo de amina.

Pelas figuras da primeira coluna pode-se concluir que a mudança no pH interfere na resposta do índice de seletividade dependendo do nível peso molecular da poliacrilamida e tipo de amido. Como as retas do tipo amina não se cruzam nos níveis estudados, demonstra-se que o efeito provocado pela mudança do pH na resposta, é independente do nível do fator tipo de amina, portanto não existe interação entre eles. Analises semelhante podem ser realizadas para os demais gráficos de efeito de interação.



Figura 5-54. Interação para índice de seletividade entre os fatores pH, peso molecular da poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.



Figura 5-55. Efeitos principais para a recuperação metalúrgica em relação a variação dos fatores pH, tamanho da cadeia de poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.



Figura 5-56. Interação para a recuperação metalúrgica entre os fatores pH, peso molecular da poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.



Figura 5-57. Efeitos principais o teor de ferro do rejeito em relação a variação dos fatores pH, tamanho da cadeia de poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.



Figura 5-58. Interação para a o teor de ferro no rejeito entre os fatores pH, peso molecular da poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.



Figura 5-59. Efeitos principais o teor de silica no concentrado em relação a variação dos fatores pH, tamanho da cadeia de poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.



Figura 5-60. Interação para a o teor de silica no concentrado entre os fatores pH, peso molecular da poliacrilamida, tipo de amina e tipo de amido.

### 6 CONCLUSÕES

Foi verificado que a aplicação de poliacrilamidas na flotação do mineral hematita, quarto e do minério de ferro gerou as seguintes conclusões:

### a) Com relação ao potencial zeta

- Todas as poliacrilamidas catiônicas testadas apresentaram forte efeito no potencial zeta do sistema hematita-amido, de maneira mais acentuada em pH ácido
- A influência da dosagem no potencial zeta das poliacrilamidas na hematita e no quartzo indicam que um dos possíveis mecanismos de adsorção é através de atração eletrostática
- O potencial zeta para o sistema contendo hematita e quartzo é afetado pela densidade de carga catiônica e pelo peso molecular
- O potencial zeta sofreu pequeno decréscimo com o aumento da dosagem de poliacrilamida aniônica e é afetado pela densidade de carga anionica e pelo peso molecular, indicando que interações de natureza química apresentam papel importante na interação da poliacrilamida com o sistema.
- As poliacrilamidas não iônicas não alteraram de maneira significativa o valor do potencial zeta
- Tanto com o mineral hematita e o mineral quartzo, o peso molecular não apresentou influência substancial nos potenciais medidos, com os valores encontrados variando próximo ao padrão
- A adição de amina provocou mudanças marcantes no potencial zeta do sistema quartzo/amido/PAM, não se observando o mesmo para o sistema hematita/amido/PAM

### b) Com relação aos testes de dispersão

- O amido apresentou forte efeito floculante no pH 10,5 testado;
- Toods as poliacrilamidas testadas reduziram o grau de dispersão da polpa das amostras comparadas ao caso sem adição de reagentes.

## c) Com relação à microflotação

- Hematita e quartzo s\u00e3o fortemente afetados pelo uso de poliacrilamidas como codepressor;
- A seletividade da flotabilidade é fortemente afetada pelo tipo de polímero: tipo de carga iônica, densidade iônica e peso molecular;
- Os melhores resultados foram obtidos utilizando poliacrilamidas não iônicas e catiônicas, em especial a baixas dosagens;
- As poliacrilamidas aniônicas mostraram-se também efetivas no aumento da depressibilidade da hematita e do quartzo, porem em níveis menores eu os obtidos com os demais tipos.

## d) Com relação à flotação de bancada

- Foi observado que os melhores resulados de flotação foram alcançados com poliacrilamidas não iônicas e catiônicas;
- Entre as poliacrilamidas catiônicas, quanto maior a carga e o peso molecular, melhores os resultados alcançados;
- Poliacrilamidas não iônicas não promoveram bons resultados de flotação em escala de bancada, somente o polímero com menor carga aniônica promoveu melhorias;

- As poliacrilamidas não iônicas promoveram os melhores resultados na escala de bancada;
- Entre os não iônicos, quanto maior o peso molecular, melhor os resultados obtidos o que foi confirmado por planejamento de experimentos;
- Considerando o planejamento de experimentos, os resultados foram siginificativamente afetados pelo pH, tipo de amina e peso molecular da poliacrilamida não iônica;
- O melhor resultado foi obtido com pH 10,5, poliacrilamida magnafloc 333, diamina e amido com 75% de amilopectina.

