



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

**“CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMANTES COM DIFERENTES CADEIAS
HIDROCARBÔNICAS E SUA INFLUÊNCIA SOBRE A SUPERFÍCIE DA
HEMATITA”**

Autora: Vanessa Aparecida Alves de Paula Soares

Orientadora: Professora Rísia Magriotis Papini

Agosto - 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Vanessa Aparecida Alves de Paula Soares

**“CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMANTES COM DIFERENTES CADEIAS
HIDROCARBÔNICAS E SUA INFLUÊNCIA SOBRE A SUPERFÍCIE DA
HEMATITA”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Minas

Área de Concentração: Tecnologia Mineral
Orientadora: Professora Rísia Magriotis Papini

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2012

"A mente que se abre a uma nova ideia
jamais volta ao seu tamanho original."

Albert Einstein

Aos meus pais
pelo exemplo de dignidade e perseverança na educação dos filhos, a minha
filha Sofia pelo carinho, paciência durante todo tempo em que eu não pude lhe
dar atenção.
A minha irmã Cintia
que me impulsionou a concluir essa dissertação e ao meu querido esposo
Tobias, pela
companhia, paciência e apoio incondicional em todas as etapas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade, capacidade e saúde, fornecidas para a realização deste trabalho, levando a mais uma conquista pessoal e profissional.

A professora Rísia Magriotis Papini pelos constantes ensinamentos, confiança, amizade, valiosa orientação e apoio que se estendem muito além deste trabalho.

Ao professor Paulo Roberto de Magalhães Viana pelos ensinamentos, incentivos, orientação e amizade.

Aos alunos bolsistas Carol Arantes, Leandro Azevedo e Rafael Barroso pela inestimável ajuda durante os testes e comprometimento com os objetivos do trabalho.

A professora Zuy Magriotis membro da banca pelas sugestões oferecidas na proposta e defesa da dissertação.

Ao professor Armando Corrêa de Araujo pelo exemplo e incentivo.

Ao professor Antônio Eduardo Clark Peres pelo incentivo ao longo desta jornada.

Ao departamento de Engenharia de Minas.

Aos demais que cruzaram o meu caminho e contribuíram de alguma forma para esta jornada.

RESUMO

Na indústria mineral busca-se uma otimização dos reagentes utilizados na flotação de minério de ferro, tendo por objetivo obter um consumo mais sustentável, o que nos leva a uma geração de novos reagentes que, em relação aos tradicionais, proporciona redução da dosagem e aumento do desempenho. O objetivo desse trabalho foi efetuar a caracterização de espumantes com diferentes cadeias hidrocarbônicas e sua influência sobre a superfície da hematita, usando os espumantes Flotanol M, Montanol 100 e Montanol 800, que foram solubilizados com o coletor Flotigam EDA. A caracterização da amostra de hematita indica que realmente se trata de uma hematita compacta pura. Para os espumantes, testes de cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa e viscosidade foram realizados, porém apenas os espumantes de composição química mais simples foram confirmados (pentanol e hexanol) e em relação à viscosidade observou-se que quanto mais complexa a composição química maior o valor da viscosidade. A determinação do potencial zeta da hematita foi realizada com os espumantes Flotanol M, Montanol 100 e Montanol 800 em solução com Flotigam EDA em diferentes concentrações. O PIE encontrado da hematita na presença de Flotanol M nas concentrações 75 e 100 mg/L com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M foi em pH 6,7 e na concentração de 150 mg/L com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M o pH 3,4. O PIE medido para o Montanol 100 foi em pH 3,7 nas concentrações 75 e 100 mg/L e pH 3,3 na concentração de 150mg/L com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M. Para o espumante Montanol 800 em todos os testes realizados não foram identificados valores para o PIE. Os ensaios de microflotação, em tubo de Hallimond modificado, determinaram as condições de maior flotabilidade da hematita em solução com os espumantes Flotanol M, Montanol 100 e Montanol 800 com adição de Flotigam EDA. Os testes de microflotação mostraram que nas dosagens com Flotigam EDA 10^{-6} M o Flotanol M e o Montanol 800 foram mais efetivos na concentração da hematita, apresentando resultados melhores do que os testes realizados somente

com o Flotigam EDA 10^{-6} M puro. Ensaio de tensão superficial dos espumantes Flotanol M, Montanol 100, Montanol 800 em diferentes concentrações com adição de Flotigam EDA e Flotigam EDA puro, mostraram que quando maior a cadeia carbônica e mais complexa for a composição química dos alcoóis menor será a tensão superficial. Os resultados mostraram que o uso do espumante junto com o Flotigam EDA, dependendo da dosagem a ser trabalhada, do tipo de flotação e do tipo do minério, pode ser extremamente benéfico em termos de custo, benefício e recuperação.

ABSTRACT

In mineral industry Mining industry normally looks for optimization of reagents related to flotation of iron ore, focusing on to achieve a more sustainable consumption, which leads to a new generation of reagents that, compared to the traditional ones, provides dosage reduction and an increased performance. The goal of this study was to characterize frothers with different hydrocarbon chains and to investigate their influence on the surface of hematite, using the frothers Flotanol M, Montanol 100 and Montanol 800, which were solubilized with the collector Flotigam EDA. Characterization of the hematite sample shows that it is actually a pure hematite. For the frothers, tests of gas chromatography, mass spectrometry and viscosity were performed, but only the frothers with simpler composition were confirmed (pentanol and hexanol); related to viscosity, it was noted that the more complex is the chemical composition the higher is the viscosity. The determination of hematite's zeta potential was performed with the frothers Flotanol M, Montanol 100 and 800 in solution with the presence of Montanol Flotigam EDA in different concentrations. The hematite's IEP found in the presence of Flotanol M at concentrations of 75 and 100 mg / L with addition of Flotigam EDA 10^{-4} M was at pH 6.7 and in concentration of 150 mg / L with addition of 10^{-4} M Flotigam EDA was at pH 3.4. The IEP measured for Montanol 100 was at pH 3.7 at concentrations of 75 and 100 mg / L and was at pH 3.3 at a concentration of 150mg / L with addition of Flotigam EDA 10^{-4} M. For all tests of the frother Montanol 800 the IEP was not found. Microflotation tests, performed in a modified Hallimond tube, determined the conditions of higher flotability of the hematite for the frothers Flotanol M, Montanol 100 and Montanol 800 in the presence of Flotigam EDA. The microflotation tests using Flotigam EDA 10^{-6} M together with Flotanol M or Montanol 800 were more effective in the concentration of hematite than using EDA Flotigam 10^{-6} M alone. Surface tension tests using Flotigam EDA in addition with the frothers Flotanol M, Montanol 100, Montanol 800 at different concentrations and using Flotigam EDA alone

showed that the higher is the carbon chain and the more complex is the chemical composition of the frothers the lower is the surface tension. The results showed that the use of a frother with the Flotigam EDA, depending on the dosages, the type of flotation and the type of ore, can be extremely interesting in terms of cost/benefit and mass recovery.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	05
1 - INTRODUÇÃO	15
2 - OBJETIVOS	18
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 - Flotação de minério de ferro	19
3.2 - Importância dos espumantes na flotação (Leja, 1983)	21
3.3 - Surfataentes	24
3.4 - Tensão superficial.....	31
3.5 - Formação da bolha e ângulo de contato	33
3.6 - Morfologia das espumas.....	35
3.7 - Tamanho de bolha.....	36
3.7.1 - Métodos para medida de tamanho de bolhas (Rodrigues, 2004)	38
3.7.1.1 - Método do tubo capilar – UCT (Laskowski, 2004)	38
3.7.1.2 - Método HUT (Cho and Laskowski, 2002)	42
3.8 - Efeito dos espumantes no tamanho das bolhas (Grau, Laskowski e Heiskanen 2004)	44
3.9 - Carga da bolha (Finch et al., 2008)	46
3.10 - Interações coletor-espumante	48
3.11 - Adesão partícula-bolha	49
3.12 - Tamanho das partículas	52
3.13 - Utilização de espumantes na flotação de minério de ferro	56
4 - METODOLOGIA.....	58
4.1 - Materiais	58
4.1.1 - Amostra Mineral	58
4.1.2 - Reagentes.....	58
4.2 - Métodos.....	60
4.2.1 - Preparo das soluções dos Reagentes	60
4.2.2 - Identificação de fases minerais por difração de raios-X.....	62
4.2.3 - Área superficial específica e porosimetria.....	62
4.2.4 - Viscosidade.....	63
4.2.5 - Medida da tensão Superficial	64
4.2.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) (Dedavid et al,2007).....	67
4.2.7 - Potencial Zeta	70
4.2.8 - Microflotação em tubo de Hallimond.....	72
4.2.9 - Cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa (Ewing, 2002; Atkins and Jones, 2001).....	75
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
5.1 - Identificação de fases minerais por difração de raios X.....	78
5.2 - Área superficial específica e porosimetria	79
5.3 - Viscosidade	79
5.4 - Medida da Tensão superficial	81
5.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	87
5.6 - Medidas de potencial zeta	89

5.7 -	Microflotação em tubo de Hallimond.....	97
6 -	CONCLUSÕES	107
7 -	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
8 -	ANEXOS	125

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.I. Comparação das características de diferentes tipos de agregados formados com o agente surfactante (Maniasso, 2001)	30
Tabela 3.II. Potencial Zeta e as condições de formação de bolhas de ar a partir da literatura (Adaptado de Finch <i>et al.</i> , 2005)	47
Tabela 4.I. Dosagens dos Espumantes Flotanol M, Montanol 100 e Montanol 800 com Coletor Flotigam – EDA em faixas de pH (2-12) nos testes de microflotação e potencial zeta	61
Tabela 5.I. Resultados de análise de viscosidade do Montanol 100, Montanol 800, Flotanol M e Flotigam EDA	80
Tabela 5.II. Tabela de valores de viscosidade cinemática	80
Tabela 5.II. Tabela de valores de viscosidade cinemática	80
Tabela 5.III. Resultados de análise de tensão superficial, viscosidade cinemática e composição química do Montanol 100, Montanol 800, Flotanol M e Flotigam EDA	86
Tabela 5.IV. Tabela de quantitativos dos teores dos elementos químicos existentes na amostra global.....	88
Tabela 5.V. Valores de quantitativos dos teores dos elementos químicos existentes nas partículas 1, 2, 3 e 4.....	89
Tabela 5.VI. Valores de PIE obtidos para Flotanol M, Montanol 100 e Montanol 800.....	95

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1. Representação do Estearato de sódio – Sabão (Saunders, 1966).	24
Figura 3.2. Formação Miscelar Esférica (Maniasso, 2001).	26
Figura 3.3. Formação do Agregado Miscelar (Maniasso, 2001).	26
Figura 3.4: Representação da resultante de forças eletrostáticas (Santos et al., 2007).	27
Figura 3.5. Esquema do comportamento do surfatante entre as fases fluida superficial, em função da tensão superficial, indicando a CMC (Santos et al., 2007).	28
Figura 3.6. O efeito da concentração de hexanol no tamanho da bolha, flotabilidade e tensão superficial de equilíbrio (Comley, et al., 2001).	32
Figura 3.7. Diagrama esquemático comparando as forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido (Jafelicci Jr e Massi, 2007).	33
Figura 3.8. Representação do ângulo de contato para superfícies hidrofóbicas, super hidrofóbicas, hidrofílicas super hidrofílicas (Chang, 2009).	34
Figura 3.9. Superfícies hidrofílicas (a) apresentam ângulo de contato menores que 90°, enquanto superfícies hidrofóbicas (b) apresentam ângulos maiores que 90° (Venditti, 2004).	35
Figura 3.10. Geometrias de uma espuma em diferentes estágios: inicial, intermediário e avançado (Basheva et al., 2001).	36
Figura 3.11. Analisador de bolhas UCT (Randall et al. 1989).	39
Figura 3.12. Sequência de imagens de bolhas succionadas por um tubo capilar segundo o mecanismo 1 (Grau e Heiskanen, 2002).	40
Figura 3.13. Sequência de imagens de bolhas grandes succionadas por um tubo capilar segundo o mecanismo 2 (Grau e Heiskanen, 2002).	41
Figura 3.14. Representação esquemática do HUT bubble size analyser (Grau e Heiskanen, 2003).	42
Figura 3.15: Imagens capturadas pelo HUT bubble size analyser (ambas as imagens com mesma escala), segundo Grau e Heiskanen (2002).	43

