

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

Tese de Doutorado

Investigação dos fatores e suas interações na floculação de quartzo ultrafino e nas características dos flocos

Autor: João Paulo Pereira da Silva
Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres
Coorientador: Gilberto Rodrigues da Silva

Março/2022

João Paulo Pereira da Silva

Investigação dos fatores e suas interações na floculação de quartzo ultrafino e nas características dos flocos

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Coorientador: Gilberto Rodrigues da Silva

Belo Horizonte

2022

S586i

Silva, João Paulo Pereira da.
Investigação dos fatores e suas interações na floculação de quartzo ultrafino e nas características dos flocos [recurso eletrônico] / João Paulo Pereira da Silva. – 2022.

1 recurso online (xvii, 105 f.: il., color.): pdf.

Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres.
Coorientador: Gilberto Rodrigues da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.56-69.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de Minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Estatística – Análise – Teses. 4. Floculação – Teses. 5. Quartzo –
Teses. 6. Sedimentos e depósitos - Teses I. Peres, Antônio Eduardo
Clark. II. Silva, Gilberto Rodrigues da. III. Universidade Federal de Minas
Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 622(043)



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



Tese intitulada "Investigação dos Fatores e suas Interações na Floculação de Quartzo Ultrafino e nas Características dos Flocos", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pelo candidato João Paulo Pereira da Silva, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Antônio Eduardo Clark Peres

Antônio Eduardo Clark Peres
Orientador - PhD (UFMG)

Gilberto Rodrigues da Silva

Gilberto Rodrigues da Silva
Coorientador - PhD (UFMG)

Carlos Adolpho Magalhães Baltar

Carlos Adolpho Magalhães Baltar
Dr. (UFPE)

Carlos Alberto Pereira

Carlos Alberto Pereira
Dr. (UFOP)

Afonso Henriques Martins

Afonso Henriques Martins
DSc (UFMG)

George Eduardo Sales Valadão

George Eduardo Sales Valadão
Dr. (UFMG)

Rodolfo Lambert Orfina

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 23 de março de 2022

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado à minha esposa e aos nossos filhos, aos meus irmãos, ao meu pai e a minha querida mãe (in memoriam) que sempre me inspiraram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Senhor e Salvador Jesus Cristo por me conceder mais esta vitória!

Aos meus queridos filhos, João Guilherme, Deborah e Sarah e a minha querida esposa Keite que, todos os dias, reforçam minha alegria para prosseguir na caminhada.

Ao meu orientador Toninho pela oportunidade, paciência, dedicação e confiança depositada em mim ao longo desta jornada.

Ao meu coorientador Gilberto pela paciência, dedicação e ajuda ao longo desta jornada.

Aos meus colegas Priscila, Leandro, Luciano, Bruna, Leonardo, Profa. Andréia, Prof. Paulo Brandão, Alberto, Cida e Prof. Afonso pela ajuda e apoio durante o decurso do doutorado.

Ao Rodrigo Oscar e todos de sua equipe do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.

A toda equipe do Centro de Microscopia da UFMG, na pessoa do Breno Moreira.

Ao Instituto Federal do Amapá pelo apoio e liberação para a capacitação.

*E todas as coisas, à medida que mudam, proclamam
que o Senhor é eternamente o mesmo.*

- Charles Wesley

RESUMO

O conhecimento das características do floco e da compactação do sedimento é decisivo para a escolha apropriada das operações de separação sólido-líquido. Este estudo envolveu a caracterização do sistema e investigação dos efeitos de nove fatores e suas interações na floculação de quartzo ultrafino e nas características dos flocos. A caracterização da amostra de quartzo foi realizada por meio das análises de granulometria laser, área superficial específica, difratometria de raios X e espectrometria de fluorescência de raios X. Os resultados indicaram que o quartzo possui alta pureza e granulometria entre 38 e 10 μm , dentro da faixa pretendida, com área de superfície específica de 0.496 m^2/g . O floculante empregado foi uma poliacrilamida (PAM) não iônica comercial, cujo caráter não iônico foi confirmado por reações com azul de bromofenol, azul de metileno e clorofórmio. O peso molecular da PAM, determinado a partir de medida de viscosidade (5,35 dl/g), foi de $2,0 \times 10^{-6}$ g/mol, considerado adequado para o sistema de floculação proposto. A PAM foi analisada por FTIR tendo sido detectadas vibrações características dos grupos funcionais carboxamida, éteres alquílicos e aminas aromáticas secundárias. O surfatante utilizado foi a eteramina comercial Flotigam EDA. Curvas de potencial zeta do quartzo em função do pH foram levantadas na presença e ausência de PAM e eteramina. Os valores de potencial zeta na presença de amina na faixa de pH acima do PIE, pH 2, estão de acordo com a carga superficial menos negativa do mineral. Isso é explicado pela adsorção das espécies de aminas catiônicas na superfície do quartzo por um mecanismo de atração eletrostática e imobilização por formação de hemimicelas. A PAM adsorve na superfície hidrofílica do quartzo com excesso de carga negativa através de ligações de hidrogênio com o grupo NH_2 , resultando em diminuição da quantidade de sítios negativos da superfície e, conseqüentemente, tornando o potencial zeta menos negativo. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de flocos formados na presença de PAM na concentração de 30 g/t mostraram flocos compactos na faixa de tamanho entre 150 e 365 μm , com significativa esfericidade.

O desempenho do sistema de floculação foi investigado por meio da identificação dos fatores influentes no sistema, de acordo com a literatura, os quais foram: concentração do floculante, concentração do surfatante, tempo de condicionamento do surfatante, tempo de adição do floculante, tempo de condicionamento do floculante, intensidade de agitação, pH da solução, tempo de floculação e concentração de sólidos. Os experimentos foram planejados em um fatorial fracionado (2^9) com nove fatores e dois níveis, e executados em 32 testes. Os experimentos foram analisados por meio do software estatístico Minitab 20, onde a turbidez do

sobrenadante foi a resposta experimental. As avaliações resultantes da abordagem estatística adotada neste trabalho indicaram que o pH da suspensão foi a variável mais significativa, seguida pela concentração do floculante, com o segundo maior efeito sobre a turbidez do sobrenadante. A concentração de sólidos, a intensidade de agitação e o tempo de condicionamento do tensoativo, em ordem decrescente, também têm efeitos significativos na floculação do quartzo ultrafino. Em relação à influência das interações entre as variáveis sobre a turbidez do sobrenadante, a concentração de floculante apresentou forte interação com o tempo de condicionamento do tensoativo e o pH com a concentração de sólidos. O tempo de condicionamento do surfatante apresentou forte interação com a intensidade de agitação e com o pH da suspensão.

Palavras-chave: Floculação, Quartzo ultrafino, Turbidez, Velocidade de sedimentação, Compactação de sedimento, Análises estatística

ABSTRACT

The knowledge of the characteristics of the floc and the sediment compaction is decisive for the appropriate selection of solid-liquid separation operations. The present study addressed the effects of nine factors and their interactions on ultrafine quartz flocculation and floc characteristics. The characterization of the quartz sample was carried out by laser granulometry and specific surface area analyses, X-ray diffraction, and X-ray fluorescence. The results indicated the high degree of purity of the sample in the intended size range between 38 and 10 μm , with specific surface area of 0.496 m^2/g . The flocculant used was a non-ionic commercial polyacrylamide (PAM). The non-ionic character was confirmed by reactions with bromophenol blue, methylene blue, and chloroform. The PAM molecular weight, calculated from the viscosity measurement (5.35 dl/g), is 2.0×10^{-6} g/mol , considered adequate for the proposed flocculation system. The PAM analysis by FTIR detected the characteristic vibrations of the functional groups carboxamide, alkylethers, and secondary aromatic amines. The zeta potential values in the presence amine in the pH range above the PIE, pH 2, are in agreement with the less negative surface charge of the mineral. This is explained by the adsorption of the cationic amine species on the quartz surface by an electrostatic attraction mechanism and immobilization by formation of hemimicelles. The PAM adsorbs on the hydrophilic surface of quartz with excess negative charge through hydrogen bonds with the NH_2 group, therefore resulting in decreased number of negative sites from the surface and, consequently, rendering the zeta potential value less negative. Back scattered electrons scanning electron microscopy images of flocs formed in the presence of PAM at the concentration 30 g/t showed compact flocs in the size range between 150 and 365 μm , with noticeable sphericity. The nine investigated factors were: flocculant concentration, surfactant concentration, surfactant conditioning time, flocculant addition time, flocculant conditioning time, flocculant addition time, stirring time, suspension pH, flocculation time, solids concentration. These factors and their levels, low (-) and high (+) were selected from a careful literature review. The flocculation experiments were carried out in a 1 L beaker followed by placing the suspension in a 500 mL graduate tube adapted with two side orifices, located at 3/5 and 4/5 height from the base, for the removal of the supernatant. The experiments were planned in a (29) fractioned factorial method with nine variables at two experimental levels, conducted in 32 tests. The results were processed with the use of the Minitab20® statistical software with the supernatant turbidity as experimental response. Regarding the influence of interactions between the variables on the supernatant turbidity, the flocculant concentration presented strong interaction with the

surfactant conditioning time and the pH with the solids concentration. The surfactant conditioning time showed strong interaction with the agitation intensity and with the suspension pH. The evaluations resulting from the statistical approach adopted in this work indicated that suspension pH was the most significant variable, followed by flocculant concentration with the second greatest effect on the turbidity of the supernatant. Solids concentration, agitation intensity, and surfactant conditioning time, in descending order, also have significant effects on ultrafine quartz flocculation.

Keywords: Flocculation, Ultrafine quartz, Turbidity, Sedimentation velocity, Sediment compactation, Statistical analysis

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3. 1** - Potencial elétrico da superfície de uma partícula imersa e em direção ao seio da suspensão. Fonte: (HUNTER, 1993), modificado..... 22
- Figura 3. 2** - Fatores e parâmetros a controlar para otimizar o processo de floculação. Fonte: (AYYALA et al., 1993; HUBBARD, 2005), modificado. 29
- Figura 3. 3** - Ilustração das etapas observadas com a adição de um polímero a uma suspensão (Gregory, 1988 apud Baltar, 2010). (A) adição, (B) homogeneização, (C) adsorção, (D) floculação e (E) quebra do floco. Fonte: (BALSTAR, 2010), modificado. 32
- Figura 3. 4** - Principais fatores e suas respectivas frequências de investigação (entre 1950 e 2020) nos sistemas de floculação. 40
- Figura 3. 5** - Esquema da hidrólise superficial do quartzo (PERES et al., 2012)..... 40
- Figura 3. 6** - Possíveis conformações de moléculas de polímero adsorvidas em interface sólido / água: (A) fixação de ponto único (ligação fraca); (B) adsorção em loop; (C) fixação plana de múltiplos locais (forte adsorção); (D) bobina aleatória (polímeros de alto peso molecular); (E) distribuição de segmento não uniforme; e (F) adsorção em multicamadas(ALAGHA *et al.*, 2013)..... 41
- Figura 3. 7** - Conformação de equilíbrio de uma molécula polimérica adsorvida sobre a superfície de um sólido. (GREGORY e BARANY, 2011). 42
- Figura 3. 8** - Re-conformação de uma molécula polimérica adsorvida no primeiro contato com a superfície de uma partícula sólida até que o equilíbrio de adsorção é alcançado (GREGORY e BARANY, 2011). 42
- Figura 3. 9** - Mecanismo da formação de flocos por meio de pontes com a molécula do polímero “bridging flocculation” (BALSTAR, 2010). 43
- Figura 3. 10** - (a) - Ilustra o mecanismo de lodo condicionado por duplo polieletrólitos: (I) primeiros flocos mais compactos formados quando pré-condicionados com o polieletrólito catiônico; (II) adição subsequente do polieletrólito não iônico, em seguida, facilita a floculação reforçada. (b) Ilustra o mecanismo de condicionamento do lodo condicionado por duplo polieletrólitos: (I) flocos primários formados quando pré-condicionados com o polieletrólito não iônico, o qual captura as partículas finas com eficiência inferior; (II) adição subsequente do polieletrólito catiônico também facilita a floculação reforçada (LEE e LIU, 2000). 44
- Figura 3. 11** - O caso em que um polímero de baixo peso molecular é pré-adsorvido fornecendo sítios para adsorção por pontes de cadeia longa de polímeros. Um exemplo seria a pré-adsorção de um polímero catiônico "parts" sobre partículas negativas e um polieletrólito aniônico de

elevado peso molecular. Nanopartículas catiônicas também podem fornecer pontos de ancoragem para polieletrólitos aniônicos (GREGORY e BARANY,2011)..... 45

Figura 3. 12 - Comparação da resistência ao cisalhamento, que foi calculada pela razão do comprimento dos flocos expostos a 900 rpm (Y1) e na floculação inicial (X1) (YOON e DENG, 2004)..... 46

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 – Dosagens do floculante.....	48
Tabela 4. 2 - Concentrações do surfatante.....	50
Tabela 4. 3 - Tempos de condicionamento do surfatante.	52
Tabela 4. 4 - Tempos de adição do floculante.....	53
Tabela 4. 5 - Tempos de condicionamento do floculante.....	55
Tabela 4. 6 - Intensidades de agitação.....	56
Tabela 4. 7 - Valores de pH para a adsorção de PAM não iônica em superfícies siliciosas.	59
Tabela 4. 8 - Tempos de floculação.....	61
Tabela 4. 9 – Concentrações de sólido.	62

LISTA DE NOTAÇÕES

Símbolo/ Abreviatura	Descrição
μm	Micro metro
DCE	Dupla camada elétrica
∞	Infinidade
IDP	Íons determinantes de potencial
PIE	Ponto isoelétrico
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek.
NTU	Unidade de turbidez nefelométrica
DDA	Dodecilamina
DDACl	Dodecilamina-clorídrico
EDA	Eteramina
PAM	Poliacrilamida
HPAM	Poliacrilamida-hidratada
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
DRX	Difratometria de Raios X
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
XRD	X-ray diffraction

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	ARCABOUÇO TEÓRICO	21
3.1	Dupla camada elétrica	21
3.2	Teoria DLVO	23
3.3	Floculação	25
3.4	Variáveis no sistema de floculação	26
3.4.1	pH da solução	29
3.4.2	Fatores hidrodinâmicos	30
3.4.3	Escolha adequada do floculante	31
3.4.4	Modo de adição	32
3.4.5	Dosagem do floculante	33
3.4.6	Peso molecular	33
3.4.7	Estrutura do polímero	34
3.4.8	Estado de conservação da molécula do polímero	34
3.4.9	Características dos flocos	35
3.4.10	Tamanho das partículas	35
3.4.11	Ambiente químico	37
3.4.12	Temperatura	37
3.4.13	Carga superficial	38
3.5	Hidrólise superficial do quartzo	40
3.6	Adsorção de polímero na superfície mineral	41
3.7	Densidade de adsorção de um polímero	43
3.8	Adsorção prévia de surfatante ou de outro polímero	44
4	ESCOLHA DOS FATORES E NÍVEIS PARA INVESTIGAÇÃO	48

4.1.1	Dosagem do floculante (A)	48
4.1.2	Concentração do surfatante (B)	50
4.1.3	Tempo de condicionamento do surfatante (C)	52
4.1.4	Tempo de adição do floculante (D)	53
4.1.5	Tempo de condicionamento do floculante (E)	54
4.1.6	Intensidade de agitação (F)	56
4.1.7	pH do sistema (G)	58
4.1.8	Tempo de floculação (H)	61
4.1.9	Concentração de sólidos (I)	62
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	64
5.1	Materiais.....	64
5.2	Métodos.....	64
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
7	CONCLUSÕES (CONSIDERAÇÕES FINAIS).....	70
8	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	71
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
	LITERATURA CONSULTADA.....	87
10	ARTIGOS CIENTÍFICOS.....	97
10.1	Artigo I:.....	97
	Ultrafine quartz flocculation: Part I. System characterization and variables selection	97
	Abstract	97
	Introduction	97
	Materials and methods	99
	Results and discussion	100
	Conclusions	108
	Acknowledgements	109
	References	109
10.2	Artigo II:.....	112

Ultrafine quartz flocculation: Part II. Main variables	112
Abstract	112
Introduction	112
Materials and Methods	113
Results and discussion	114
Conclusions	120
Acknowledgements	121
References	121

ESTRUTURA DA TESE

O presente trabalho foi escrito em capítulos para a melhor organização de seu conteúdo. No Capítulo 1 é realizada uma introdução ao assunto, com a contextualização do tema investigado e apresentação da relevância, motivações e originalidade do estudo. O Capítulo 2 apresenta os objetivos gerais e específicos da pesquisa. No Capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre dupla camada elétrica, teoria DLVO, floculação, variáveis em um sistema de floculação, hidrólise do quartzo, adsorção de polímeros na superfície mineral, adsorção prévia de surfatante ou outro polímero e escolha dos fatores e níveis investigados. No Capítulo 4 é mostrada uma análise da literatura comparando valores trabalhados em cada variável por diversos autores e uma seleção das variáveis e níveis experimentais. Os materiais e métodos empregados neste estudo são apresentados no Capítulo 5. O Capítulo 6 aborda os resultados e discussão desta investigação. As conclusões (considerações finais), relevância dos resultados e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas nos Capítulos 7, 8 e 9, respectivamente. O Capítulo 10 é composto pelos manuscritos submetidos ao periódico REM: International Engineering Journal, na íntegra.

1 INTRODUÇÃO

Na indústria mineral, as operações de separação sólido-líquido são necessárias e estão presentes em diferentes etapas do beneficiamento de minérios. Essas operações têm como finalidades básicas a produção de um sólido desaguado e/ou a obtenção de um líquido clarificado. São etapas decisivas em um fluxograma de beneficiamento mineral pois, além da complexidade de algumas operações de separação, os investimentos de capital e manutenção dos equipamentos utilizados são elevados (FRANÇA e MASSARANI, 2010).

Na presença de partículas ultrafinas ou coloidais, o desempenho e a capacidade dos espessadores e filtros dependem fortemente da eficiência do processo de agregação. Uma vez que a presença dessas partículas dispersas pode resultar em significativa redução na eficiência dos equipamentos, o entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos de agregação é de fundamental importância para as operações de separação sólido-líquido.

Segundo ZAJIC (1971) apud CAMPÊLO *et al.* (2017), a velocidade de sedimentação de partículas com tamanho de 1 μm é de aproximadamente 1 mm/h, enquanto para partículas com tamanho de 0,01 μm a velocidade é de 1mm/ano. Essas velocidades de sedimentação são extremamente baixas e inviabilizariam uma operação de espessamento em uma planta industrial. No entanto, segundo a Lei de Stokes, Equação 1, a velocidade de sedimentação (V) pode ser aumentada por meio do aumento do diâmetro (d) dos corpos em sedimentação, obtido com a agregação das partículas.

$$V = g \cdot d^2 (\rho_1 - \rho_2) / 18 \eta \quad (1)$$

Onde: (V) é a velocidade terminal da partícula, (g) é a aceleração gravitacional, (d) é o diâmetro da esfera, (ρ_1 e ρ_2) a densidade da partícula e do líquido, respectivamente, (η) representa a viscosidade absoluta do meio.

A floculação é um processo no qual partículas minerais são agregadas por meio da ação de um polímero de elevado peso molecular que, em geral, se adsorve na superfície de várias partículas ao mesmo tempo (BALTAR, 2010).

Fatores como tipo do floculante, sua concentração, seu modo de adição, pH da suspensão, íons presentes, intensidade e tempo de agitação, estado de conservação da molécula do polímero, presença ou ausência de surfatantes, tamanho das partículas, dentre outros, são responsáveis pela eficiência do processo de floculação (RAJU *et al.*, 1991; KHANGAONKAR e SUBRAMANI, 1993; MOUDGIL *et al.*, 1993; OWEN *et al.*, 2002; MPOFU *et al.*, 2005; OWEN *et al.*, 2007; GREGORY e BARANY, 2011; CAMPÊLO *et al.*, 2017).

Dependendo do mecanismo de adsorção do floculante na superfície da partícula, os flocos formados apresentam características adequadas para a operação de espessamento ou de filtração (BALTAR, 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar fatores em um sistema de floculação de quartzo ultrafino, analisando quais são os efeitos individuais de cada variável e os efeitos de interação entre estas, bem como quais variáveis têm maior influência nas características do sedimento e dos flocos formados, auxiliando, assim, de forma precisa a escolha mais adequada da operação de separação sólido-líquido.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a amostra de quartzo natural;
- Caracterizar a poliacrilamida não-iônica;
- Planejar e executar ensaios de floculação e sedimentação;
- Utilizar o software estatístico Minitab20® para avaliar os ensaios;
- Realizar a triagem das variáveis mais significativas;
- Apontar as principais variáveis do sistema.

3 ARCABOUÇO TEÓRICO

3.1 Dupla camada elétrica

Conformações de interações entre sítios eletricamente carregados na superfície das partículas minerais, o meio aquoso, os íons e moléculas polares são encontradas na interface sólido/líquido. Através do estudo de propriedades como tensão superficial, adsorção e, principalmente, do potencial elétrico das partículas em suspensão foram desenvolvidos modelos de representações dessa interface.

O modelo da dupla camada elétrica (DCE) permite o estudo das propriedades elétricas superficiais das partículas em suspensão (PERES *et al.*, 2012). Nesse modelo, uma superfície carregada e imersa em meio aquoso atrai os contraíons, íons de carga contrária, e repele os coíons, íons de mesma carga, de modo a alcançar uma neutralidade elétrica. Portanto, duas regiões são formadas a partir da distribuição caracterizada dos íons: uma região designada por camada de Stern, onde íons encontram-se fortemente adsorvidos (na superfície) e outra região polarizada que envolve essa superfície e é formada por contraíons e coíons que são influenciados pelo campo elétrico em torno da partícula.

Desse modo, existe um potencial elétrico máximo na superfície da partícula, bem como uma maior concentração de contraíons. Ambos, o potencial elétrico e a concentração de contraíons, decrescem em direção ao seio da suspensão onde a concentração de contraíons se torna igual à concentração de coíons e o potencial elétrico é menor. Uma representação do modelo da dupla camada elétrica é apresentada na Figura 3.1.

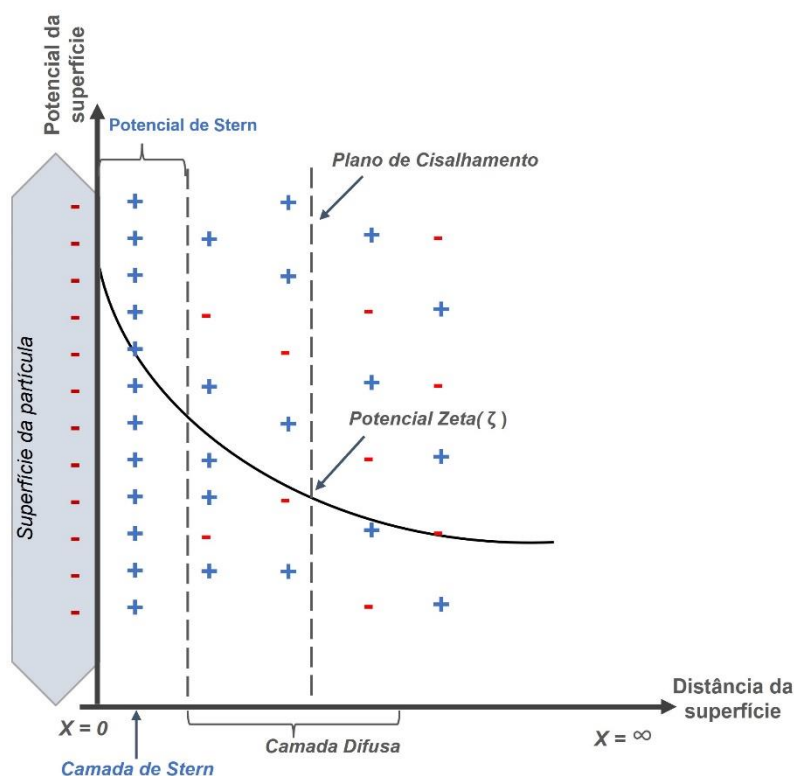


Figura 3.1 - Potencial elétrico da superfície de uma partícula imersa e em direção ao seio da suspensão. Fonte: (HUNTER, 1993), modificado.

O potencial zeta, que representa o potencial elétrico, é medido apenas numa região onde ocorre o rompimento da interface sólido/líquido, chamada de plano de cisalhamento, devido ao movimento relativo entre a partícula carregada e o líquido no qual ela está imersa. Com esse potencial é possível prever o comportamento, em relação a equilíbrio, a tendência à coagulação e interações eletrostáticas com reagentes iônicos de partículas em suspensão (RAO, 2013).

Sítios carregados são formados devido a fragmentação das partículas minerais de óxidos e oxi-hidróxidos. Sobre esses sítios, os íons H^+ e OH^- se adsorvem e são capazes de modificar a carga superficial da partícula. A predominância de um desses íons define o pH da suspensão e determina a extensão dessa adsorção. Desse modo, os íons H^+ e OH^- são denominados íons determinantes de potencial (IDP).

O potencial zeta assume o valor nulo quando a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. Nesse caso, o logaritmo negativo da atividade do IDP é chamado de ponto isoelétrico (PIE). Na situação em que os IDP sejam os íons H^+ e OH^- , o ponto isoelétrico será definido como o pH no qual o potencial zeta é nulo. As partículas minerais apresentam carga superficial negativa em valores de pH acima do PIE e, para valores inferiores, verifica-se carga superficial positiva.

O modelo da dupla camada elétrica é importante pois o comportamento da carga interfacial influencia diretamente a estabilidade da partícula. Com isso, pode-se desenvolver curvas de potencial de interação que descrevem as forças elétricas entre as partículas. Essa abordagem foi primeiramente usada por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek, que desde então se tornou conhecida como a teoria DLVO (HOCKING *et al.*, 1999).

3.2 Teoria DLVO

“Clássica”:

LYKLEMA (1989) considera que as energias de interação originárias das forças entre as duplas camadas elétricas das partículas e das forças de van der Waals atuam na agregação e dispersão de minerais coloidais.

Para duas partículas com cargas superficiais idênticas a interação entre suas duplas camadas elétricas resultará em uma repulsão eletrostática, a qual dependerá dos fatores distância entre as partículas, potencial de superfície e valor de pH. As forças de van der Waals para duas partículas de mesma natureza, em água, serão sempre atrativas e irão depender, apenas, da distância entre as partículas e da natureza da partícula e do solvente (LYKLEMA 1989).

Quando se admite que apenas a força de van der Waals e a repulsão elétrica determinam o grau de estabilidade da suspensão coloidal tem-se, então, a teoria DLVO - em alusão às duplas de cientistas, Derjaguin-Landau (russos) e Verwey-Overbeek

(holandeses) que, nos anos 40, desenvolveram de forma independente essa teoria (LINS e ADAMIAN, 2000).

A teoria DLVO clássica é explicada pela Equação 3.1.

$$V_T = V_W + V_E \quad (3.1)$$

Onde, V_T indica a energia total de interação, V_W a energia devida as forças de van der Waals e V_E a energia devida às forças elétricas de repulsão.

“Estendida”:

Com o passar dos anos, os resultados experimentais e avanços de técnicas na medição de forças superficiais em meio aquoso validaram a teoria clássica em determinadas condições, bem como, por outro lado evidenciaram a possibilidade de existência de forças adicionais, de hidratação, repulsiva, e hidrofóbica, atrativa (ISRAELACHVILI e PASHLEY, 1982; ISRAELACHVILI, 1991; apud LINS e ADAMIAN, 2000). Esses estudos resultaram na teoria DLVO estendida que inclui a energia devida a essas forças, referidas como forças estruturais (em alusão à estrutura e organização das moléculas de água na superfície das partículas) (YOON, 1991 e 1994; YOTSUMOTO e YOON, 1993 apud LINS e ADAMIAN, 2000).

Além das energias oriundas das forças estruturais (V_s), outros componentes podem ser adicionados à energia total de interação entre as partículas, quando se aborda o tratamento de minérios pela teoria X-DLVO, Equação 3.2:

$$V_T = V_W + V_E + V_s + V_{Ass} + V_M + V_{Est} + \dots \quad (3.2)$$

Onde, V_s é o componente estrutural, que pode ser devido a forças repulsivas de hidratação (V_{s+} , positiva) ou a forças atrativas hidrofóbicas (V_{s-} , negativa). V_{Ass} indica a associação hidrofóbica das cadeias dos coletores adsorvidos nas partículas. Segundo LU *et al.* (1988); PARSONAGE (1988) e (1992); PUGH (1994) apud LINS e ADAMIAN (2000), V_M expressa a interação originária de forças magnéticas entre partículas

submetidas à ação de um campo magnético. V_{Est} resulta do efeito estérico de repulsão, decorrente da interação entre as partes externas das cadeias de polímeros adsorvidos (LYKLEMA 1989).

V_{s+} deriva das mudanças na estrutura da água, induzidas por superfícies hidrofílicas hidratadas ou íons hidratados próximos à superfície das partículas, enquanto V_{s-} resulta da aversão pela água, que induz partículas hidrofóbicas a se agregarem, devido a uma estruturação diferenciada da água próximo das partículas (LU e DAI 1988; ISRAELACHVILI, 1991; apud LINS e ADAMIAN, 2000).

Segundo PARSONAGE (1988) e (1992) apud LINS e ADAMIAN (2000), outros efeitos podem ainda ser considerados, como o de ligação polímero-partículas, na floculação, pelo mecanismo de ponte (bridging) e o efeito da ação de forças capilares em processos em que se usa óleo.

A agregação ou dispersão das partículas de minerais coloidais podem ser previstas e explicadas utilizando as expressões de cada componente da equação 3.2, mostrada acima.

3.3 Floculação

O processo de agregação de partículas ultrafinas resultante da ação de um polímero de elevado peso molecular que, no geral, se adsorve na superfície de várias partículas ao mesmo tempo é denominado de floculação.