# 7 SUGESTOES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar os mecanismos de interação das poliacrilamidas entre si e com o amido;
- Estudar misturas de poliacrilamidas;
- Estudar o efeito da adição de outros polímeros atuando como codepressores;
- Estudar o efeito da adição de poliacrilamidas em outros sistemas de flotação;
- Estudar o efeito de ions na polpa quando em uso de codepressores.

## 8 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos indicam a viabilidade técnica para aplicação de codepressores em conjunto com o amido na flotação de minério de ferro. O aumento do índice de seletividade e recuperação metalúrgicas proporcionadas diminui o custo de produção por tonelada produzida e também promovem ganhos ambientais, diminuindo a quantidade de rejeitos enviados para barragens.

Este estudo técnico abre espaço para um campo ainda pouco explorado na flotação do uso de misturas de polímeros depressores, que poderiam atuar de maneira mais seletiva e sinérgica proporcionando ganhos para os resultados da flotação.

# 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS<sup>1</sup>

A ABDEL-KHALEK, N; YASSIN, K e; A SELIM, K; RAO, K H; KANDEL, A.-h.. Effect of starch type on selectivity of cationic flotation of iron ore. **Mineral Processing And Extractive Metallurgy**, [s.l.], v. 121, n. 2, p. 98-102, jan. 2012. Informa UK Limited. <u>http://dx.doi.org/10.1179/1743285512y.0000000001</u>.

ALEXANDRINO, Júnia Soares; PERES, Antônio Eduardo Clark; LOPES, Gilmara Mendonça; RODRIGUES, Otávia Martins Silva. Dispersion degree and zeta potential of hematite. **Rem**: Revista Escola de Minas, [S.L.], v. 69, n. 2, p. 193-198, jun. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <u>http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672014690073</u>

AGUIAR, Maria Auxiliadora Mendes. **Clatratos na Flotação Catiônica Reversa de Minérios de Ferro**. 2014. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

ARAÚJO, Armando Corrêa. **Influência de íons alumínio e caulinita na flotação catiônica de quartzo e hematita**. 1982. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Ppgem, Escola de Engenharia da Ufmg, Belo Horizonte, 1982.

ARAÚJO, Armando Corrêa. **Starch modification of flocculation and flotation of apatite**. 1988. 382 f. Tese (Doutorado) – Department of Mining and Mineral Process Engineering, The University of British Columbia, Vancouver, 1988.

BAGSTER, D.F.; MCILVENNY, J.D.. Studies in the selective flocculation of hematite from gangue using high molecular weight polymers. Part 1: chemical factors. : Chemical factors. International Journal Of Mineral Processing, [s.l.], v. 14, n. 1, p. 1-20, jan. 1985. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0301-7516(85)90010-9</u>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Baseadas na norma NBR 6023, de 2002, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

BAJPAI, A.k.; BAJPAI, S.k.. Kinetics of polyacrylamide adsorption at the iron oxidesolution interface. **Colloids And Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, [s.l.], v. 101, n. 1, p. 21-28, ago. 1995. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0927-7757(95)03195-j.

BALAJEE, S. R. IWASAKI,I. Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores. **Transactions Of The American Institute Of Mining And Metallurgical Engineers (Aime Transactions)**, Wisconsin, p. 401-406, 1969.

BALTAR, C. A. M. FLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE MINÉRIOS. 1. ed. Recife: Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, 2008. v. 1. 213p

BEATTIE, David A.; HUYNH, Le; KAGGWA, Gillian B.N.; RALSTON, John. The effect of polysaccharides and polyacrylamides on the depression of talc and the flotation of sulphide minerals. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 19, n. 6-8, p. 598-608, maio 2006. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.011.</u>

BISCO, Ana Paula Resende. A influência de algumas variáveis sobre a reologia de polpas minerais. 2009. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

BISSHOP, J.P., WHITE, M.E., 1976. Study of particle entrainment in flotation froth. Trans. Inst. Min. Metall. C85, C191–C194.

BOULTON, A. ; FORNASIERO, D; RALSTON, J. Selective depression of pyrite with polyacrylamide polymers. **International Journal Of Mineral Processing**, [S.L.], v. 61, n. 1, p. 13-22, jan. 2001. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/s0301-7516(00)00024-7</u>.