Figura 3.16. Mineralização das bolhas de ar (SUTULOV, 1963).	52
Figura 3.17. Aumento da área superficial devido à diminuição do tamanho da partícula (Klassen e Mokrousov, 1963).....	54
Figura 3.18. Diagrama esquemático mostrando a relação entre as propriedades físicas e químicas de partículas finas e seu comportamento na flotação (Klassen e Mokrousov, 1963).....	55
Figura 4.1. Fluxograma esquemático dos testes realizados com amostra de hematita pura e reagentes.	59
Figura 4.2. Viscosímetro AVS 350 (Schott-Geräte, 2002).....	63
Figura 4.3. Tensiômetro Krüss K10ST (Krüss, 1991).....	64
Figura 4.4. Ilustração esquemática do método do anel: (a) Foto do anel com a força atuante, (b) Visão esquemática transversal do anel (Krüss, 1991).	65
Figura 4.5. Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV(Adaptado Kestemnbach, 1994).....	68
Figura 4.6. Medidor Zeta-Meter System 3.0+, modelo ZM3-D-G.	70
Figura 4.7. Esquema célula do Zeta-Meter System 3.0+, modelo ZM3-D-G: (A) Eletrodo de Molibdênio; (B) Eletrodo de Platina.....	72
Figura 4.8. Ilustração esquemática do Tubo de hallimond adaptado (Vianna, 2006).....	73
Figura 4.9. Esquema do funcionamento de uma cromatografia gasosa (Ewing, 2002).....	76
Figura 4.10. Esquema da aparelhagem da cromatografia gasosa (Ewing, 2002).	77
Figura 5.1. Difratoograma de raios X da amostra de hematita.....	78
Figura 5.2. Curvas da evolução da tensão superficial com aumento de concentração dos reagentes: (a) Montanol 800, (b) Montanol 100, (c) Flotanol M e (d) Flotigam EDA.....	83
Figura 5.3. Imagens MEV obtidas via elétrons eletroespalhados: (a)Vista geral da amostra original (200X) e quantitativo, (b) Partículas 1, 2, 3 e 4 com 1000X e quantitativos	88

Figura 5.4. Potencial Zeta da Hematita em solução: (a) Flotanol M 75 mg/L + Flotigam EDA 10^{-4} M, (b) Flotanol M 100 mg/L + Flotigam EDA 10^{-4} M (c) Flotanol M 150 mg + Flotigam EDA 10^{-4} M..	91
Figura 5.5. Potencial Zeta da Hematita em solução: (a) Montanol 100 - 75 mg/L + Flotigam EDA 10^{-4} M, (b) Montanol 100 - 100 mg + Flotigam EDA 10^{-4} M (c) Montanol 100 - 150 mg + Flotigam EDA 10^{-4} M	94
Figura 5.6. Influência da dosagem de espumantes alcoóis com adição de Flotigam EDA 10^{-4} sobre a flotabilidade da hematita em função do pH: (a) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 75mg/L (b) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 100mg/L (c) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 150mg/L.	98
Figura 5.7. Influência da dosagem de espumantes alcoóis com adição de Flotigam EDA 10^{-5} sobre a flotabilidade da hematita em função do pH: (a) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 75mg/L (b) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 100mg/L (c) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 150mg/L.	101
Figura 5.8. Influência da dosagem de espumantes alcoóis com adição de Flotigam EDA 10^{-5} sobre a flotabilidade da hematita em função do pH: (a) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 75mg/L (b) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 100mg/L (c) Curvas de Flotabilidade de Espumantes 150mg/L.	103

1 - INTRODUÇÃO

Os minérios cada vez mais apresentam maior grau de impurezas e alterações. As novas tecnologias desenvolvidas pelas mineradoras apontam soluções específicas para contornar tais problemas.

É previsível a tendência de aumento acentuado da demanda mundial de metais e outros bens minerais. Esta demanda tornará indispensáveis o desenvolvimento e o aprimoramento dos processos de tecnologia mineral. As reservas futuras de minerais, por sua complexidade, poderão apresentar problemas sérios de processamento e terão teores muito mais baixos.

As reservas mundiais de minério de ferro são da ordem de 180 bilhões de toneladas. As reservas brasileiras totalizam 20,4 bilhões de toneladas. O Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro. Sua produção em 2008 foi de 370 milhões de toneladas, o que equivale a 17% do total mundial (2,2 bilhões de ton.). A China é o maior produtor, com 770 milhões de ton em 2008. As reservas medidas e indicadas de Minério de Ferro no Brasil alcançam 33 bilhões de ton, situando o País em quinto lugar em relação às reservas mundiais de 370 bilhões de ton. Entretanto, considerando-se as reservas em termos de ferro contido no minério, o Brasil assume lugar de destaque no cenário internacional. Este fato ocorre devido ao alto teor encontrado nos minérios hematíticos (60% de ferro) predominante no Pará e Itabirito (50% de ferro) predominante em Minas Gerais (DNPM/DIPLAM; USGS - Mineral Commodity Summaries – 2011).

Existe uma enorme variedade de minérios de ferro, principalmente de itabiritos. Logo, nem todas essas variedades podem ser tratadas da mesma maneira.

No caso da flotação desses minérios, a prática industrial tem demonstrado que a flotação do tipo reversa é a que leva aos melhores resultados, porém cada

associação entre o quartzo e a hematita é diferente e por isso existirão reagentes, ou combinação de reagentes, adequados para cada caso.

Os agentes responsáveis pela alteração da superfície do mineral são os reagentes químicos. Os reagentes capazes de alterar a superfície das espécies minerais são conhecidos como coletor, depressor e modulador. Os coletores cuja função é levar a partícula do minério desejado para o leito de espuma, revestem seletivamente a superfície do mineral de interesse tornando-a hidrofóbica. Os modificadores-reguladores controlam o ambiente da flotação como o pH e os depressores, utilizados para evitar que determinados minerais flutuem, proporcionam a seletividade adequada. Outro grupo de reagentes importantes da flotação são os espumantes, usados principalmente para gerar a espuma necessária para a manutenção dos minerais flotados na superfície da célula de flotação. Eles têm como função formar e dar estabilidade à espuma além de serem vitais para evitar a quebra da mesma.

Quando os surfatantes se adsorvem na interface sólido-líquido, alterando as propriedades da superfície mineral, passando-a de hidrofílica para hidrofóbica, eles estarão agindo como coletor. Por outro lado, se estiverem atuando na cinética da ligação bolha/mineral (interface sólido-gás) e na estabilização da interface líquido-gás, eles estarão agindo como espumante.

Atualmente, nos países industrializados cerca de 70 a 75% dos surfatantes consumidos são de origem petroquímica, enquanto que em alguns países em desenvolvimento os compostos de origem natural predominam. Entretanto, nos países industrializados existe uma tendência para a substituição dos surfatantes sintéticos pelos naturais.

Esta tendência é movida pela necessidade de produtos mais brandos e substituição de compostos não biodegradáveis (alquil-benzenos ramificados) e pelo aumento da especificidade dos produtos.

Os surfatantes mais importantes em relação à flotação podem ser agrupados em três classes:

- Tio-compostos - compostos orgânicos que apresentam átomos de enxofre em sua estrutura, sendo que agem primariamente como coletores de sulfetos metálicos;
- Compostos ionizáveis não tio - podem agir como coletores ou como espumantes;
- Compostos não iônicos - agem primariamente como espumantes.

Os surfatantes utilizados em flotação são supridos às interfaces através de uma fase aquosa. Dessa maneira, devem ser utilizados reagentes com alguma solubilidade em água. Em alguns casos, hidrocarbonetos insolúveis ou óleos são utilizados sob a forma de emulsões, estabilizados com o auxílio de surfatantes solúveis, mas eles devem ser previamente dispersos em água. A quantidade de coletores e espumantes que deve ser adicionada ao sistema é função, dentre outras coisas, do teor do mineral – minério na alimentação. Essa quantidade normalmente é definida experimentalmente.

2 - OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho é estudar espumantes da família dos alcoóis, com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas, visando analisar suas características físico-químicas e sua influência junto a partículas de hematita.

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Identificar as fases minerais por difração de raios-X, presentes na hematita.
- Efetuar Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) na amostra mineral.
- Executar medidas de tensão superficial dos espumantes em solução com o coletor e do coletor puro;
- Obter as curvas de potencial zeta da hematita na presença dos espumantes;
- Realizar Cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa dos espumantes;
- Fazer medidas de área superficial específica e porosimetria;
- Fazer medidas de viscosidade;
- Realizar testes de microflotação com hematita na presença dos espumantes.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Flotação de minério de ferro

O principal processo de concentração de minérios é a flotação (em coluna ou em células tradicionais), que tem como objetivo diminuir a presença dos minerais não úteis, promovendo uma elevação no teor do elemento de interesse até o percentual requerido para seu uso posterior na pelotização e siderurgia. Este processo promove o aumento do teor do mineral de interesse, reduz os contaminantes garantindo a qualidade do concentrado. É um processo físico-químico realizado em meio aquoso muito utilizado para a concentração de minerais na indústria da mineração. Centenas de milhões de toneladas dos mais diferentes tipos de minérios são processados por esse método todos os anos no Brasil. Como o próprio nome diz, na flotação uma parte do material (mineral desejado, por exemplo) flutua aderido a bolhas de ar e a outra parte (demais minerais) afunda na célula de flotação que é o local onde o processo é realizado. A separação ocorre porque algumas partículas terão afinidade com a água (hidrofílicas) e outras terão aversão ao líquido (hidrofóbicas) e afinidade com o ar.

A flotação catiônica reversa é a forma de beneficiamento mais utilizada para a concentração de minérios de ferro de baixo teor, como os itabiritos brasileiros, e as aminas são os coletores catiônicos mais importantes e os únicos usados industrialmente (Numela & Iwasaki, 1986; Leja, 1983; Houot, 1983).

Estima-se que aproximadamente 5500 toneladas de derivados de amina sejam usados anualmente no Brasil em processos de flotação (Neder, 2005). A expectativa para os próximos anos é que o consumo de amina deverá aumentar devido à crescente demanda mundial por minério de ferro. As aminas são reagentes relativamente caros, porém essenciais no processo de concentração e chegam a representar cerca de 48% dos custos totais com reagentes no processo de flotação (Batisteli, 2007).

Todos os processos de flotação de silicatos presentes nos itabiritos do Quadrilátero Ferrífero utilizam eteraminas. Devido ao seu elevado valor agregado e ao volume utilizado, esta é a classe de produtos dentre os derivados de aminas que apresenta a maior relevância entre todos os diferentes tipos de coletores catiônicos usados na mineração (Neder, 2005).

A utilização de espumantes nesta aplicação é pouco explorada uma vez que o coletor utilizado (eteramina) exerce a função de coletor e também a função de espumante no pH alcalino usualmente aplicado durante o processo de flotação.

Nos processos de flotação, os custos dos surfatantes necessários para formar partículas hidrofóbicas são geralmente elevados. A utilização de sistemas mistos de surfatantes tem sido adotada frequentemente na flotação mineral reduzindo os custos e aumentando a eficiência do processo. No entanto verifica-se na literatura que poucos estudos têm sido realizados envolvendo espumantes na flotação de minério de ferro.