Por muito tempo, os termos coagulação e floculação foram usados alternadamente para indicar agregação de partículas em suspensão. No entanto, desde a década de 1960, vários autores indicaram a diferença entre os dois processos (SILBERBERG 1962; JOY e WATSON 1963; LA MER e HEALY 1963; AKERS 1972). Enquanto a coagulação é baseada na redução da repulsão eletrostática entre as partículas, devido à adição de eletrólitos com conseqüente compressão da dupla camada elétrica (O'MELIA 1986), os

processos de floculação são baseados na agregação das partículas pela adição de um polímero, gerando agregados relativamente abertos chamados flocos (ATTIA 1992).

Segundo LA MER (1966), a floculação é dominada pela extensão da adsorção do polieletrólito que leva a um mecanismo de ponte entre as partículas, e não pela interação eletrostática como requerido pela teoria DLVO. HUGHES (2001); MUDHOO e SHARMA (2011) relataram que, quando a frequência de colisão é induzida pelo movimento browniano, a floculação é pericinética. Quando a colisão é causada por gradientes de velocidade, é chamada de ortocinética.

Portanto, MUDHOO e SHARMA (2011) indicaram que, se não houver repulsão superficial entre as partículas, toda colisão leva à agregação e o processo é chamado de floculação rápida. Se existe uma repulsão significativa, então apenas uma fração das colisões resulta em agregação.

3.4 Variáveis no sistema de floculação

As forças envolvidas na adsorção de floculantes poliméricos em superfícies minerais podem ser físicas, químicas ou ambas (BULATOVIC 2007). As forças físicas importantes podem ser resumidas da seguinte forma:

- i. Forças eletrostáticas (coulômbicas): resultam na adsorção de polieletrólitos em qualquer superfície de carga oposta, independentemente de sua natureza química. De maneira análoga à ação dos sais simples, os polímeros carregados reduzirão o potencial zeta das partículas e, assim, aumentarão a taxa de floculação. Uma vez que a maioria dos sólidos são carregados negativamente quando suspensos em água, os polímeros carregados positivamente serão atraídos para a superfície e entrarão na dupla camada iônica. Um cátion polimérico tem uma densidade de carga muito alta e, portanto, deslocará os íons de sal simples e é muito eficaz na redução do potencial zeta (regra de Schultze-Hardy). Nesse caso, não existe uma ligação local específica à superfície sólida.

ii. Forças de atração dipolo: foram sugeridas por KITCHENER (1969); SLATER *et al.* (1969) para explicar a floculação de cristal do tipo iônico (por exemplo, fluorita) por poliacrilamida não iônica.

iii. Forças de atração de London-van der Waals: nesse caso, moléculas neutras ou átomos constituem sistemas de cargas oscilantes que produzem dipolos sincronizados que se atraem (MORGAN e STUMM 1970).

iv. Associação hidrofóbica: é caracterizada pela tendência de grupos moleculares apolares (ou substâncias) escaparem de um ambiente aquoso.

Por sua vez, as forças químicas importantes que resultam em uma ligação do tipo covalente podem ser classificadas da seguinte forma:

I. Ligação química: exemplificada por reações de grupos poliméricos com sítios metálicos na superfície sólida que podem resultar na formação de compostos insolúveis por ligação covalente ou iônica. Exemplos dessa ligação são encontrados na adsorção de ácido poliacrílico em argila, calcário etc., em que os átomos de cálcio da superfície precipitam essencialmente uma camada de “acrilato de cálcio” nas partículas. Ligações semelhantes ocorrem entre reagentes como mercaptanos e superfícies de minério de metal pesado. O número de grupos funcionais que formam tais ligações é limitado na prática a carboxilatos, fosfatos, sulfonatos e derivados de mercaptano.

II. Ligação de coordenação: inclui quelação ou formação de complexo resultando na fixação do polímero a uma superfície.

III. Ligação de hidrogênio: Em compostos orgânicos onde o átomo de hidrogênio é combinado com um átomo fortemente eletronegativo, como: O; S e N, KUZ'KIN *et al.* (1966) indicaram que o átomo de hidrogênio é capaz de aceitar elétrons de átomos na superfície sólida, como os grupos -OH da superfície hidratada de um mineral de óxido sugerido por KITCHENER (1972), resultando na formação de uma ligação de hidrogênio. Individualmente, essa é uma ligação de energia relativamente

baixa (6 kcal/mol), mas uma acrilamida de peso molecular de um milhão, por exemplo, pode formar até 14.000 ligações e a energia total de ligação por molécula é, portanto, enorme.

Na década de 1950, considerável interesse foi direcionado para a compreensão do mecanismo de adsorção de macromoléculas em sólidos inorgânicos dispersos e os fenômenos de floculação-dispersão associados a essa adsorção. LA MER *et al.* (1957); MCCARTY e OLSON (1959) indicaram que a estabilidade de suspensões aquosas de compostos inorgânicos insolúveis, na presença de flocculantes poliméricos, é influenciada por muitas variáveis.

No entanto, MCCARTY e OLSON (1959) sugeriram, mas não provaram, que a variação do potencial zeta da interface sólido-líquido terá pouco efeito no mecanismo de floculação do polímero. Da mesma forma, a teoria da formação de ponte na floculação por polímero, aceita por muitos pesquisadores da área como RUEHRWEIN e WARD (1952); LA MER e SMELLIE Jr (1956); LA MER *et al.* (1957), merecia mais uma prova.

LA MER *et al.* (1957) indicaram uma diferença do efeito entre o tempo e a intensidade da agitação. Porém, certos aspectos desses efeitos na agitação foram revisados por LINKE e BOOTH (1959); MCCARTY e OLSON (1959), os quais relataram que não houve distinção entre o tempo e a intensidade da agitação.

Os fatores que regem a adsorção/floculação podem estar relacionados às características dos sólidos como: tamanho da partícula, forma, morfologia, carga de sólidos, potencial de superfície e carga, química da solução (pH, força iônica, íons metálicos dissolvidos), propriedades do polímero (peso molecular, densidade de carga, grupos funcionais, dosagem e conformação) e condições hidrodinâmicas como agitação (SOMASUNDARAN *et al.*, 1996).

Um resumo das propriedades desejadas do floco e os parâmetros importantes a serem controlados para a otimização do processo foram discutidos por AYYALA *et al.*

(1995). A Figura 3.2 mostra os parâmetros a serem controlados para otimização do processo.

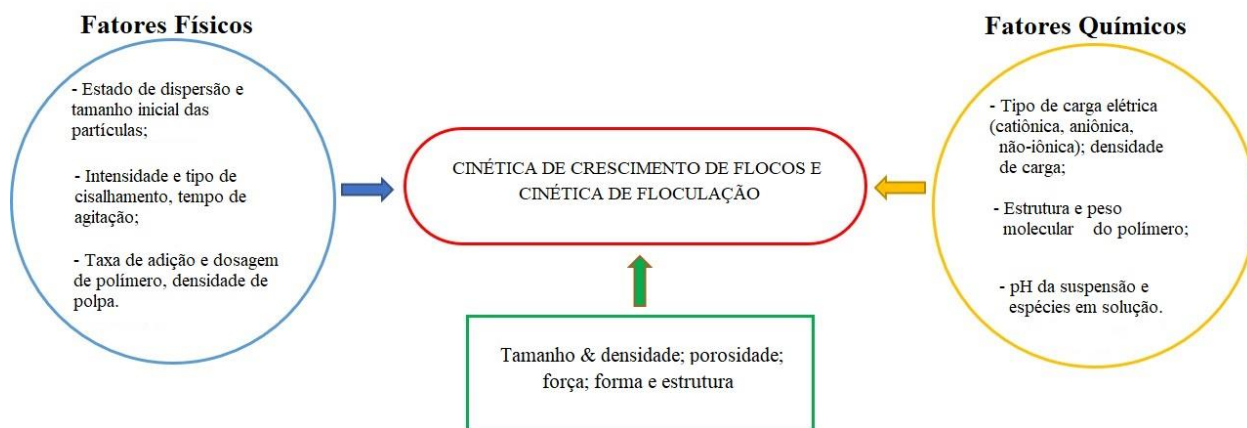


Figura 3.2 - Fatores e parâmetros a controlar para otimizar o processo de floculação. Fonte: (AYYALA et al., 1993; HUBBARD, 2005), modificado.

3.4.1 pH da solução

Uma das variáveis mais importantes na floculação é o pH da solução, pois influencia não apenas a natureza eletroquímica das superfícies das partículas, mas também a dissociação de polieletrólitos e, portanto, sua conformação em solução e na interface (SOMASUNDARAN e RUNKANA 2005). Os óxidos hematita e alumina, por exemplo, são carregados positivamente abaixo de seu ponto isoelétrico (PIE) e tornam-se carregados negativamente em pH acima do PIE.

Nesse sentido, os polieletrólitos permanecem na forma helicoidal compacta abaixo de seu pH de dissociação e atingem a conformação esticada em pH mais alto devido à repulsão entre os segmentos de polímero carregados. Um exemplo é o ácido poliacrílico que tem conformação helicoidal com índice de enrolamento alto, cerca de 0,7, em pH 4 e um valor baixo, cerca de 0,2-0,3, em pH 10,5 (TJIPANGANDJARA e SOMASUNDARAN 1991). Por sua vez, CARLSON (2010) afirmou que o pH da água de processo foi o fator mais importante no processo de floculação e dispersão seletiva, pois, de acordo com estudos anteriores, tem relação direta com a química superficial das partículas.

A força iônica das soluções testadas por ARINAITWE e PAWLIK (2013), foi considerada a principal variável que afeta a conformação do polímero, com temperatura e pH exercendo apenas papéis secundários nas condições experimentais.

SUBRAMANIAN e NATARAJAN (1991) indicaram que a densidade e o pH da polpa, a concentração de polímero e de cálcio foram fatores significativos que influenciaram a taxa de sedimentação e a turbidez. Por sua vez, TUDU e MANDRE (2018) afirmaram que o pH, seguido da dosagem do floculante, apresentaram efeitos principais no grau de floculação. Já na recuperação, o fator mais influente foi a densidade da polpa, seguida da dosagem do floculante e o pH da solução.

3.4.2 Fatores hidrodinâmicos

Os fatores hidrodinâmicos são determinantes para as características dos flocos produzidos (OWEN *et al.*, 2007). “Esse fato sugere que a obtenção de resultados reprodutíveis, em testes de floculação, só é possível com um rigoroso controle do sistema de agitação” (BALTAR, 2010).

A taxa de quebra do floco, ao contrário do crescimento do floco, pode não ser caracterizada por funções de modo de quebra porque a taxa de dissipação do tamanho do floco original, com múltiplos níveis de estruturas de agregação, produz desintegração em diferentes graus de severidade (GLASGOW 1989).

Segundo BALTAR (2010) “a agitação tem a função de provocar e intensificar as colisões entre as partículas. Considerando-se que o número de colisões aumenta com a turbulência, o aumento da agitação contribui para uma maior velocidade na formação dos flocos”. Para que haja a agregação das partículas é necessário que aconteçam colisões entre elas. A quantidade de colisões determina o aumento ou diminuição da velocidade de floculação.

CHIN *et al.* (1998) demonstraram que a eficiência de colisão pode ser aumentada diminuindo a velocidade de agitação e a proporção de tamanho de partícula e aumentando a constante de Hamaker. Ocorreu uma melhor floculação quando o pH da solução diminuiu e a força iônica aumentou, ambos reduzindo as forças eletrostáticas repulsivas.

Segundo BULATOVIC (2007), o efeito hidrodinâmico é o terceiro fator mais importante que afeta a floculação. As forças hidrodinâmicas em suspensão afetam o processo de floculação de várias maneiras, incluindo: (a) dispersão de moléculas de polímero; (b) adsorção de polímero; (c) formação de floco; (d) quebra de floco e (e) crescimento de floco.

As condições hidrodinâmicas prevalentes afetam a eficiência do processo de mistura do polímero, bem como a formação de flocos e os processos de crescimento. Por exemplo, as condições suaves de baixo cisalhamento (próximo ao regime laminar) favorecem a boa formação de flocos e resultam em alta recuperação e teor de flocos (BULATOVIC 2007).

3.4.3 Escolha adequada do floculante

As propriedades do floculante que devem ser analisadas são muitas e são observadas conforme a finalidade do processo de floculação. No processo de filtração, por exemplo, deseja-se um floco com o mínimo de água retida em seu interior, mais compacto. Já no espessamento, tendo em vista uma maior velocidade de sedimentação, a característica mais importante é o tamanho do floco. BALTAR (2010) indicou algumas características importantes para a escolha do floculante, tais como: o tamanho da cadeia (peso molecular), a carga elétrica (positiva, neutra ou negativa), a densidade da carga e os grupos ativos da molécula.

3.4.4 Modo de adição

Segundo GREGORY (1992) vários processos tais como homogeneização do polímero na suspensão, adsorção da molécula na superfície do sólido, acomodação das moléculas adsorvidas, formação e crescimento dos flocos e quebra dos flocos podem ocorrer de forma simultânea na desestabilização de uma suspensão por ação de um floculante polimérico, como é ilustrado na Figura 3.3.

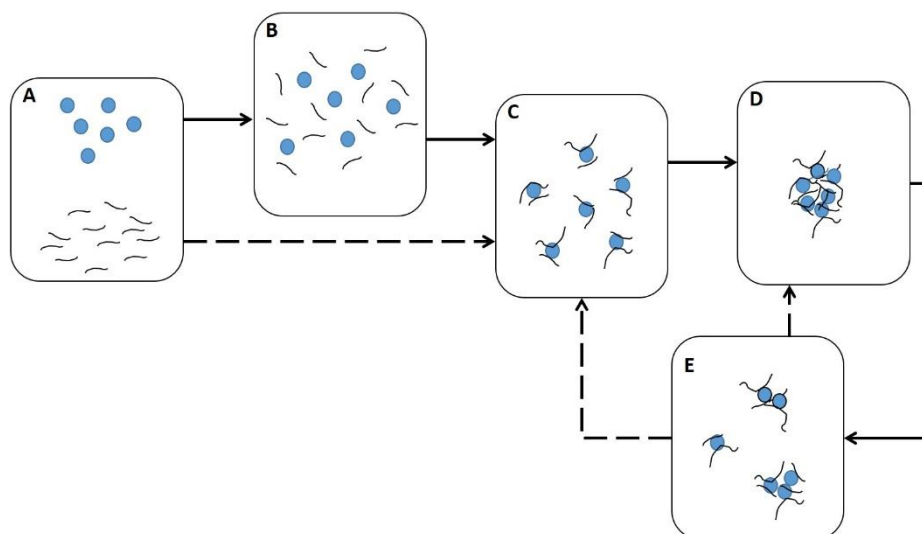


Figura 3.3 - Ilustração das etapas observadas com a adição de um polímero a uma suspensão (Gregory, 1988 apud Baltar, 2010). (A) adição, (B) homogeneização, (C) adsorção, (D) floculação e (E) quebra do floco. Fonte: (BALTAR, 2010), modificado.

Com o intuito de promover uma melhor distribuição do polímero na suspensão, a adição do floculante por etapas foi sugerida por diversos autores (MOUDGIL e SHAH, 1986; MOSS, 1978 apud BALTAR, 2010).

Desse modo, a forma de adição do polímero é determinante para o desempenho do floculante. BALTAR (2010) indicou que para evitar a superdosagem em parte das partículas, a solução do floculante deve ser adicionada na forma mais diluída possível e sob forte agitação.

A agitação durante a adição do polímero deve ser tal que contribua o máximo possível para a redução do tempo necessário à completa homogeneização. O limite da

agitação deve estar relacionado ao início do processo de ruptura da molécula do polímero que reduz drasticamente a sua capacidade para a formação de “pontes” (BALTAR, 2010).

3.4.5 Dosagem do floculante

Quando floculantes de cadeia longa são adicionados em suspensão coloidal, eles são adsorvidos na superfície de duas ou mais partículas formando uma ponte. BIGGS *et al.* (2000) afirmaram que, em uma dosagem mais baixa, ocorre uma ponte inadequada, enquanto em uma dosagem mais alta há superfície de partículas insuficiente para fixação.

Verificou-se na literatura que um número limitado de aglomerados foi formado durante a adição de baixa dosagem de floculante, ao passo que o aumento da dosagem levou ao aumento da ponte de mais partículas (JONES 1998). Um aumento adicional na dosagem pode causar estabilização estérica, onde a superfície da partícula é totalmente coberta pelo floculante impedindo que essa faça ponte com outras partículas devido à ausência de área de superfície livre. Segundo BHATTY *et al.* (1978), os mesmos polímeros que agem como floculantes em baixas dosagens, geralmente estabilizam as suspensões em altas dosagens.

A principal razão para que a adsorção do floculante ocorra é a atuação de forças como eletrostática, de Van der Waals, ligações químicas e ligações de hidrogênio (SOMASUNDARAN e RUNKANA 2000; SINGH *et al.*, 2003).

3.4.6 Peso molecular

Além de seus efeitos na eficiência de colisão, o peso molecular tem uma grande influência no processo de adsorção e, talvez o mais importante, na força de adesão entre as partículas em ponte, ou seja, na integridade dos flocos formados no processo (HOGG 1984). Segundo HOGG (1984), o modelo apresentado por SMELLIE e LA MER (1958) provavelmente subestima as eficiências de colisão por não permitir a reorientação das partículas conforme elas se aproximam.

3.4.7 Estrutura do polímero

A ancoragem real do polímero na interface partícula-água ocorre através da fixação de vários pontos decorrentes da interação de grupos funcionais específicos no polímero com localizações no sólido (FOWKES 1965 e KITCHENER 1969). Os pesquisadores também afirmaram que a união pode ser devida a forças químicas (que operam em distâncias curtas) ou físicas (que se estendem por distâncias maiores), ou uma combinação das duas.

Segundo HULSTON *et al.* (2004) fatores químicos, como tipo de flocculante, pH, força iônica, dosagem e fatores físicos, por exemplo, condições de mistura, temperatura influenciam os tipos de estrutura dos agregados formados no processo de floculação. Conseqüentemente, essas estruturas agregadas afetam o comportamento de desidratação das suspensões

3.4.8 Estado de conservação da molécula do polímero

A conservação da molécula do polímero é um fator importante para se obter desempenhos condizentes com suas especificações. Uma molécula polimérica alterada pode diminuir ou até perder sua capacidade flocculante.

HENDERSON e WHEATLEY (1987) apud BALTAR (2010) apresentam alguns fatores externos que podem ocasionar essas degradações do polímero: forças de cisalhamento, oxidação da molécula e o envelhecimento da solução.

Esforço exagerado na região central da cadeia polimérica, provocado por agitação forte, pode resultar na quebra da molécula. A diminuição da cadeia do polímero atenua sua capacidade de formar pontes (BOLTO e GREGORY, 2007; BASARAN e TASDEMIR, 2014).

A oxidação da molécula de um polímero pode ser provocada pela sua exposição aos radicais livres (HEITNER, 1988; KHERADMAND *et al.*, 1990 apud BALTAR, 2010).

O envelhecimento da solução ocorre durante o período entre o preparo da solução até o seu consumo. Neste período, as moléculas sofrem um processo de espalhamento inicial (OWEN *et al.*, 2007) e, em seguida, sofrem quebra (SHYLUK e STOW, 1969 apud BALTAR, 2010).

3.4.9 Características dos flocos

As características dos flocos formados dependem de vários fatores como química da superfície, distribuição do tamanho das partículas, forma, densidade, viscosidade e constante dielétrica da suspensão, natureza química da espinha dorsal e das cadeias laterais, peso molecular, distribuição do peso molecular, carga e densidade de carga do floculante usado (HOGG *et al.*, 1987).

Nesse sentido, AYYALA *et al.* (1993) concluíram que a resistência do floco depende de uma série de fatores como tamanho, forma, orientação para o campo de fluxo, configuração do polímero, forças de inércia, pressão hidrostática e tensões de superfície (decorrentes das diferenças nas propriedades físicas entre o floco e o meio circundante). O gradiente máximo de cisalhamento que um floco tolera diminui com o aumento do tamanho do floco.

A taxa de crescimento do floco influencia o processo de floculação, pois conforme o tamanho do floco aumenta, ocorre uma diminuição na eficiência e na frequência da colisão. Por sua vez, uma diminuição na intensidade da agitação e na proporção do tamanho das partículas pode aumentar a eficiência da colisão. Porém, o aumento da intensidade de agitação provoca uma diminuição na taxa de floculação e, conseqüentemente, um aumento na taxa de quebra do floco.

3.4.10 Tamanho das partículas

Existe uma importante equivalência entre o peso molecular do floculante e o tamanho das partículas, de modo que para cada tamanho de partícula se tem um peso molecular mínimo correspondente a partir do qual o processo de floculação é possível.

BALTAR (2010) indicou que o peso molecular mínimo do floculante aumenta com o tamanho da partícula. Segundo OTSUBO (1992) o mecanismo de formação dos flocos também tem influência do tamanho das partículas. Nesse sentido, SCHEINER (1988) apud BALTAR (2010) indicou que a quantidade de floculante que se deve usar também está relacionada com o tamanho da partícula. Na floculação de partículas ultrafinas, devido à maior área superficial total, é necessária uma maior dosagem de floculante (BALTAR 2010).

Um cuidado especial é necessário com a forma de adição do polímero em sistemas com partículas ultrafinas, considerando que essas partículas são mais susceptíveis a um recobrimento total em superdosagem e, conseqüentemente, uma estabilização estérica (LEWELLYN e AVOTINS, 1988 apud BALTAR, 2010).

MOUDGIL *et al.* (1993) afirmaram que um poli(óxido)etileno, com peso molecular de 10^6 , promoveu a floculação de uma amostra de dolomita com tamanho abaixo de $37 \mu\text{m}$. Entretanto, com o mesmo polímero eles não conseguiram a floculação da fração mais grosseira da amostra com tamanho entre 53 e $43 \mu\text{m}$. A probabilidade de um floculante (peso molecular 20×10^6) em uma dosagem fixa (25 g/t) adsorver em partículas de tamanhos diferentes foi analisada. Para um tamanho médio de $1 \mu\text{m}$, aproximadamente $0,2$ de molécula do polímero seria adsorvida por partícula; para a granulometria de $0,5 \mu\text{m}$, adsorção caiu para bem abaixo de $0,1$ (HOGG 1999).

Uma floculação mais exigente é estimada, na prática, para faixas granulométricas abaixo de $45 \mu\text{m}$. Desempenhos diferentes foram observados quando comparados os finos da faixa entre 1 e $10 \mu\text{m}$ e os da faixa entre 10 e $30 \mu\text{m}$ (GRABSCH *et al.*, 2020).

A diminuição do tamanho das partículas, devido à menor quantidade de sítios disponíveis, aumenta a tendência predominante da floculação por pontes “bridging flocculation” (BALTAR 2010).

3.4.11 Ambiente químico

Segundo REY (1988) apud BALTAR (2010), a eficiência do floculante depende fortemente do ambiente químico da suspensão. A presença de íons dissolvidos tem influência na adsorção e na conformação da molécula do polímero.

As espécies químicas presentes tanto podem facilitar quanto inibir a adsorção do polímero na superfície das partículas. O efeito positivo ocorre quando a pré-adsorção de íons na superfície mineral resulta em sítios atrativos à adsorção do polímero (MICHAELS e MORELOS, 1955; MPOFU *et al.*, 2005) ou quando neutralizam parte da carga elétrica da molécula do polímero de modo a reduzir uma eventual repulsão eletrostática com a superfície (KHANGAONKAR e SUBRAMANI, 1993).

O efeito prejudicial é verificado nos casos de competição por sítios disponíveis na superfície mineral (LEE e SOMASUNDARAN, 1991) ou quando espécies ionizadas, de carga contrária, interagem com grupos iônicos do polímero provocando a precipitação ou completa desativação do floculante (PENG e DI, 1994), além da retração da molécula (DAHLGREN, 1994).

3.4.12 Temperatura

O aumento da temperatura em uma suspensão de caulinita, com concentração fixa de floculante (PEO e PAM), acresceu acentuadamente a magnitude do potencial zeta das partículas, causando uma diminuição na espessura da camada adsorvida (MPOFU *et al.*, 2004).

A energia livre de adsorção do polímero foi fortemente dependente da temperatura e a adsorção de PEO e PAM em partículas de caulinita foi dominada por entropia em vez de ser entalpicamente promovida (MPOFU *et al.*, 2004). A tensão de cisalhamento de

dispersão diminuiu com o aumento da temperatura; com o aumento da temperatura de dispersão de 20–40 a 60°C, ocorreu uma mudança da conformação polimérica de expandida para contraída.

Consequentemente, taxas de sedimentação mais altas e maior consolidação das dispersões foram observadas em uma faixa de temperatura mais baixa (20–40°C), onde uma conformação de polímero expandida foi observada. Esses autores concluíram que a influência da temperatura foi mais pronunciada na presença de PEO não iônico que de PAM aniônico. As mudanças na conformação do polímero governadas pela temperatura que ocorreram, juntamente com o tipo de estrutura do polímero, desempenham um papel predominante no comportamento de floculação e desidratação de dispersões de caulinita (MPOFU *et al.*, 2004).

Nesse sentido, ARINAITWE e PAWLIK (2013) indicaram que o papel da temperatura estava limitado a aumentar as interações intramoleculares para flocculantes de graus mais elevados de anionicidade (18,2% - 50%) na presença de cloreto de sódio diluído. Também relataram que o enrolamento primário das cadeias aniônicas por cátions de sódio facilitou a ligação intramolecular adicional, mais provavelmente entre os grupos carboxílicos e amida, o que trouxe um nível adicional de contração das cadeias.

3.4.13 Carga superficial

As forças eletrostáticas podem fazer com que as partículas se atraiam ou repilam, logo a carga superficial é considerada um fator importante que controla as interações da interface (FENG *et al.*, 2012). Além disso, o potencial zeta reflete as características eletrocinéticas e cargas superficiais dos minerais em solução aquosa e desempenha um papel vital na ocorrência de fixação ou adsorção em superfícies minerais (QIU *et al.*, 2013).

Segundo ZHANG e BUFFLE (1995); WALKER e GRANT (1996), um progresso considerável foi feito na compreensão dos mecanismos de agregação coloidal induzida

por polímero a partir de estudos experimentais, principalmente com sistemas modelo contendo macromoléculas sintéticas.

O processo de neutralização de carga ocorre quando o floculante tem carga oposta à das partículas em suspensão. A adição de floculante leva à agregação por adsorção. A floculação ocorre devido à desestabilização das partículas coloidais pela adição de polímero solúvel em água (NANDA e MANDRE 2019).

Nesse sentido, VINET *et al.* (1987) e TRIPATHY e DE (2006) indicaram que a neutralização de carga por compressão da dupla camada elétrica é realizada quando a floculação é eficaz por meio de um aumento na força iônica. A expressão para o comprimento de Debye-Huckel, derivada do modelo de Gouy-Chapman da dupla camada elétrica, é a:

$$K = (4 \times 10^{-3} e^2 NI / \epsilon kT)^{1/2} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde e = carga eletrônica; N = número de Avogadro. I = força iônica; ϵ = permissividade elétrica do solvente. k = constante de Boltzmann; T = temperatura absoluta.

A adsorção de polímeros em superfícies sólidas por forças químicas contra a repulsão eletrostática só pode ocorrer quando o polímero se aproxima da superfície por meio de outros mecanismos. Isso pode ser devido às forças de London-van der Waals ou a fortes colisões entre as moléculas de polímero e as superfícies sólidas (MORGAN e STUMM 1970).

A Figura 3.4 mostra os principais fatores, e suas respectivas frequências de investigação, que influenciaram os processos de floculação entre 1950 e 2020

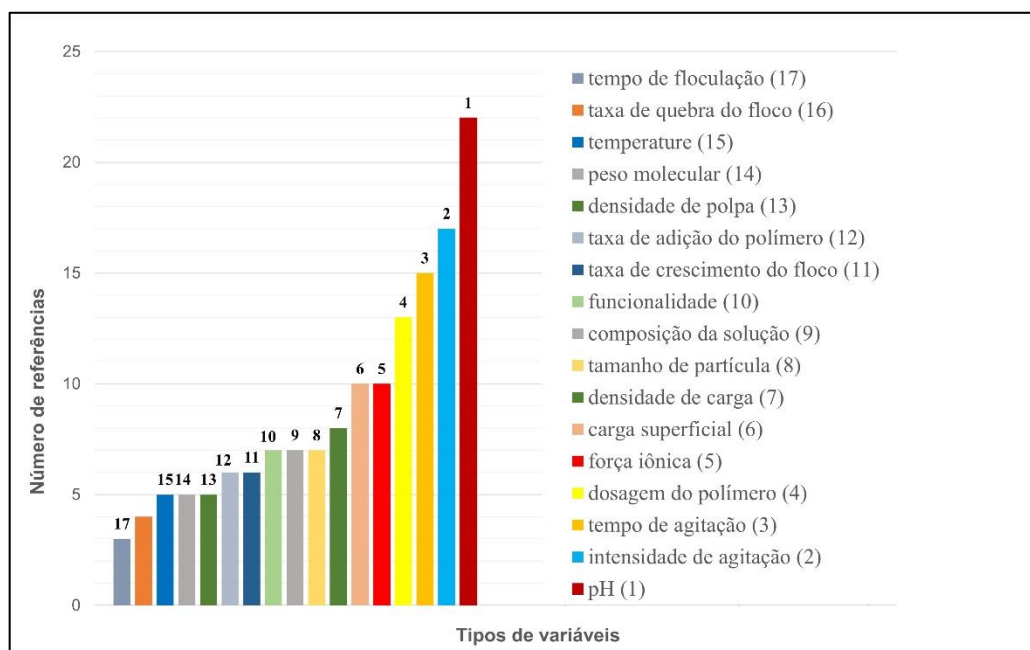


Figura 3.4 - Principais fatores e suas respectivas frequências de investigação (entre 1950 e 2020) nos sistemas de flocculação.

3.5 Hidrólise superficial do quartzo

O surgimento de carga na superfície de partícula mineral pode ser motivado por vários fatores. PERES *et al.* (2012), considerando que óxidos e silicatos podem ser tratados como óxidos “múltiplos”, de solubilidade baixa, apresentou o mecanismo mostrado na Figura 3.5.