BOULTON, A.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J.. Depression of iron sulphide flotation in zinc roughers. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 14, n. 9, p. 1067-1079, set. 2001. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/s0892-6875(01)00112-1</u>.

CARLSON, J. J.; KAWATRA, S. K.. Factors Affecting Zeta Potential of Iron Oxides. **Mineral Processing And Extractive Metallurgy Review**, [s.l.], v. 34, n. 5, p.

269-303, ago. 2013. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2011.604697.

CEREDA, M.P., Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas: Propriedades Gerais do Amido, 1ª Edição. Campinas. Edição: Fundação Cargill, 2001. Volume 1, 221p.

CHIBOWSKI, S.; KRUPA, M.. Study of the Influence of Poly(acrylic acid) and Polyacrylamide on the Electrochemical Properties of the ZrO/Solution Interface. **Adsorption Science & Technology**, [S.L.], v. 17, n. 10, p. 813-825, dez. 1999. SAGE Publications. http://dx.doi.org/10.1177/026361749901701004.

CHIBOWSKI, S.; WINIEWSKA, M.. Study of electrokinetic properties and structure of adsorbed layers of polyacrylic acid and polyacrylamide at Fe2O3–polymer solution interface. **Colloids And Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, [s.l.], v. 208, n. 1-3, p. 131-145, ago. 2002. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(02)00109-7</u>.

CUNHA, Daniela de Castro; POMPEO, Alberto Afonso; OLIVEIRA, Cristiane da Rosa; ROCHA, Lucas Fernades; RODRIGUES, Rafael Teixeira. INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE BOLHA NA FLOTAÇÃO CATIÔNICA DO QUARTZO. **Holos**, [s.l.], v. 7, p. 110-116, 24 dez. 2015. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). <u>http://dx.doi.org/10.15628/holos.2015.3681</u>.

DENG, Youjun; DIXON, Joe B.; WHITE, G. Norman; LOEPPERT, Richard H.; JUO, Anthony S.r.. Bonding between polyacrylamide and smectite. **Colloids And Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, [s.l.], v. 281, n. 1-3, p. 82-91, jun. 2006. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.02.030</u>.

DING, Kejian; LASKOWSKI, Janusz S.. Coal reverse flotation. Part I: separation of a mixture of subbituminous coal and gangue minerals. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 72-78, jan. 2006. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.011</u>.

DING, Kejian; LASKOWSKI, Janusz S.. Coal reverse flotation. Part II: cleaning of a subbituminous coal. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 79-86, jan. 2006. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2005.07.012</u>.

DING, K. J.; LASKOWSKI, J. S.. Effect of conditioning on selective flocculation with polyacrylamide in the coal reverse flotation. **Mineral Processing And Extractive Metallurgy**, [S.L.], v. 116, n. 2, p. 108-114, jun. 2007. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1179/174328507x163797.

FILIPPOV, L.O.; SEVEROV, V.V.; FILIPPOVA, I.V.. Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles. **International Journal Of Mineral Processing**, [S.L.], v. 123, p. 120-128, set. 2013. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2013.05.010</u>.

FRIEND, J.P.; KITCHENER, J.A.. Some physico—chemical aspects of the separation of finely-divided minerals by selective flocculation. **Chemical Engineering Science**, [S.L.], v. 28, n. 4, p. 1071-1080, abr. 1973. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(73)80010-7</u>.

FUERSTENAU, D.W. & FUERSTENAU, M.C. *The flotation of oxide and silicate minerals*. In: R.P. King (Editor), Principles of Flotation. South Afr. IMM, Johannesburg, pp.109-158, 1982.

FUERSTENAU, D.W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 114-115, p. 9-26, jun. 2005. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006</u>.

GEBHARDT, J.E.; FUERSTENAU, D.w.. Adsorption of polyacrylic acid at oxide/water interfaces. **Colloids And Surfaces**, [s.l.], v. 7, n. 3, p. 221-231, ago. 1983. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(83)80048-1</u>.

GREGORY, John; BARANY, Sandor. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 169, n. 1, p. 1-12, nov. 2011. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2011.06.004</u>.

HENRIQUES, A.B. et al. Caracterização e estudo do potencial zeta de hematitas originárias do Quadrilátero Ferrífero e Carajás. In: XXIV ENTMME2011, Salvador. **Anais [...]**. Salvador: Entmme, 2011. v. 3, p. 508-513.