O uso de espumantes em processos de flotação está relacionado com a necessidade de se reduzir a tensão superficial, evitar a coalescência das bolhas e facilitar a adesão das partículas hidrofóbicas às bolhas de ar.

Na flotação, a eficiência de um determinado espumante está relacionada aqueles que possuem radicais hidrocarbônicos ramificados e não formam filmes solidificados na interface líquido-gás. Estes se tornam espumantes mais efetivos com o aumento do peso molecular e mais seletivos quando possuem pesos moleculares menores.

3.2 - Importância dos espumantes na flotação (Leja, 1983)

Os espumantes são substâncias orgânicas heteropolares de superfície ativa que são capazes de serem adsorvidos na interface líquido-ar. Sua presença na fase líquida de uma polpa de flotação aumenta a resistência das bolhas de ar e ajuda a manter as bolhas dispersas, melhorando assim as condições de ligação da partícula mineral aumentando a estabilidade das espumas. A adsorção do espumante na interface líquido-ar é essencial para a sua ação e é devida à atividade do reagente na superfície e sua habilidade para reduzir a tensão superficial da água. Os espumantes mais efetivos têm em sua composição um grupo polar (OH, COOH, CO, OS₂O e SO₂OH) em uma das extremidades e um radical hidrocarbônico que se orienta no sentido da fase gasosa (Monte e Peres, 2004).

Os espumantes mais comuns são aqueles que contêm o grupo OH, que são os óleos de pinho, C₁₀H₁₇OH, cresóis, CH₃C₆H₄OH, e alcoóis tais como C₅H₁₁OH.

Os alcoóis e os éteres são os principais representantes da classe de compostos não-iônicos empregados no processo de flotação. Esses compostos adsorvem preferencialmente na interface ar-líquido, proporcionando a estabilidade necessária às bolhas de ar e, ao mesmo tempo, assegurando que estas não se rompam deixando desprender as partículas a elas atracadas. Alguns critérios de formação do agregado partícula-bolha na flotação devem ser considerados para a análise dos espumantes:

- Critério Termodinâmico requer a existência de partículas hidrofóbicas e bolhas estáveis e são garantidas por meio da escolha certa dos reagentes, concentrações adotadas, tempos de condicionamento, pH, composição iônica da polpa, etc;

- Critério Cinético requer que o adelgaçamento e ruptura do filme líquido, que separa uma partícula de uma bolha, ocorram dentro do intervalo de tempo de contato entre tal partícula e a bolha;
- Critério Hidrodinâmico requer que as condições hidrodinâmicas permitam que a partícula colida com a bolha e depois de formado o agregado, o mesmo sobreviva até atingir a camada de espuma.

Existem algumas características consideradas importantes para um reagente ter aplicabilidade como espumante em um sistema bifásico não mineralizado, tais como (Leja, 1984):

- Solubilidade do reagente em água;
- Taxa de adsorção na interface ar/água;
- Estabilidade da espuma;
- Textura da espuma.

A eficiência dos espumantes depende não só do número total de átomos de carbono no grupo hidrocarbônico (alifático ou cíclico), mas também da estrutura da molécula. Se há suficientes ramificações na cadeia, alcoóis acima de 12 átomos de carbono podem ser usados como espumante, embora o processo torne-se mais caro. Grupos de hidrocarbonetos mais longos tendem a formar filmes muito rígidos (solidificados) na interface ar/água, resultando em espumas instáveis. Se grupos longos de hidrocarbonetos são usados com numerosos grupos oxietileno (éter) solubilizados, as espumas resultantes tornam-se extremamente volumosas e não-seletivas. Os múltiplos dipolos de grupos éter polimerizados inseridos na espuma em grandes quantidades de água, reduzem a drenagem dos filmes das espumas e aumentam o arraste mecânico de partículas não-hidrofóbicas (Leja, 1984).

Não existe ainda nenhum método baseado em técnicas de caracterização em escala laboratorial, aceito para prever a performance dos espumantes na flotação de usinas de processamento mineral. (Comley *et al.*, 2001).

A importância de espumantes na flotação é amplamente reconhecida em termos do papel que desempenham em relação ao tamanho da bolha, estabilidade e a molhabilidade na fase de espuma. Esses fatores desempenham um papel significativo na viabilidade da cinética do processo, na recuperação global e qualidade. Globalmente, a ação principal de espumantes na flotação é enganosamente simples (Comley *et al.*, 2001).

As tentativas de determinar as ligações entre as propriedades quantificáveis dos espumantes e mensurar as respostas do sistema de flotação tem-se revelado extremamente difícil, devido aos seguintes fatos (Comley *et al.*, 2001):

- respostas da flotação como taxa de flotação, recuperação de água, distribuição de tamanho de bolhas, interações gás-líquido, gás-sólido e sólido-líquido;
- determinar métodos para dissociação, ou individualmente resolver, a contribuição desses sub-processos de respostas mensuráveis do sistema é muito difícil;
- conhecer o espumante, as condicionantes do processo físico e químico, e o importante papel que ele desempenha em todos os sub-processos.

Os aspectos acima discutidos são fundamentais para o desenvolvimento de inovações visando à separação dos minerais pelo processo de flotação. No entanto, sendo este um processo dinâmico, a ação do espumante, assim como a formação da espuma constitui uma variável importante no processo de concentração.

3.3 - Surfatantes

Os surfatantes são substâncias formadas por moléculas anfipáticas que possuem basicamente em sua estrutura molecular uma cabeça polar e uma cauda apolar como mostra a figura 3.1, constituída por uma ou mais cadeias carbônicas. Os surfatantes podem ser considerados como qualquer composto que modifica a tensão superficial, quando dissolvido em água ou soluções aquosas. A propriedade primária destes agentes ativos é que sua concentração na superfície é muito menor quando comparada com a encontrada no interior da solução. Na interface, as moléculas se rearranjam de forma tal que a parte hidrofílica se direciona para as regiões polares ou aquosas.

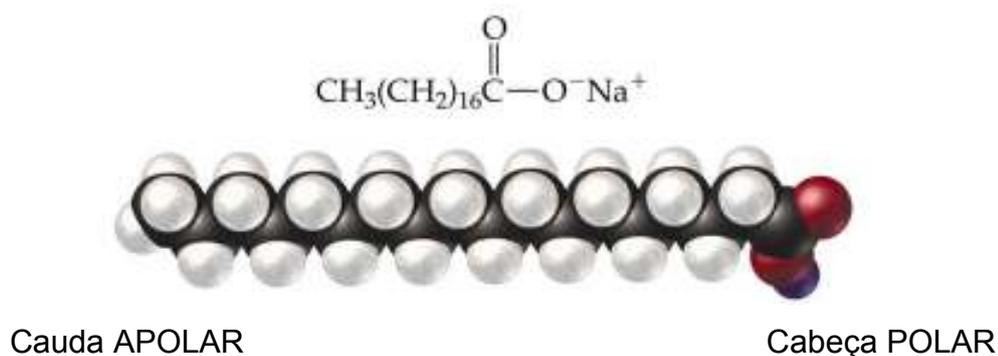


Figura 3.1. Representação do Estearato de sódio – Sabão (Saunders, 1966).

Os surfatantes podem ser classificados como iônicos (aniônicos, catiônicos e anfóteros) e não-iônicos.

Um surfatante catiônico possui em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (Saunders, 1966; Attwood *et al.*, 1970; Curbelo, 2006).

Dentre os surfatantes aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos

com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (Geer, *et al.*, 1971).

Os anfóteros, que possuem ambos os grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico, dependem do pH da solução e da sua própria estrutura, podendo prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra (Kurz, 1962).

Os surfatantes não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de alcoóis graxos e óxidos de amidas graxas (Fendler *et al.*, 1992).

A natureza anfipática das moléculas tensoativas explica sua tendência à acumulação nas interfaces, imergindo sua parte hidrofílica na água e isolando a parte hidrofóbica. Esta tendência determina sua atividade superficial, isto é, a habilidade para alterar a tensão superficial de soluções aquosas, adsorvendo-se em interfaces líquido/ar ou líquido/óleo e alterando a superfície de corpos hidrofóbicos ou hidrofílicos (Fendler *et al.*, 1992).

As principais características do uso de surfatantes estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (Weest *et al.*, 1992).

Quando uma pequena quantidade de surfatante é adicionada à água, suas moléculas orientam-se na interface de modo que a parte polar fica submersa, enquanto que a parte apolar permanece voltada para o ar, formando assim uma monocamada, um filme cuja espessura é o próprio comprimento da molécula.

Após certa concentração, as moléculas de surfatante, na solução, passam a se agregar sob a forma de micelas, figura 3.2.

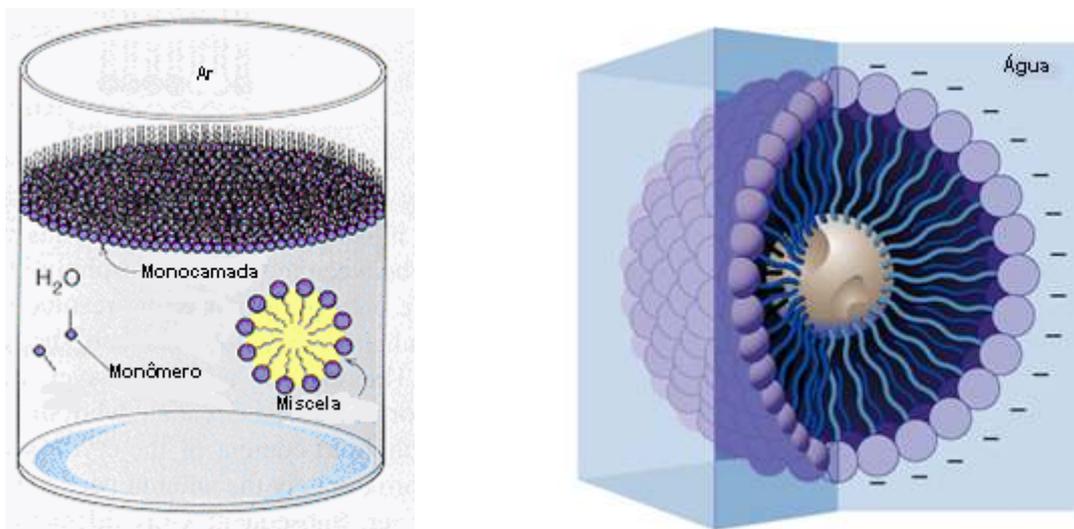


Figura 3.2. Formação Miscelar Esférica (Maniasso, 2001).

Micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílicas e hidrofóbicas, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas

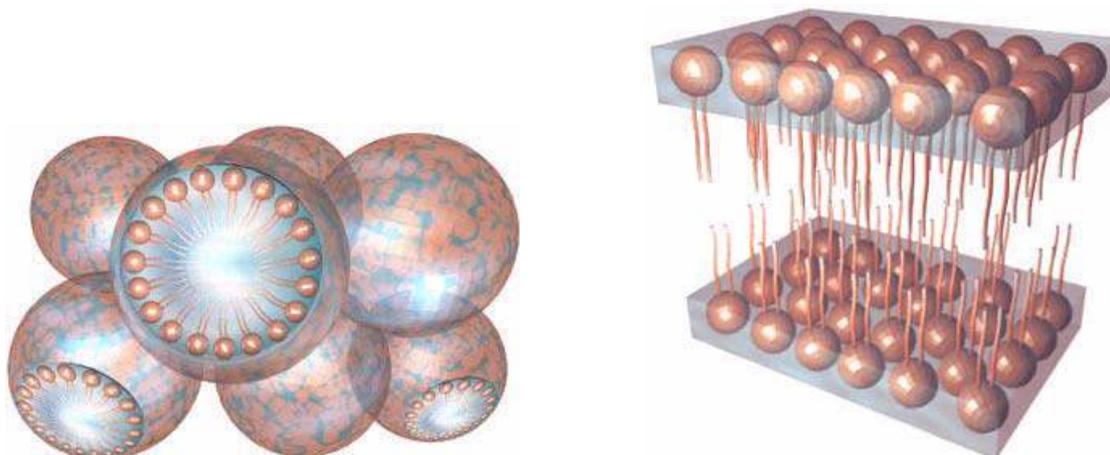


Figura 3.3. Formação do Agregado Miscelar (Maniasso, 2001).