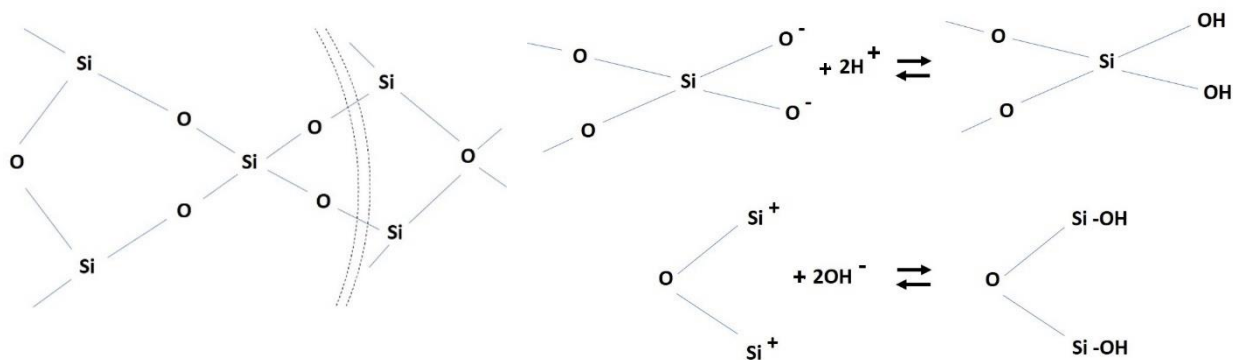


Figura 3.5 - Esquema da hidrólise superficial do quartzo (PERES et al., 2012).

Ligações Si-O são rompidas na etapa de fragmentação. Segundo PERES *et al.* (2012), o ânion hidroxila pode se adsorver em “sítios” silício, e o cátion hidrogênio, em “sítios” oxigênio. A carga de superfície é atribuída à dissociação anfotérica, segundo as reações: I. $[\text{MOH} = \text{MO}^- + \text{H}^+]$; II. $[\text{MOH} = \text{M}^+ + \text{OH}^-]$; III. $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{MOH}^{2+}]$ e IV. $[\text{MOH} + \text{H}^+ = \text{MOH}^{2+}]$. O pH do sistema irá indicar o sentido das reações, conforme o princípio de Le Chatelier.

Em um sistema aquoso, o coloide do mineral quartzo é classificado como “liofóbico”. Ou seja, as partículas dispersas, de quartzo, têm afinidade fraca com as moléculas de água, meio dispersante.

3.6 Adsorção de polímero na superfície mineral

Em geral, quando adsorvidos em superfícies sólidas, os polímeros podem apresentar configurações diferentes como ilustrado na Figura 3.6 (SATO e RUCH, 1980).

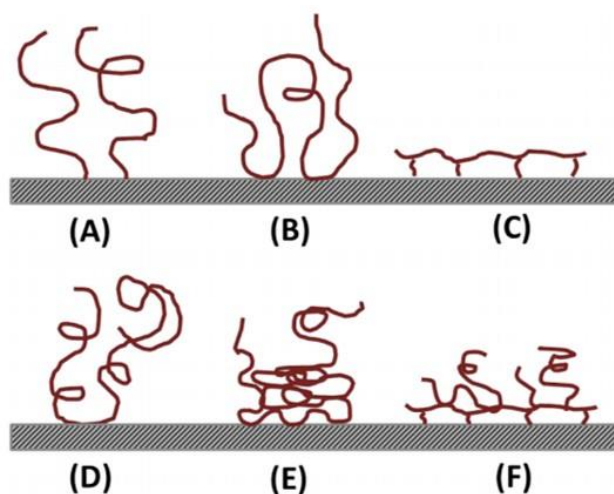


Figura 3.6 - Possíveis conformações de moléculas de polímero adsorvidas em interface sólido / água: (A) fixação de ponto único (ligação fraca); (B) adsorção em loop; (C) fixação plana de múltiplos locais (forte adsorção); (D) bobina aleatória (polímeros de alto peso molecular); (E) distribuição de segmento não uniforme; e (F) adsorção em multicamadas (ALAGHA *et al.*, 2013).

O principal mecanismo de adsorção dos polímeros na superfície mineral é por meio de ligações de hidrogênio. No entanto, eles também podem adsorver-se através dos

mecanismos de interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, ligações químicas e ligações coordenadas.

Devido ao grande tamanho da molécula, na conformação de equilíbrio, em geral, apenas uma parte da molécula permanece em contato direto com a superfície, o restante estende-se em direção à fase líquida, formando pontos de contato (trains), alças (loops) e caudas (tails), conforme é ilustrado na Figura 3.7 (GREGORY e BARANY, 2011).

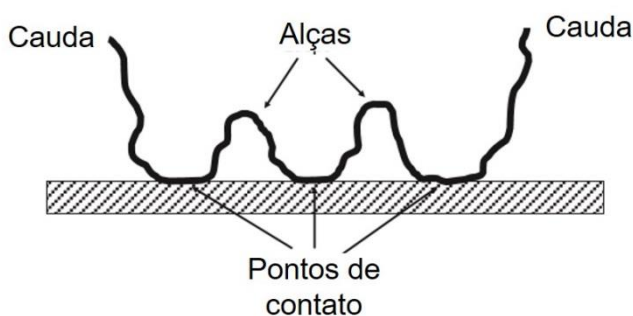


Figura 3.7 - Conformação de equilíbrio de uma molécula polimérica adsorvida sobre a superfície de um sólido. (GREGORY e BARANY, 2011).

Segundo GREGORY e BARANY (2011), a velocidade na qual ocorre esse processo de conformação tem um grande efeito sobre o processo global de adsorção e floculação. A Figura 3.8 mostra um esquema do processo de conformação inicial de uma única molécula (bobina) polimérica na superfície de um sólido até que o equilíbrio de adsorção seja alcançado.

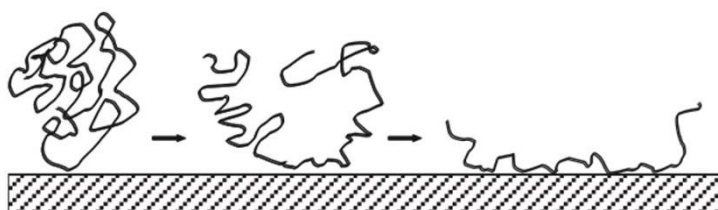


Figura 3.8 - Re-conformação de uma molécula polimérica adsorvida no primeiro contato com a superfície de uma partícula sólida até que o equilíbrio de adsorção é alcançado (GREGORY e BARANY, 2011).

A molécula polimérica se desenrola consideravelmente e a camada final adsorvida apresenta uma espessura muito menor do que o tamanho original da molécula em bobina (GREGORY e BARANY, 2011).

3.7 Densidade de adsorção de um polímero

O tamanho e a densidade de carga da molécula do polímero, a superfície da partícula mineral, o pH e a presença de sais na suspensão são os principais fatores que influenciam na densidade de adsorção de um polímero. A variação na conformação da molécula do polímero é refletida nas propriedades reológicas da solução e pode ser monitorada por meio da viscosidade (OTSUBO, 1994; BASARAN e TASDEMIR, 2014).

Polímeros de elevado peso molecular, com carga elétrica de mesmo sinal da superfície mineral ou não iônicos, tendem a atuar por meio de pontes interagindo diretamente com o sólido, como mostra a Figura 3.9.

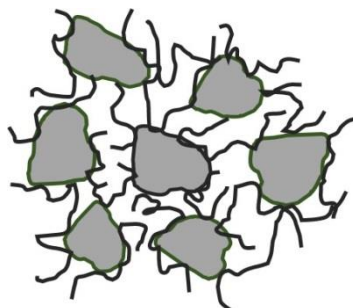


Figura 3.9 - Mecanismo da formação de flocos por meio de pontes com a molécula do polímero “bridging flocculation” (BALTAR, 2010).

Neste mecanismo, por pontes, a cadeia do polímero encontra-se estendida em forma de “caudas” e “alças” a partir da superfície, de forma a possibilitar o contato e adsorção em diferentes partículas, ao mesmo tempo. Deste modo, formam-se agregados que, por conseguinte, unem-se em agregados maiores que segundo VREUGDE e POLING (1975) apud BALTAR (2010) podem conter centenas ou milhares de partículas.

Segundo GRIOT e KITCHENER (1965-a) e (1965-b), a densidade de adsorção da poliacrilamida na superfície da sílica diminui com o aumento do pH. Os íons OH- exercem o papel de catalisadores no processo de hidratação da sílica. A completa hidratação da superfície inibe a formação das pontes de hidrogênio necessárias à adsorção do polímero (BALTAR, 2010).

Em testes de floculação realizados usando flocculantes aniônicos, presume-se que a adsorção destes polímeros, na superfície das partículas, ocorre mais frequentemente através de ponte de cátions. Este fenômeno foi afirmado por vários autores (SWORSKA, *et al.*, 2000a; BASARAN e TASDEMIR, 2014).

A produção de pequenos flocos e taxas de fixação lenta para a adsorção de polímeros na superfície mineral através do mecanismo de neutralização foram relatadas em diversos estudos (GREGORY, 2005; TRIPATY e RANJAN DE, 2006; SABAH e ERKAN, 2006; BOLTO e GREGORY, 2007; GREGORY e BARANY, 2011; BASARAN e TASDEMIR, 2014).

3.8 Adsorção prévia de surfatante ou de outro polímero

A presença de moléculas de surfatante, previamente adsorvidas, pode aumentar a resistência dos flocos e a compactação do sedimento (BALTAR e OLIVEIRA, 1998). Flocos maiores com menor retenção de água foram obtidos por LEE e LIU (2000), que usaram um polímero não iônico e outro iônico trabalhando com lodo ativado como ilustrado na Figura 3.10.

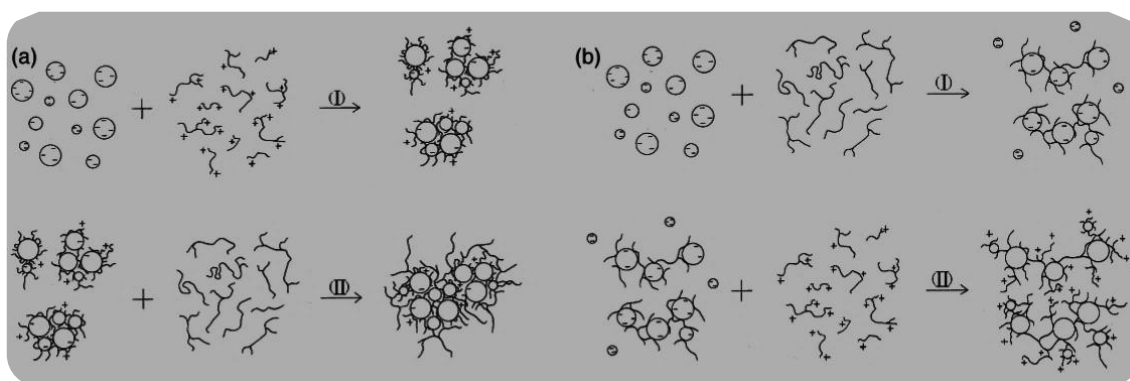


Figura 3. 10 - (a) - Ilustra o mecanismo de lodo condicionado por duplo polieletrólitos: (I) primeiros flocos mais compactos formados quando pré-condicionados com o polieletrólito catiônico; (II) adição subsequente do polieletrólito não iônico, em seguida, facilita a floculação reforçada. (b) Ilustra o mecanismo de condicionamento do lodo condicionado por duplo polieletrólitos: (I) flocos primários formados quando pré-condicionados com o polieletrólito não iônico, o qual captura as partículas finas com eficiência inferior; (II) adição subsequente do polieletrólito catiônico também facilita a floculação reforçada (LEE e LIU, 2000).

Um sistema semelhante foi estudado por YOON e DENG (2004), bem como um sistema de duplo polímero com dois polieletrólitos catiônicos como mostrado no esquema da Figura 3.11

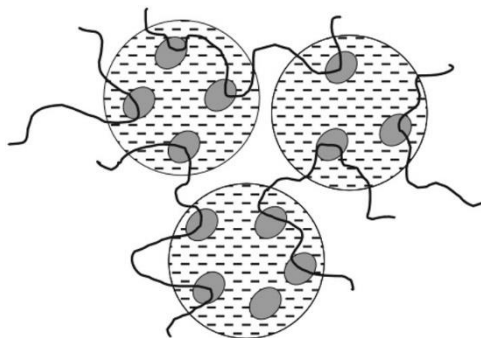


Figura 3. 11 - O caso em que um polímero de baixo peso molecular é pré-adsorvido fornecendo sítios para adsorção por pontes de cadeia longa de polímeros. Um exemplo seria a pré-adsorção de um polímero catiônico "parts" sobre partículas negativas e um polieletrólito aniônico de elevado peso molecular. Nanopartículas catiônicas também podem fornecer pontos de ancoragem para polieletrólitos aniônicos (GREGORY e BARANY, 2011).

Neste caso, em uma suspensão de argila, um polication (PDADMAC) de alta densidade de carga e baixo peso molecular foi adicionado inicialmente. Em seguida, um polication (CPAM) de alto peso molecular e baixa densidade de carga foi adicionado. Isso gerou uma floculação eficiente e um maior recrescimento, após quebra dos flocos, do que com uso apenas do polication CPAM (GREGORY e BARANY, 2011).

BASARAN e TASDEMIR (2014) verificaram que a condição máxima de decantação e turbidez mínima após decantação foi observada em dosagem ótima para cada floculante. A quantidade crítica de floculante sob estas condições era dependente do tipo, peso e densidade de carga molecular do floculante, bem como do pH da solução. Constataram que o tipo e a concentração do floculante tem um efeito importante sobre a velocidade de deposição e a turbidez.

YOON e DENG (2004) verificaram que o polióxidoetileno/fenolformaldeído (PEO/PFR) mostrou-se mais resistente ao cisalhamento. Outros sistemas usando apenas poliácridamida catiônico (CPAM), duplo polímero, com cloreto de dialildimetilamônio

(PDADMAC) + PAM e micropartículas apresentaram valores bem próximos de resistência ao cisalhamento, como mostra a Figura 3.12.

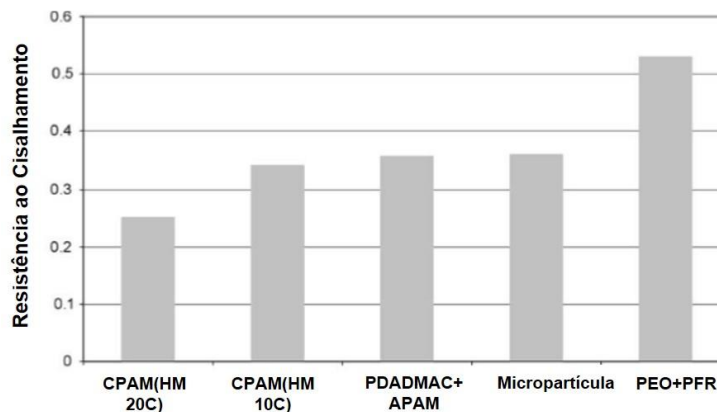


Figura 3.12 - Comparação da resistência ao cisalhamento, que foi calculada pela razão do comprimento dos flocos expostos a 900 rpm (Y1) e na floculação inicial (X1) (YOON e DENG, 2004).

O motivo da CPAM (HM20C) produzir valor menor de resistência ao cisalhamento do que CPAM (HM10C), pode estar relacionado com a conformação do polímero na superfície da partícula. A densidade de carga mais elevada de CPAM tende a dar ao polímero uma conformação mais plana sobre a superfície e diminui a sua capacidade de ligação (YOON e DENG, 2004).

Usando partículas de alumina e dois policátions de diferentes pesos moleculares, YAN *et al.* (2004), bem como VOROB'EV *et al.* (2008), usando uma combinação de um policátion e um poliânion, observaram a formação de flocos maiores e mais resistentes para a floculação de um caulim.

Os flocos formados através de pontes são maiores e mais resistentes se comparados com aqueles formados por neutralização ou reversão localizada de carga. Através do monitoramento das condições de adsorção e conformação do floculante, na superfície mineral, é possível controlar o mecanismo predominante na formação dos flocos e, por conseguinte, a estrutura e características do floco (BALTAR, 2010).

Muitos estudos com diferentes tamanhos; tipos e sistemas de floculantes, bem como a natureza da carga elétrica (neutra, positiva ou negativa) e a densidade de carga,

foram realizados por vários autores (LEE e LUI, 2000; YAN *et al.*, 2004; VOROB'EV *et al.*, 2008; GREGORY e BARANY, 2011; BASARAN e TASDEMIR, 2014).

No entanto, a influência de cada variável como intensidade de agitação, concentração de sólidos, tempo de condicionamento, pH, entre outros, e de suas interações no processo de floculação não tem sido analisado. Assim, pretende-se investigar o efeito de cada variável e suas interações na característica do floco e na compactação do sedimento, com objetivo de definir as principais variáveis e as condições ótimas para auxiliar de forma acertada a seleção dos equipamentos e as operações sólido-líquido.

4 ESCOLHA DOS FATORES E NÍVEIS PARA INVESTIGAÇÃO

Os nove fatores e níveis (-) baixo e (+) alto foram escolhidos a partir de análises da literatura para o estudo dos seus efeitos e das suas interações no processo de floculação de quartzo ultrafino.

4.1.1 Dosagem do floculante (A)

A variável dosagem do floculante foi verificada na literatura e escolhida como uma das variáveis a ser investigada nos ensaios de floculação. Alguns valores utilizados para concentração de poliacrilamida são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Dosagens do floculante

PAM (g/t)	Referências
30 – 86	Owen <i>et al.</i> 2002
250	McFarlane <i>et al.</i> 2005
15 – 100	Cengiz <i>et al.</i> 2009
50 e 100	Al-hashmi e Luckham, 2010
15; 40; 80 e 100	Al-hashmi e Luckham, 2012
5 – 25	Campêlo <i>et al.</i> 2017

Na dosagem de 36 g/t, o tamanho do agregado foi expressivamente maior quando comparado ao tamanho dos agregados da suspensão sem floculante. Enquanto com doses superiores a 50 g/t a contribuição volumétrica no aumento da densidade relativa dos agregados e, logo, na taxa de sedimentação dos agregados foi claramente muito maior (OWEN *et al.*, 2002). O tamanho do agregado aumentou à medida que se aumentava a dosagem do floculante.

Em uma suspensão de esmectita, com 250 g/t de PAM A, ocorreu uma taxa de sedimentação ótima, 16 m.h⁻¹ (MCFARLANE *et al.*, 2005).

Analisando quatro flocculantes, a base de poliacrilamida e com diferentes densidades de carga, (CENGIZ *et al.*, 2009) observaram que a velocidade de sedimentação aumentou com o aumento da dosagem para três dos polímeros, exceto para um, SPK 508 (densidade de carga média), que alcançou sua máxima em torno de 55.5 g/t e então começou a decrescer com o aumento da dosagem.

Em dosagem baixa de flocculante, são esperados flocos de tamanho pequenos, devido a quantidade insuficiente de polímero que será adsorvido nas partículas. O aumento da quantidade de polímero adsorvido resulta na incorporação de mais partículas no floco e no crescimento do tamanho do floco, e assim, no aumento da velocidade de sedimentação (CENGIZ *et al.*, 2009).

Nas dosagens de 50 e 100 g/t, em uma suspensão de vidro, a poliacrilamida catiônica apresentou adsorção rápida, enquanto a não-iônica adsorveu-se lentamente. Porém ambas adotaram uma conformação plana na superfície do vidro (AL-HASHMI e LUCKHAM, 2010).

O efeito de diferentes cátions (K^+ e Li^+) e ânions (Cl^- e NO_3^-) na cinética de adsorção da poliacrilamida não-iônica em uma superfície de vidro foi investigado nas dosagens de 15; 40; 80 e 100 g/t (AL-HASHMI e LUCKHAM, 2012).

A quantidade adsorvida foi maior em presença de KNO_3 e menor em KCl quando em dosagem baixa (15 e 40 g/t). No entanto, esta ordem foi revertida nas dosagens maiores (80 e 100 g/t). Em 100 g/t, a quantidade adsorvida na presença de KCl , $LiCl$ e KNO_3 foi de 13,6; 12,2 e 8,7 $\mu g/m^2$, respectivamente (AL-HASHMI e LUCKHAM, 2012).

Para dosagens até 25 g/t de uma poliacrilamida hidratada, o valor de turbidez residual permaneceu muito alto, 100.000 NTU (CAMPÊLO *et al.*, 2017).

Desse modo, com o objetivo de estudar a sinergia entre o fator dosagem do floculante e as outras variáveis da floculação, foram definidos os valores de 30 e 300 g/t como os dois níveis (baixo e alto), respectivamente, para utilização na presente pesquisa.

4.1.2 Concentração do surfatante (B)

Foi examinada na literatura e selecionada a variável concentração de surfatante como uma das que serão averiguadas nos ensaios de floculação. A Tabela 4.2 apresenta valores de concentrações de amina usados em sistemas de floculação.

Tabela 4. 2 - Concentrações do surfatante

Amina (mol/L)	Referências
3.86×10^{-4}	Lu e Song, 1991
$2.26 - 27.07 \times 10^{-5}$	Raju <i>et al.</i> 1991
$1 - 8 \times 10^{-5}$	Baltar e Oliveira, 1998
$0,1 - 5 \times 10^{-3}$	Campêlo <i>et al.</i> 2017

Os valores de adsorção de poliacrilamida não-iônica na superfície de partículas de quartzo antes e depois de hidrofobizadas por surfatante foram de $400 \mu\text{g}/\text{m}^2$ e $700 \mu\text{g}/\text{m}^2$, respectivamente (BROSETA e MEDJAHED 1995), indicando aumento da adsorção do floculante a partir de adsorção prévia do surfatante.

A floculação do quartzo, com tamanho partícula entre -38 e $+20\mu\text{m}$, foi mínima na concentração de 2.66×10^{-5} mol/L de cloreto de dodecilamina (DDACl) e pH entre 9 e 11. O potencial zeta correspondente foi de -58 mV. Contudo, nesse caso, foi a carga superficial responsável pelo resultado observado (RAJU *et al.*, 1991).

Em meio ácido, pH 3.18 e, na concentração de 9.02×10^{-5} mol.L⁻¹ (DDACl), RAJU *et al.* (1991) observaram ainda que a floculação do quartzo foi insignificante devido a hidrofobicidade insuficiente e ao potencial zeta correspondente de $+22$ mV.

LU e SONG (1991) observaram uma estreita relação entre o potencial zeta e o comportamento de agregação das partículas de quartzo, com tamanho menor do que 30 μm , em função do pH.

Em valores de potencial zeta próximos de zero ocorreu agregação significativa. Porém, quando se adicionou quantidade adequada do surfatante, o comportamento de agregação mudou acentuadamente e a correlação com o potencial zeta não pode mais ser observado (LU e SONG 1991).

No entanto, na concentração de 3.86×10^{-4} mol/L de dodecilamina e faixa de pH entre 3 e 8.5, foi notada uma boa correlação entre a hidrofobicidade e a agregação das partículas de quartzo e registrado o maior valor de agregação (LU e SONG 1991).

Para as concentrações, entre 2 e 4×10^{-5} mol/L de cloreto de dodecilamina, a altura do sedimento de sílica coloidal não se alterou (3 cm em média), porém diminuiu à medida que se aumentou a concentração do surfatante (BALTAR e OLIVEIRA, 1998).

BALTAR e OLIVEIRA (1998), indicaram que a hidrofobização da sílica pela dodecilamina possibilitou adsorção da poliacrilamida por meio da interação entre cadeias, "chain-chain", envolvendo as partes hidrofóbicas da molécula do polímero e a cadeia hidrocarbônica exposta da molécula do surfatante.

Essa interação resultou de uma conformação mais horizontal da molécula do polímero na superfície da sílica e em uma menor retenção de água no interior dos flocos. Portanto, essa interação (poliacrilamida – dodecilamina) resultou em maior compactação do sedimento, maior resistência do floco e possibilidade de menor consumo de floculante (BALTAR e OLIVEIRA, 1998).

A relação entre a concentração de dodecilamina e o tamanho dos agregados, a velocidade de sedimentação dos flocos, a resistência da interação hidrofóbica (HPAM – DDA) foi claramente observada em uma suspensão de anatásio coloidal (CAMPÊLO *et al.*, 2017).

Na concentração de 1×10^{-3} mol/L, o surfatante proporcionou flocos maiores, 102.1 μm na ausência de HPAM e 414.7 μm na presença HPAM, e velocidade de sedimentação máxima (CAMPÊLO *et al.*, 2017).

O aumento da concentração para 5×10^{-3} mol/L promoveu uma diminuição do pré-agregado, possivelmente devido à formação de micelas, o que provocou uma reversão da carga superficial e atenuou as forças hidrofóbicas (CAMPÊLO *et al.*, 2017).

Portanto, almejando verificar o efeito da sinergia desse fator com outros fatores aqui listados e sua relevância para o processo de floculação, foram escolhidos os valores de 3.2×10^{-5} mol/L e 1.6×10^{-3} mol/L, para o nível baixo e alto, respectivamente, para investigação em uma etapa inicial de triagem de variáveis.

4.1.3 Tempo de condicionamento do surfatante (C)

O tempo de condicionamento do surfatante foi investigado literatura e escolhido como variável a ser averiguada nos ensaios de floculação. Alguns tempos de condicionamento utilizados por outros autores são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Tempos de condicionamento do surfatante

Condicionamento de surfatante (min)	Referências
10	Lu e Song, 1991
15	Raju <i>et al.</i> 1991
5	Baltar e Oliveira, 1998
5	Campêlo <i>et al.</i> 2017

Uma suspensão de finos de quartzo com 1% de densidade sólida foi condicionada durante 10 minutos a 1250 rpm de agitação (LU e SONG 1991).

Com um tempo de condicionamento de 15 minutos, para suspensão de quartzo com tamanho de partículas menor do que 5 μm , foi alcançada floculação máxima em pH 9,6 (RAJU *et al.*, 1991).

Um tempo de condicionamento de 5 minutos foi utilizado para uma sílica coloidal sob agitação de 100 rpm (BALTAR e OLIVEIRA, 1998).

Partículas coloidais de anatásio foram condicionadas com uma dodecilamina comercial durante 5 minutos a 500 rpm de agitação para homogeneização e formação de agregados (CAMPÊLO *et al.*, 2017).

Desse modo, com objetivo de verificar a sinergia desse fator com os demais fatores aqui apresentados e a sua relevância para o processo de floculação, foram definidos os valores de 5 e 15 minutos como os dois níveis (baixo e alto), respectivamente, para serem averiguados na presente pesquisa.

4.1.4 Tempo de adição do floculante (D)

Na literatura, observou-se que a variável tempo de adição do floculante merecia ser escolhida para os ensaios de floculação. A Tabela 4.4 mostra alguns tempos de adição aplicados na floculação mineral.

Tabela 4.4 - Tempos de adição do floculante

Tempo de adição (s)	Referências
180	Attia e Fuerstnau, 1980.
60	Scott <i>et al.</i> 1996
5	McFarlane <i>et al.</i> 2005
15	Cengiz <i>et al.</i> 2009
180	Campêlo <i>et al.</i> 2017

Enquanto o polímero estava sendo adicionado em suspensões de fluorapatita e hidroxiapatita, as suspensões eram agitadas magneticamente por 180 segundos em alto cisalhamento (ATTIA e FUERSTNAU 1980).

Uma taxa ($\sim 0,2\text{mL}/\text{min}$) de fluxo constante foi fornecida para uma suspensão aquosa de rejeito contendo quartzo, feldspato, hematita, goethita e montmorilonita, através de um sistema de bomba de seringa (SCOTT *et al.*, 1996).

Durante 5 segundos, em uma única etapa, a solução polimérica foi adicionada em uma suspensão de esmectita ($2.6\ \mu\text{m}$ e $45.8\ \text{m}^2/\text{g}$) e caulinita ($5.5\ \mu\text{m}$ e $27.1\ \text{m}^2/\text{g}$), utilizando uma seringa, fornecendo as dosagens necessárias (MCFARLANE *et al.*, 2005).

A quantidade necessária do polímero foi adicionada na suspensão de rejeito cerâmico continuamente durante agitação por um período de 15 segundos (CENGIZ *et al.*, 2009).

Após condicionamento das partículas minerais de anatásio coloidal com o surfatante, foi adicionado o floculante, sob agitação contínua a 300 rpm, durante 180 segundos (CAMPÊLO *et al.*, 2017).

Desse modo, observa-se que o tempo de adição do floculante foi apenas fixado, assim o efeito dessa variável no processo de floculação não foi analisado.

Portanto, com o objetivo de estudar o efeito da sinergia desse fator com outras variáveis da floculação, os valores de 5 e 180 segundos foram definidos como o nível baixo e alto, respectivamente, para o fator tempo de adição do floculante a ser verificado.

4.1.5 Tempo de condicionamento do floculante (E)

O tempo de condicionamento do floculante foi verificado na literatura e selecionado como variável a ser analisada nos ensaios de floculação. Tempos de condicionamento usados na floculação mineral por alguns pesquisadores são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4. 5 - Tempos de condicionamento do floculante

Tempo de condicionamento (s)	Referências
180	Attia e Fuerstnau, 1980.
15	McFarlane <i>et al.</i> 2005
15	Addai-Mensah <i>et al.</i> 2007
120	Cengiz <i>et al.</i> 2009
120	Ofori <i>et al.</i> 2011
180	Campêlo <i>et al.</i> 2017

Um tempo de condicionamento de 180 segundos foi usado por ATTIA e FUERSTNAU (1980) para o condicionamento do floculante em uma suspensão de fluorapatita e hidroxiapatita sob agitação magnética de alto cisalhamento.

O condicionamento em uma suspensão de esmectita e caulinita foi realizado durante 15 segundos, em intensidades de agitação controladas entre 100 e 500 rpm, usando motor aéreo de velocidade variável e um impulsor com uma pá de duas lâminas (MCFARLANE *et al.*, 2005).