HENRIQUES, Andréia Bicalho. Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita. 2012. 223 f. Tese

(Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais (PPGEM). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2012.

HOGG, R. The role of polymer adsorption kinetics in flocculation. **Colloids And Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, [s.l.], v. 146, n. 1-3, p. 253-263, jan. 1999. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(98)00723-7.

HOUOT, R.. Beneficiation of iron ore by flotation — Review of industrial and potential applications. **International Journal Of Mineral Processing**, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 183-204, abr. 1983. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0301-7516(83)90010-8</u>.

HUANG, Peng; WANG, Lei; LIU, Qi. Depressant function of high molecular weight polyacrylamide in the xanthate flotation of chalcopyrite and galena. **International Journal Of Mineral Processing**, [S.L.], v. 128, p. 6-15, abr. 2014. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2014.02.004</u>.

J., Shaw D. Introdução à química dos coloides e de superfícies. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1975. 185 p.

JIANG, Zhenzhen; ZHU, Junren. Cationic Polyacrylamide: synthesis and application in sludge dewatering treatment. : Synthesis and Application in Sludge Dewatering Treatment. **Asian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 26, n. 3, p. 629-633, 2014. Asian Journal of Chemistry. <u>http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2014.16055</u>.

JIN, Ruiren; HU, Weibai; HOU, Xianjun. Mechanism of selective flocculation of hematite quartz with hydrolyzed polyacrylamide. **Colloids And Surfaces**, [s.l.], v. 26, p. 317-331, jan. 1987. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(87)80124-5</u>.

JIN, Ruiren; HU, Weibai; HOU, Xianjun. Mechanism of selective flocculation of hematite quartz with hydrolyzed polyacrylamide. **Colloids And Surfaces**, [s.l.], v. 26, p. 317-331, jan. 1987. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(87)80124-5</u>.

JONHED, A. Properties of modified starches and their use in the surface treatment of paper. 2006. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Karlstad University Studies, Faculty Of Technology And Science Chemical Engineering, Suécia, 2006.

Jorge Rubio. Técnicas avançadas de tratamento de partículas ultrafinas por flotação não convencional. 2017

KHANGAONKAR, P.r.; SUBRAMANI, K.j. Bala. Flocculation of hematite fines by anionic polyacrylamide polymers. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 7, p. 765-774, jul. 1993. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875(93)90007-a</u>.

KUMAR, J.M. & RAJU, G.B. Interaction of cationic collector at mineral/water interface and its efficacy on the beneficiation of iron ores. IJREAT: International Journal of Research in Engineering & Advanced Technology, v.3(5), pp.101-124, 2015

LASKOWSKI, J.S; LIU, Qi; BOLIN, N.J. Polysaccharides in flotation of sulphides. Part I. Adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces. **International Journal Of Mineral Processing**, [S.L.], v. 33, n. 1-4, p. 223-234, nov. 1991. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0301-7516(91)90054-m.

LASKOWSKI, J.s.; LIU, Q.; O'CONNOR, C.T.. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. **International Journal Of Mineral Processing**, [S.L.], v. 84, n. 1-4, p. 59-68, out. 2007. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2007.03.006</u>.

LIMA, Bruna Vital de Hidrólise e caracterização de poliacrilamida hidrofobicamente modificada: avaliação da aplicabilidade na recuperação de petróleo. 201. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

LIMA, Neymayer P.; VALADÃO, George E.s.; PERES, Antonio E.C.. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 45, p. 180-184, maio 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2013.03.001.

Lima RMF. Adsorção de amido e de amina na superfície da hematita e do quartzo e sua influência na flotação. [Tese de Doutorado]. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; 1997

LIMA, Rosa Malena Fernandes et al. Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo. **Rem: R. Escola de Minas**, Ouro Preto, n. 1, p. 45-49, 2003.

LIU, Guangyi; ZHONG, Hong; HU, Yuehua; ZHAO, Shenggui; XIA, Liuyin. The role of cationic polyacrylamide in the reverse flotation of diasporic bauxite. **Minerals** 

**Engineering**, [s.l.], v. 20, n. 13, p. 1191-1199, nov. 2007. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2007.05.003</u>.

LIU, Qi; WANNAS, David; PENG, Yongjun. Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation. **International Journal Of Mineral Processing**, [S.L.], v. 80, n. 2-4, p. 244-254, set. 2006. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2006.05.004</u>.