A principal razão que leva os monômeros de surfatante a se associarem sobre a forma de micelas é a diminuição da área de contato entre as cadeias hidrocarbônicas do surfatante e a água. A formação do agregado, porém, leva o surfatante a uma situação onde os grupos hidrofílicos (cabeças) estão muito

próximos, gerando uma repulsão eletrostática que se opõe ao processo de micelização.

Os contra-íons blindam a carga do agregado, diminuindo a repulsão entre as cabeças dos monômeros. A atração diferencial entre as moléculas localizadas na superfície gera uma resultante que aponta para o interior do líquido. Assim a superfície da água adquire a propriedade de uma membrana elástica, figura 3.3 (Maniasso, 2001).

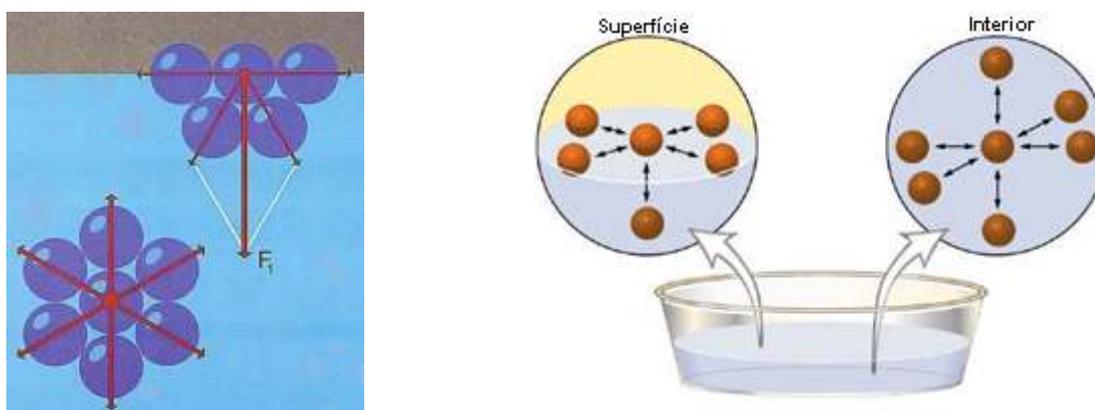


Figura 3.4: Representação da resultante de forças eletrostáticas (Santos *et al.*, 2007).

Uma das características comum a todos os surfatantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. A concentração onde inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de concentração crítica micelar (CMC), que é uma propriedade intrínseca e característica do surfatante.

Abaixo da CMC, o surfatante está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Hinze *et al.*, 1979). A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa (Weest *et al.*, 1992; Quina *et al.*, 1999). Em

concentrações acima da CMC, as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 μm o que representa de 30-200 monômeros. A CMC depende da estrutura do surfatante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc).

A figura 3.5 mostra um esquema do comportamento do surfatante na superfície do líquido e no seio da solução, isto em função da tensão superficial.

A adição de surfatantes à água tende a saturar todas as interfaces (situação B e C) de modo que a partir de uma concentração denominada Concentração Micelar Crítica (CMC) tem-se a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A micela é a configuração das moléculas de surfatante com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas com a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água (Santos *et al.*, 2007).

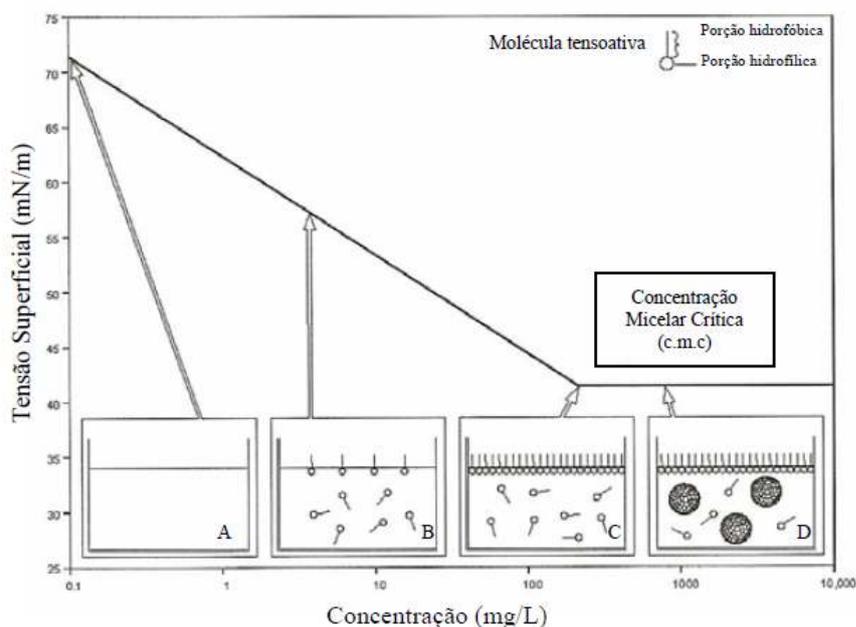


Figura 3.5. Esquema do comportamento do surfatante entre as fases fluidas superficial, em função da tensão superficial, indicando a CMC (Santos *et al.*, 2007).

O termo “interface” indica o limite entre as duas fases imiscíveis. A quantidade mínima de trabalho para criar a interface é chamada de energia interfacial livre,

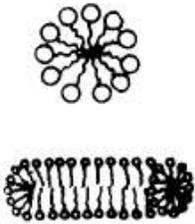
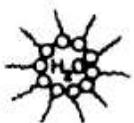
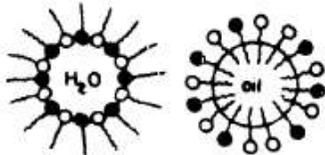
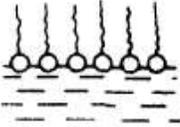
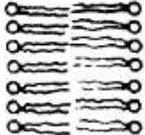
medida por unidade de área, quando a tensão superficial entre as duas fases é determinada (Kruss, 2011).

A tensão superficial é amplamente usada para medir a CMC e o comportamento das moléculas de surfatante atuando na interface líquido/ar. A presença de surfatante na água gera uma diminuição na tensão superficial porque altera a estrutura da água da interface. Quando a CMC é atingida, ou seja, quando a superfície está saturada com moléculas de surfatante, um aumento na concentração de surfatante já não tem qualquer influência apreciável sobre a tensão superficial (Kruss, 2011).

Uma propriedade importante das micelas é o seu poder de solubilizar os mais variados solutos ou espécies pouco solúveis. A quantidade de soluto solubilizada é em geral diretamente proporcional à concentração do surfatante, desde que a concentração do surfatante seja igual ou superior a CMC e que existam várias possibilidades de solubilização no sistema micelar. Estes efeitos são consequência da solubilização dos reagentes na micela, sendo deste modo atribuído ao balanço das interações de hidrofobicidade e eletrostática ocorrendo entre os reagentes e o sistema micelar (Durham, 1961).

A comparação das características de diferentes tipos de agregados que formam os agentes surfatantes podem ser visualizados na Tabela 3.I

Tabela 3.I: Comparação das características de diferentes tipos de agregados formados com o surfatante (Maniasso, 2001).

Características	Micelas	Micelas Inversas	Micro Emulsões	Monocapas	Bicapas	Vesículas
Constituinte	Tensoativo	Tensoativo	Tensoativo, co-tensoativo, solvente apolar	Tensoativo	Tensoativo com duas caudas	Tensoativo com duas caudas
Método de preparação	dissolver o tensoativo [$>CMC$] em água	Dissolver o tensoativo em solvente apolar	Dissolver o tensoativo e co-tensoativo numa mistura de solventes apolar-água	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico volátil sobre a superfície aquosa	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico sobre um furo que conecta duas soluções aquosas	Submetendo a solução a ultrassom
Estrutura						
Peso molecular médio	2000-6000	2000-6000	10^5-10^6	Depende da área coberta e da densidade da capa formada ϵ	Depende da área e da densidade coberta da bicapa formada ϵ	$>10^7$
Diâmetro (Å)	30-60	40-80	50-100			300-10000
Estabilidade	Semanas, meses	Semanas, meses	Semanas, meses	Horas, dias	Horas	Semanas
Diluição em água	São destruídas	Formam micro emulsões aq/o	o/aq + água = micelas aquosas aq/o + água = separação de fases	São destruídas	São destruídas	Não se alteram

3.4 - Tensão superficial

A tensão superficial pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar em uma unidade de área a superfície de um líquido em um processo isotérmico. Logo o surfatante, ou espumante, age diminuindo esta energia e facilitando, então o grande aumento da área superficial do líquido durante a formação de espuma (Adamson, 1990).

No estado líquido, ou na polpa de uma célula de flotação, a presença de espumantes moleculares na interface estabiliza o filme líquido em torno da bolha, inibindo a coalescência das bolhas e a fixação da partícula na bolha. Na espuma as moléculas adsorvidas estabilizam a espuma pela inibição da drenagem do líquido das bolhas lamelares (Laskowski, 1998; Zieminski *et al.*, 1991).

A adsorção é o principal mecanismo pelo qual espumantes afetam o processo de flotação. Sendo assim é de se esperar que a medida da tensão superficial forneça uma base útil para a interpretação do comportamento dos espumantes. Dados de equilíbrio de tensão superficial são amplamente disponíveis para muitos espumantes na flotação, mas o impacto quantitativo da informação tem sido relativamente limitado.

Uma das razões para isso é o fato de que as concentrações de espumantes usadas tipicamente na flotação são extremamente baixas, 5×10^{-5} ou 5×10^{-4} mol/dm³, e a medida exata de tensão superficial dessas faixas é extremamente difícil. No entanto, mesmo com valores relativamente pequenos a diferença de tensão superficial em relação à da água com espumantes na flotação com concentrações típicas podem provocar efeitos substanciais e importantes (Comley *et al.*, 2001).

Segundo Comley *et al.*, 2001, o efeito da concentração do hexanol sobre o tamanho da bolha, flotabilidade e tensão superficial de equilíbrio, permitiu

mudanças pronunciadas na faixa de concentração onde a alteração da tensão superficial de equilíbrio é virtualmente indetectável.