Mesmo período de 15 segundos foi observado por ADDAI-MENSAH *et al.* (2007), para o condicionamento do floculante em uma suspensão de argila contendo caulinita e esmectita coloidal (0,1 – 5 μm).

Usando um agitador mecânico com controle de velocidade, CENGIZ *et al.* (2009) realizou o condicionamento de uma suspensão de rejeito cerâmico por 120 segundos, sob uma agitação de 200 rpm.

Tempo semelhante, 120 segundos, de condicionamento para um rejeito de carvão foi anotado por OFORI *et al.* (2011) que submeteu a suspensão à agitação de 400 rpm.

O condicionamento da suspensão de anatásio coloidal por 180 segundos, sob agitação de 300 rpm, foi adotado para a formação e crescimento de flocos por CAMPÊLO *et al.* (2017).

No entanto, nenhuma das referências consultadas considerou o tempo de condicionamento do floculante como uma variável pesquisada. Deste modo, foi definiram-se 10 segundos para o nível baixo e 300 segundos para o nível alto de tempo de condicionamento do floculante, objetivando investigar o efeito e sinergia desse fator com outras variáveis, bem como sua importância no processo de floculação.

4.1.6 Intensidade de agitação (F)

A intensidade de agitação foi outra variável escolhida para os ensaios de floculação e observada na literatura. A Tabela 4.6 apresenta valores de intensidades de agitação utilizados na floculação mineral.

Tabela 4. 6 - Intensidades de agitação

Intensidade de agitação (rpm)	Referências
200	Gregory, 1988
250 - 1.500	Scott <i>et al.</i> 1996
100	Baltar e Oliveira, 1998
75 - 400	Owen <i>et al.</i> 2002
60 - 500	McFarlane <i>et al.</i> 2005
350	Alagha, L. <i>et al.</i> 2016
300	Campêlo <i>et al.</i> 2017

A formação rápida de flocos grandes é alcançada maximizando os processos construtivos interação polímero-partícula e colisões partícula-partícula, e minimizando os processos destrutivos de cisão da cadeia polimérica induzida por cisalhamento e ruptura do floco (GREGORY 1988).

Para uma suspensão aquosa de rejeito contendo quartzo, feldspato, hematita, goethita e montmorilonita foi observada, em 250 rpm, uma turbidez de aproximadamente

50 NTU; essa turbidez subiu para 600 NTU quando a intensidade de agitação aumentou para 1.500 rpm. A alta sensibilidade da turbidez à degradação da cadeia polimérica por cisalhamento sugere que a redução no peso molecular do floculante pode ter um efeito maior na captura de partículas finas do que no tamanho e densidade do agregado (SCOTT *et al.*, 1996). Em intensidades acima de 500 rpm o efeito do cisalhamento é mais visível nas medições de turbidez elevadas e na taxa de sedimentação baixa (SCOTT *et al.*, 1996).

Em uma suspensão de caulim ($d_{50} \sim 2 \mu\text{m}$), sob agitação suave de 100 rpm, agregados grandes e volumosos foram prontamente formados e alta taxa de sedimentação alcançada. A taxa de sedimentação diminuiu acentuadamente à medida que a intensidade de agitação foi aumentada, indicando uma redução significativa no tamanho dos agregados (OWEN *et al.*, 2002). A taxa de sedimentação diminuiu rapidamente até uma intensidade de 200 rpm. Nesse ponto a taxa foi baixa, tipicamente de 2 a 3 m/h, mas ainda superior quando comparado à da suspensão sem floculante que foi de aproximadamente 0,3 m/h (OWEN *et al.*, 2002).

A taxa de sedimentação para argilominerais mostrou uma clara dependência da intensidade de agitação, aumentando até atingir o máximo com o aumento da agitação e diminuindo, em seguida, à medida que a intensidade de agitação continuou sendo aumentada (MCFARLANE *et al.*, 2005). Em baixas intensidades de agitação, 60 rpm, a consolidação do sedimento foi aumentada e permaneceu aproximadamente inalterada às intensidades entre 100 e 150 rpm. Entretanto para intensidades acima de 200 rpm, ocorreu uma diminuição na consolidação do sedimento floculado (MCFARLANE *et al.*, 2005).

Os melhores resultados de consolidação, em intensidades menores que 200 rpm, resultaram da reestruturação reversível da polpa, permitindo a liberação de água dentro e entre os flocos (MCFARLANE *et al.*, 2005).

Entre 200 e 300 rpm, em 15 segundos de condicionamento, ocorreram colisões suficientes para adsorção do floculante e formação de agregados, atingindo seu máximo e mantendo o mínimo de ruptura do floco (MCFARLANE *et al.*, 2005).

Resultados mostraram uma correlação clara entre o efeito de cisalhamento, a química de interface e a estrutura das interações polímero-partículas e desidratação da superfície (MCFARLANE *et al.*, 2005).

Observações equivalentes são encontradas em OFORI *et al.* (2011), onde indicam que as condições hidrodinâmicas para a suspensão de rejeito de carvão, em particular a intensidade de agitação, durante a floculação têm um profundo impacto na taxa de sedimentação e, em menor grau, na consolidação do sedimento.

Assim quanto mais intensa a agitação do sistema, a possibilidade de quebra da cadeia polimérica e dos flocos aumenta, podendo causar uma turbidez elevada e redução na taxa de sedimentação e na consolidação do sedimento floculado.

Portanto, almejando avaliar a sinergia entre o fator intensidade de agitação e outros fatores como a concentração de sólidos, o tempo de condicionamento, a concentração do floculante, o tempo de adição do floculante, entre outros, foram definidos os valores de 50 e 550 rpm como o nível baixo e alto, respectivamente, para esse fator a ser investigado. Porém, quando na prática, em vista que se utilizou uma haste especial sem paletas para agitar o sistema, foi observado que intensidades menores do que 290 rpm, para a faixa granulométrica investigada, entre abaixo de 38 μ m, não garantiam a suspensão das partículas de quartzo, redefiniu-se o nível baixo desse fator para o valor de 290 rpm.

4.1.7 pH do sistema (G)

O pH também foi observado na literatura e selecionado como variável a ser investigada nos ensaios de floculação. A Tabela 4.7 mostra valores de pH utilizados em sistemas de floculação mineral.

Tabela 4. 7 - Valores de pH para a adsorção de PAM não iônica em superfícies siliciosas

pH	Referências
3 - 12	Lee e Somasundaran 1989
4 - 8	Lecourtier <i>et al.</i> 1990
7 - 11,3	Guévellou <i>et al.</i> 1995
3,5 - 5,5	Baltar e Oliveira 1998
2	H.Bessaies-Bey <i>et al.</i> 2018

Comparando os valores do ponto de carga zero com as densidades de adsorção da poliacrilamida (PAM) nas superfícies de alguns óxidos, LEE e SOMASUNDARAN (1989) observaram que a adsorção aumenta à medida que o ponto de carga zero acresce e que, apesar da natureza não iônica do polímero, a carga superficial desempenha um papel importante no processo de adsorção.

Assim, o pH da solução tem forte influência na adsorção da poliacrilamida não iônica em superfícies de óxidos minerais, apresentando uma correlação entre sua densidade de adsorção e o ponto de carga zero de óxidos (LEE e SOMASUNDARAN 1989).

Essa correlação é obtida entre a densidade de adsorção e a distribuição dos sítios positivos e neutro em função do pH. Portanto, o sítio de preferência do polímero é explicado em termos da acidez/basicidade relativa entre os grupos funcionais do polímero e os grupos de superfície do óxido (LEE e SOMASUNDARAN 1989).

Em todos os óxidos minerais estudados (Fe_2O_3 ; Cr_2O_3 ; TiO_2 Al_2O_3) para diferentes valores de pH (entre 3 e 12), a adsorção da PAM foi maior em condições mais ácidas e a adsorção decresceu à medida que as condições do pH mais básicas se estabeleciam, indicando que à medida que a carga superficial do óxido aumenta a adsorção diminui (LEE e SOMASUNDARAN 1989).

A adsorção da poliacrilamida neutra na superfície de uma areia natural, em pH 7, permaneceu constante mesmo com variação na concentração de NaCl (LECOURTIER *et al.*, 1990).

Um aumento do pH entre 4 e 8 resultou em uma diminuição na adsorção de HPAM em minerais siliciosos. Como a carga da superfície mineral e a carga do polímero aumentam à medida que o pH aumenta, essa dependência do pH pode ser atribuída ao aumento da repulsão eletrostática entre o polímero e a superfície, bem como entre os segmentos poliméricos (LECOURTIER *et al.*, 1990).

A sílica coloidal, em pH 3, permaneceu com o mesmo potencial zeta próximo ao ponto de carga zero após a adição da PAM. No entanto, como houve adsorção, verificada pelo aumento na velocidade de sedimentação, concluíram que a molécula do polímero é não iônica nesse pH (BALTAR e OLIVEIRA 1998).

Em experimentos preliminares a adição de PAM não iônica, e alto peso molecular, em pH 5.5 não quebrou a estabilidade de uma suspensão de sílica coloidal sintética (BALTAR e OLIVEIRA 1998).

Em pH 7, uma caulinita-Na apresentou densidade de adsorção de HPAM constante e igual a $603 \mu\text{g}/\text{m}^2$. Comportamento semelhante foi encontrado em pH 11,3 com a poliacrilamida não iônica. Uma variação no nível de adsorção versus o tempo foi medida apresentando $1010 \mu\text{g}/\text{m}^2$ para a PAM e $119 \mu\text{g}/\text{m}^2$ para HPAM (GUÉVELLOU *et al.*, 1995).

Na superfície de uma areia, a densidade de adsorção de PAM não iônica diminuiu de $387 \mu\text{g}/\text{m}^2$ em pH 9,5 para $3 \mu\text{g}/\text{m}^2$ em pH 11,2 (GUÉVELLOU *et al.*, 1995).

Em pH 2, uma solução aquosa de poliacrilamida neutra (c-PAM) adsorveu na superfície do quartzo natural, $450 \mu\text{g}/\text{m}^2$, enquanto nenhuma adsorção foi detectada em partículas de sílica sintética (BESSAIES-BEY *et al.*, 2018).

Desta forma, nota-se um melhor desempenho da adsorção da poliacrilamida não iônica em superfícies de minerais siliciosos quando sítios SiOH^{2+} e SiOH , positivos e neutros respectivamente, são predominantes.

No entanto, a sinergia entre a variável pH e outras variáveis como, concentração do floculante e de surfatante, intensidade de agitação, tempo de adição do floculante entre outras, não foi verificada.

Portanto, com o objetivo de estudar a interação entre as variáveis de um sistema de floculação, foram definidos os valores 3 e 11 como os dois níveis (baixo e alto) para o fator pH a ser investigado na floculação de quartzo ultrafino.

4.1.8 Tempo de floculação (H)

O tempo de floculação foi mais uma das variáveis observadas na literatura e selecionada para ser examinada nos ensaios de floculação. Tempos de floculação usados em sistemas de floculação são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4. 8 - Tempos de floculação

Tempo de floculação (min)	Referências
4	Attia e Fuerstnau, 1980.
5	Scott <i>et al.</i> 1996
10	McFarlane <i>et al.</i> 2005
2	Cengiz <i>et al.</i> 2009
3	Câmpelo <i>et al.</i> 2017

A floculação de um pó de hidroxiapatita sintética com área superficial de 15.5 m^2/g , teve duração de 4 minutos (ATTIA e FUERSTNAU, 1980).

O tempo de 5 minutos para a floculação de um rejeito em suspensão, contendo quartzo; feldspato; hematita; goethita e montmorilonita, com tamanho médio de aproximadamente 11 μm , foi usado por SCOTT *et al.* (1996).

Para uma suspensão de esmectita com tamanho médio de 2.6 μm e área superficial de 45.8 m^2/g , foi utilizado um tempo de floculação de 10 minutos (MCFARLANE *et al.*, 2005).

O tempo de floculação usado por CENGIZ *et al.* (2009) foi de 2 minutos para partículas finas, com tamanho médio de 9.47 μm , em águas residuais de cerâmica.

Para flocular partículas de anatásio coloidal, com tamanho médio de 0.6 μm e área superficial de 11.8 m^2/g , em suspensão, CÂMPELO *et al.* (2017) utilizaram 3 minutos.

Desse modo, verifica-se que os valores utilizados para o tempo de floculação são distintos. E que esses foram fixados e o seu efeito na floculação não foi examinado.

Tendo em vista o estudo da interação dessa variável com outros fatores e a sua relevância para o processo de floculação, foram selecionados os valores de 2 e 10 minutos para os dois níveis (baixo e alto), respectivamente, para serem verificados na presente pesquisa.

4.1.9 Concentração de sólidos (I)

A variável concentração de sólidos observada na literatura e escolhida para os ensaios de floculação. A Tabela 4.9 mostra valores de concentração de sólidos utilizados na floculação mineral.

Tabela 4.9 - Concentrações de sólidos.

Sólidos (g/L)	Referências
30	Lee e Somasundaran 1989
20	Page <i>et al.</i> 1993
10	Baltar e Oliveira 1998
45	Owen <i>et al.</i> 2002
24	Câmpelo <i>et al.</i> 2017

Analisando a literatura verificou-se que valores diferentes são registrados para a concentração de sólidos. Esse fator não foi muito discutido, pois não era objetivo de estudo dos autores.

Em testes de floculação, geralmente, o valor da concentração de sólidos é fixado, e os efeitos de outras variáveis (pH, natureza do floculante, sua concentração etc.) são avaliados isoladamente.

Assim, objetivando o estudo da sinergia entre esta variável e outros fatores de um sistema de floculação e sua relevância para o processo, resolveu-se estabelecer os valores de 5 g/l e 20 g/l para o nível baixo e alto, respectivamente, devido à quantidade de amostra mineral disponível para a essa averiguação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos empregados na elaboração dos artigos incluídos no final tese são descritos resumidamente a seguir.

5.1 Materiais

A amostra de quartzo natural usado nos estudos foi coletada em um sítio localizado na cidade de Corinto no Estado de Minas Gerais, primeiramente com dimensões de 15 cm e massa de 3,5 kg. A amostra foi submetida a etapas de cominuição e classificação, em seguida separada uma amostra com faixa granulométrica entre 38 e 10 μm . O surfatante utilizado foi uma eteramina da Clariant, Flotigam EDA. Como floculante foi usado uma poliacrilamida não-iônica (PAM), derivada por polimerização de acrilamidas, fabricada pela Clariant. O ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, produzidos pela Synth, foram utilizados como reguladores de pH.

A água utilizada foi purificada por osmose reversa em um filtro QUIMIS, modelo Q385, para o melhor controle do ambiente químico da suspensão. Os reagentes: azul de metileno, azul de bromofenol, e clorofórmio foram utilizados na análise química para determinação da carga elétrica dos grupos de surfatantes presentes na estrutura química, conforme a metodologia descrita por Jiang et al. (2014).

5.2 Métodos

Um aparelho Mastersize Micro de fabricação Malvern Instruments foi utilizado na análise de tamanho de partículas. Para aferir a pureza da amostra foi usado um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, Bruker, modelo S2 Ranger light elements. A amostra também foi analisada por difração de raios X em um difratômetro PANalytical modelo Empyrean. A área superficial específica foi analisada pelo método de multipontos BET utilizando um equipamento da Quantachrome Instruments, versão 11,03. Uma lamínula foi produzida com a poliacrilamida não iônica e analisada por um espectrômetro de FTIR, Bruker, modelo Alpha, técnica ATR em 32 scans, na resolução de 4 cm^{-1} . O peso molecular do floculante foi determinado por meio da sua viscosidade intrínseca, para tal foi usado um viscosímetro da Brookfield, modelo:

DV-I Prime. O raio de giração da molécula do floculante foi calculado a partir dos valores da sua viscosidade intrínseca e do seu peso molecular.

O zetâmetro ZD3-D-G 3.0+, Zeta Meter System, foi usado na determinação do potencial zeta do quartzo antes e após a adsorção do floculante e do surfatante. Para isto, suspensões aquosas do mineral foram preparadas na presença de eletrólito indiferente (10^{-3} M de NaCl); PAM (300g/t) e o surfatante (10^{-4} M). Um pHmetro DM-22 da Digimed foi utilizado para controlar o ajuste do pH da suspensão em 3 e 11. As alíquotas, 2.5 e 10 g, foram pesadas em uma balança de precisão da Shimadzu, modelo: AY220 e então, foram condicionadas por 2 minutos em uma lavadora ultrassônica digital, Sanders de modelo SoniClean 2PS, para uma melhor dispersão das partículas. Um agitador mecânico digital IKA, modelo RW20, foi usado para o controle da agitação da suspensão. Durante a prática experimental, o valor de agitação do nível (-) baixo foi modificado, de 50 para 290 rpm, devido ao uso de uma haste especial sem paletas, o que exigiu rotação mínima de 290 rpm para garantir que a suspensão das partículas. Este valor de 290 rpm está dentro da faixa ótima, entre 200 e 300 rpm, indicada por McFarlane et al. (2005).

Um turbidímetro HACH, modelo TL2350, foi utilizado para as medições de turbidez do sobrenadante. A sequência experimental foi: (i) pesagem e lavagem ultrassônica da amostra, (ii) ajuste do pH da suspensão, (iii) submeter a suspensão à agitação mecânica, (iv) adição do surfatante, (v) adição do floculante, (vi) alocação da suspensão dentro da proveta e sedimentação por 15 min, (vii) coletar amostra do sobrenadante em cada 2 min durante 12 min, (viii) registrar a interface sólido-líquido a cada 2 min, (ix) registrar a altura final do sedimento compactado após 15 min. Amostras do sedimento compactado de quartzo coletado após ensaios de sedimentação, foram colocadas para secar a temperatura ambiente, depois foram entregues ao centro de microscopia da UFMG para a preparação e, em seguida, analisadas no microscópio eletrônico de varredura FEI QUANTA 200 FEG.

O planejamento fatorial fracionado com nove variáveis independentes em dois níveis experimentais (alto e baixo) foi aplicado para identificar a significância estatística das variáveis investigadas (Antony, 2014; Montgomery, 2017; MA, H. et al., 2017). O

software estatístico Minitab 20® foi empregado no planejamento estatístico dos experimentos e avaliação estatística dos resultados alcançados. Os ensaios não foram duplicados. No entanto, o software estatístico usou os pontos centrais replicados para calcular o erro puro (Bradley, 2007).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e suas discussões que constam dos artigos dos artigos incluídos no final tese são descritos resumidamente a seguir.

Os resultados da análise de tamanho indicaram que 100% do material é menor do que 38 μm e 28% é menor do que 10 μm . As análises química e de difração de raios-X da amostra de quartzo mostraram que Si é o único elemento que constitui uma fase mineral. Não foram identificadas fases minerais para os outros elementos presentes em pequenas concentrações. A análise de área superficial específica pelo método de adsorção/dessorção do gás nitrogênio indicou que a amostra do quartzo possui uma área superficial específica de 0.496 m^2/g .

A partir da extrapolação da curva de viscosidade inerente versus concentração da PAM, o valor encontrado da viscosidade foi de 5,35 dl/g. A partir do qual foi calculado, utilizando a equação dada por Mark-Houwink-Sakurada, o peso molecular de 2.0×10^{-6} g/mol. E ainda, foi determinado o raio de giração da molécula no valor de 65.2 mm.

Após a reação da solução da PAM com os reagentes azul de metileno e clorofórmio houve uma mudança da coloração para azul escuro compondo uma cor única em toda solução, indicando, assim, a presença de grupos não-iônicos na estrutura química do polímero.

Os espectros de FTIR do floculante indicaram a presença dos principais grupos que constituem a poliacrilamida, como alcanos e carboxamida. Ao confrontar os resultados de FTIR e da carga elétrica do grupo surfatante foram propostos os éteres alquílicos, poliéster e amina aromática secundária como grupos surfatantes presentes na estrutura química da PAM não-iônica.

Resultados do potencial zeta mostraram que a poliacrilamida não-iônica adsorve na superfície hidrofílica do quartzo com excesso de carga negativa, basicamente por meio de ligações de hidrogênio pelo grupo - NH_2 , consumindo assim os sítios negativos da

superfície e, conseqüentemente, tornando o valor do potencial zeta menos negativo. Na faixa de pH ácida a adsorção do surfatante foi intensificada, enquanto nas faixas neutra e alcalina a adsorção da poliacrilamida foi mais efetiva.

A diminuição dos valores de turbidez foi observada, em pH 3, na presença de surfatante e floculante (em ambas as concentrações da PAM) e o menor nível de turbidez foi alcançado no segundo menor tempo de sedimentação (4 min) com baixa concentração do floculante. Enquanto em pH 11, apesar dos valores de turbidez terem diminuídos após uso do surfatante e floculante, não foi observado uma floculação efetiva, o que pode ser explicado devido à carga superficial negativa de óxidos aumentar em valores de pH mais alcalinos (Griot & Kitchener, 1965; Gerbhardt & Fuerstenau, 1982), bem como a hidrólise da poliacrilamida ocorrer em pH 10 (Hollander, 1979 apud Lee & Somasundaran, 1989), causando assim uma diminuição ou ausência da adsorção de PAM em pH 11, devido à repulsão eletrostática.

Durante os experimentos, foi observado (para determinadas condições) que a clarificação da água correu de imediato, onde em menos de dois minutos notou-se a separação definitiva entre as fases sólida e líquida com a formação de sedimento compacto com retenção de água.

Por meio da análise de MEV foi possível observar flocos compactos na faixa de tamanho entre 150 e 365 μm , com esfericidade perceptível, de acordo com Baltar & Oliveira (1998) que afirmaram que a adsorção prévia de surfatante produz flocos grandes e compactos com alta velocidade de sedimentação.

As análises estatísticas indicaram que o pH foi a variável mais significativa para a turbidez do sobrenadante, seguida da dosagem do floculante (2°), concentração de sólidos (3°), intensidade de agitação (4°), e tempo de condicionamento do surfatante (5°) que apresentaram os maiores efeitos a turbidez do sobrenadante e floculação do quartzo ultrafino. As variáveis concentração de surfatante (B), tempo de adição do floculante (D), tempo de condicionamento do floculante (E) e tempo de floculação (H) não apresentaram efeitos significativos na resposta experimental. A sequência decrescente de significância

foi: pH (G) > concentração do floculante (A) > concentração de sólidos (J) > interação das variáveis AJ > interação das variáveis CF > intensidade de agitação (F) > interação das variáveis AG > tempo de condicionamento do surfatante (C) > interação das variáveis CG > interação das variáveis AC.

7 CONCLUSÕES (CONSIDERAÇÕES FINAIS)

A floculação de minérios vem apresentando importantes avanços tecnológicos com o desenvolvimento de várias técnicas, resultados expressivos na separação seletiva de minerais e evidenciando sua função estratégica no auxílio de outros importantes processos como a flotação, espessamento e filtração. Almejando conhecer melhor as variáveis influentes em um sistema de floculação de quartzo ultrafino, bem como aquelas com maior efeito no sistema, o presente estudo buscou avaliar e selecionar as variáveis com os efeitos mais significantes para a floculação de quartzo natural. Resultados do estudo mostraram uma floculação expressiva: com clarificação imediata da água; velocidade de sedimentação elevada e a formação de um sedimento compacto com retenção mínima de água devido ao ambiente hidrofóbico dentro do floco proporcionado pelas cadeias hidrocarbônicas do surfatante e floculante. Os flocos formados apresentaram tamanhos entre 150 e 365 μm , certa esfericidade e estrutura fechada. As análises estatísticas indicaram as seguintes variáveis como principais: o pH da suspensão como a mais significativa para o sistema estudado; a dosagem do floculante como a segunda variável com maior efeito; seguida da concentração de sólidos, intensidade de agitação e tempo de condicionamento do surfatante, em ordem decrescente, como as variáveis que mais influenciaram a floculação do quartzo ultrafino.

8 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Este estudo contribui para o conhecimento das variáveis mais atuantes na floculação do quartzo ultrafino. Indicando cinco principais variáveis para o sistema. Ainda, são apresentadas e discutidas propriedades do floculante e seu mecanismo de adsorção; bem como características, do sedimento e dos flocos formados, importantes para auxiliar os processos de espessamento e filtração.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As informações obtidas nesta pesquisa podem ser enriquecidas e aprofundadas por meio das seguintes investigações:

- Estudo com outras faixas granulométricas;
- Estudo com a sílica sintética;
- Estudo do sistema hematita-quartzo;
- Estudo de outros sistemas minerais;
- Aplicação de modelos estatísticos para avaliação e otimização das variáveis;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDAI-MENSAH, J.; YEAP, K. Y.; MCFARLANE, A. J. The influential role of pulp chemistry, flocculant structure type and shear rate on dewaterability of kaolinite and smectite clay dispersions under couette Taylor flow conditions. **Powder technology**, v. 179, n. 1-2, p. 79-83, 2007.

ALAGHA, L.; GUO, L.; GHUZI, M.; MOLATLHEGI, O.; XU, Z. Adsorption of hybrid polyacrylamides on anisotropic kaolinite surfaces: Effect of polymer characteristics and solution properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 498, p. 285-296, 2016.

ALAGHA, L.; WANG, S.; YAN, L.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Probing adsorption of polyacrylamide-based polymers on anisotropic basal planes of kaolinite using quartz crystal microbalance. **Langmuir**, v. 29, n. 12, p. 3989-3998, 2013.

AL-HASHMI, A. R.; LUCKHAM, P. F. Characterization of the adsorption of high molecular weight non-ionic and cationic polyacrylamide on glass from aqueous solutions using modified atomic force microscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 358, n. 1-3, p. 142-148, 2010.

AL-HASHMI, A. R.; LUCKHAM, P. F.; AL-MAAMARI, R. S.; ZAITOUN, A.; AL-SHARJI, H. H. The role of hydration degree of cations and anions on the adsorption of high-molecular-weight nonionic polyacrylamide on glass surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 415, p. 91-97, 2012.

AKERS, R. J. Polyelectrolyte flocculation. **Filteration and Separation**, v. 9, p. 423-425, 1972.

ARINAITWE, E.; PAWLIK, M. A role of flocculant chain flexibility in flocculation of fine quartz. Part I. Intrinsic viscosities of polyacrylamide-based flocculants. **International Journal of Mineral Processing**, v. 124, p. 50-57, 2013.

ATTIA, Y. A. Flocculation. In: **Developments in mineral processing**. Elsevier. p. 277-308, 1992.

ATTIA, Y. A.; FUERSTENAU, D. W. The adsorption of polyacrylamide flocculants on apatites. **Colloid and Polymer Science**, v. 258, n. 12, p. 1343-1353, 1980.

AYYALA, S.; PUGH, R. J.; FORSSBERG, E. Mineral processing and extract. **Metallurgy Review**, v. 12, p. 115, 1995.

AYYALA, S.; PUGH, R. J.; FORSSBERG, E. J. Aggregate characteristics in coagulation and flocculation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 12, n. 2-4, p. 165-184, 1993.

BALTAR, C.A.M. Processos de separação. In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A. e FRANÇA, S.C.A. **Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro**. Ed. CETEM/MCT, 5ª Edição, 13, p. 559-594. 2010.

BASARAN, H. K.; TASDEMIR, T. Determination of flocculation characteristics of natural stone powder suspensions in the presence of different polymers. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 50, 2014.

BHATTY, J. I.; DOLLIMORE, D.; ZAHEDI, A. H. Studies on the suspending properties of aqueous solutions of some natural and synthetic hydrocolloids on china clay suspensions. **Water Research**, v. 12, n. 12, p. 1139-1148, 1978.

BIGGS, S.; HABGOOD, M.; JAMESON, G. J. Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 80, n. 1-3, p. 13-22, 2000.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water research**, v. 41, n. 11, p. 2301-2324, 2007.

BROSETA, D.; MEDJAHED, F. Effects of substrate hydrophobicity on polyacrylamide adsorption. **Journal of colloid and interface science**, v. 170, n. 2, p. 457-465, 1995.

BULATOVIC, S. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Volume 1: Flotation of Sulfide Ores**. 2007.

CAMPÊLO, L. D., BALTAR, C. A. M. e FRANÇA, S. C. A. The importance of an initial aggregation step for the destabilization of an anatase colloidal suspension. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 531: 67-72. 2017.

CARLSON, J. J. **Surface chemistry of hematite slurries**. 2010.

CENGIZ, I.; SABAH, E., OZGEN, S.; AKYILDIZ, H. Flocculation of fine particles in ceramic wastewater using new types of polymeric flocculants. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 3, p. 1258-1264, 2009.

CHIN, C. J.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Shear-induced flocculation of colloidal particles in stirred tanks. **Journal of colloid and interface science**, v. 206, n. 2, p. 532-545, 1998.

DAHLGREN, M. A. G. Effect of counterion valency and ionic strength on polyelectrolyte adsorption. **Langmuir**, v. 10, n. 5, p. 1580-1583, 1994.

FENG, B.; FENG, Q.; LU, Y. The effect of lizardite surface characteristics on pyrite flotation. **Applied surface science**, v. 259, p. 153-158, 2012.

FRANÇA, S. C. A. e MASSARANI, G. Separação Sólido-Líquido. In: Luz, A.B., Sampaio, J.A. e França, S.C.A. **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro. Ed. CETEM/MCT. 5ª Edição, 15, p. 637 -679. 2010.

FOWKES, F. M. *Chem. and Phys. of Interfaces I*. 1965.

GLASGOW, L. A. Effects of the physiochemical environment on floc properties. **Chemical engineering progress**, v. 85, n. 8, p. 51-55, 1989.

GRABSCH, A. F.; YAHYAEI, M.; FAWELL, P. D. Number-sensitive particle size measurements for monitoring flocculation responses to different grinding conditions. **Minerals Engineering**, v. 145, p. 106088, 2020.

GREGORY, J.; BARANY, S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. **Advances in colloid and interface science**, v. 169, n. 1, p. 1-12, 2011.

GREGORY, J. Particles in water: Properties and Process. University College London, UK, 2005.