LIU, Qi; ZHANG, Yahui; LASKOWSKI, J.s.. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. International Journal Of Mineral Processing, [S.L.], v. 60, n. 3-4, p. 229-245, dez. 2000. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0301-7516(00)00018-1.

M.S.CASSOLA *et al.* Development and applications on collectors at iron ore flotation. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Não use números Romanos ou letras, use somente números Arábicos., 2011, Salvador. **XXIV ENTMME.** Salvador: Entmme, 2011. v. 3, p. 1-8.

MARIA, Robert Cruzoaldo. **Otimização técnico-econômica de circuitos de flotação**. 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Escola de Minas da Ufop, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

MARTINS, Marisa; LEAL FILHO, Laurindo de Salles; LEITE, Paulo Roberto; LIMA, José Renato Baptista de. Influência do estado de agregação da polpa na flotação de quartzo, apatita e calcita. **Rem**: Revista Escola de Minas, [S.L.], v. 59, n. 1, p. 55-60, mar. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <u>http://dx.doi.org/10.1590/s0370-44672006000100008</u>.

MATOS, Vanderson Eney de. Seletividade de reagentes na flotação reversa de minério de ferro. 2017. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Gradução em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

MIKHAILOVA, N. S. Research of interaction of starch with some oxides and silicates. Obogashenie rud n.6, p. 20–23 (in Russian), 1972.

MILES, Mervyn J.; MORRIS, Victor J.; ORFORD, Paul D.; RING, Stephen G.. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 135, n. 2, p. 271-281, jan. 1985. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(00)90778-x</u>.

MONTES-SOTOMAYOR, S; HOUOT, R; KONGOLO, M. Flotation of silicated gangue iron ores: mechanism and effect of starch. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 71-76, jan. 1998. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/s0892-6875(97)00139-8</u>.

MOREIRA, Wellington Ribeiro. **Fontes de amido aplicáveis à flotação de minério de ferro**. 2013. 129 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Gradução em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

MOREIRA, Gabriela F.; PEÇANHA, Elaynne R.; MONTE, Marisa B.M.; LEAL FILHO, Laurindo S.; STAVALE, Fernando. XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 110, p. 96-103, ago. 2017. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.014</u>.

MOUDGIL, Brij M.. Effect of Polyacrylamide and polyethylene oxide polymers on coal flotation. **Colloids And Surfaces**, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 225-228, dez. 1983. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(83)80086-9.

MU, Yufan; PENG, Yongjun; LAUTEN, Rolf A.. The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems – A Literature review. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 96-97, p. 143-156, out. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.06.018.

NAGARAJ, D.R; ROTHENBERG, A.S; LIPP, D.W; PANZER, H.P. Low molecular weight polyacrylamide-based polymers as modifiers in phosphate beneficiation. International Journal Of Mineral Processing, [S.L.], v. 20, n. 3-4, p. 291-308, jul. 1987. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0301-7516(87)90072-x</u>.

NASCIMENTO, Luiz Antonio do. Aplicação da poliacrilamida na floculação de cátions metálicos. 2017. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

NASSER, M.S.; JAMES, A.E.. The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 52, n. 2, p. 241-252, dez. 2006. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.04.005</u>.

NEDER, E.e.; LEAL FILHO, L.s.. Uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS, 21., 2003, Natal. **Anais [...]**. Natal: Entmme, 2005. v. 1, p. 395-404.

NEITZKE, Paula Romyne de Morais Cavalcante. **Flotabilidade de hematita e quartzo com amina e amido dosados em microemulsões e nanoemulsões**. 2020. 161 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

OLIVEIRA, Marina Filizzola Melquiades; FERREIRA, Kelly Cristina; REZENDE NETO, Mário Campos de; AGUIAR, Maria Auxiliadora Mendes; PERES, Antônio Eduardo Clark. POLIACRILAMIDA NÃO IÔNICA NA FLOTAÇÃO CATIÔINICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO. Holos, [S.L.], v. 7, p. 118, 24 dez. 2015. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). http://dx.doi.org/10.15628/holos.2015.3707.

PATTANAIK, Abhyarthana; VENUGOPAL, R.. Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. **Colloid And Interface Science Communications**, [s.l.], v. 25, p. 41-65, jul. 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.colcom.2018.06.003.