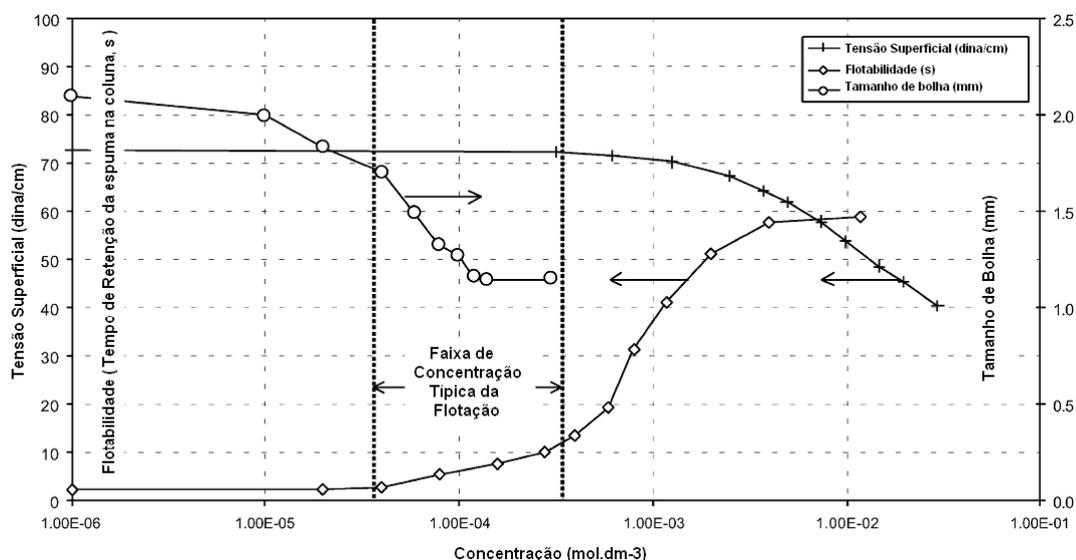


Figura 3.6. O efeito da concentração de hexanol no tamanho da bolha, flotabilidade e tensão superficial de equilíbrio (Comley, *et al.*, 2001).

Outra razão para o valor limitado de dados de equilíbrio para interpretação do comportamento da tensão superficial dos espumantes na flotação é o fato de que muitos dos sub-processos da flotação ocorrem em escalas de tempo muito pequenas. Por conseguinte, a interação do espumante com esses sub-processos podem também ocorrer em condições em que a tensão superficial ainda não conseguiu atingir o seu equilíbrio. Sob essas condições, as mudanças na tensão superficial em relação à escala de tempo podem ser muito significativas.

Este problema tem sido reconhecido há algum tempo por uma série de autores (Finch e Smith, 1973; Miller e Meyer, 1984). No entanto, os equipamentos e técnicas utilizados para medir a tensão superficial dinâmica não possuem resolução para efetuar análises pequenas e rápidas da adsorção das moléculas em concentrações muito baixas, que são características típicas dos espumantes de flotação.

3.5 - Formação da bolha e ângulo de contato

Segundo Jafelicci Jr e Massi, 2007 gotículas de um líquido ou bolhas de gás tendem a adquirir uma forma esférica, pois as moléculas situadas no interior de um líquido são, em média, sujeitas à força de atração igual em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas na superfície de separação líquido-ar, estão submetidas à força de atração não balanceada ou não equilibrada, o que resulta numa força preferencial em direção ao interior do líquido, indicada na figura 3.7:

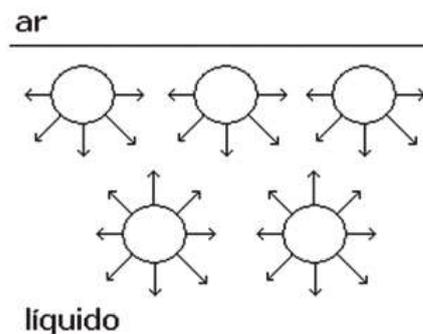


Figura 3.7. Diagrama esquemático comparando as forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido (Jafelicci Jr e Massi, 2007).

O maior número possível de moléculas se deslocará da superfície para o interior do líquido e a superfície tenderá a contrair-se.

No processo de flotação com a introdução de bolhas de ar em uma suspensão de partículas, verifica-se que as partículas hidrofóbicas aderem às bolhas, formando uma espuma que posteriormente será removida do sistema. O importante nesse processo é que ele representa exatamente o inverso daquele que deveria ocorrer espontaneamente: a sedimentação das partículas. A ocorrência do fenômeno se deve à tensão superficial do meio de dispersão e ao ângulo de contato formado entre as bolhas e as partículas (Sousa *et al.*, 2003).

A tensão superficial é a responsável pela formação das bolhas e pode ser entendida como uma espécie de película que envolve os líquidos (Massi *et al.*, 2008).

O ângulo formado entre as superfícies, indicado na figura 3.8, conhecido como ângulo de contato (θ), pode ser usado como uma medida da hidrofobicidade/hidrofilicidade do sólido. Esse ângulo permite a quantificação dos vários graus de afinidade intermediários entre os dois estados extremos (super hidrofílico e super hidrofóbico).

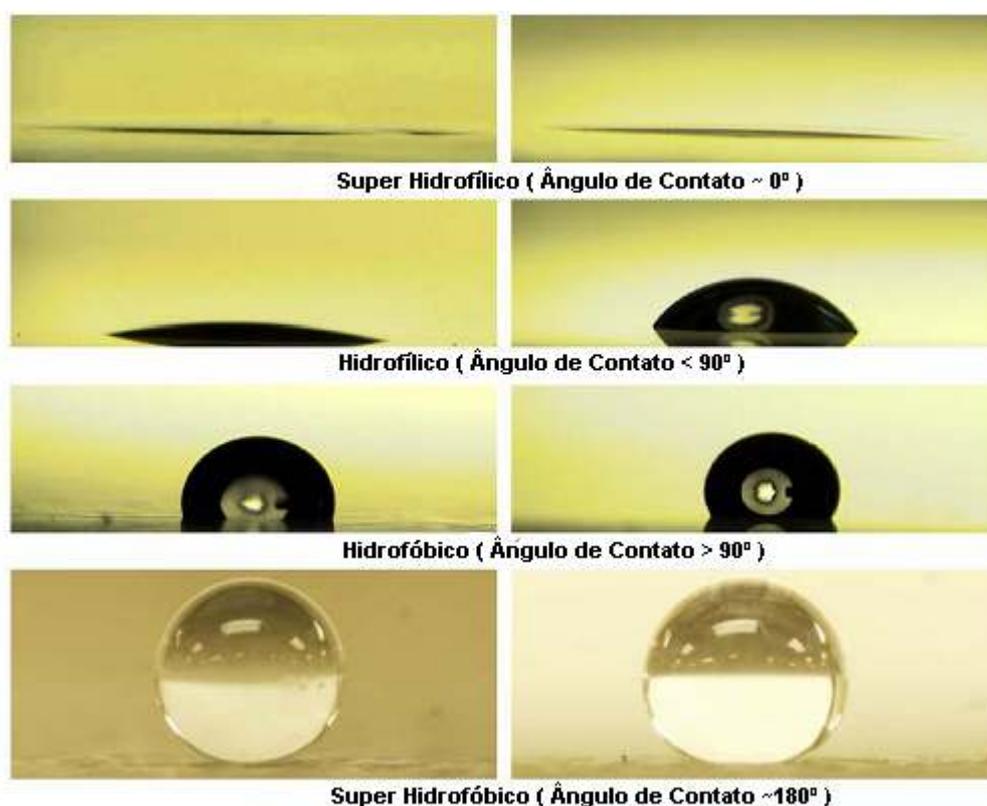


Figura 3.8. Representação do ângulo de contato para superfícies hidrofóbicas, super hidrofóbicas, hidrofílicas super hidrofílicas (Chang, 2009).

No processo de flotação algumas partículas aderem às bolhas de ar preferencialmente em relação a outras. A superfície das partículas hidrofóbicas faz com que a tensão superficial da água expulse a partícula do líquido e promova a adesão da partícula na superfície da bolha de ar. Componentes

hidrofílicos presentes no sistema, com ângulos de contato pequenos, preferem permanecer no meio líquido em vez de aderir à superfície da bolha de ar (Venditti, 2004).



Figura 3.9. Superfícies hidrofílicas (a) apresentam ângulo de contato menores que 90° , enquanto superfícies hidrofóbicas (b) apresentam ângulos maiores que 90° (Venditti, 2004).

Para uma adesão satisfatória, são necessários ângulos de contato de pelo menos 50° a 75° , enquanto que, para uma boa adesão às bolhas, o ângulo de contato deve ser preferencialmente superior a 90° . Esse ângulo pode ser alterado através das modificações necessárias para o controle da flotação, como por exemplo, o uso de tenso-ativo.

O tamanho da partícula também é fator limitante do processo, pois, para ser arrastada, a partícula deverá ter dimensões próximas das coloidais.

3.6 - Morfologia das espumas

Discutiu-se anteriormente a necessidade de haver moléculas tensoativas, que diminuem a coesão das moléculas na superfície do líquido acarretando então a diminuição do trabalho necessário para aumentar a área superficial deste, para que haja a formação de espuma. Porém esta condição não é suficiente para que a espuma seja formada. É necessário que estas moléculas tenham uma cinética de adsorção favorável na interface, uma vez que a expansão da área superficial é muito rápida e há necessidade de que os surfatantes se adsorvam.

Quanto a morfologia das espumas observa-se geometrias esféricas e poliédricas, figura 3.10 com diferentes tamanhos de bolhas que podem variar de milímetros a centímetros. Normalmente encontramos geometrias esféricas nos primeiros instantes após a formação da espuma, uma vez que se trata de uma geometria que possui a menor área superficial, acarretando um número menor de moléculas na interface e, portanto, um sistema com menor energia superficial (Basheva, *et al.*, 2001).

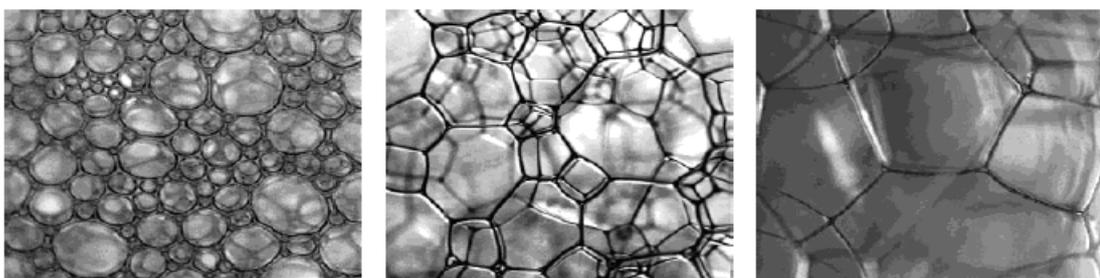


Figura 3.10. Geometrias de uma espuma em diferentes estágios: inicial, intermediário e avançado (Basheva *et al.*, 2001).

O escoamento do líquido do filme para os canais de Plateau (região curva formada pela intersecção de três filmes adjacentes), causado por pressão capilar, e posterior escoamento pela ação da gravidade é chamado de drenagem da espuma e está relacionado com o adelgamento do filme e conseqüentemente pela aproximação das duas interfaces do mesmo, fato que pode causar o colapso da espuma caso não haja nenhum fator que estabilize a espessura desse filme (Venturelli, 2008).

3.7 - Tamanho de bolha

O tamanho das bolhas, assim como a distribuição de tamanho das partículas, são variáveis físicas de maior impacto no processo de flotação, afetando, principalmente, a eficiência de captura de partículas pelas bolhas e o “hold up” de ar. Em qualquer sistema de flotação de minérios existe uma faixa determinada de tamanho de partículas e portanto, deve-se dispor de uma determinada distribuição de tamanho de bolhas para que a “captura” de

partículas por bolhas seja maximizada. Para uma ampla distribuição granulométrica de partículas minerais, teoricamente necessita-se de uma correspondente distribuição (ampla) de tamanho de bolhas. Frequentemente isto não ocorre nas condições atuais de flotação em usinas de tratamento de minérios e por isso a recuperação de partículas minerais finas e ultrafinas é normalmente baixa.

Um modo efetivo de melhorar a flotação das partículas finas é reduzir o tamanho das bolhas, o que corresponde a um aumento na área superficial de bolhas e, portanto um aumento da probabilidade de colisão com as partículas, para uma determinada vazão de gás (Reay e Ratcliff, 1973; Ahmed e Jameson, 1985).