GREGORY, J. Flocculation of fine particles. In: **Innovations in Flotation Technology**. Springer, Dordrecht. p. 101-124, 1992.

GREGORY, J. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. **Colloids and Surfaces**, v. 31, p. 231-253, 1988.

GRIOT, O.; KITCHENER, J. A. Role of surface silanol groups in the flocculation of silica suspensions by polyacrylamide. Part 2.—Surface changes of silica suspensions on ageing. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 1032-1038, 1965.

GRIOT, O.; KITCHENER, J. A. Role of surface silanol groups in the flocculation of silica suspensions by polyacrylamide. Part 1.—Chemistry of the adsorption process. **Transactions of the Faraday Society**, v. 61, p. 1026-1031, 1965.

HEITNER, H. I. Effect of Functional Groups on Stability of Anionic Polyacrylamide Flocculants in the Presence of Fe²⁺ and Oxygen”. In: Moudgil, B.M., Scheiner, B.J. (eds), **Flocculation Dewatering**, New York, Engineering Foundation. 1988

HENDERSON, J. M.; WHEATLEY, A. D. Factors effecting a loss of flocculation activity of polyacrylamide solutions: Shear degradation, cation complexation, and solution aging. **Journal of applied polymer science**, v. 33, n. 2, p. 669-684, 1987.

HOCKING, M. B. KLIMCHUK, K. A. LOWEN, S. Polymeric Flocculants and Flocculation. **Journal of Macromolecular Science, Part C**. Taylor & Francis. 39(2): 177-203, 1999.

HOGG, R. Polymer adsorption and flocculation. In: **Polymers in Mineral Processing- Proc. of the Third UBC-McGill International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing**. p. 3-18. 1999.

HOGG, R. R. R. D. T.; KLIMPEL, R. C.; RAY, D. T. Agglomerate structure in flocculated suspensions and its effect on sedimentation and dewatering. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 4, n. 2, p. 108-114, 1987.

HOGG, R. Collision efficiency factors for polymer flocculation. **Journal of colloid and interface science**, v. 102, n. 1, p. 232-236, 1984.

HUBBARD, A. Flocculation with polymers. in Robert J. P. Shouci Lu, Eric F., (ed.), **Studies in Interface Science** (Academic Press: Elsevier, Amsterdam). 2005.

HUGHES, M. A. Coagulation and flocculation: Part I. In: **Solid-liquid separation**. Butterworth-Heinemann. p. 104-129, 2001.

HULSTON, J.; DE KRETZER, R. G.; SCALES, P. J. Effect of temperature on the dewaterability of hematite suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 73, n. 2-4, p. 269-279, 2004.

HUNTER, R. J. Introduction to modern colloid science. Oxford University Press. 1993.

SRAELACHVILI, J. **Intermolecular and Surface Forces**. 2a edição, London, Academic Press, Cap. 13. 1991.

ISRAELACHVILI, J.; PASHLEY, R. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. **Nature**, v. 300, n. 5890, p. 341-342, 1982.

JONES, F. The mechanism of Bayer residue flocculation. 1998. **Tese de Doutorado**. Curtin University.

JOY, A. S.; WATSON, D. Occurrence and properties of hematite slimes. Int. **Miner. Process.** Congr., 6th, Cannes, v. 6, p. 355-369, 1963.

KHANGAONKAR, P.R. e SUBRAMANI, B.K.J. Flocculation of hematite fines by anionic polyacrylamide polymers. **Minerals Engineering** 6(7): 765-774. 1993.

KITCHENER, J. A. Principles of action of polymeric flocculants. **British Polymer Journal**, v. 4, n. 3, p. 217-229, 1972.

KHERADMAND, H.; FRANÇOIS, J.; PLAZANET, V. Effect of additives on the degradation of acrylamide-acrylic acid copolymer in aqueous solution. **Journal of applied polymer science**, v. 39, n. 9, p. 1847-1857, 1990.

KITCHENER, J. A. Colloidal minerals: chemical aspects of their dispersion, flocculation and filtration. **Filtr. Sep.**, v. 6, p. 553-560, 1969.

KUZ'KIN, S. F.; KITCHENER, J. A.; NEBERA, V. P. Synthetic flocculants in dewatering processes. **National Lending Library for Science and Technology**, 1966.

LA MER, V. K. Filtration of colloidal dispersions flocculated by anionic and cationic polyelectrolytes. **Discussions of the Faraday Society**, v. 42, p. 248-254, 1966.

LA MER, V. K.; HEALY, T. W. The role of filtration in investigating flocculation and redispersion of colloidal dispersions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, n. 11, p. 2417-2420, 1963.

LA MER, V. K.; SMELLIE JR, R. H.; LEE, P. K. Flocculation, subsidence, and filtration of phosphate slimes: IV. Flocculation by gums, and polyelectrolytes and their influence on filtration rate. **Journal of Colloid Science**, v. 12, n. 2, p. 230-239, 1957.

LA MER, V. K.; SMELLIE JR, R. H. Flocculation, subsidence, and filtration of phosphate slimes. **Jour. Colloid Sci**, v. 11, p. 710, 1956.

LEE, C. H.; LIU, J. C. Enhanced sludge dewatering by dual polyelectrolytes conditioning. **Water Research**, v. 34, n. 18, p. 4430-4436, 2000.

LEE, L. T.; SOMASUNDARAN, P. Effects of inorganic and organic additives on the adsorption of nonionic polyacrylamide on hematite. **Journal of colloid and interface science**, v. 142, n. 2, p. 470-479, 1991.

LEE, L. T.; SOMASUNDARAN, P. Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals. **Langmuir**, v. 5, n. 3, p. 854-860, 1989.

LEWELLYN, M. E.; AVOTINS, P. V. Dewatering/Filtering Aids. In.: Reagents in **Mineral Technology**. Somasundaran, P. and Moudgil, B.M. Marcel Dekker, Inc. New York, 559-578, 1988.

LU, S.; SONG, S. Hydrophobic interaction in flocculation and flotation 1. Hydrophobic flocculation of fine mineral particles in aqueous solution. **Colloids and surfaces**, v. 57, n. 1, p. 49-60, 1991.

LINKE, W. F.; BOOTH, R. D. Physical chemical aspects of flocculation by polymers. **Cyanamid International**, 1959.

LINS, F. F. e ADAMIAN, R. Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais. **Série Tecnologia Mineral**, 78. 29p. CETEM/MCT, Rio de Janeiro. 2000.

LYKLEMA, J. The colloidal background of flocculation and dewatering. In: Flocculation and dewatering. p. 1-20. 1989.

LU, S.; SONG, S.; DAI, Z. The hydrophobic and magnetic combined aggregation of paramagnetic minerals, a new way of fine particles separation. In: Proceedings of XVI International Mineral Processing Congress. Elsevier, Amsterdam, pp. 999A1008. p. 999-1009, 1988.

LU, S.; DAI, Z. Separation of ultrafine mineral particles by hydrophobic aggregation methods. In: Production and Processing of Fine Particles. Pergamon,. p. 317-327, 1988.

MCCARTY, M. F.; OLSON, R. S. Polyacrylamides for the mining industry. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 214, n. 1, p. 61-65, 1959.

MCFARLANE, A. J.; BREMMELL, K. E.; ADDAI-MENSAH, J. Optimising the dewatering behaviour of clay tailings through interfacial chemistry, orthokinetic flocculation and controlled shear. **Powder technology**, v. 160, n. 1, p. 27-34, 2005.

MICHAELS, A. S; MORELOS, O. Polyelectrolyte adsorption by kaolinite. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 47, n. 9, p. 1801-1809, 1955.

MORGAN, J. J.; STUMM, W. Aquatic chemistry. New York: Wiley, 1970.

MOSS, N. Theory of flocculation. Mine Quarry;(United Kingdom), v. 7, n. 5, 1978.

MOUDGIL, B. M., BEHL, S.; PRAKASH, T. S. Effect of particle size in flocculation. **Journal of Colloid and Interface Science** 158(2), 511-512. 1993.

MOUDGIL, B. M., and B. S. Advances in solid-liquid separation. in Muralidhara, H. S. **Advances in solid-liquid separation**. 1986.

MPOFU, P.; ADDAI-MENSAH, J.; RALSTON, J. Interfacial chemistry, particle interactions and improved dewatering behaviour of smectite clay dispersions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, n. 3-4, p. 155-171, 2005.

MPOFU, P.; ADDAI-MENSAH, J.; RALSTON, J. Temperature influence of nonionic polyethylene oxide and anionic polyacrylamide on flocculation and dewatering behavior of kaolinite dispersions. **Journal of colloid and interface science**, v. 271, n. 1, p. 145-156, 2004.

MUDHOO, A.; SHARMA, S. K. Microwave irradiation technology in waste sludge and wastewater treatment research. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 41, n. 11, p. 999-1066, 2011.

NANDA, D.; MANDRE, N. R. Mechanism of polymeric adsorption in selective flocculation of low-grade iron ore. **Separation Science and Technology**, v. 56, n. 1, p. 68-77, 2021.

OFORI, P.; NGUYEN, A. V., FIRTH, B., MCNALLY, C.; OZDEMIR, O. Shear-induced floc structure changes for enhanced dewatering of coal preparation plant tailings. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2-3, p. 914-923, 2011.

O'Melia, C. R. Flocculation, Sedimentation and Consolidation. in B. M. and Somasundran Mondgil, P. (ed.), **Engineering Foundation** (Permagan Press: New York). 1986.

OTSUBO, Y. Effect of surfactant adsorption on the polymer bridging and rheological properties of suspensions. **Langmuir**, v. 10, n. 4, p. 1018-1022, 1994.

OTSUBO, Y. Effect of particle size on the bridging structure and elastic properties of flocculated suspensions. **Journal of colloid and interface science**, v. 153, n. 2, p. 584-586, 1992.

OWEN, A. T.; FAWELL, P. D.; SWIFT, J. D.; FARROW, J. B. The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance. **International Journal of Mineral Processing**, 67(1-4), p. 123-144. 2002.

OWEN, A. T.; FAWELL, P. D.; SWIFT, J. D. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 84, n. 1-4, p. 3-14. 2007.

PAGE, M.; LECOURTIER, J.; NOÏK, C.; FOISSY, A. Adsorption of polyacrylamides and of polysaccharides on siliceous materials and kaolinite: influence of temperature. **Journal of colloid and interface science**, v. 161, n. 2, p. 450-454, 1993.

PASHLEY, R.M. Interparticulate forces. In: **Colloid Chemistry in Mineral Processing**. (Laskowski, J. & Ralston, J., eds.). Elsevier, Amsterdam, Cap. 3. 1992.

PARSONAGE, P. Principles of mineral separation by selective magnetic coating. **International Journal of Mineral Processing**, v. 24, n. 3-4, p. 269-293, 1988.

PARSONAGE, P. Coating and carrier methods for enhancing magnetic and flotation separations. In: **Developments in mineral processing**. Elsevier. p. 331-359, 1992.

PENG, F. F.; DI, P. Effect of multivalent salts—calcium and aluminum on the flocculation of kaolin suspension with anionic polyacrylamide. **Journal of colloid and interface science**, v. 164, n. 1, p. 229-237, 1994.

PERES, A.E.C., SALUM, M.J.G., VALADÃO, G.E.S e ARAUJO, A.C. Métodos de Concentração. In: VALADÃO, G.E.S e ARAUJO, A.C. **Introdução ao Tratamento de Minérios**. Belo Horizonte. Ed. UFMG. 1º Reimpressão, cap. 6, p. 105-139. 2012.

PUGH, R. J.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. The influence of magnetic and surface forces on the coagulation of hematite and chromite. *Mining, Metallurgy & Exploration*, v. 11, n. 3, p. 133-140, 1994.

QIU, Y.; YU, S.; SONG, Y.; WANG, Q.; ZHONG, S.; TIAN, W. Investigation of solution chemistry effects on sorption behavior of Sr (II) on sepiolite fibers. **Journal of Molecular Liquids**, v. 180, p. 244-251, 2013.

RAO, S. R. Surface chemistry of froth flotation: Volume 1: Fundamentals. **Springer Science & Business Media**. 2013.

RAJU, G. B., SUBRAHMANYAM, T. V., SUN, Z., e FORSLING, W. Shear-flocculation of quartz. **International journal of mineral processing**, 32(3-4), 283-294. 1991.

REY, P. A. The effect of water chemistry on the performance of anionic polyacrylamide-based flocculants. **Flocculation and dewatering**, Engineering Foundation, New York, p. 195-214, 1988.

RUEHRWEIN, R. A.; WARD, D. W. Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes. **Soil science**, v. 73, n. 6, p. 485-492, 1952.

SABAH, E.; ERKAN, Z. E. Interaction mechanism of flocculants with coal waste slurry. **Fuel**, v. 85, n. 3, p. 350-359, 2006.

SATO, T.; RUCH, R. Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption. Surfactant Science Series; Vol. 9. Marcel Dekker, Inc.: New York and Basel, 1980.

SCOTT, J. P.; FAWELL, P. D.; RALPH, D. E.; FARROW, J. B. The shear degradation of high-molecular-weight flocculant solutions. **Journal of applied polymer science**, v. 62, n. 12, p. 2097-2106, 1996.

SCHEINER, B. J. New dewatering technique for fine particle waste. In.: **International Mineral Processing Congress, Proceedings**, XVI. Forssberg, E. (Editor), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1951-1961. 1988.

SILBERBERG, A. The adsorption of flexible macromolecules. part i. the isolated macromolecule at a plane interface¹. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 66, n. 10, p. 1872-1883, 1962.

SHYLUK, W. P.; STOW JR, F. S. Aging and loss of flocculation activity of aqueous polyacrylamide solutions. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 13, n. 5, p. 1023-1036, 1969.

SINGH, R. P.; NAYAK, B. R.; BISWAL, D. R.; TRIPATHY, T.; BANIK, K. Biobased polymeric flocculants for industrial effluent treatment. ***Materials Research Innovations***, v. 7, n. 5, p. 331-340, 2003.

SLATER, R. W.; CLARK, J. P.; KITCHENER, J. A. Chemical factors in the flocculation of mineral slurries with polymeric flocculants. In: *British Ceramic Society. Proceedings*. p. 1-12. 1969.

SMELLIE JR, R. H.; LA MER, V. K. Flocculation, subsidence and filtration of phosphate slimes: VI. A quantitative theory of filtration of flocculated suspensions. ***Journal of Colloid Science***, v. 13, n. 6, p. 589-599, 1958.

SOMASUNDARAN, P.; RUNKANA, V. Investigation of the flocculation of colloidal suspensions by controlling adsorbed layer microstructure and population balance modelling. ***Chemical Engineering Research and Design***, v. 83, n. 7, p. 905-914, 2005.

SOMASUNDARAN, P.; RUNKANA, V. Selective flocculation of fines. ***Trans. Nonferrous Met. Soc. China***, v. 10, p. 8-11, 2000.

SOMASUNDARAN, P.; DAS, K. K.; YU, X. Selective flocculation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 1, n. 4, p. 530-534, 1996.

SUBRAMANIAN, S.; NATARAJAN, K. A. Flocculation, filtration and selective flocculation studies on haematite ore fines using starch. **Minerals engineering**, v. 4, n. 5-6, p. 587-598, 1991.

SWORSKA, A.; LASKOWSKI, J. S.; CYMERMAN, G. Flocculation of the Syncrude fine tailings: Part I. Effect of pH, polymer dosage and Mg^{2+} and Ca^{2+} cations. **International journal of mineral processing**, v. 60, n. 2, p. 143-152, 2000.

TJIPANGANDJARA, K. F.; SOMASUNDARAN, P. Effects of changes in adsorbed polyacrylic acid conformation on alumina flocculation. **Colloids and surfaces**, v. 55, p. 245-255, 1991.

TRIPATHY, T.; DE, B. R. Flocculation: a new way to treat the waste water. 2006.

TUDU, K.; MANDRE, N. R. Studies on selective flocculation of low-grade iron ore using statistical optimization. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 9, p. 1252-1257, 2018.

VINET, P.; SMITH, J. R., FERRANTE, J.; ROSE, J. H. Temperature effects on the universal equation of state of solids. **Physical Review B**, v. 35, n. 4, p. 1945, 1987.

VOROB'EV, P. D.; KRUT'KO, N. P.; VOROB'EVA, E. V.; STRNADOVA, N. Successive adsorption of polyacrylamide compounds from electrolyte solutions on the surface of kaolinitic clay particles. **Colloid journal**, v. 70, n. 2, p. 148-151, 2008.

VREUGDE, M. J. A.; VREUGDE, M. J. A; POLING, G. W. The effect of flocculants on reclaim water quality for flotation. 1975.

WALKER, H. W.; GRANT, S. B. Role of polymer flexibility in the stabilization of colloidal particles by model anionic polyelectrolytes. **Journal of colloid and interface science**, v. 179, n. 2, p. 552-560, 1996.

YAN, Y. D.; GLOVER, S. M., JAMESON, G. J.; BIGGS, S. The flocculation efficiency of polydisperse polymer flocculants. **International Journal of Mineral Processing**, v. 73, n. 2-4, p. 161-175, 2004.

YOTSUMOTO, H.; YOON, R. H. Application of extended DLVO theory: I. Stability of rutile suspensions. **Journal of colloid and interface science**, v. 157, n. 2, p. 426-433, 1993.

YOTSUMOTO, H.; YOON, R. H. Application of extended DLVO theory: II. Stability of silica suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 157, n. 2, p. 434-441, 1993.

YOON, S. Y.; DENG, Y. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 278, n. 1, p. 139-145, 2004.

YOON, R. H.; RAVISHANKAR, S. A. Application of extended DLVO theory: III. Effect of octanol on the long-range hydrophobic forces between dodecylamine-coated mica surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 166, n. 1, p. 215-224, 1994.

YOON, R. H.; HONAKER, R. Q.; LUTRELL, G. H. Application of the selective hydrophobic coagulation process for upgrading carbonaceous material. **Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii**, v. 24, p. 33-45, 1991.

ZAJIC, J. E. *Water Pollution – Disposal and Reuse*, 2 ed. New York, Marcel Dekker, Inc. 1971.

ZHANG, J.; BUFFLE, J. Kinetics of hematite aggregation by polyacrylic acid: Importance of charge neutralization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 174, n. 2, p. 500-509, 1995.

LITERATURA CONSULTADA

ABDEL-KHALEK, N. A.; SELIM, K. A., AMIR, A., FARAHAT, M. M.; EL-HENDAWY, H. H. Enhancement of selective bioflocculation of (quartz-pyrolusite-hematite) system using *Paenibacillus polymyxa* bacteria. **Bio Technology**, V. 89, P. 36712-36717, 2015.

ABDEL-KHALEK, N. A.; SELIM, K. A.; MOHAMMED, S. E.; EL-HENDAWY, H. H.; ELBAZ, R. M. Interaction between kaolinite and *Staphylococcus gallinarum* bacteria. **Journal of Mining World Express**, v. 3, p. 46-52, 2014.

ABDEL-KHALEK, N. A.; SELIM, K. A.; ABDALLAH, S. S.; YASSIN, K. E. Bioflotation of low Grade Egyptian Iron Ore using *Brevundimonas diminuta* Bacteria: Phosphorus removal. **Elixir Bio Technology**, v. 63, p. 18666-18760, 2013.

AKERS, R. J. Flocculation. **CHEMICAL ENGINEER-LONDON**, n. 301, p. 511-512, 1975.

ATTIA, Y. A. Fine particle separation by selective flocculation. **Separation Science and Technology**, v. 17, n. 3, p. 485-493, 1982.

ATTIA, Y. A. Development of a selective flocculation process for a complex copper ore. **International Journal of Mineral Processing**, v. 4, N. 3, P. 209-225, 1977.

BACON, F. C. Dewatering of Kaolin Clay. **Prog. in Dewatering of Fine Particles, Univ. of Alabama**, 1981.

BAGSTER, D. F.; MCILVENNY, J. D. Studies in the selective flocculation of hematite from gangue using high molecular weight polymers. Part 1: Chemical factors. **International Journal of Mineral Processing**, v. 14, N. 1, P. 1-20, 1985.

BANKS, A. F. Selective flocculation-flotation of slimes from a sylvinite ore. In: **Beneficiation of Mineral Fines**. AIME. cap. 22, p. 269-276. 1979.

BAUDET, G. Synthesis and Characterization of Selective Flocculants Based on Xanthate Derivatives of Cellulose or Amylose. **Industry Miner-Mineralurgic**, v. 1, p. 19-35, 1978.

BRENNECKE, K. **Beitrag zur Entwässerung von mineralischen Schlämmen in Vollmantelschleudern mittels polymerer Flockungsmittel**. Tese de Doutorado. 1972.

BORTS, M. A.; MAKARUSHINA, M. I.; STEPANOVA, D. I. *Koks. Khim*, 6: 14. 1966.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice**. ELSEVIER Science Limited, 2017.

COOKE, S. R. B.; SCHULZ, N. F.; LINDROOS, E. W. The effect of certain starches on quartz and hematite suspensions. **Trans. AIME**, v. 193, p. 697-698, 1952.

CHANDRAPRABHA, M. N.; NATARAJAN, K. A. Surface chemical characterization of *Acidithiobacillus ferrooxidans* grown in presence of different metal ions. 2005.

CHANDRAPRABHA, M. N.; NATARAJAN, K. A.; SOMASUNDARAN, P. Selective separation of arsenopyrite from pyrite by biomodulation in the presence of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Journal of colloid and interface science**, v. 276, n. 2, p. 323-332, 2004.

CHEN, H. T.; RAVISHANKAR, S. A.; FARINATO, R. S. Rational polymer design for solid-liquid separations in mineral processing applications. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, N. 1-4, P. 75-86, 2003.

CHESTERS, S. P.; DARTON, E. G.; GALLEGO, S.; VIGO, F. D. The safe use of cationic flocculants with reverse osmosis membranes. **Desalination and water treatment**, v. 6, N. 1-3, P. 144-151, 2009.

CHIN, C. J.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Shear-induced flocculation of colloidal particles in stirred tanks. **Journal of colloid and interface science**, v. 206, N. 2, P. 532-545, 1998.

CLAUSS, C. R. A.; APPLETON, E. A.; VINK, J. J. Selective flocculation of cassiterite in mixtures with quartz using a modified polyacrylamide flocculant. **International Journal of Mineral Processing**, v. 3, n. 1, p. 27-34, 1976.

DAI, Q.; ZHAO, Y.; DONG, F.; WANG, B.; HUANG, Y. Interaction between bentonite and *Bacillus litoralis* strain SWU9. **Applied clay science**, v. 100, p. 88-94, 2014.

DEO, N.; NATARAJAN, K. A. Studies on interaction of *Paenibacillus polymyxa* with iron ore minerals in relation to beneficiation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 55, n. 1, p. 41-60, 1998.

DEO, N.; NATARAJAN, K. A. Surface modification and biobeneficiation of some oxide minerals using *Bacillus polymyxa*. **Mining, Metallurgy & Exploration**, v. 14, N. 3, P. 32-39, 1997.

DOGU, I.; AROL, A. I. Separation of dark-colored minerals from feldspar by selective flocculation using starch. **Powder technology**, v. 139, n. 3, p. 258-263, 2004.

DUBEL, J.; SMITH, R. W., MISRA, M.; CHEN, S. Microorganisms as chemical reagents: the hematite system. **Minerals Engineering**, v. 5, N. 3-5, P. 547-556, 1992.

ELMING, S. A. Research in rock magnetism and palaeomagnetism with reference to Caledonian and Precambrian rocks in Sweden. **Dissertation abstracts international. C. European abstracts**, v. 44, n. 3, 1983.

FARMERIE, J. A. *Skilling's Min. Rev.*, July 28. 1983.

FORBES, E. Shear, selective and temperature responsive flocculation: A comparison of fine particle flotation techniques. **International Journal of Mineral Processing**, v. 99, n. 1-4, p. 1-10, 2011.

FRIEND, J. P.; KITCHENER, J. A. Some physico—chemical aspects of the separation of finely-divided minerals by selective flocculation. **Chemical Engineering Science**, v. 28, n. 4, p. 1071-1080, 1973.

FUERSTENAU, D. W.; LI, C.; HANSON, J. S. Shear flocculation and carrier flotation of fine hematite. In: **Production and Processing of Fine Particles**. Pergamon, 1988. p. 329-335.

GARCIA-MARTINEZ, H. A.; LLAMAS-BUENO, M., SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Magnetic flocculation of mineral fines in an external magnetic field. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 25, N. 2, P. 67-90, 2004.

GOVENDER, Y.; GERICKE, M. Extracellular polymeric substances (EPS) from bioleaching systems and its application in bioflotation. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 11, p. 1122-1127, 2011.

GURURAJ, B.; SHARMA, J. P., BALDAWA, A., ARORA, S. C. D., PRASAD, N.; BISWAS, A. K. Dispersion-flocculation studies on hematite-clay systems. **International Journal of Mineral Processing**, v. 11, N. 4, P. 285-302, 1983.

HOSSEINI, M. R.; BAHRAMI, A.; AHMADI, A.; AZIZINIA, M. R.; AZIMI, E. Application of differential bio-flocculation in the removal of hematite and goethite from kaolin and quartz. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, N. 6, P. 815-827, 2019.

HWANG, J.; KULLERUD, G.; TAKAYASU, M.; FRIEDLAENDER, F.; WANKAT, P. Selective seeding for magnetic separation. **IEEE Transactions on magnetics**, v. 18, n. 6, p. 1689-1691, 1982.

IWASAKI, I.; CARLSON, W. J.; PARMETER, S. M. The use of starches and starch derivatives as depressants and flocculants in iron ore beneficiation. **Trans. AIME**, v. 244, P. 88-98, 1969.

KHOSHDAST, H.; SAM, A.; MANAFI, Z. The use of rhamnolipid biosurfactants as a frothing agent and a sample copper ore response. **Minerals Engineering**, v. 26, P. 41-49, 2012.

KIRSHNAN, S. V.; ATTIA, Y. A. Polymeric Flocculants, in **Reagents in mineral Technology**, B.M. Moudgil and P. Somasundaran, Editors. M. Dekker. p. 485-518, 1988.

KRISHNAN, S. V.; IWASAKI, I. Pulp dispersion in selective desliming of iron ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 12, n. 1-3, p. 1-13, 1984.

KITCHENER, J. A. Flocculation in mineral processing. In: **The scientific basis of flocculation**. Springer, Dordrecht. p. 283-328. 1978.

LAFFORGUE, P. J.; PEYRIERE, N.; ROCHE, M. J. AIME Annual Meeting (ed.). (Dallas). 1982.

LA MER, V. K. Coagulation symposium introduction. **J. Colloid Sci.**, 19: p. 291 - 293. 1964.

LITTLEFAIR, M. J.; LOWE, N. R. S. On the selective flocculation of coal using polystyrene latex. **International journal of mineral processing**, v. 17, n. 3-4, p. 187-203, 1986.

LOPEZ, L. Y.; MERMA, A. G.; TOREM, M. L.; PINO, G. H. Fundamental aspects of hematite flotation using the bacterial strain *Rhodococcus ruber* as bioreagent. **Minerals Engineering**, v. 75, p. 63-69, 2015.

LUO, L.; NGUYEN, A. V. A review of principles and applications of magnetic flocculation to separate ultrafine magnetic particles. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 85-99, 2017.

MAYNARD, R. **Method of rapid differential flocculation of kaolin slurries**. U.S. Patent n. 3,808,021, 30 abr. 1974.

MOUDGIL, B. M.; VASUDEVAN, T. V. Factors affecting selectivity in purification of fine powders by selective flocculation. In: **Production and Processing of Fine Particles**. Pergamon, p. 249-256. 1988.

MULLER, D.; CLEMENT, M.; BERTRAM, R. Investigations on Selective Flocculation with Different Mixtures of Minerals. **Erzmetall.**, v. 33, n. 2, p. 94-99, 1980.

MYAGCHENKOV, V. A.; KURENKOV, V. F. Applications of acrylamide polymers and copolymers: a review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 30, n. 2-3, p. 109-135, 1991.

NATARAJAN, K. A.; DEO, N. Role of bacterial interaction and bioreagents in iron ore flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 62, n. 1-4, p. 143-157, 2001.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. A short overview of the formation of aerated flocs and their applications in solid/liquid separation by flotation. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 124-132, 2012.

PATIL, D. P.; ANDREWS, J. R.; UHLHERR, P. T. Shear flocculation—kinetics of floc coalescence and breakage. **International journal of mineral processing**, v. 61, n. 3, p. 171-188, 2001.

PATRA, P.; NATARAJAN, K. A. Microbially induced flocculation and flotation for separation of chalcopyrite from quartz and calcite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, n. 1-4, p. 143-155, 2004.

PARRY, L. G. Magnetic properties of dispersed magnetite powders. **Philosophical Magazine**, v. 11, n. 110, p. 303-312, 1965.

PESCH, K. H. **Das Vorn-Hinten-Phänomen und sein Zusammenhang mit Eindrucksqualitäten**. Tese de Doutorado. 1966.

RAICHUR, A. M.; MISRA, M.; BUKKA, K.; SMITH, R. W. Flocculation and flotation of coal by adhesion of hydrophobic Mycobacterium phlei. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 8, n. 1-2, p. 13-24, 1996.

RAICHUR, A. M.; MISRA, M.; SMITH, R. W. Differential adhesion of hydrophobic bacteria onto coal and associated minerals. **Coal preparation**, v. 16, n. 1-2, p. 51-63, 1995.

SCHNEIDER, I. A. H.; MISRA, M.; SMITH, R. W. Bioflocculation of hematite suspensions with products from yeast cell rupture. **Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing**, v. 2, n. 4, p. 248-252, 1994.

SELIM, K. A.; ROSTOM, M. Bioflocculation of (Iron oxide – Silica) system using Bacillus cereus bacteria isolated from Egyptian iron ore surface. **Egyptian Journal of Petroleum**, 27(2): p. 235-240. 2018.

SER, F.; MILOSEVIC, M.; BULATOVIC, P. **Method of concentrating a chromite-containing ore**. U.S. Patent n. 3,473,656, 21 out. 1969.