PAVLOVIC, S; BRANDAO, P.R.G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 16, n. 11, p. 1117-1122, nov. 2003. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2003.06.011</u>.

PERES, A.E.C.; ARAUJO, A.C. A flotação como operação unitária no Tratamento de Minérios. In: CHAVES, Arthur Pinto. (Org.). A Flotação no Brasil. 3. Ed. rev. e ampl.

São Paulo: Oficina de Textos, 2013. (Coleção teoria e prática do tratamento de minérios; v. 4) p. 9-39.

PINTO, C.I.I.; ARAUJO, A.c. de; PERES, A.e.c.. The effect of starch, amylose and amylopectin on the depression of oxi-minerals. **Minerals Engineering**, [s.I.], v. 5, n. 3-5, p. 469-478, mar. 1992. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875(92)90226-</u><u>V</u>.

RAVISHANKAR, S.a.; PRADIP; KHOSLA, N.k.. Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic acid and starch polymers. : a comparison of polyacrylic acid and starch polymers. **International Journal Of Mineral Processing**, [s.l.], v. 43, n. 3-4, p. 235-247, jun. 1995. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0301-7516(95)00011-2.

RODRIGUES, Cristiane Oliveira. **Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas floculantes e aplicações na separação de partículas modelos por flotação**. 2010. 242 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SALGADO, Rísia Magriotis. **Efeito do tipo de amina na flotação catiônica reversa de um minério itabirítico**. 1995. 213 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Ppgem, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1995.

SALUM, M.J.G., ASSIS, S.M., LEAL FILHO, L.S. Contribuição ao entendimento da relação entre agregação e desempenho na flotação. In: ENCONTRO DO HEMISFÉRIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, 3. *Anais...* S. Lourenço: 1992. p.116-135.

SALUM, M.J.G., VALENTE, D.A.L. Efeito agregante e depressor do amido no sistema mineral calcita/apatita. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 16. Rio de Janeiro: 1995. *Anais...* S.n.t. v.1, p.239-48.

SHRIMALI, Kaustubh; YIN, Xihui; WANG, Xuming; MILLER, Jan D.. Fundamental issues on the influence of starch in amine adsorption by quartz. **Colloids And Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, [S.L.], v. 522, p. 642-651, jun. 2017. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.031</u>.

SHRIMALI, Kaustubh; ATLURI, Venkata; WANG, Yan; BACCHUWAR, Sanket; WANG, Xuming; MILLER, Jan D.. The nature of hematite depression with corn starch in the reverse flotation of iron ore. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 524, p. 337-349, ago. 2018. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.002</u>

SILVA, Elenice Maria Schons. **Utilização de amido de sorgo como depressor na flotação de minérios**. 2018. 326 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais (PPGEM). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2018.

SILVA, Elenice Maria Schons; PERES, Antônio Eduardo Clark; SILVA, André Carlos; LEAL, Maria Carolina di Medeiros; LIÃO, Luciano Moraes; ALMEIDA, Viviane Ovidio de. Sorghum starch as depressant in mineral flotation: part 1: extraction and characterization. Journal Of Materials Research And Technology, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 396-402, jan. 2019. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.001</u>.

SILVA, Elenice Maria Schons; PERES, Antônio Eduardo Clark; SILVA, André Carlos; FLORêNCIO, Dafne Letícia; CAIXETA, Vitor Hugo. Sorghum starch as depressant in mineral flotation: part 2: flotation tests. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 403-410, jan. 2019. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.002</u>.

SILVA, G.R.. Correlação entre os tipos texturais, morfologia de partículas, potencial zeta e flotabilidade da hematita. In: ENTMME, Não use números Romanos ou letras, use somente números Arábicos., 2013, Goiânia. **Anais [...]**. Goiânia: Entmme, 2013. v. 3, p. 79-86.

SILVA, José Pedro da; IMBELLONI, Alaine Moreira; PEREIRA, Carlos Alberto. APLICAÇÃO DE EXTENSOR DE CADEIA E EMULSIFICANTE NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, [s.l.], v. 10, n. 2, p. 177-182, 2013. Editora Cubo. <u>http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2013.024</u>.

SOLBERG, Daniel; WÅGBERG, Lars. Adsorption and flocculation behavior of cationic polyacrylamide and colloidal silica. **Colloids And Surfaces A**: Physicochemical and

Engineering Aspects, [s.l.], v. 219, n. 1-3, p. 161-172, jun. 2003. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(03)00029-3</u>.