O trabalho de Reay e Ratcliff, 1973, usando bolhas de aproximadamente 100 μm de diâmetro, forneceu a primeira evidência experimental da capacidade de melhora da flotação de partículas finas pela diminuição do tamanho de bolha. A geração de bolhas pequenas ($< 100 \mu\text{m}$) é particularmente importante para a flotação de partículas finas (5-30 μm). Anfruns, 1976 estudou o modelo de uma única bolha (0,5–1,0mm) ascendendo através de uma polpa diluída de partículas com diâmetros variando entre 10 e 40 μm e observou que a eficiência de coleta é maior quando as partículas são maiores e quando as bolhas são menores.

O tamanho das bolhas é determinado principalmente pelos espumantes, que previnem a coalescência das bolhas. Os espumantes que são mais eficientes em reduzir o tamanho das bolhas são também os que apresentam espumas mais estáveis (Cho e Laskowski, 2002).

O tamanho da bolha também tem influência na estabilidade da espuma. A espuma obtida com grandes bolhas é, usualmente, menos estável. Entretanto, grandes quantidades de espumantes podem causar ruptura da espuma pela rápida coalescência.

A partir dos estudos citados na literatura, conclui-se que o decréscimo no tamanho da bolha melhora a eficiência de coleta tanto para partículas finas como para partículas grossas.

Segundo Dobby e Finch, 1986, bolhas menores, por apresentarem área superficial maior por volume, aumentam a cinética de coleta e transportam mais sólidos por volume de ar. Porém, é importante salientar que bolhas de tamanho muito reduzido apresentam uma velocidade de ascensão que pode ser inferior à velocidade descendente da polpa, acarretando perdas de sólidos coletados no fluxo de não flotado.

3.7.1 - Métodos para medida de tamanho de bolhas (Rodrigues, 2004)

3.7.1.1 - Método do tubo capilar – UCT (Laskowski, 2004)

Um grande número de métodos existe para se medir o tamanho de bolhas, o método utilizado por Laskowski foi desenvolvido pela Universidade de Cape Town e de UCT bubble size.

O método UCT consiste em um tubo amostrador conectado a um reservatório de água no qual possui um tubo capilar, figura 3.11. As bolhas ascendem pelo tubo amostrador até o reservatório. Uma fração das bolhas que alcançam o reservatório são succionadas pelo tubo capilar (~0,5 a 1 mm de diâmetro) onde são convertidas em cilindros e seus comprimentos e velocidades determinados por dois detectores óticos. O volume total de gás coletado pelo tubo capilar é determinado e o tamanho individual das bolhas é determinado como uma fração deste volume total. Uma descrição detalhada deste equipamento foi apresentada por Randall et al., 1989. Segundo Hernandez-Aguilar, 2004 calcular o tamanho individual das bolhas como frações do volume total de gás coletado é mais preciso do que outras técnicas similares que usam somente a geometria do capilar e do comprimento do cilindro de gás formado pela sucção da bolha.

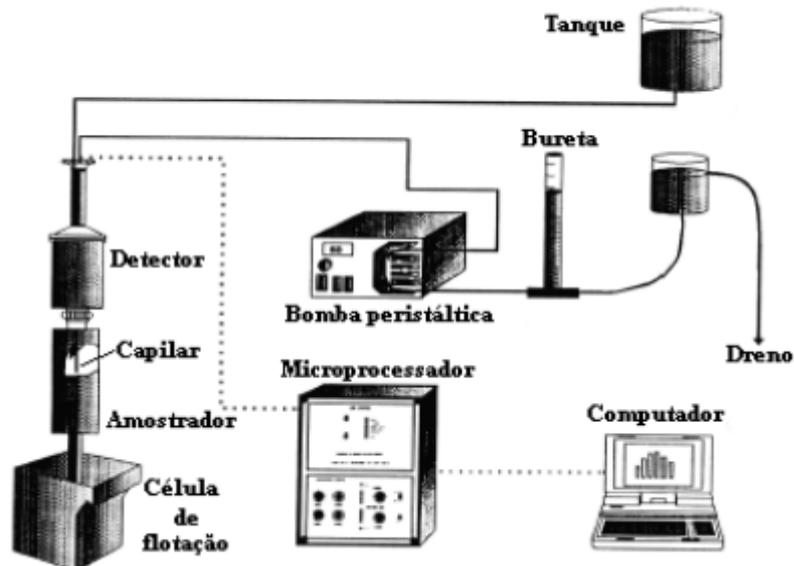


Figura 3.11. Analisador de bolhas UCT (Randall *et al.* 1989).

A partir da vazão de sucção (controlada por uma bomba peristáltica) as bolhas podem ser coletadas em condição isocinética no tubo capilar, ou seja, quanto maior a vazão de sucção, mais próximo desta condição. A amostragem isocinética é desejável porque reduz a possibilidade das bolhas interagirem quando entram ou fluem no capilar. De fato, a amostragem com esta técnica é uma combinação de não-isocinética (no tubo amostrador) e isocinética (no reservatório).

Observa-se que maiores vazões de sucção diminuem a atração preferencial por bolhas de tamanhos específicos. Entretanto, esta sucção excessiva pode causar o cisalhamento das bolhas. Grau e Heiskanen, 2002 mostraram que bolhas maiores que 3 mm quebram quando succionadas por um tubo capilar de 1mm de diâmetro interno a uma vazão não especificada.

Estudos comparativos de medição de tamanho de bolha entre a técnica do tubo capilar (UCT) e a análise de imagens, realizado por Grau e Heiskanen, 2002 e Hernandez-Aguilar, 2004, foi constatado que as discrepâncias são resultados

da quebra das bolhas ao entrarem no capilar, devido aos seguintes mecanismos (aparentemente relacionados ao tamanho da bolha):

- O primeiro mecanismo envolve bolhas de tamanho médio, que ao entrar em no tubo capilar são quebradas e como resultado é formada uma segunda bolha (pequena) dentro do tubo capilar figura 3.12(a). A figura 3.12(b) apresenta uma segunda sequência onde a bolha succionada pelo capilar se divide em três, onde a terceira bolha não é detectada.

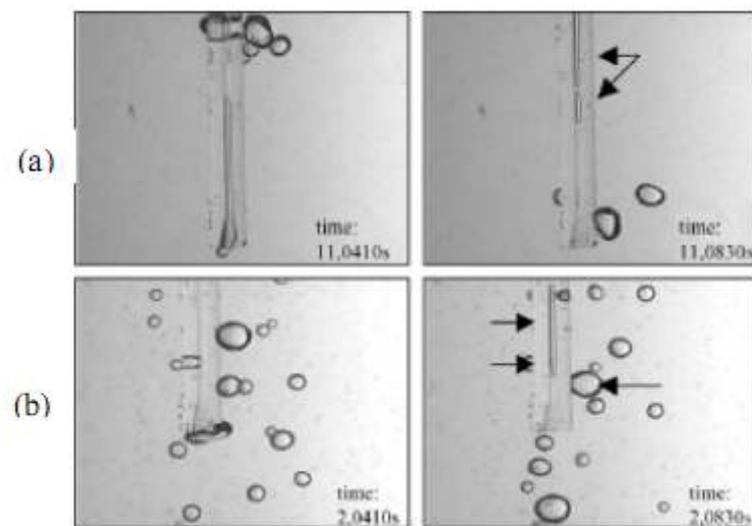


Figura 3.12. Sequência de imagens de bolhas succionadas por um tubo capilar segundo o mecanismo 1 (Grau e Heiskanen, 2002).

Yianatos *et al.* 2001, ressaltaram que as bolhas menores do que 0,3-0,5 mm possuem baixa probabilidade de serem detectadas quando passam através do tubo capilar.

- O segundo mecanismo envolve principalmente as bolhas grandes e como resultado a bolha ao atingir o capilar é dividida em duas e somente uma é succionada e detectada. Conforme mostra a figura 3.13, uma bolha com 4,5 mm é dividida em duas e como resultado é detectado uma bolha de 3,3 mm. Este resultado está em acordo com o tamanho de bolha limite sugerido

por Yianatos *et al.* 2001, para um tubo capilar de 1 mm de diâmetro interno e bocal de 3 mm. Na Figura 3.13(b), observa-se que somente uma pequena parte da bolha é succionada pelo capilar.

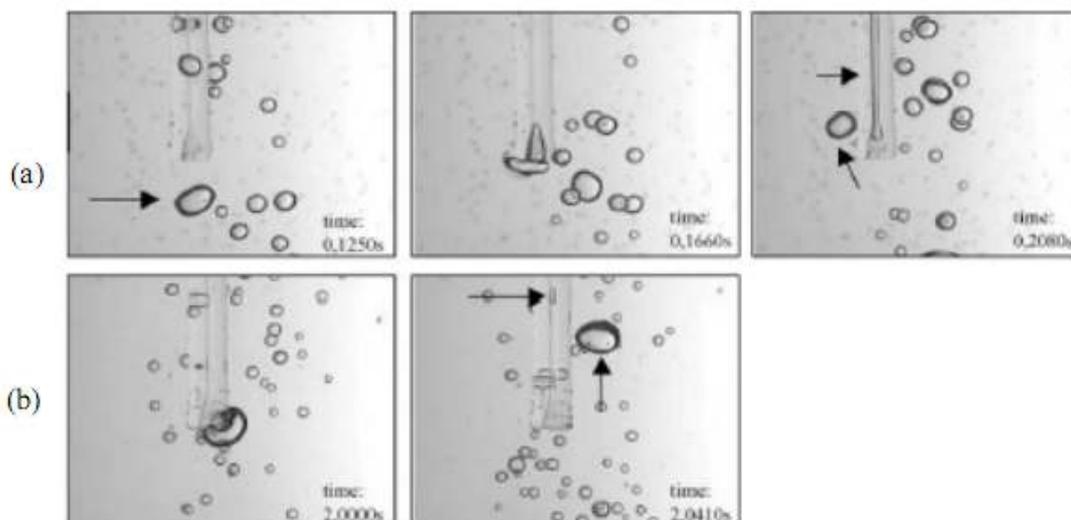


Figura 3.13. Sequência de imagens de bolhas grandes succionadas por um tubo capilar segundo o mecanismo 2 (Grau e Heiskanen, 2002).

Fenômenos similares também foram observados quando bolhas de ar são forçadas a entrar em um tubo capilar em um fluxo concorrente (Tezanos Pinto *et al.*, 1997). A quebra de bolhas e a alta probabilidade de segregação são normais na operação do medidor de bolha UCT, o que leva este método a subestimar o tamanho de bolha.

Dentre os métodos empregados para determinação do tamanho de bolhas, o mais direto e comum é o fotográfico com processamento e análise de imagens digitais, usado diretamente ou para calibração de métodos alternativos. Neste caso, o tamanho, a forma geométrica e até a velocidade da bolha pode ser precisamente determinada se uma imagem nítida for obtida. Para obtenção das imagens normalmente necessita-se de um arranjo experimental complicado. Além das dificuldades inerentes ao método destacam-se a restrição a vasos com paredes transparentes, relativamente baixa concentrações de bolhas

(normalmente as colunas apresentam elevado holdup) e não aplicável para medição de tamanho de bolha para polpas (Dobby, 1988).

3.7.1.2 - Método HUT (Cho and Laskowski, 2002)

O método HUT (Helsinki University of Technology) foi desenvolvido baseado no equipamento sugerido por Chen *et al.*, 2001 e combina amostragem de bolhas em um visor externo onde são obtidas as imagens com uma câmera CCD, figura 3.14. O equipamento descrito por Grau e Heiskanen, 2002 consiste de um visor 20 x 20 cm e 5 cm de profundidade confeccionado em acrílico. Este visor é conectado a um tubo amostrador de comprimento variável e com 5 cm de diâmetro, também confeccionado em acrílico. A outra extremidade do tubo é conectada a uma válvula pneumática. Uma segunda válvula, localizada na parte superior do visor, serve para retirada do ar acumulado e também para inserção de um fio de diâmetro conhecido que é utilizado como escala para calibração das medidas. A fonte de luz foi posicionada atrás do visor e como consequência somente a silhueta das bolhas são capturadas nas imagens.