SHARMA, P. K.; RAO, K. H. Adhesion of *Paenibacillus polymyxa* on chalcopyrite and pyrite: surface thermodynamics and extended DLVO theory. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 29, n. 1, p. 21-38, 2003.

SHARMA, P. K.; RAO, K. H., FORSSBERG, K. S. E.; NATARAJAN, K. A. Surface chemical characterisation of *Paenibacillus polymyxa* before and after adaptation to sulfide minerals. **International journal of mineral processing**, v. 62, n. 1-4, p. 3-25, 2001.

SHARMA, P. K. **Physico-chemical characterisation of microbial cell surface and bioflotation of sulfide minerals**. Tese de Doutorado. Luleå tekniska universitet. 1999.

SHASHIKALA, A. R.; RAICHUR, A. M. Role of interfacial phenomena in determining adsorption of *Bacillus polymyxa* onto hematite and quartz. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 24, n. 1, p. 11-20, 2002.

SMITH, R. W.; MIETTINEN, M. Microorganisms in flotation and flocculation: future technology or laboratory curiosity?. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 6-8, p. 548-553, 2006.

SMITH, R. W.; MISRA, M. Recent developments in the bioprocessing of minerals. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 12, n. 1, p. 37-60, 1993.

SMITH, R. W.; MISRA, M.; CHEN, S. Adsorption of a hydrophobic bacterium onto hematite: implications in the froth flotation of the mineral. **Journal of industrial microbiology and biotechnology**, v. 11, n. 2, p. 63-67, 1993.

SMITH, R. W.; MISRA, M. Mineral bioprocessing, an overview. **Mineral bioprocessing**, p. 3-26, 1991.

SOMASUNDARAN, P.; KRISHNAKUMAR, S. Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 123, p. 491-513, 1997.

SOMASUNDARAN, P.; MALTESH, C. Controlled Adsorption of Surfactant and Polymer-Surfactant Mixtures for Enhanced Separation/Beneficiation of Minerals. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 8, n. 1-4, p. 131-142, 1992.

SOMASUNDARAN, P. Fine particles treatment. **Research Needs in Mineral Processing, Somasundaran, P. and Fuerstenau, DW, eds., Columbia University**, p. 125-137, 1976.

SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Parametric aspect of hydrophobic flocculation technology. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 23, n. 2, p. 101-127, 2002.

SONG, S.; LU, S. Theory and applications of hydrophobic flocculation technology. In: **Developments in Mineral Processing**. Elsevier. p. C5-31-C5-38. 2000.

SONG, Q. Y.; XU, F.; TSAI, S. C. Magnetic seeding flocculation of weakly magnetic iron minerals. **International journal of mineral processing**, v. 34, n. 3, p. 219-229, 1992.

SRESTY, G. C.; RAJA, A.; SOMASUNDARAN, P. Selective flocculation of mineral slimes using polymers. **Recent developments in separation science**, v. 4, p. 93-105, 1978.

STOLARSKI, M.; EICHHOLZ, C.; FUCHS, B.; NIRSCHL, H. Sedimentation acceleration of remanent iron oxide by magnetic flocculation. **China Particuology**, v. 5, n. 1-2, p. 145-150, 2007.

SUBRAHMANYAM, T. V.; FORSSBERG, K. E. Fine particles processing: shear-flocculation and carrier flotation—a review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 30, n. 3-4, p. 265-286, 1990.

SVAROVSKY, L., Introduction to solid-liquid separation, in **Solid-Liquid Separation** (Fourth Edition), L. Svarovsky, Editor. Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 1-29, 2001.

TERMES, S. C.; WILFONG, R. L.; RICHARDSON, P. E. Insoluble crosslinked starch xanthate as a selective flocculant for sulfide minerals. **SME-AIME preprint**, p. 82-171, 1982.

VAN DER WAL, A.; NORDE, W.; ZEHNDER, A. J.; LYKLEMA, J. Determination of the total charge in the cell walls of Gram-positive bacteria. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 9, n. 1-2, p. 81-100, 1997.

VILLAR, J. W.; DAWE D. A. The Tilden Mine. A new processing technique for iron ore. *Ming Congr. J.* 61: p. 40-48. 1975.

VOLOVA, M. L.; LYUMBIMOVA, E. I.; AKOPOVA, K. S.; YAKUBOVICH, I. Selective flocculation of kaolinite-boehmite bauxites. **Tsvetn. Met.**, n. 11, p. 78-80, 1974.

YANG, S.; WANG, L. Structural and functional insights into starches as depressant for hematite flotation. **Minerals Engineering**, v. 124, p. 149-157, 2018.

YARRAR, B.; KITCHENER, J. A. Selective flocculation of minerals. **Trans. IMM, Sect. C**, v. 79, p. 23-33, 1970.

YOON, R.; SHI, J. Processing of kaolin clay. *Advance in Mineral Processing*. In: **Proceedings of the Arbiter Symposium**, ed. AIME, New York. 1986.

ZAPOLSKY A. K.; BARAN A. Coagulants and flocculants in water treatment processes. **Chemistry**, v. 204, 1987.

10 ARTIGOS CIENTÍFICOS

10.1 Artigo I:

Ultrafine quartz flocculation: Part I. System characterization and variables selection

Silva, J. P. P.; Silva, G. R.; Martins, A. H.; Kansaon, B.; Peres, A. E. C.

Abstract

A characterization study was performed to verify the more relevant physicochemical properties for quartz flocculation with polyacrylamide, as well as to define which variables should be further investigated regarding this flocculation system. Polyacrylamide was evaluated through molecular weight, radius of gyration, and infrared spectrometry. A natural quartz sample was investigated regarding its particle size distribution, specific surface area, mineralogical and chemical composition. The zeta potential of quartz with flocculant and surfactant was also analyzed. The results indicated that the quartz had high purity and particle sizes between 38 and 10 μm , which was within the intended particle size range; the flocculant presented a suitable molecular weight for the proposed flocculation system. Based on literature, nine variables were chosen to be investigated in Part II of this study: flocculant and surfactant concentration, flocculant and surfactant conditioning time, flocculation addition time, agitation intensity, pH of the suspension, flocculation time, and solid concentration.

keywords: quartz, flocculation, system characterization, variables.

Introduction

The adsorption of flocculants and surfactants depends on the microelectrophoretic behavior of minerals which can be affected by even small variations in the type and content of impurities in the mineral lattice (Al Mahrouqi *et al.*, 2017).

Contaminating crystalline species in the lattice are detected by X-ray diffraction (XRD). X-ray fluorescence (XRF) is a commonly used technique to check the purity of samples analysed by XRD, since it detects elements present at concentration below the detection limit of XRD (De Carvalho *et al.*, 2020).

The degree of polymerization, measured by the molecular weight, determines the action of a polymer as flocculant, dispersant or depressant. Molecular weights above 1.000.000 Da are considered adequate for flocculating action (Attia, 1992). Peres *et al.* (1994) reported the use of the PAM's SPA 15 and SPA 20, with molecular weights of 1200 Da and 2500 Da, respectively, in the successful dispersion of an oxidized zinc ore.

Different classes of flocculants are commercially available, but the most commonly used are the polyacrylamides, PAM. Based on the presence of ionic groups, PAMs are classified as non-ionic, anionic, or cationic. Most PAMs referred as non-ionic

are slightly anionic containing 1-3% of anionic groups arising from the hydrolysis of amide groups (Shatat *et al.*, 2018). The ionic class is important regarding electrostatic interactions of PAMs.

Etheramines are surfactants which are fully dissociated in the acidic pH range. The dissociation degree decreases with the pH increase. The pH at which the concentrations of the ionized and molecular species are equal is designated as pKa. The pKa depends on the chain length and is not disclosed by the manufacturers. Fernandes (2017) reported pKa values of 9.02 for medium chain ethermonoamine, 8.87 for medium chain etherdiamine, and 8.17 for long chain etherdiamine. Rocha *et al.* (2021) determined the pKa of Flotigam 7100 ethermonoamine at 9.4.

Oberlerchner *et al.* (2015) related that for a given polymer-solvent pair, the intrinsic viscosity is a unique function of the molecular mass. The polyacrylamide viscosity is dependent on the shear rate, indicating that their solution is a non-Newtonian fluid. The viscosity decreases with increasing shear rate up to approximately 1200 rpm, after which, it becomes nearly constant (Jung *et al.*, 2016). Another important measure of the effective size of a polymer molecule is the root-mean-square distance of the elements of the chain from its center of gravity, designated by $\sqrt{s^2}$, referred to as the radius of gyration of the molecule (Flory, 1953).

The flocculant chain length plays a key role on the adsorption process. Its contribution on collision efficiency, bridging bond and flocs strength is significant, as well as the particle sizes, which also affects the floc formation mechanism (Otsubo, 1992). There is a relevant equivalence between the flocculant molecular weight and the particle size. The agitation of the system was also indicated among the most important in flocculation, affecting the dispersion and adsorption of the flocculant molecule and the floc formation, growing, and breakage (Bulatovic, 2007). The chemical environment of the solution strongly affects the flocculant efficiency. Hulston *et al.* (2004) reported that the variables: pH, ionic strength, dosage, mixing condition, among others, affect the floc structure.

In general, a high molecular weight polymer adsorbs simultaneously on the surface of several mineral particles, yielding aggregates designated as flocs. The higher sedimentation velocity of these flocs enhances the solid liquid separation. Nevertheless, flocs of ultrafine or colloidal particles present low settling velocities, rendering necessary the use of a surfactant to cause a previous aggregation stage (Campêlo *et al.*, 2017).

Baltar & Oliveira (1998) reported adsorption of PAM on colloidal silica at pH 3 and no adsorption at pH 5.5. Guévellou *et al.* (1995) indicated that PAM adsorption on the sand surface decreased from 387 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ at pH 9.5 to 3 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ at pH 11.2.

McFarlane *et al.* (2005) measured the stirring speed in the range between 60 and 500 rpm. Better sediment consolidation was achieved in the speed range below 200 rpm and enhanced collision and aggregate formation conditions were observed between 200 and 300 rpm. It was also observed, through parabolic curves of sedimentation rate that, in this condition, the collisions were sufficient for reaching maximum flocculant adsorption and particle aggregation, keeping floc breaking at a minimum level. Owen *et al.* (2002) determined the formation of large and voluminous aggregates, as well as a high sedimentation rate, at 100 rpm stirring speed.

Regarding flocculant concentration, Owen *et al.* (2002) and Al-Hashmi *et al.* (2012) investigated the range between 30 and 100 g/t. Surfactant concentrations of 1×10^{-5} and 5×10^{-3} were used, respectively, by Baltar & Oliveira (1998) and (Campêlo *et al.* 2017). Flocculant conditioning times of 15, 120, and 180 seconds were used, respectively,

by Addai-Mensah *et al.* (2007), Ofori *et al.* (2011), Campêlo *et al.* (2017). Surfactant conditioning times of 15, 10 and 5 minutes were selected, respectively, by Raju *et al.* (1991), Lu e Song, (1991), Campêlo *et al.* (2017).

Solid concentrations between 10 and 45 mg/L were reported by Baltar & Oliveira (1998) and Owen *et al.* (2002). Flocculation times between 3 and 10 minutes were mentioned by McFarlane *et al.* (2005) and Campêlo *et al.* (2017). However, none of the references consulted addressed the effects of the variables and their interactions on the flocculation process. In this sense, the knowledge of the variable interactions in a flocculation system is of high relevance concerning the process efficiency. Therefore, the motivation of this investigation was to know the characteristics of the non-ionic polyacrylamide PAM and of the natural quartz, as well as to evaluate and define the variables that affect the destabilization of an aqueous suspension of ultrafine quartz.

The multiple variables of the mineral slurry flocculation process rendered this Part I of the study essential for the knowledge of the physicochemical properties of the flocculant nonionic polyacrylamide (PAM), the characteristics of the natural quartz sample, the electrokinetic behavior of quartz after adsorption of the flocculant (PAM) and surfactant (amine EDA). These results were used for the definition of the variables and their levels to be used in the flocculation system, Part II of the study.

Materials and methods

The quartz sample used in the study was collected at Corinto city in Minas Gerais, Brazil, presenting crystals of approximately 15 cm which weighed a total of 3.5 kg. The sample was subjected to comminution and classification steps, then a fraction in the particle size range between 38 and 10 μm was separated. To evaluate the role of surfactants on flocculation, a sample of etheramine Flotigam EDA (Clariant, Brazil) was obtained. The non-ionic polyacrylamide (PAM) was investigated as the flocculant, derived by polymerization of acrylamides, being also provided by Clariant (Brazil). Hydrochloric acid and sodium hydroxide, manufactured by Synth, were used as pH regulators.

The reagents were methylene blue, bromophenol blue, chloroform and were used in chemical analyses for the determination of charged surfactant groups present in the flocculant chemical structure, according to the methodology described by Jiang *et al.* (2014).

A Mastersize Micro (Malvern Instruments, United Kingdom) was used for particle size analysis and a S2 Ranger energy dispersion X-ray fluorescence spectrometer (Bruker, Germany) was used to evaluate the purity of the sample. The sample was also analyzed using an Empyrean X-ray diffraction in a diffractometer (Panalytical, United Kingdom). The specific surface area was analyzed using the BET multipoint method, in a NOVA-1000 surface area analyzer (Quantachrome Instruments, Germany).

The PAM was analyzed using Alpha II FTIR spectrometer (Bruker, Germany) ATR mode, 32 scans, at 4 cm^{-1} resolution. The PAM molecular weight was determined by its inherent viscosity, with the use of a DV-I Prime viscosimeter (Brookfield, USA). The radius of gyration of the flocculant molecule was then calculated from the values of inherent viscosity and molecular weight.

The zetameter ZD3-D-G 3.0+ (Zeta Meter, USA) was used for zeta potential determinations of quartz prior to and after PAM and surfactant adsorption. Mineral

aqueous suspensions were prepared in the presence of: (i) supporting electrolyte (10^{-3}M of NaCl), PAM (300g/t) and surfactant (10^{-4}M).

Results and discussion

The result of the particle size analysis shown in Figure 1, indicates that 100% of the material is $< 38 \mu\text{m}$ and 28% is $< 10 \mu\text{m}$.

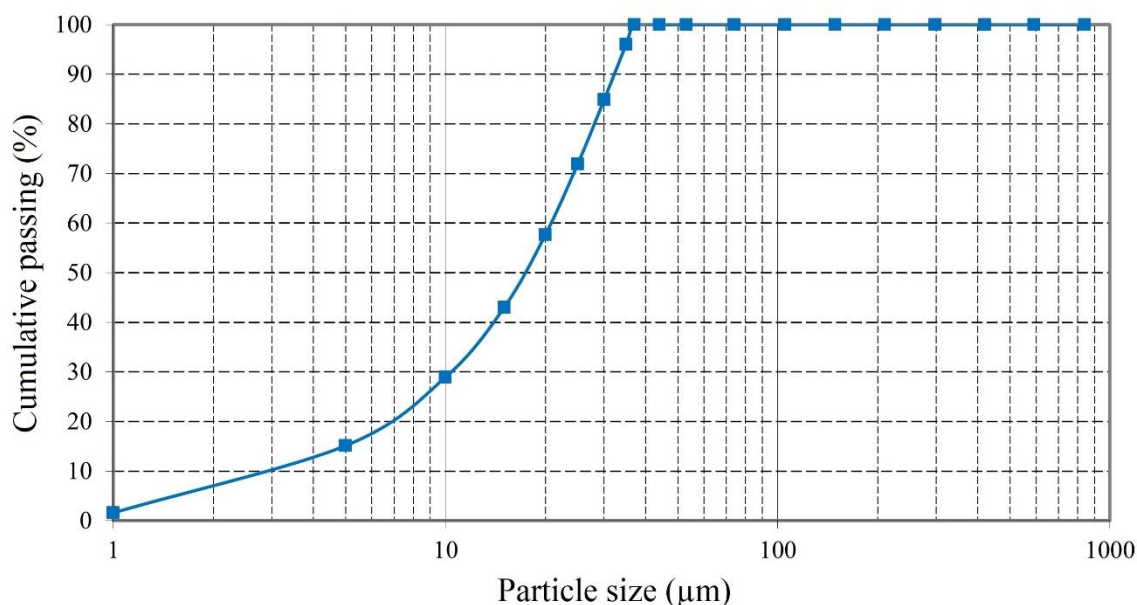


Figure 1. Particle size analysis of the quartz sample.

The results of the chemical analysis and the X-ray diffractogram of the quartz sample are shown, respectively, in Table 1 and Figure 2. It is observed that Si is the major element in the sample, being directly related to the mineral composition, which only identified quartz. No other mineral phases, which could be associate to other elements, were observed.

Table 1. Chemical analysis of the quartz sample.

LOI	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
0,13	<0,1	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,1	<0,01	<0,1	<0,01	99,72	0,01

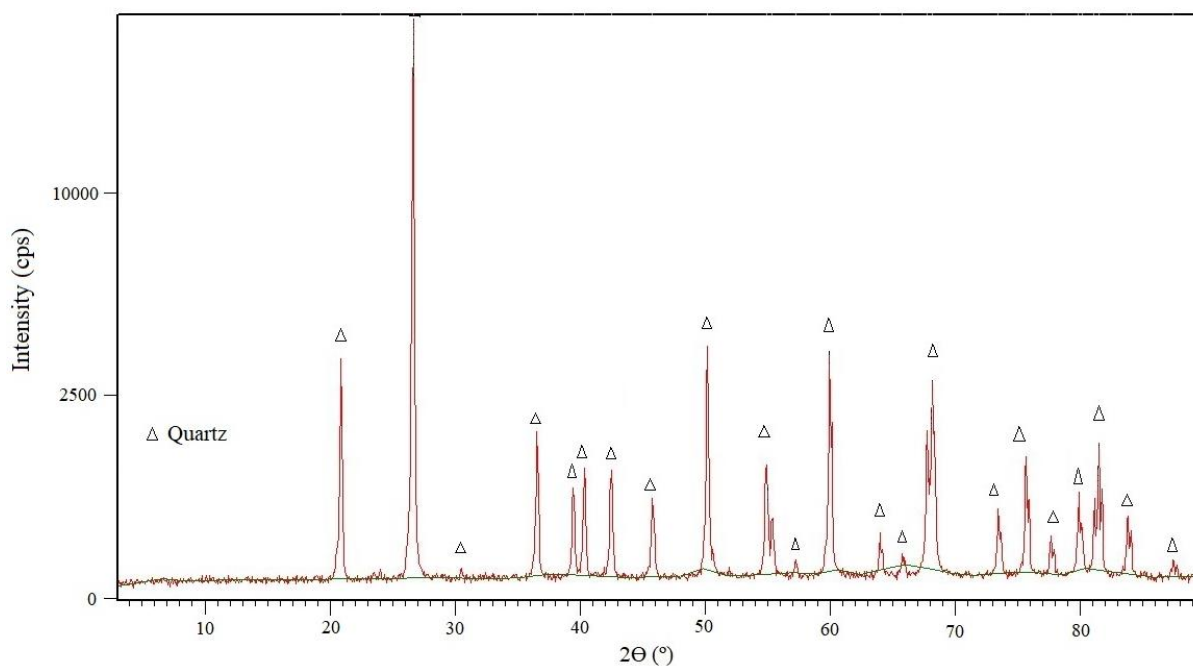


Figure 2. X-ray diffractogram of quartz sample ($\lambda K\alpha$ Cu=1,54060Å).

Figure 3 displays the result of the specific surface area of the quartz sample, obtained via BET multipoint analysis. The results show that the specific surface area is 0.496 m²/g.

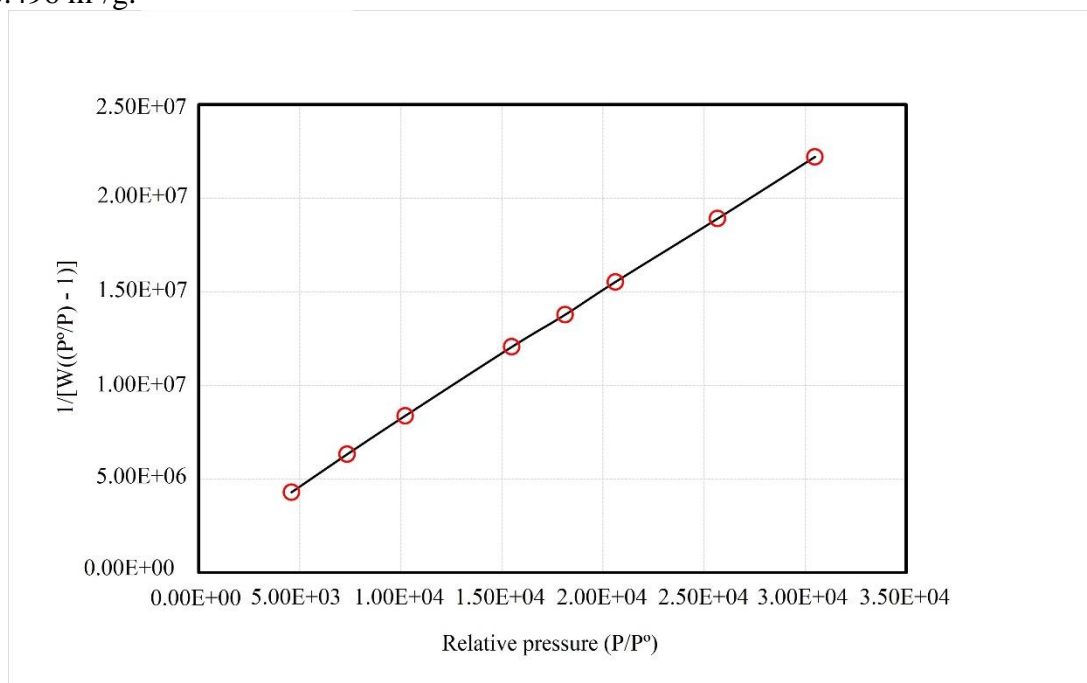


Figure 3. BET multipoint curve of the quartz sample.

Figure 4 shows the result of the PAM inherent viscosity. From extrapolation of the curve, the viscosity value found was 5.35 dl/g. Using Equation 1, given by Mark-Houwink-Sakurada (Oberlerchner *et al.*, 2015):

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

Where: M is molar mass and K and α are the polymer and system constants (Barnes, 2000). Considering the values of 3.7×10^{-4} and 0.66 for K and α , respectively, the molecular weight value of the flocculant was obtained:

$$M = (5.35 / 3.7 \times 10^{-4})^{1/0.66} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ g.mol}^{-1}.$$

The calculated PAM molecular weight, $2.0 \times 10^{-6} \text{ g.mol}^{-1}$, is within the range considered ideal for flocculation (Baltar & Oliveira, 1998).

The radius of gyration (R_g) of the molecule was calculated using the inherent viscosity value and the molecular weight, using Equation 2 (Otsubo & Watanabe, 1990).

$$[\eta]_{\text{iner}} M_w = \phi^{3/2} \Phi (R_g^2)^{3/2} \quad (2)$$

Where $(R_g^2)^{3/2}$ is the root mean square of gyration and Φ is the Flory-Fox parameter whose adopted value of $2.2 \times 10^{21} \text{ dl.mol}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ was suggested by Newman *et al.* (1954) and Otsubo & Watanabe (1990) and used by Baltar & Oliveira (1998). Therefore, the calculated value of the radius of gyration is 65.2 nm . The radius of gyration of the molecule is much smaller than the particles size. On flat surfaces, the thickness of the adsorbed polymer layer is roughly of the same order of magnitude as the radius of gyration of an isolated polymer chain in solution (Otsubo, 1992).

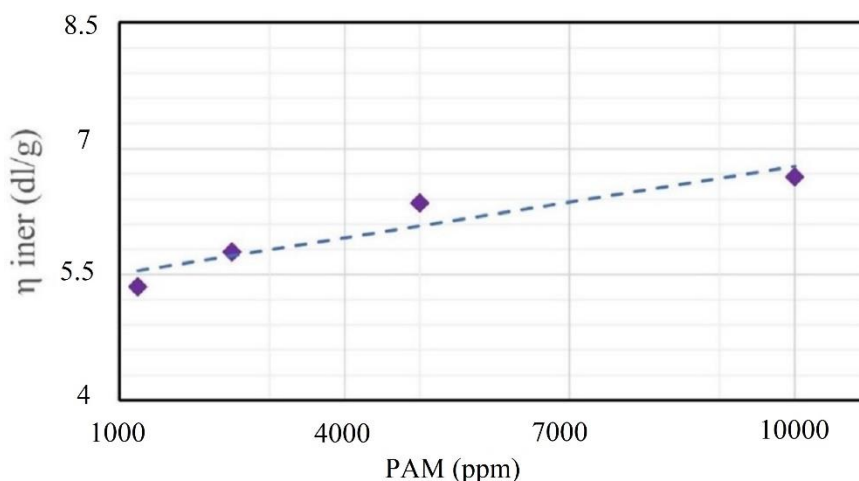


Figure 4. Viscosity variation with the concentration of the PAM in the presence of NaCl (1M). Viscosity determined at 25°C at a shear rate of 100 rpm.

Figure 5 presents the results of the investigation on the presence of cationic, anionic and non-ionic groups in the PAM structure. After reaction with bromophenol blue, the PAM solution did not present the blue color characteristic of cationic groups (image A). After the reaction with methylene blue and chloroform, the color of the solution changed to dark blue as the only color (image C), indicating the presence of non-ionic groups. If anionic groups were present, the solution would present different shades of blue in different layers.

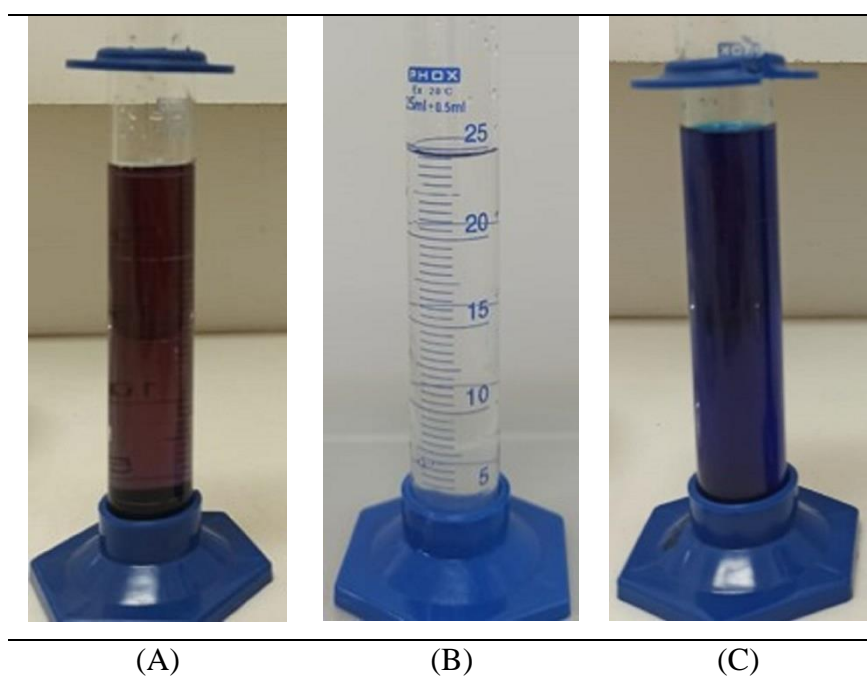


Figure 5. (A) PAM + bromophenol blue, (B) PAM blank (C) PAM + methylene blue + chloroform.

The result of the FTIR analysis of non-ionic PAM is shown in Figure 6.

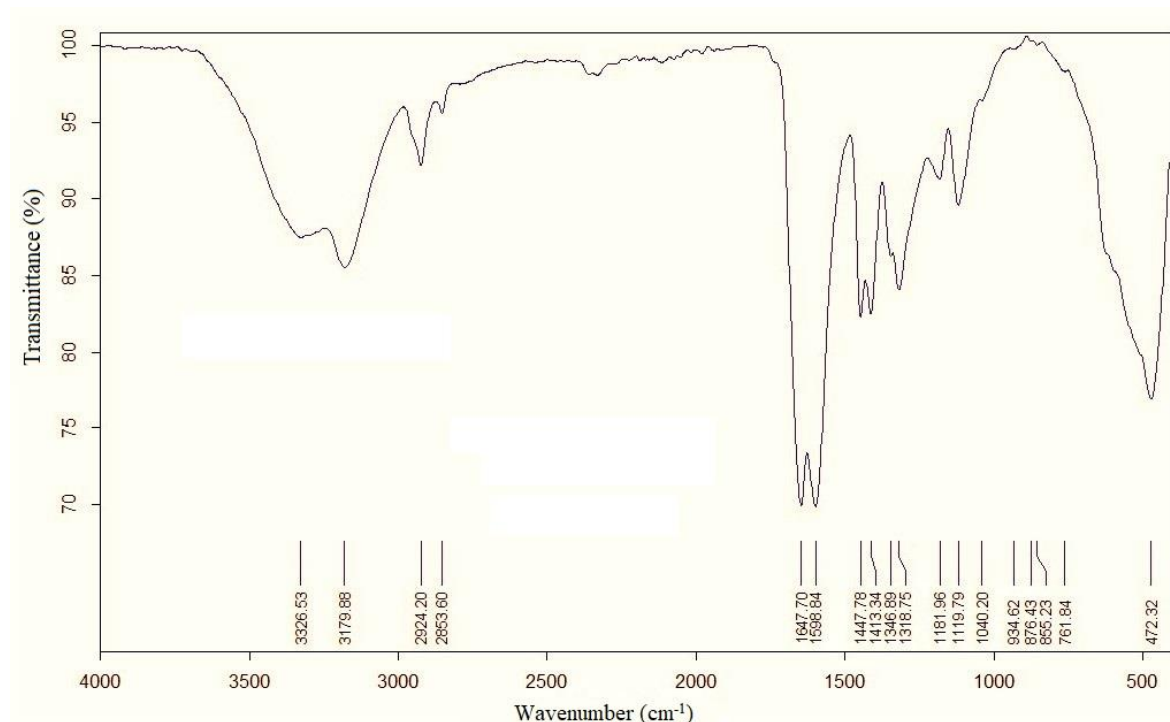


Figure 6. FTIR spectra of the PAM at wavelength between 500cm^{-1} and 4000 cm^{-1} .