SOMASUNDARAN, P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 31, n. 4, p. 557-565, dez. 1969. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(69)90056-3</u>.

SOMASUNDARAN, P.; CLEVERDON, J.: A study of polymer/surfactant interaction at the mineral/solution interface. **Colloids And Surfaces**, [s.l.], v. 13, p. 73-85, jan. 1985. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(85)80007-x</u>.

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

SUBRAMANIAN, S.; NATARAJAN, K.A.. Some studies on the adsorption behaviour of an oxidised starch onto haematite. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 1, n. 3, p. 241-254, 1988. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0892-6875(88)90046-5</u>

TJIPANGANDJARA, Kuiri F.; SOMASUNDARAN, P.. Effects of changes in adsorbed polyacrylic acid conformation on alumina flocculation. **Colloids And Surfaces**, [s.l.], v. 55, p. 245-255, jan. 1991. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(91)80096-</u>7.

TURRER, Henrique Dias Gatti. **Polímeros Depressores na Flotação de Minérios de Ferro**. 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

TURRER, H. D. G.; ARAUJO, A. C.; PAPINI, R. M.; PERES, A. E. C.. Iron ore flotation in the presence of polyacrylamides. Mineral Processing And Extractive Metallurgy, [S.L.], v. 116, n. 2, p. 81-84, jun. 2007. Informa UK Limited. http://dx.doi.org/10.1179/174328507x163878.
TURRER, H.D.G.; PERES, A.e.C.. Investigation on alternative depressants for iron ore flotation. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 23, n. 11-13, p. 1066-1069, out. 2010. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2010.05.009</u>.

VERAS, Moacir Medeiros. **. Influência do tipo de espumante nas características de espuma produzida na flotação**. 2010. 1 v. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral - Ppgeminas, Ufpe, Recife, 2010.

VIEIRA, Ana M.; PERES, Antonio E.c.. The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 20, n. 10, p. 1008-1013, ago. 2007. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2007.03.013</u>.

YARAR, B. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B2(23), VCH, Weinheim, p.1, 1988.

WEISSEBORN, P.k; WARREN, L.j; DUNN, J.g. Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. **Colloids And Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, [s.l.], v. 99, n. 1, p. 11-27, jun. 1995. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0927-7757(95)03111-p</u>.

WEISSENBORN, P.K.; WARREN, L.J.; DUNN, J.G.. Optimisation of selective flocculation of ultrafine iron ore. International Journal Of Mineral Processing, [S.L.], v. 42, n. 3-4, p. 191-213, dez. 1994. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0301-7516(94)00026-3</u>.

WEISSENBORN, P.k.; WARREN, L.j.; DUNN, J.g.. Optimisation of selective flocculation of ultrafine iron ore. International Journal Of Mineral Processing, [s.l.], v. 42, n. 3-4, p. 191-213, dez. 1994. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0301-7516(94)00026-3</u>.

YANG, Siyuan; WANG, Liguang. Structural and functional insights into starches as depressant for hematite flotation. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 124, p. 149-157, ago. 2018. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.022</u>.

YUEHUA, Hu; WEI, Sun; HAIPU, Li; XU, Zhenghe. Role of macromolecules in kaolinite flotation. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 17, n. 9-10, p. 1017-1022, set. 2004. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2004.04.012.</u>

YIANATOS, J.b; FINCH, J.a; DOBBY, G.s; XU, Manqiu. Bubble size estimation in a bubble swarm. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 126, n. 1, p. 37-44, nov. 1988. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(88)90096-3</u>.

YOON, R.-h.. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble–particle interaction. **International Journal Of Mineral Processing**, [s.l.], v. 58, n. 1-4, p. 129-143, fev. 2000. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0301-7516(99)00071-x.

YU, Xiang; SOMASUNDARAN, P.. Role of Polymer Conformation in Interparticle-Bridging Dominated Flocculation. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 177, n. 2, p. 283-287, fev. 1996. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1996.0033</u>.

ZHENG, Huaili; MA, Jiangya; JI, Fangying; TANG, Xiaomin; CHEN, Wei; ZHU, Junren; LIAO, Yi; TAN, Mingzhuo. Synthesis and Application of Anionic Polyacrylamide in Water Treatment. **Asian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 25, n. 13, p. 7071-7074, 2013. Asian Journal of Chemistry. <u>http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2013.15144</u>.