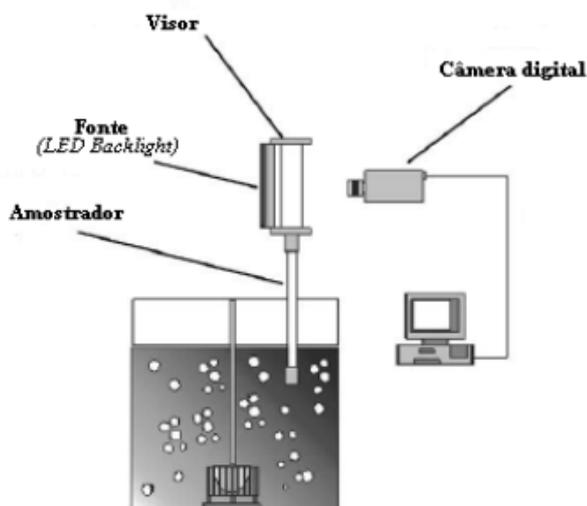


Figura 3.14. Representação esquemática do HUT bubble size analyse (Grau e Heiskanen, 2002).

As imagens são capturadas, com resolução de 768 x 576 pixels, em intervalos de tempo regulares e são diretamente armazenadas, em formato tiff, em um computador. O campo de visão praticado foi de cerca de 26 x 35 mm. Esta alta magnificação adotada implica em baixa “profundidade focal”, o que facilita na identificação de estruturas sobrepostas, mas torna o método seletivo para bolhas de maior diâmetro, pois dificulta a visualização das bolhas menores (Figura 3.15). Nos experimentos de Grau e Heiskanen (2002) a faixa de tamanho de bolha detectada variou de 0,2 a 7,8 mm.

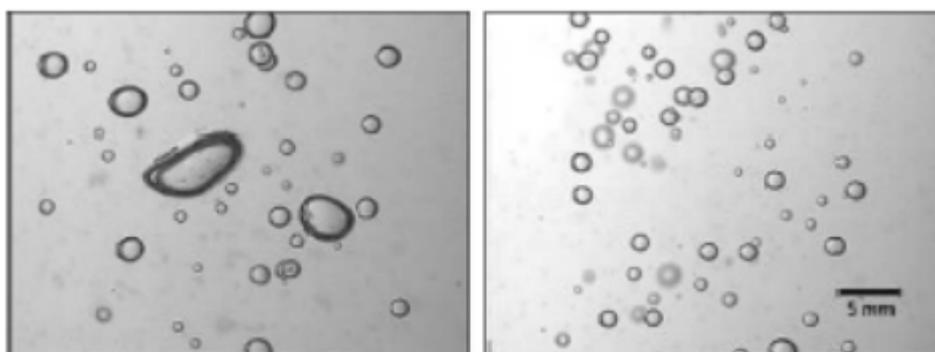


Figura 3.15. Imagens capturadas pelo *HUT bubble size analyser* (ambas as imagens com mesma escala), segundo Grau e Heiskanen (2002).

Stearnes (2001) relatou em seus experimentos que uma das dificuldades encontradas no método fotográfico para avaliação da distribuição de tamanho de bolha é que bolhas menores do que 100 μm normalmente estão presentes nos experimentos de flotação convencional (microbolhas), entretanto as dificuldades de capturar uma imagem nítida duma nuvem de bolhas dificulta uma determinação precisa de todos os tamanhos de bolhas presentes.

Outra questão importante no método HUT refere-se à forma das bolhas. Bolhas ascendendo em meio líquido podem adotar basicamente duas formas na faixa de tamanho (diâmetro equivalente) entre 0,2 e 15 mm (Clift *et al.*, 1978). Até 1 mm as bolhas apresentam forma esférica e de 1 até 15 mm a forma adquirida é de um elipsóide cada vez mais achatado. A forma das bolhas devem ser

aproximadas a esferas e elipsóides, segundo Raymond and Rosant, 2000, para o cálculo de um diâmetro médio equivalente.

3.8 - Efeito dos espumantes no tamanho das bolhas (Grau, Laskowski e Heiskanen 2004)

A adição de pequenas quantidades de espumantes na solução tem várias funções, tais como evitar a formação de micelas, diminuir o tamanho das bolhas formadas e a melhor dissolução dos coletores. Já que o uso de bolhas pequenas aumenta a probabilidade de união de mais de uma bolha com um agregado, conseqüentemente aumentará a separação por flotação (Doyle *et al.*, 1995).

A frequência das colisões entre bolhas e partículas aumenta com a redução do tamanho das bolhas, devido ao aumento da área superficial disponível para o contato com as partículas. Neste sentido, o fenômeno da coalescência das bolhas é prejudicial já que implica em aumento do diâmetro médio das bolhas. Uma das funções do reagente espumante é a de dificultar a coalescência. Uma pequena adição do espumante tem forte influência no tamanho das bolhas, cujo diâmetro médio tende a diminuir. O reagente forma uma monocamada de moléculas na interface líquido-gás reduzindo a tensão interfacial estabilizando a bolha e evitando a coalescência.

Cho e Laskowski, 2002, estudando o efeito de espumantes no tamanho de bolhas, em “spargers”(geradores mecânicos de bolhas), acharam que o tamanho de bolhas depende fortemente da concentração de espumante quando são utilizados “spargers” multi-perfurados. Em baixas concentrações de surfatante, abaixo da “concentração de coalescência crítica, “CCC”, o tamanho de bolha é muito grande, indicando a coalescência como principal mecanismo. Assim, a coalescência pode ser prevenida com concentrações de espumantes que excedam esta “CCC”.

Os espumantes acumulam-se, preferencialmente, na interface líquido/gás e interagem com as moléculas dos coletores adsorvidos nas partículas sólidas, no momento em que ocorre a colisão partícula / bolha (Leja e Schulman, 1954; Leja, 1956/57).

Os espumantes afetam a quebra das bolhas que ocorre na zona do rotor / estator existentes em célula de flotação, e na coalescência de bolhas.

Grau *et al.*, 2004 estudaram espumantes de cadeia mais longa, poliglicóis (Dowfroth DF-1012), e concluíram que eles são capazes de produzir bolhas maiores e mais estáveis do que os de cadeia curta (Dowfroth DF-250 e DF-200), uma vez que os valores encontrados de concentração de coalescência crítica “CCC” para os espumantes Dowfroth DF-1012 são inferiores aos do Dowfroth DF-250 e DF-200.

Com aumento da concentração de espumante, a coalescência das bolhas diminui até uma determinada concentração miscelar de coalescência e deste modo, é possível evitar completamente a coalescência das bolhas.

Os valores da “CCC” para um dado espumante independem do tipo de equipamento, ou mecanismo utilizado para dispersar o ar, assim como as condições de funcionamento (fluxo de ar e velocidade do rotor) na célula de flotação. Isso indica que para cada tipo de espumante existe um valor de CCC constante.

Os principais fatores que determinam o tamanho da bolha nas células mecânicas são:

- Sistema de geração de bolhas (geometria e Hidrodinâmica) e taxa de fluxo de gás (velocidade superficial do gás);
- Coalescência de bolhas que é determinado por concentração de espumante (Cho e Laskowski, 2002).

A superfície do espumante menos ativo (cadeia curta) produz as melhores bolhas, do que os de cadeia longa, ao passo que estes espumantes que apresentam a superfície mais ativa apresentam as maiores bolhas quando medidos. As espumas são muito instáveis. É provável que a estabilidade deste sistema seja determinada pelas forças de elasticidade da superfície. A deformação (compressão ou dilatação) da interface bolha-líquido produz variações na tensão superficial, que oferecem uma força restauradora que tende a contrariar a perturbação (Malysa, 1992; Harris, 1982; Leja, 1983), isto é conhecido como o efeito Marangoni.

Walter e Blanch, 1986 concluíram que os espumantes de cadeia longa de hidrocarbonetos produzem bolhas maiores e estáveis do que os espumantes de cadeia curta em soluções com tensões de superfície similares.

3.9 - Carga da bolha (Finch et al., 2008)

Espumantes são surfatantes não-iônicos, geralmente alcoóis e poliglicóis, utilizados na flotação para controlar (reduzir) o tamanho da bolha e fornecer uma certa estabilização da espuma. Ambas as funções implicam em um impacto sobre as propriedades da interface líquido/ar (da superfície da bolha). Existe pouca informação sobre o papel dos tensoativos não-iônicos (espumantes) sobre a carga da bolha e se ela desempenha qualquer papel.

Para se medir a carga de superfície ou potencial zeta de bolhas de ar, existem dificuldades para introduzir bolhas em uma célula e efetuar a medição controlando a flutuabilidade.

Os pioneiros foram McTaggart, 1922 e Alty, 1926 que desenvolveram uma técnica de tubo giratório. Eles descobriram que as bolhas de ar estavam carregadas negativamente na água destilada.

Existem resultados que têm levantado a questão do papel da carga da bolha. Gélinas *et al.*, 2005, a partir de um estudo de interferometria argumentou que os espumantes influenciaram na espessura da película de água em uma bolha, o que sugere que o plano de cisalhamento "(onde o potencial zeta é localizado) pode variar com o tipo de espumante e concentração).

A Tabela 3.II apresenta uma variedade de técnicas utilizadas para geração de bolhas em água, os resultados são consistentes mostrando uma carga negativa sobre a maior parte da faixa de pH, com um ponto isoelétrico (IEP), entre pH 1 e 3,5.

Tabela 3.II: Potencial zeta e as condições de formação de bolhas de ar a partir da literatura (Adaptado de Finch *et al.*, 2005)

Ponto Isoelétrico	Faixa de pH	Potencial Zeta (mV)	Formação de bolhas e condições de eletrólitos	Referências
1,5	1,5 até 11,5	0 até (-)58	Injeção de nitrogênio por meio de um vidro existente no fundo de um Buchner usando 10^{-2} M de NaCl	Li and Somasundaram 1991
>3,0	3,0 - 11,0	(-)0,27 até (-)29,7	Ultra-som usando 10^{-2} M de KCl	Kim <i>et al.</i> , 2000
3,0 - 3,5	2,4 - 11,5	5,5 até (-)51,8	Fornecimento de corrente elétrica com fio de platina utilizando 10^{-2} M de NaCl	Yang <i>et al.</i> , 2001
2,5	2,5 - 11	0 até 58	Utilizados Micropipetas e não eletrólitos	Fan <i>et al.</i> , 2004
3,0 - 3,5	3,0 - 3,5	8 até 39	Ultra-som usando 10^{-2} M de KCl	Cho <i>et al.</i> , 2005

A evidência, portanto, é que as bolhas são carregadas negativamente na água durante a maior parte da faixa de pH. O mecanismo envolve uma combinação de orientação do dipolo molécula da água na superfície (Paluch, 2000) e as diferenças estruturais entre a água nas proximidades da superfície e no interior que induz adsorção seletiva de ânions hidroxila ou a exclusão de cátions (Currie 1929; Karraker e Radke, 2002).

Com base no trabalho de Azgomi *et al.* (2007) e Moyo *et al.* (2006) observa-se que a presença de espumantes não alterou a tendência geral do potencial zeta com o pH apresentado somente na presença de água. Os pHs do PIE não variaram significativamente com o tipo de espumante e concentração.

Karraker e Radke, 2002, concluíram que a carga de superfície da bolha de ar não é afetada pela estrutura dos surfatantes não-iônicos e que diminui com o aumento da concentração de surfatante.