Bands between 472 and 1040 cm^{-1} are indicated as shake and twist movements of the NH_2 group. There are two important stretching vibrations $\text{C} - \text{C}$ in 1612 and 1650 cm^{-1} , such vibrations were noted by Murugan *et al.* (1998) in 1125 and 1176 cm^{-1} . These vibrations can be observed, in the spectrum of figure 6, at the wavelengths of 1119 and 1181 cm^{-1} .

The amide group has three characteristic peaks: 1672 cm^{-1} , attributed to stretching vibration $-\text{C} = \text{O}$; 1610 cm^{-1} referring to flexion vibration $-\text{NH}_2$ and the 1425 cm^{-1} band, indicated to stretching vibration $-\text{CN}$ by Chiem *et al.* (2006), who also observed a characteristic peak in 1458 cm^{-1} attributed to scissor vibration $-\text{CH}_2$.

The two broad peaks observed at 1598 and 1647 cm^{-1} are attributed to NH_2 deformation vibration and $\text{C} - \text{O}$ vibration, respectively. The wavelengths at 2853 and 2924 cm^{-1} are associated with the symmetrical stretching of CH_2 . The two high intensity bands at 3326 and 3179 cm^{-1} are attributed to the $\text{N} - \text{H}$ stretching vibrations. Analysis of the normal coordinates of polyacrylamide predicts the bands at 3338 and 3171 cm^{-1} , noted by Murugan *et al.* (1998) at 3335 and 3198 cm^{-1} , referring to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of NH_2 , respectively.

Therefore, the spectra of scissor vibration $-\text{CH}_2$ and stretching vibrations of NH_2 and $-\text{C} = \text{O}$ indicate the presence of polyacrylamide main groups as alkane and carboxamide, respectively.

Table 2 presents the results of the PAM FTIR analysis.

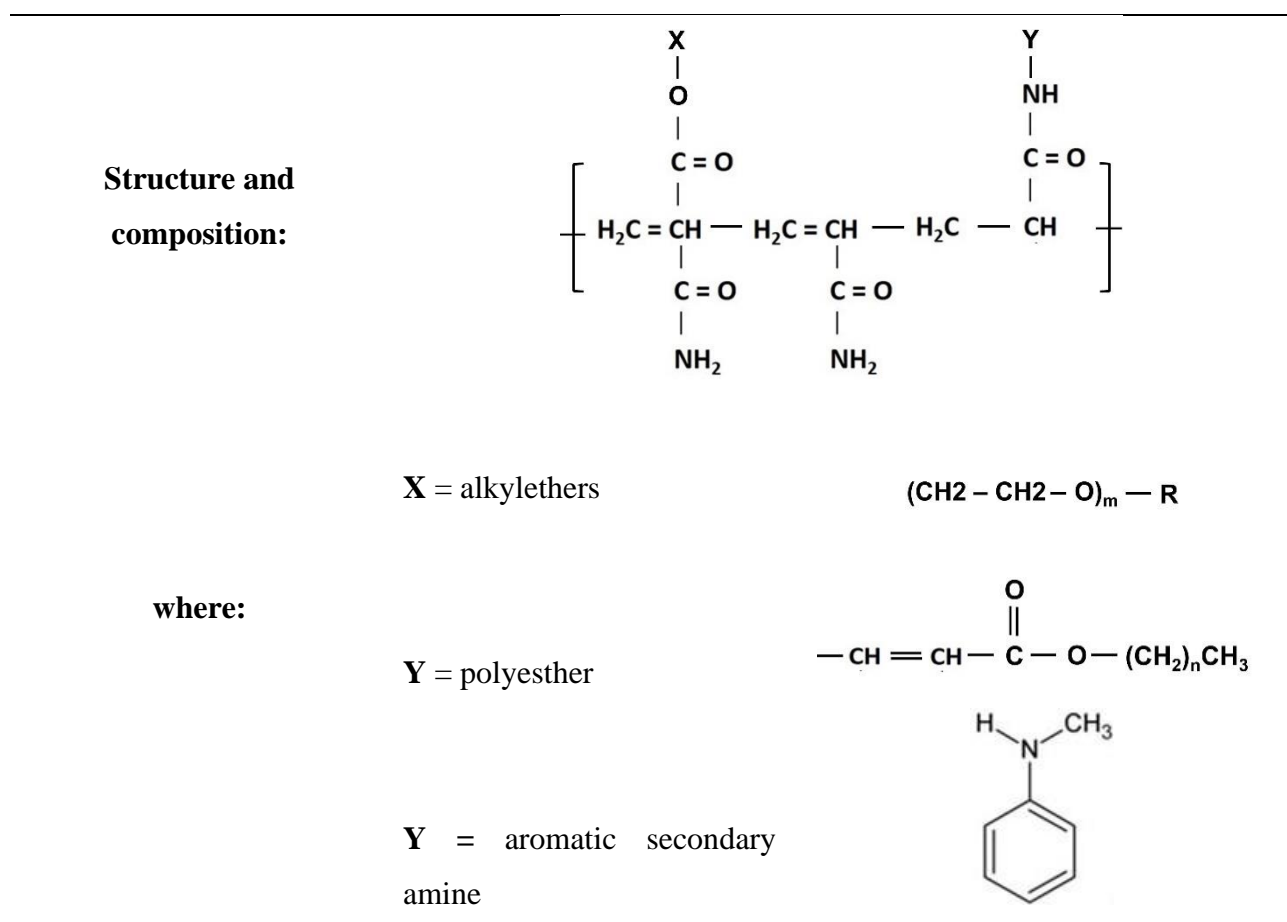
The proposed structure and composition for the PAM is presented in Table 3.

Table 2. PAM FTIR bands and assigned functional groups.

Wave number (cm^{-1})	Vibration	Functional group	References
472 - 1040	wagging and twisting vibration $-\text{NH}_2$	carboxamide	Jiang <i>et al.</i> 2014; Murugan <i>et al.</i> 1998
1119 - 1181	stretching vibration $\text{C} - \text{C}$	alkyl ethers	Murugan <i>et al.</i> 1998; Jiang <i>et al.</i> 2014
1318	deformation vibration $-\text{CH}$	secondary aromatic amines	Murugan <i>et al.</i> 1998 Jiang <i>et al.</i> 2014
1346	wagging vibration $-\text{CH}_2$	secondary aromatic amines	Murugan <i>et al.</i> 1998 Jiang <i>et al.</i> 2014
1413	vibration $-\text{C} - \text{N}$	carboxamide	Murugan <i>et al.</i> 1998; Chiem <i>et al.</i> 2006; Jiang <i>et al.</i> 2014
1447	scissoring vibration $-\text{CH}_2$	alkanes	Chiem <i>et al.</i> 2006

1598	bending vibration a – NH ₂	carboxamide	Murugan <i>et al.</i> 1998; Chiem <i>et al.</i> 2006; Jiang <i>et al.</i> 2014
1647	stretching vibration C = O	carboxamide	Murugan <i>et al.</i> 1998; Chiem <i>et al.</i> 2006; Jiang <i>et al.</i> 2014
2853 e 2924	asymmetric and symmetric stretching – CH ₂	alkanes	Murugan <i>et al.</i> 1998; Chiem <i>et al.</i> 2006
3179 e 3326	stretching vibration – NH ₂	carboxamide	Murugan <i>et al.</i> 1998; Chiem <i>et al.</i> 2006

Table 3. Proposed structure and composition for the PAM.



The zeta potential results of the quartz suspension in the presence of supporting electrolyte NaCl (10⁻³M), PAM (300g/t), and surfactant (10⁻⁴M) are shown in Figure 7.

The zeta potential values in the presence amine in the pH range above the PIE, pH 2, are in agreement with the less negative surface charge of the mineral. This is explained

by the adsorption of the cationic amine species on the quartz surface by an electrostatic attraction mechanism and immobilization by formation of hemimicelles proposed by Fuerstenau & Palmer (1975) and still presently accepted (Baltar, 2021).

The PAM adsorbs on the hydrophilic surface of quartz with excess negative charge through two mechanisms, first by electrostatic attraction and second by Van der Waals, adsorbing by hydrogen bonds with the PAM NH_2 group Baltar (2021), therefore decreasing the amount of negative sites from the surface and, consequently, rendering the zeta potential value less negative.

When considering H bonding between the polyacrylamide and the adsorbent, Lee and Somasundaran (1989) indicated that, more likely, the electronegative $\text{C}=\text{O}$ function of the amide acts as an H-bonding base and the oxide surface hydroxyls as an H-bonding acid. Therefore, not only the neutral undissociated SiOH group but also the positive SiOH^{2+} group can act as proton donors.

Although H-bonding is not considered as an electrostatic interaction, the fact that it is a bond between an electronegative and an electropositive group could render it charge dependent, therefore the positive SiOH^{2+} group should be at least as favorable or even more favorable than the neutral SiOH to form an H bond with the $\text{C} - \text{O}$ (Lee and Somasundaran, 1989).

For both reagents, adsorption was favored near the isoelectric point and decreases with increasing pH, indicating that adsorption decreases as the oxide surface charge increases.

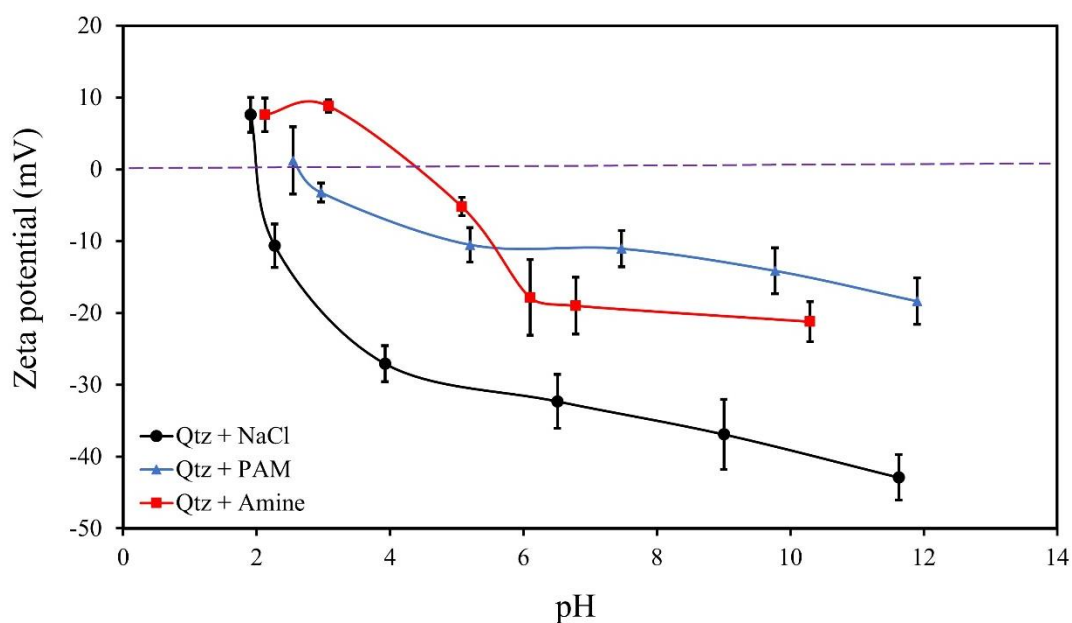


Figure 7. Quartz zeta potential in the presence of (i) supporting electrolyte NaCl (10^{-3} M), (ii) PAM (300g/t), (iii) surfactant (10^{-4} M).

Knowledge of the properties of the system ensures better control of flocculation, in addition to assisting in the identification and evaluation of variables in the flocculation system under study.

The main flocculation variables and ranges found in the literature are presented in Table 4. As each system is dependant on its unique physicochemical properties, the best flocculation conditions for quartz with PAM may be significantly different from those listed in Table 4, making it important to conduct an evaluation of these conditions and the variables synergistic interactions in the light of the characterization conducted in the present study.

Table 4. Main variables and conditions found in flocculation systems.

A		B		C	
PAM ($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	References	Amine ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	References	Surfactant conditionin g time (min)	References
30 – 86	Owen <i>et al.</i> , 2002	3.86×10^{-4}	Lu e Song, 1991		
250	McFarlane <i>et al.</i> , 200	$2.26 - 27.07 \times 10^{-5}$	Raju <i>et al.</i> , 1991		
15 – 100	Cengiz <i>et al.</i> , 2009	$1 - 8 \times 10^{-5}$	Baltar & Oliveira, 1998	10	Lu & Song, 1991
50 e 100	Al-Hashmi & Luckham, 2010	$0,1 - 5 \times 10^{-3}$	Campêlo <i>et al.</i> , 2017	15	Raju <i>et al.</i> , 1991
				5	Baltar & Oliveira, 1998

15; 40; 80 e 100	Al-Hashmi & Luckham, 2012	5	Campêlo <i>et al.</i> , 2017
5 – 25	Campêlo <i>et al.</i> , 2017		

D		E		F	
Addition time (s)	References	Flocculant conditioning time (s)	References	Agitation intensity (rpm)	References
180	Attia & Fuerstnau, 1980	180	Attia e Fuerstnau, 1980.	200	Gregory, 1988
60	Scott <i>et al.</i> , 1996	15	McFarlane <i>et al.</i> , 2005	250 - 1.500	Scott <i>et al.</i> , 1996
5	McFarlane <i>et al.</i> , 2005	15	Addai-Mensah <i>et al.</i> , 2007	100	Baltar e Oliveira, 1998
15	Cengiz <i>et al.</i> , 2009	120	Cengiz <i>et al.</i> , 2009	75 - 400	Owen <i>et al.</i> , 2002
180	Campêlo <i>et al.</i> , 2017	120	Ofori <i>et al.</i> , 2011	60 - 500	McFarlane <i>et al.</i> , 2005
		180	Campêlo <i>et al.</i> , 2017	350	Alagha, L. <i>et al.</i> , 2016
				300	Campêlo <i>et al.</i> , 2017
G		H		I	
pH	References	Flocculation time (min)	References	Solids (g/L)	References
3 – 12	Lee e Somasundaran, 1989	4	Attia e Fuerstnau, 1980.	30	Lee e Somasundaran 1989
4 – 8	Lecourtier <i>et al.</i> , 1990	5	Scott <i>et al.</i> , 1996	20	Page <i>et al.</i> , 1993
7 - 11,3	Guévellou <i>et al.</i> , 1995	10	McFarlane <i>et al.</i> , 2005	10	Baltar & Oliveira, 1998
3,5 - 5,5	Baltar & Oliveira 1998	2	Cengiz <i>et al.</i> , 2009	45	Owen <i>et al.</i> , 2002
2	H. Bessaies-Bey <i>et al.</i> , 2018	3	Câmpelo <i>et al.</i> , 2017	24	Câmpelo <i>et al.</i> , 2017

Conclusions

The present work characterized a quartz flocculation system. The quartz mineral sample with a high degree of purity, in the size range is between 38 and 10 μm and specific surface area of 0.496 m^2/g .

The calculated molecular weight of the non-ionic PAM, $2.0 \times 10^{-6} \text{ g.mol}^{-1}$, is within the range considered ideal for flocculation and the gyration radius of the molecule was determined to be 65.2 nm.

The FTIR spectrum showed the vibrations of the non-ionic PAM main constituents, carboxamide and alkane.

Electrokinetic determinations of quartz in the presence of the surfactant etheramine EDA showed strong adsorption near isoelectric points. The adsorption of the non-ionic PAM

is favored near the isoelectric point and adsorbs by two adsorption mechanisms, electrostatic and Van der Waals binding.

The characterization of the system is relevant for the control of the flocculation process, since the physicochemical properties of each system plays an important role in the definition of its optimal operation conditions. The main variables identified in literature should then be investigated in detail to better understand the influence of these properties in flocculation.

Acknowledgements

This study was financed in part by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

References

- ADDAI-MENSAH, J.; YEAP, K. Y.; MCFARLANE, A. J. The influential role of pulp chemistry, flocculant structure type and shear rate on dewaterability of kaolinite and smectite clay dispersions under couette Taylor flow conditions. *Powder technology*, v. 179, n. 1-2, p. 79-83, 2007.
- ALAGHA, L.; GUO, L., GHUZI, M., MOLATLHEGI, O.; XU, Z. Adsorption of hybrid polyacrylamides on anisotropic kaolinite surfaces: Effect of polymer characteristics and solution properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 498, p. 285-296, 2016.
- AL-HASHMI, A. R.; LUCKHAM, P. F. Characterization of the adsorption of high molecular weight non-ionic and cationic polyacrylamide on glass from aqueous solutions using modified atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 358, n. 1-3, p. 142-148, 2010.
- AL-HASHMI, A. R.; LUCKHAM, P. F.; AL-MAAMARI, R. S.; ZAITOUN, A.; AL-SHARJI, H. H. The role of hydration degree of cations and anions on the adsorption of high-molecular-weight nonionic polyacrylamide on glass surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 415, p. 91-97, 2012.
- AL MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. *Advances in colloid and interface science*, v. 240, p. 60-76, 2017.
- ATTIA, Y. A.; FUERSTENAU, D. W. The adsorption of polyacrylamide flocculants on apatites. *Colloid and Polymer Science*, v. 258, n. 12, p. 1343-1353, 1980.
- ATTIA, Y. A. Flocculation. In: **Developments in Mineral Processing**. Elsevier, p. 277-308. 1992.
- BALTAR, C. A. M; OLIVEIRA, J. F. Interação polímero-surfatante e seus efeitos nas características dos flocos. In: XXXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral, 1998. Águas de São Pedro-SP. (Anais). Águas de São Pedro-SP: 1998. p. 626 – 643. (In Portuguese)

- BALTAR, C. A. M. **Flotação: em nova abordagem**. Recife: Ed. UFPE, p. 537. 2021. (in Portuguese)
- BARNES, H. **A Handbook of Elementary Rheology**, vol. 1. The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Wales, UK, 2000.
- BESSAIRES-BEY, H.; FUSIER, J.; HARRISSON, S.; DESTARAC, M.; JOUENNE, S.; PASSADE-BOUPAT, N.; SANSON, N. Impact of polyacrylamide adsorption on flow through porous siliceous materials: State of the art, discussion and industrial concern. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 531, p. 693-704, 2018.
- BULATOVIC, S. M. Dispersion, coagulation and flocculation. In: **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores**. Elsevier, 2007. 446p. cap 11, p. 215-233.
- CAMPÊLO, L. D.; BALTAR, C. A. M.; FRANÇA, S. C. A. The importance of an initial aggregation step for the destabilization of an anatase colloidal suspension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 531, p. 67-72, 2017.
- CENGIZ, I.; SABAH, E., OZGEN, S.; AKYILDIZ, H. Flocculation of fine particles in ceramic wastewater using new types of polymeric flocculants. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, n. 3, p. 1258-1264, 2009.
- CHIEM, L. T.; HUYNH, L.; RALSTON, J.; BEATTIE, D. A. An in situ ATR-FTIR study of polyacrylamide adsorption at the talc surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, n. 1, p. 54-61, 2006.
- DE CARVALHO, J. A. E.; BRANDÃO, P. R. G.; HENRIQUES, A. B.; DE OLIVEIRA, P. S.; CANÇADO, R. Z. L. & DA SILVA, G. R. Selective flotation of apatite from micaceous minerals using patauá palm tree oil collector. *Minerals Engineering*, v. 156, p. 106474, 2020.
- FERNANDES, P. A. *Efeito do tipo de éter amina na hidrofobicidade do quartzo no processo de flotação catiônica reversa de minério de ferro*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2017, 100p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). (in Portuguese)
- FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. Cornell University Press, p. 401. 1953.
- FUERSTENAU, M. C.; PALMER, B. R. Anionic flotation of oxides and silicates. In: **Flotation: A. M. Gaudin Memorial**. New York: AIME 1976. Volume 1, p. 117 – 147.
- GUÉVELLOU, Y.; NOÏK, C., LECOURTIER, J.; DEFIVES, D. Polyacrylamide adsorption onto dissolving minerals at basic pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 100, p. 173-185, 1995.
- GREGORY, J. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. *Colloids and Surfaces*, v. 31, p. 231-253, 1988.
- JUNG, J.; JANG, J.; AHN, J. Characterization of a polyacrylamide solution used for remediation of petroleum contaminated soils. *Materials*, v. 9, n. 1, p. 16, 2016.
- HULSTON, J.; DE KRETZER, R. G.; SCALES, P. J. Effect of temperature on the dewaterability of hematite suspensions. *International Journal of Mineral Processing*, v. 73, n. 2-4, p. 269-279, 2004.
- LEE, L. T.; SOMASUNDARAN, P. Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals. *Langmuir*, v. 5, n. 3, p. 854-860, 1989.
- LECOURTIER, J.; LEE, L. T.; CHAUVETEAU, G. Adsorption of polyacrylamides on siliceous minerals. *Colloids and Surfaces*, v. 47, p. 219-231, 1990.

- LU, S.; SONG, S. Hydrophobic interaction in flocculation and flotation 1. Hydrophobic flocculation of fine mineral particles in aqueous solution. *Colloids and surfaces*, v. 57, n. 1, p. 49-60, 1991.
- MCFARLANE, A. J.; BREMMELL, K. E.; ADDAI-MENSAH, J. Optimising the dewatering behaviour of clay tailings through interfacial chemistry, orthokinetic flocculation and controlled shear. *Powder technology*, v. 160, n. 1, p. 27-34, 2005.
- MURUGAN, R.; MOHAN, S.; BIGOTTO, A. FTIR and polarised Raman spectra of acrylamide and polyacrylamide. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 32, n. 4, p. 505, 1998.
- NEWMAN, S.; KRIGBAUM, W. R.; LAUGIER, C.; FLORY, P. J. Molecular dimensions in relation to intrinsic viscosities. *Journal of Polymer Science*, v. 14, n. 77, p. 451-462, 1954.
- OBERLERCHNER, J. T.; ROSENAU, T.; POTTHAST, A. Overview of methods for the direct molar mass determination of cellulose. *Molecules*, v. 20, n. 6, p. 10313-10341, 2015.
- OFORI, P.; NGUYEN, A. V., FIRTH, B., MCNALLY, C.; OZDEMIR, O. Shear-induced floc structure changes for enhanced dewatering of coal preparation plant tailings. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 2-3, p. 914-923, 2011.
- OTSUBO, Y.; WATANABE, K. Rheological studies on bridging flocculation. *Colloids and Surfaces*, v. 50, p. 341-352, 1990.
- OTSUBO, Y. Effect of particle size on the bridging structure and elastic properties of flocculated suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 153, n. 2, p. 584-586, 1992.
- OWEN, A. T.; FAWELL, P. D.; SWIFT, J. D.; FARROW, J. B. The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance. *International Journal of Mineral Processing*, 67(1-4), p. 123-144, 2002.
- PERES, A. E. C.; BORGES, A. A. M; GALÉRY, R. The effect of the dispersion degree on the floatability of an oxidized zinc ore. *Minerals Engineering*, v. 7, n. 11, p. 1435-1439, 1994.
- PAGE, M.; LECOURTIER, J.; NOÏK, C.; FOISSY, A. Adsorption of polyacrylamides and of polysaccharides on siliceous materials and kaolinite: influence of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 161, n. 2, p. 450-454, 1993.
- RAJU, G. B.; SUBRAHMANYAM, T. V.; SUN, Z.; FORSLING, W. Shear-flocculation of quartz. *International Journal of Mineral Processing*, v. 32, n. 3-4, p. 283-294, 1991.
- SCOTT, J. P.; FAWELL, P. D.; RALPH, D. E.; FARROW, J. B. The shear degradation of high-molecular-weight flocculant solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, n. 12, p. 2097-2106, 1996.
- SHATAT, R. S.; NIAZI, S. K.; AL BATATI, F. S. Synthetic Polyelectrolytes based on polyacrylamide: non-ionic, anionic and cationic Polyacrylamides and their applications in water and wastewater treatment: literature review. *Chemical Science International Journal*, v. 25, n. 4, p. 1-8, 2018.

10.2 Artigo II:

Ultrafine quartz flocculation: Part II. Main variables

Silva, J. P. P.; Silva, G. R.; Martins, A. H.; Kansaon, B.; Peres, A. E. C.

Abstract

Flocculation is a complex process, usually dependant on various conditions to perform adequately. Nevertheless, the relevance and interaction of the process variables is not easily found in literature. In this research, nine variables of the ultrafine quartz flocculation system, defined in Part 1 of this study, were analysed. The effects of each variable and their interactions in the system were investigated based on flocculation and sedimentation tests. The experiments were planned in a (2^9) fractioned factorial method with nine variables at two experimental levels, conducted in 32 tests. The results were statistically evaluated with the supernatant turbidity as experimental response. The flocculant concentration (4.07%), the surfactant conditioning time (2.88%), the suspension pH (5.49%), the solids concentrations (4.05%), and the stirring intensity (3.51%) presented a significant contribution for the flocculation of ultrafine quartz. The flocculant concentration and the surfactant conditioning time showed the most relevant interactions with the main variables.

Key words: flocculation, ultrafine quartz, turbidity, fractioned factorial method.

Introduction

Strong agitation of the system can result in the breakage of the flocculant molecule and reduce its bridging capacity. A clear relationship has been observed between the shearing effect, the surface chemistry, the structure of flocculant-particle interactions and surface dehydration (McFarlane, *et al.*, 2005). The intensity of agitation has a strong influence on the sedimentation rate and, at lower level, on the sediment consolidation (Ofori *et al.*, 2011). Also, the agitation of the system was indicated as the third variable among those most important in flocculation, affecting the dispersion and adsorption of the flocculant molecule and the floc formation, growing, and breakage (Bulatovic, 2007). Owen *et al.* (2007) indicated the agitation intensity as a critical factor, with effective action on mixing and adsorption of the flocculant, promoting adequate conditions for the formation of bridges between polymer and particles, while excessive agitation breaks the flocs (Heath *et al.*, 2006).

Small flocs have been observed to be formed at low flocculant concentrations, while increasing the adsorption density results in the addition of more particles to the floc and an increase in its size and sedimentation rate (Cengiz *et al.*, 2009). Slow adsorption of a non-ionic polyacrylamide on flat glass surface, at concentrations of 50 and 100 g/t, was observed by (Al-Hashmi & Luckham, 2010).

The increase in flocculant adsorption after previous surfactant adsorption was reported by Broseta & Medjahed (1995). The highest aggregation level was observed at surfactant concentration of 3.86×10^{-4} mol. L⁻¹, between pH 3.0 and 8.5, indicating good correlation between hydrophobicity and quartz flocculation (Lu & Song, 1991). According to Baltar & Oliveira (1998), the co-adsorption of polyacrylamide and surfactant occurs via chain to chain interaction between hydrophobic portions of the flocculant and the exposed portions of the previously adsorbed surfactant.

Regarding the surfactant conditioning time for maximum flocculation, different values have been reported: 15 minutes for quartz < 5 µm Raju *et al.*, (1991), 10 minutes for 1% w/w for fine quartz (Lu & Song, 1991), and 5 minutes for colloidal anatase Campêlo *et al.*, (2017). McFarlane *et al.* (2005) used 5 seconds of flocculant addition and conditioning to a smectite and kaolinite suspension. Cengiz *et al.* (2009) used 15 seconds addition and 120 seconds conditioning times in the flocculation of aqueous ceramic tailings, values similar to those used by Ofori *et al.* (2011) for charcoal tailings. Addition and conditioning times of 180 seconds were selected by Campêlo *et al.*, (2017) in flocculation studies of colloidal anatase suspension. The suspension pH, flocculation time, and concentration were checked and compared to the literature. However, it is worth mentioning that, from all cases analyzed, information on the relevance of each variable alone and their interactions in the flocculation process were scarce.

The motivation for this study was to verify which variables are relevant in the flocculation of ultrafine quartz, indicating the most statistically significant variables and their interactions.

Materials and Methods

A natural quartz sample was collected in Minas Gerais state, Brazil and, after the comminution and classification stages, the particles in the size range between 38 and 10 µm was reserved for the experiments. Hydrochloric acid and sodium hydroxide, manufactured by Synth, were used to adjust the suspension pH at 3 and 11, respectively, controlled using a Digimed pHmeter model DM-22. Etheramine Flotigam EDA, Clariant, was utilized as surfactant at concentrations of 3.2×10^{-5} and 1.6×10^{-3} mol. L⁻¹. The flocculant was a non-ionic polyacrylamide (PAM) acquired with Clariant, with molecular weight 2.0×10^6 g.mol⁻¹, added at the concentrations of 30 and 300 g/t.

The quartz aliquots with 2.5 and 10.0 g, resulting in solid concentrations of 5 and 20 g.L⁻¹, respectively, were weighed in an AY220 precision balance (Shimadzu), and then conditioned for 2 minutes in a SoniClean 2PS ultrasonic washer (Sanders), for better particle dispersion. The water used was purified by reverse osmosis in a Q385 filter (QUIMIS), for better control of the suspension chemical environment.

A RW20 mechanical stirrer (IKA) was used for controlled agitation of the suspension. para at 290 and 550 rpm.

The supernatant turbidity was measured by a TL2350 turbidimeter (HACH).

The experimental sequence was: (i) weighing and ultrasonic cleaning of the sample, (ii) suspension pH adjustment, (iii) addition of the suspension into the mechanical stirrer, (iv) addition of the surfactant, (v) addition of the flocculant, (vi) addition of the suspension into the beaker and settling for 15 min, (vii) collecting supernatant samples at every 2 min for 12 min, (viii) registering the solid liquid interface at each 2 min, (ix) registering the final compact sediment height after 15 min.

Samples of the compacted quartz sediment from the flocculation and sedimentation tests were dried at room temperature and analysed in the Quanta 200 electron scanning microscope.

The fractional factorial design method with nine independent variables at two experimental levels (high and low) was applied to identify the statistical significance of the investigated variables (Antony, 2014; Montgomery, 2017; MA, H. *et al.*, 2017). The nine variables and their respective experimental levels are shown in Table 1. The statistical software Minitab20® was used in the statistical planning of the experiments and statistical evaluation of the achieved results. The replicated central points were used to calculate the pure error, as suggested by (Bradley, 2007).

Table 1. Variables and their adopted experimental levels.

Variables	Symbols	Units	Experimental levels	
			(-) low	(+) high
Flocculant concentration	A	g.t-1	30	300
Surfactant concentration	B	mol. L-1	0.000032	0.0016
Surfactant conditioning time	C	min	5	15
Flocculant addition time	D	s	5	180
Flocculant conditioning time	E	s	10	300
Agitation during flocculation	F	rpm	290	550
Suspension pH	G	-	3	11
Flocculation time	H	min	2	10
Solids concentration	J	g. L-1	5	20

Results and discussion

The turbidity results at three conditions, one without reagents (blank) and two with reagents, at pH= 3.0, are shown in Figure 1. Decrease of the turbidity values was observed in the presence of flocculant and surfactant at both PAM concentrations and the final turbidity level was reached at a lower settling time (4 min) for the high flocculant concentration. These results agree with the characterization of the system conducted in Part I of the study, as quartz presented an IEP close to pH 2. The mineral's low surface charges found acidic conditions favors aggregation, which is obtained through flocculation.

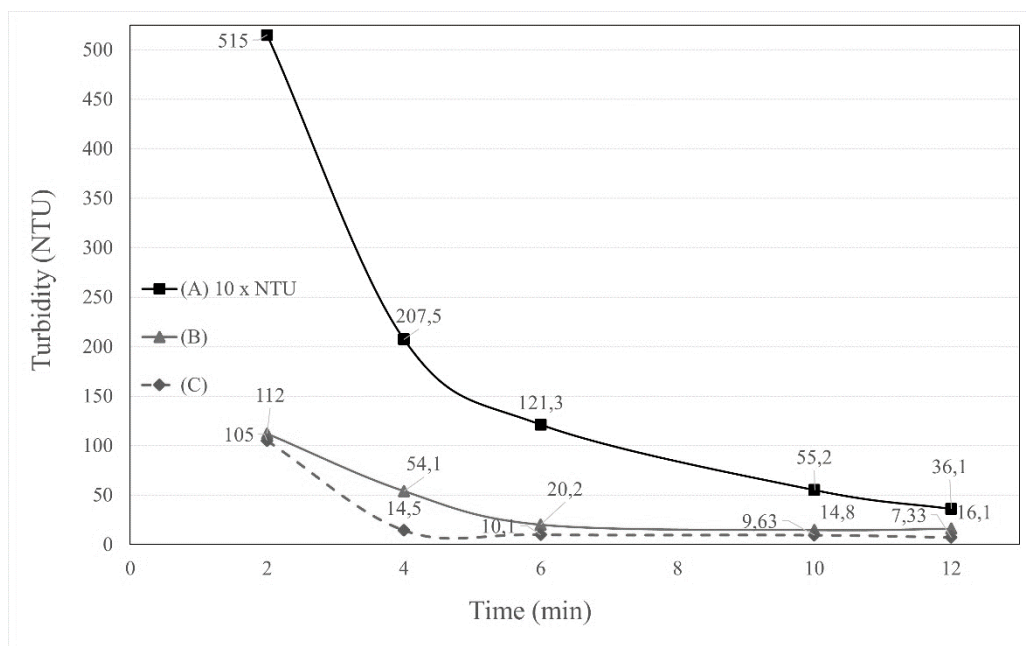


Figure 1. Turbidity curves of quartz -38+10 μ m, (A) blank (B) 300g/t PAM; (C) 30g/t PAM; pH 3.0; 0.2% solids; 3.2×10^{-5} mol. L $^{-1}$ EDA; 550 rpm.

Figure 2 shows the results of turbidity, at pH 11.0, for three conditions, one without reagents (blank) and two in the presence of reagents. The use of reagents (flocculant and surfactant) resulted in the decrease of turbidity at pH 11. However, when compared to the acidic conditions shown in Figure 1, the turbidity levels are much higher, indicating the influence of the more electronegative surface of quartz on the flocculation conditions. This behaviour is consistent with the results of Part I of the study, which indicates the mineral surface charges favor stability and not aggregation at alkaline pH.

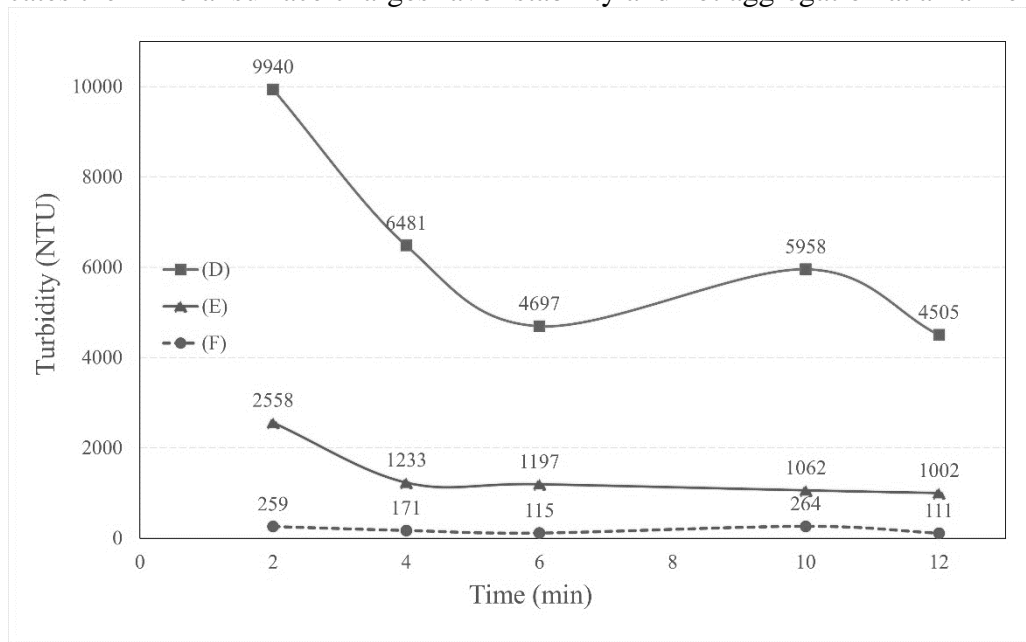


Figure 2. Turbidity curves of quartz -38+10 μ m, (D) blank; (E) 300g/t PAM + 1.6×10^{-3} mol. L $^{-1}$ EDA; (F) 30g/t PAM + 3.2×10^{-5} mol. L $^{-1}$ EDA; pH 11.0; 0.2% solids; 550 rpm.

The sediment images at the final settling time of the six conditions addressed in Figures 1 and 2 are presented in Figure 3. The clarification of the water was fast for conditions B and C with a well defined separation between the solid and liquid phases in less than two minutes, with formation of compact sediment with minimal water retention. Regarding conditions E and F, obtained for flocculation at pH 11.0, it was not possible to achieve a clear separation between the solid and liquid phases.

The turbidity results and the sediments images, shown in Figure 3, indicate that effective flocculation was obtained only in the acidic condition. Although Figure 2 shows a decrease in turbidity at pH 11.0, Figures 3E and 3F display no effective flocculation in this condition.

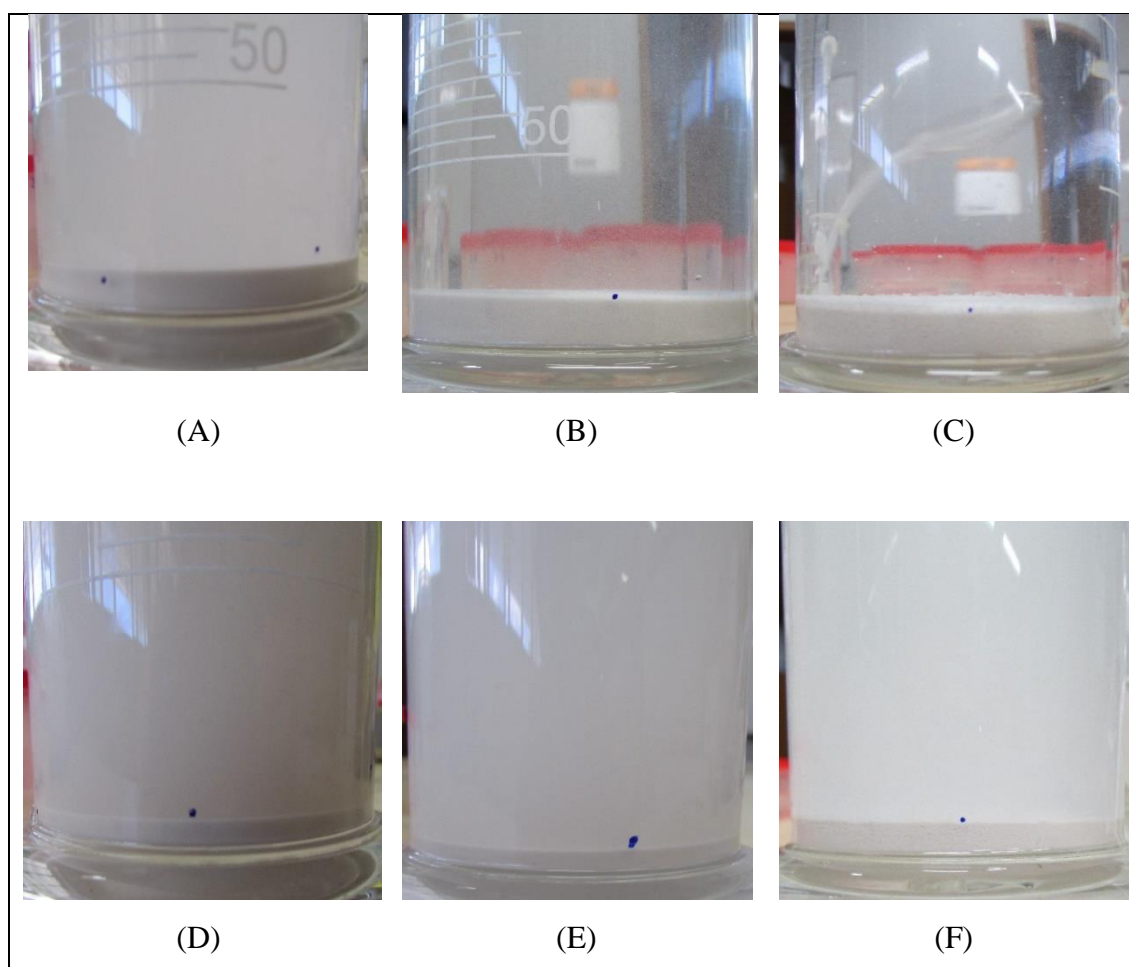


Figure 3. Final quartz -38+10 μ m sediment at pH 3: (A) blank; (B) 300g/t PAM; (C) 30g/t PAM; 3.2×10^{-5} mol. L $^{-1}$ EDA, and at pH 11: (D) blank; (E) 300g/t PAM + EDA 1.6×10^{-3} mol. L $^{-1}$ EDA; (F) 30g/t PAM + 3.2×10^{-5} mol. L $^{-1}$ EDA; 0.2% solids; 550 rpm.

Table 2 presents the results of compact sediment height and settling velocity under the six conditions addressed in Figures 1, 2, and 3.

Table 2. Compact sediment height and sedimentation velocity for conditions A, B, C, D, E and F.

Symbol	Condition	Compacted sediment height (mm)	Sedimentation velocity (cm/min)
A	without reagents (pH 3.0)	3.0	0.018
B	pH 3.0	3.0	4.0
C	pH 3.0	3.0	5.5
D	without reagents (pH 11.0)	2.0	0.0018
E	pH 11.0	2.0	0.02
F	pH 11.0	4.0	0.06

Significant flocculation and settling results in the presence of PAM and EDA were obtained at pH 3.0, but not at pH 11.0, also showing the effect of pH on the process. Considering that the negative surface charge of oxides increases at more alkaline pH values (Griot & Kitchener, 1965; Gebhardt & Fuerstenau, 1982) and that polyacrylamide hydrolysis at pH 10 (Hollander, 1979 apud Lee & Somasundaran, 1989), the decrease or absence of PAM adsorption at pH 11, due to electrostatic repulsion, explains the results displayed in Table 2.

Back scattered scanning electron microscopy (BSE SEM) images of flocs formed under condition C, presented and discussed in Figure 1 and Table 2, are shown in Figure 4. It is possible to observe compact flocs in the size range between 150 and 400 μm , with noticeable sphericity, in agreement with (Baltar & Oliveira, 1998) who stated that the previous adsorption of surfactant yields large and compact flocs at high sedimentation velocity.

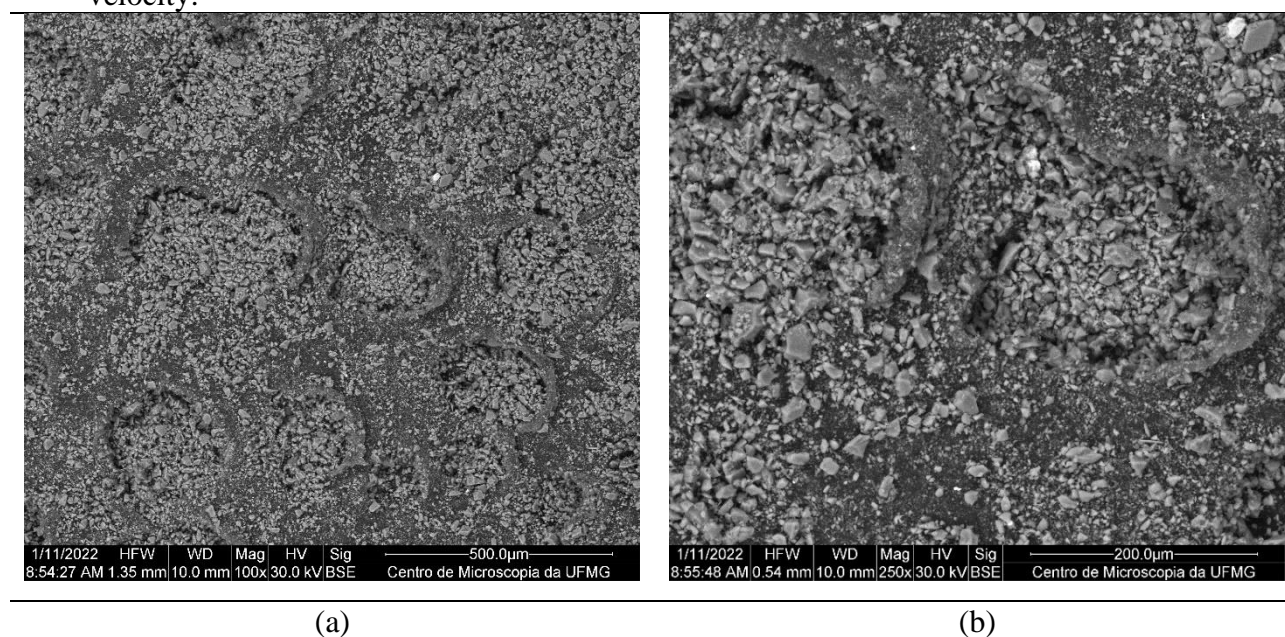


Figure 4. Back scattered scanning electron microscopy images of flocs formed under condition C. (a) 100x magnification e (b) 250x magnification.

Table 3 shows the confounding structure of interaction for the flocculation variables, up to the third order. This structure describes the confounding pattern which occurs in the analysed experiment. The confounding terms are designated as aliases.

Table 3. Structure of confounding interaction for the flocculation variables.

Aliases	Continuation of aliases
I	I
A	AC + BDF + BEG + DEJ + FGJ
B + CHJ + DGJ + EFJ	AG + BCE + BFH + CFJ + EHJ
C + BHJ + DGH + EFH	AJ + CDE + CFG + DFH + EGH
D + BGJ + CGH + EFG	BD + GJ + ACF + AEH
E + BFJ + CFH + DFG	BE + FJ + ACG + ADH
F + BEJ + CEH + DEG	BH + CJ + ADE + AFG
G + BDJ + CDH + DEF	CF + EH + ABD + AGJ
H + BCJ + CDG + CEF	CG + DH + ABE + AFJ
J + BCH + BDG + BEF	DE + FG + ABH + ACJ

Figure 5 shows the results of normal probability of the standardized effects and the individual contributions of each variable and their interactions on the supernatant turbidity for each flocculant experiment indicated in Table 1. More significant contributions were observed from: flocculant concentration, surfactant conditioning time, agitation intensity, suspension pH, and solid concentration.

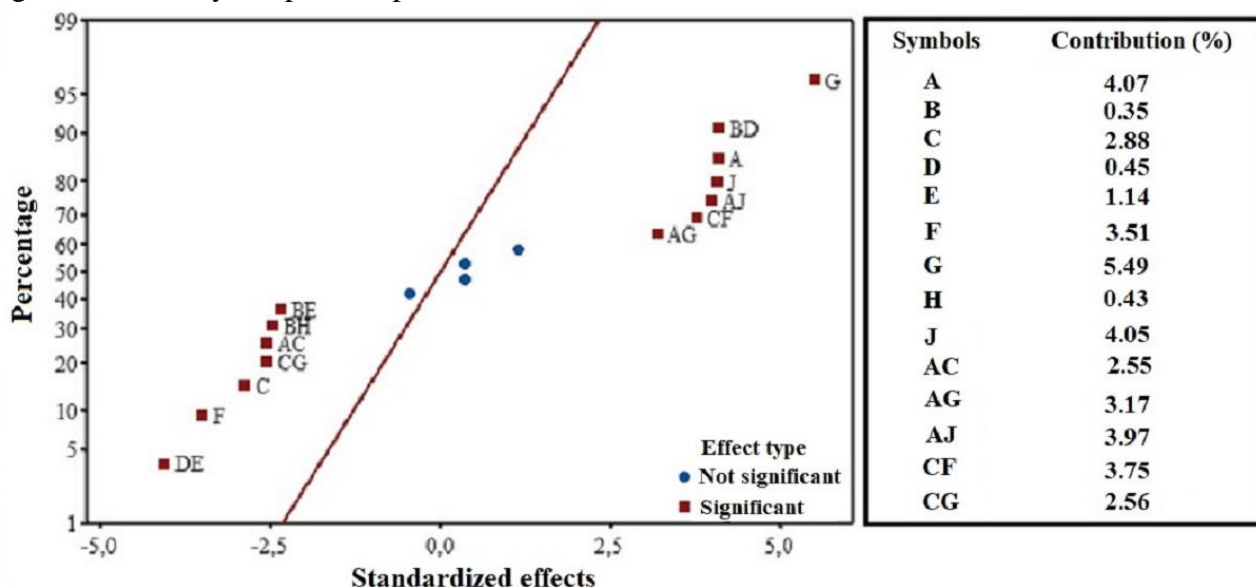


Figure 5. Normal probability of the supernatant turbidity effects for the flocculation analyses.

The variables surfactant concentration (B), flocculant addition time (D), flocculant conditioning time (E), and flocculation time (H) did not present significant effects on the experimental response. The sequence of significance is: pH (G) > flocculant concentration (A) > solid concentration (J) > variable interaction AJ > variable interaction CF > agitation intensity (F) > variable interaction AG > surfactant conditioning time (C) > variable interactions CG > variable interaction AC. Nevertheless, it is relevant to notice that all factors and interactions to the left of the plot central line have a negative effect on the response; for example, a change from low level (-) to high level (+) of the main variables (F and C), indicates reduction of turbidity. The opposite occurs with the variables to the right side of the center line, for which the same change indicates increased turbidity.

The results of the influence of interactions between the variables on the supernatant turbidity are presented in Figure 5. The flocculant concentration (A) presented strong interaction with the surfactant conditioning time (AC), the pH (AG) and the solid concentration (AJ). The surfactant conditioning time (C) showed strong interaction with the agitation intensity (CF), the suspension pH (CG) and the solid concentration (CJ). These considerations are consistent with the values of contribution on Figure 4 for such interactions. It is important to observe (see Table 3) that these interactions, besides being of the significant variables, are also confounded with third or second order interactions of variables which are not significant to the experimental response.

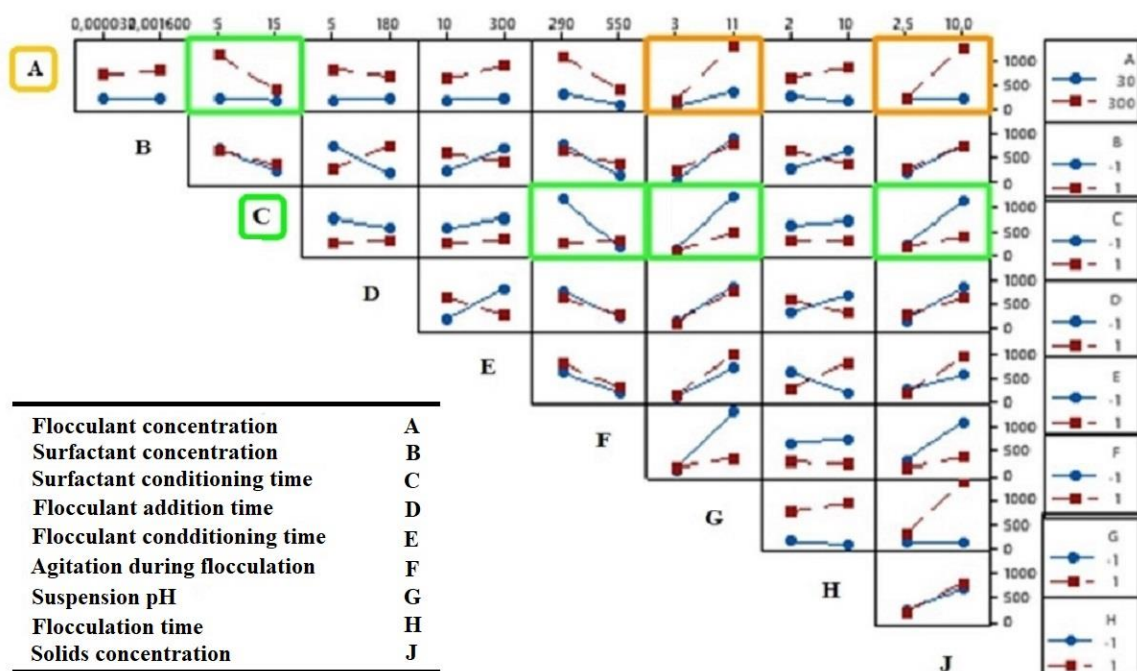


Figure 5. Interaction of variables and its influence on the supernatant turbidity.

The results of the main effects on the supernatant turbidity are presented in Figure 6. The statistical analyses indicated that the pH was the variable with the major influence on the supernatant turbidity, followed by flocculant concentration (2nd), solid concentration (3rd), agitation intensity (4th), and surfactant conditioning time (5th).

The variables surfactant concentration (B), flocculant addition time (D), flocculant conditioning time (E), and flocculation time (H) did not present significant

effects on the experimental response. The sequence of significance is: pH (G) > flocculant concentration (A) > solid concentration (J) > interaction AJ > interaction CF > agitation intensity (F) > interaction AG > surfactant conditioning time (C) > interaction CG > interaction AC.

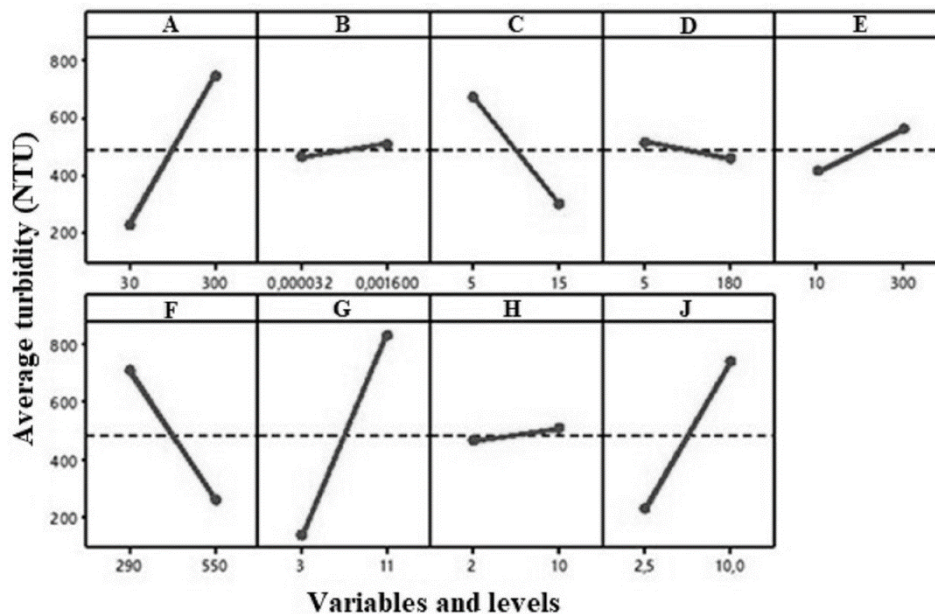


Figure 6. Effects of the main variables on the supernatant turbidity.

Conclusions

The conditions of low surfactant (etheramine EDA) concentration, low flocculant (non-ionic PAM) concentrations, high agitation intensity, and acidic pH yielded significant flocculation and settling, observed by low turbidity, compressed sediment, and high settling velocity.

The flocs formed under the best condition presented high sedimentation velocity and minimal water retention, which are important characteristics for the thickening and filtration processes.

Photomicrography of the quartz sediment recorded the formation of large, compact flocs with some sphericity.

The Fractional Factorial Design Method was used for the analysis 32 flocculation and settling experiments with ultrafine quartz suspensions. Nine variables in two experimental levels, low (-) and high (+), were evaluated using the a statistical method for processing the numeric values.

The evaluations resulting from the statistical approach adopted in this study, indicated that suspension pH was the most significant variable, followed by flocculant concentration with the second greatest effect on the turbidity of the supernatant. Solids concentration, agitation intensity and surfactant conditioning time, in descending order, also showed significant effects on ultrafine quartz flocculation.

The flocculant concentration and the surfactant conditioning time showed important interactions with the main variables, in which the effects of these interactions indicate interesting contributions to the experimental response.

Acknowledgements

This study was financed in part by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

References

- AL-HASHMI, A. R.; LUCKHAM, P. F. Characterization of the adsorption of high molecular weight non-ionic and cationic polyacrylamide on glass from aqueous solutions using modified atomic force microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 358, n. 1-3, p. 142-148, 2010.
- ANTONY, J. **Design of experiments for engineers and scientists**. Elsevier, 2014.
- BALTAR, C. A. M.; OLIVEIRA, J. F. Flocculation of colloidal silica with polyacrylamide and the effect of dodecylamine and aluminium chloride pre-conditioning. *Minerals Engineering*, v. 11, n. 5, p. 463-467, 1998.
- BALTAR, C. A. M.; OLIVEIRA, J. F. Interação polímero-surfatante e seus efeitos nas características dos flocos. In: XXXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral, 1998. Águas de São Pedro-SP. (Anais). Águas de São Pedro-SP: 1998. p. 626 – 643. (In Portuguese)
- BRADLEY, N. **The response surface methodology**. 2007. Tese de Doutorado. Indiana University South Bend.
- BROSETA, D; MEDJAHED, F. Effects of substrate hydrophobicity on polyacrylamide adsorption. *Journal of colloid and interface science*, v. 170, n. 2, p. 457-465, 1995.
- BULATOVIC, S. M. Dispersion, coagulation and flocculation. In: **Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores**. Elsevier, 2007. 446p. cap 11, p. 215-233.
- CAMPÊLO, L. D.; BALTAR, C. A. M.; FRANÇA, S. C. A. The importance of an initial aggregation step for the destabilization of an anatase colloidal suspension. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 531, p. 67-72, 2017.
- CENGIZ, I.; SABAH, E., OZGEN, S.; AKYILDIZ, H. Flocculation of fine particles in ceramic wastewater using new types of polymeric flocculants. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, n. 3, p. 1258-1264, 2009.
- GERBHARDT, J. E.; FUERSTENAU, D. W. The adsorption of polymers on oxides. In: *Interfacial phenomena in mineral processing*; The Engineering Foundation, New York, NY, 1982. p. 175-188.

- GRIOT, O.; KITCHENER, J. A. Role of surface silanol groups in the flocculation of silica suspensions by polyacrylamide. Part 1.—Chemistry of the adsorption process. *Transactions of the Faraday Society*, v. 61, p. 1026-1031, 1965.
- LEE, L. T., SOMASUNDARAN, P. Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals. *Langmuir*, v. 5, n. 3, p. 854-860, 1989.
- LU, S., SONG, S. Hydrophobic interaction in flocculation and flotation 1. Hydrophobic flocculation of fine mineral particles in aqueous solution. *Colloids and surfaces*, v. 57, n. 1, p. 49-60, 1991.
- MA, H., KÖKKILIÇ, O., WATERS, K. E. The use of the emulsion liquid membrane technique to remove copper ions from aqueous systems using statistical experimental design. *Minerals Engineering*, v. 107, p. 88-99, 2017.
- MCFARLANE, Angus J.; BREMMELL, K. E.; ADDAI-MENSAH, J. Optimising the dewatering behaviour of clay tailings through interfacial chemistry, orthokinetic flocculation and controlled shear. *Powder technology*, v. 160, n. 1, p. 27-34, 2005.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. John Wiley & Sons, 2017.
- OFORI, P.; NGUYEN, A. V., FIRTH, B., MCNALLY, C.; OZDEMIR, O. Shear-induced floc structure changes for enhanced dewatering of coal preparation plant tailings. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, n. 2-3, p. 914-923, 2011.
- OWEN, A. T.; FAWELL, P. D.; SWIFT, J. D.; FARROW, J. B. The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance. *International Journal of Mineral Processing*, 67(1-4), p. 123-144, 2002.
- RAJU, G. B.; SUBRAHMANYAM, T. V.; SUN, Z.; FORSLING, W. Shear-flocculation of quartz. *International journal of mineral processing*, v. 32, n. 3-4, p. 283-294, 1991.