Segundo Gélinas e Finch, 2007, em dosagens típicas de flotação (<20 ppm) espumantes não influenciam significativamente na carga das bolhas. A carga de superfície das bolhas, portanto, não parece ser um fator importante na ação de espumantes, para por exemplo, promover a produção de pequenas bolhas.

Não há consenso quanto à ação de espumantes em ajudar a criar pequenas bolhas. Uma interpretação da ação dos espumantes é que eles retardam a coalescência, e que a célula/coluna de flotação é quem produz bolhas menores e os espumantes mantêm a estabilidade (Laskowski, 2003).

3.10 - Interações coletor-espumante

A adição de espumantes e reagentes surfatantes iônicos no sistema de flotação pode acarretar em modificações na formação da espuma, na estabilidade, na drenagem, no tamanho das bolhas, na taxa de colapso e na seletividade em relação aos minerais de interesse. Porém, essas misturas podem também agir no consumo de reagentes e poder de coleta no sentido de diminuir o primeiro e aumentar o segundo (Valdiviezo *et al.*, 1997).

O tamanho da cadeia hidrocarbônica do espumante afeta o desempenho da flotação, ou seja, para uma mistura coletor-espumante a flotação tem um melhor resultado quando a cadeia hidrocarbônica do espumante é maior ou igual a cadeia hidrocarbônica do coletor.

A co-adsorção de moléculas neutras entre as cabeças das aminas carregadas diminuem a repulsão entre as mesmas, o que promove a adsorção devido às ligações laterais calda-calda promoverem um melhor empacotamento da monocamada. Há uma interação entre amina-água-álcool.

Em alguns casos, a mistura coletor-espumante possui o mesmo desempenho ou até mesmo superior que o coletor sozinho. Neste caso então, pode-se diminuir a concentração do coletor, com diminuição do custo operacional de reagentes (Araújo *et al.*, 2005)

As observações da Azgomi *et al.*, 2007, sugerem que o tipo de espumante tem um impacto significativo na velocidade de subida da bolha em célula/coluna. Bolhas grandes em uma solução com espumante poliglicol sobem na mesma velocidade com bolhas de aproximadamente metade do tamanho em uma solução de pentanol.

3.11 - Adesão partícula-bolha

A adesão partícula-bolha é uma das etapas (microprocesso) mais importantes da flotação e depende de uma série de características do sistema de flotação, incluindo tamanho de bolha, tamanho de partícula, propriedades superficiais da fase dispersa, temperatura, propriedades físico-químicas e condições hidrodinâmicas. Para que ocorra a adesão é necessário o deslocamento do filme hidratado da superfície mineral pela bolha de ar. Este fenômeno ocorre somente se a força resultante entre a superfície e a bolha de ar é de caráter atrativo, condição que é determinada pela hidrofobicidade da superfície. No entanto, além deste critério puramente termodinâmico, existe uma condição cinética para que ocorra a adesão, o tempo de contato entre bolha e partícula deve ser maior que o tempo de indução, tempo necessário para o afinamento e deslocamento do filme hidratado da superfície (Solari, 1980).

A "captura" aumenta com a diminuição do tamanho de bolhas e com o aumento do tamanho de partículas dependendo do fluxo da área superficial de bolhas disponível, de parâmetros hidrodinâmicos e termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre bolhas e partículas e de fatores cinéticos como a energia mínima de colisão para destruir a camada líquida de água que antecede a adesão.

Os dois principais mecanismos propostos para a formação dos agregados bolha-partícula na flotação são o encontro direto entre partícula e bolha (colisão + adesão) e a precipitação de gás da solução na superfície das partículas. Estes dois casos ocorrem, dependendo das condições em que é realizado o processo de flotação, em diferentes proporções. Para o caso em que gás é forçado no sistema de flotação (como nas células convencionais, pneumáticas e colunas) é sugerido que a hipótese do encontro direto é o mecanismo predominante, embora novos trabalhos (Zhou *et al.* 1996 e 1997; Sternes, 2001) registrem que a precipitação de gás na superfície das partículas desempenhe um papel importante.

Os estágios de colisão e adesão são particularmente importantes visto que o primeiro determina a máxima cinética de flotação (transferência de partículas da polpa para espuma) e o segundo representa um estágio onde alguma redução deste máximo pode ser esperada.

Para ocorrer uma colisão, é necessário que uma partícula sedimentando-se encontre uma bolha ascendente. Depois deste encontro, é necessário que ele resulte em uma colisão real, isto é, que a partícula realmente alcance a superfície da bolha (Öteyaka *et al.*, 1994).

Segundo Li *et al.*, 1991, condições adicionais devem ser consideradas antes do agregado partícula-bolha ser formado e flotado. Essas condições seriam:

- As forças de adesão devem ser substancialmente maiores que as forças que atuam opostamente no agregado partícula-bolha;
- A força elástica resultante da força de gravidade mostrada pela partícula não deve exceder a estabilidade da bolha;
- A densidade do agregado deve ser significativamente menor que a da fase líquida;
- O agregado deve ser capaz de sobreviver às forças de cisalhamento resultantes da turbulência do fluxo.

Essas condições ficam mais difíceis de cumprir com o aumento do tamanho da partícula.

Laskowski 1974, afirma que a probabilidade de estabilidade do agregado partícula-bolha é influenciada pelo ângulo de contato, pelos raios da partícula e da bolha e pela densidade da partícula.

Nos estudos realizados por Philips, 1994, verificou-se que as partículas grossas aderidas a bolhas eram destacadas durante o seu transporte da polpa para a espuma. Sendo assim, concluiu-se que o problema com a flotação de partículas grossas não é a habilidade para fixá-las à bolha, mas a dificuldade de permanecerem fixadas à bolha ao longo do trajeto de ascensão na célula/coluna para serem coletadas.

Os principais problemas que se observam na flotação são: baixa probabilidade de colisão e adesão entre partículas e bolhas, dificuldade para superar a barreira energética, arraste mecânico, captura por outras partículas, elevada adsorção de reagentes, rigidez da espuma e uma baixa seletividade na adsorção de reagentes. Todos estes fatores contribuem para uma diminuição da cinética de flotação, uma menor recuperação e um maior consumo de reagentes. A principal característica das partículas finas responsável pela baixa recuperação das mesmas tem sido creditada à sua baixa massa, o que torna difícil para elas deixar as linhas de fluxo e colidir com a superfície da bolha.

Segundo SUTULOV (1963), a injeção direta de ar na polpa geralmente fornece resultados negativos se não é empregado um espumante, já que o ar se distribui de forma desigual, e as bolhas de ar são instáveis e se associam umas às outras. Ao adicionar um espumante, se obtém um tamanho desejado das bolhas e a dispersão de ar é uniforme. Cada bolha de ar pode ser considerada como um contato de duas fases, líquido/ar. Deste modo, em cumprimento a Segunda Lei da Termodinâmica, os espumantes, que são reagentes tensoativos, se adsorvem seletivamente na interface líquido/ar. A parte polar destes compostos tensoativos se orienta em contato com a fase líquida e a parte apolar em contato com as bolhas de ar (figura 3.16).

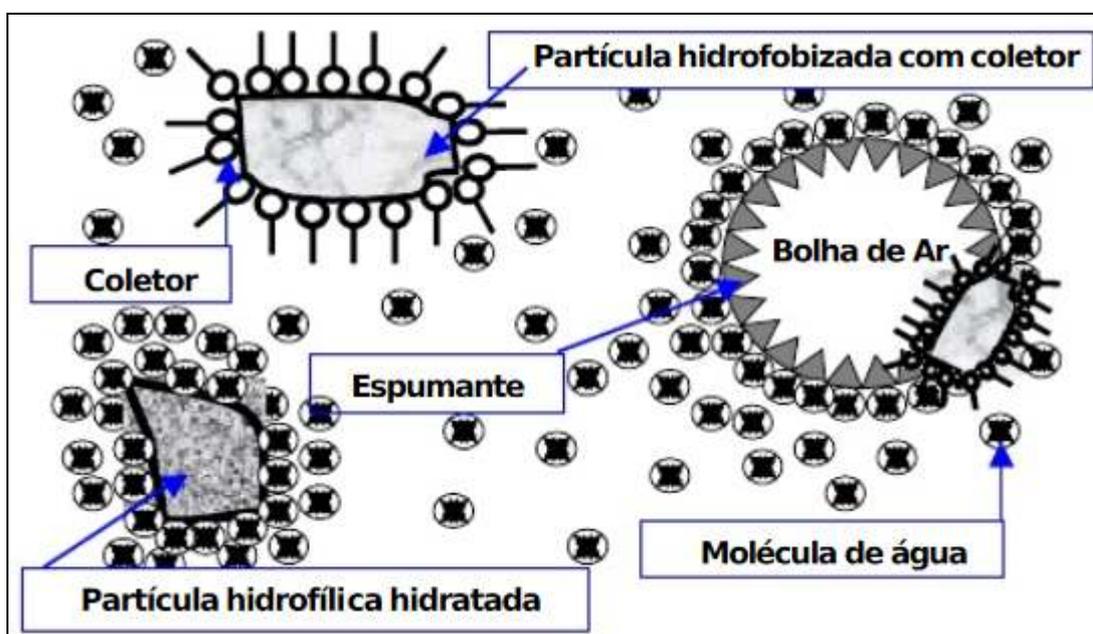


Figura 3.16. Mineralização das bolhas de ar (SUTULOV, 1963).

3.12 - Tamanho das partículas

O tamanho das partículas minerais presentes na polpa torna-se, também, uma importante variável na sequência de eventos que levam à flotação de uma partícula (Glembotskii *et al.*, 1972; Bazin *et al.*, 2001).

A prática tem mostrado que tanto as partículas grossas quanto as partículas muito finas apresentam uma baixa eficiência de flotação, enquanto que os tamanhos de partículas intermediários apresentam uma ótima flotação com uma distribuição ampla de tamanho de bolhas.

A baixa flotação das partículas grossas está relacionada ao estágio de ascensão. Se o tamanho de partícula for de tal ordem que as forças de ruptura (*detachment*) forem superiores as forças de adesão (*attachment*) as partículas não permanecerão aderidas a superfície da bolha. Segundo Klassen e Mokrousov, 1963, a força de ruptura depende do peso da partícula na terceira potência, enquanto que a força de adesão aumenta em primeira.

Segundo Anfruns, 1976, os estágios de adesão e ascensão podem ser favorecidos pela redução do tamanho de partícula. O estágio de colisão, ao contrário, é favorecido por um aumento no tamanho de partícula. A probabilidade de flotação, que é obtida pela combinação destes três estágios, apresentará uma recuperação ineficiente nos dois extremos da faixa de tamanho de partículas, ou seja, para partículas pequenas a flotação pode ser prejudicada pela baixa eficiência no estágio de colisão, enquanto que para partículas grossas, a baixa eficiência nos estágios de adesão e/ou ascensão é o fator responsável pelo baixo desempenho da flotação.

Segundo Schinlitt, 1992, quando a superfície de uma partícula mineral torna-se hidrofóbica através da adsorção de um coletor, a estabilidade da agregação de uma partícula na bolha depende da eficiência do espumante.

Como partículas finas exibem uma maior superfície específica (cm^2/g) que as partículas grossas, segundo Bazin *et al.*, 2001, o consumo de coletor requerido para produzir um dado grau de cobertura é muito maior por unidade de massa de partículas finas que para partículas grossas. Se uma mistura de partículas finas e grossas é colocada em contato com uma dada dosagem de coletor, grande parte do coletor será consumido pelas partículas finas, que na realidade necessitam de pouca cobertura para serem eficientemente flotadas. Por isso,

não haveria coletor disponível suficiente para produzir uma cobertura hidrofóbica requerida para flotar às partículas grossas.

Com a diminuição do tamanho da partícula a superfície específica se torna maior e a massa da mesma se torna menor. A figura 3.17 ilustra esse aumento da área superficial.

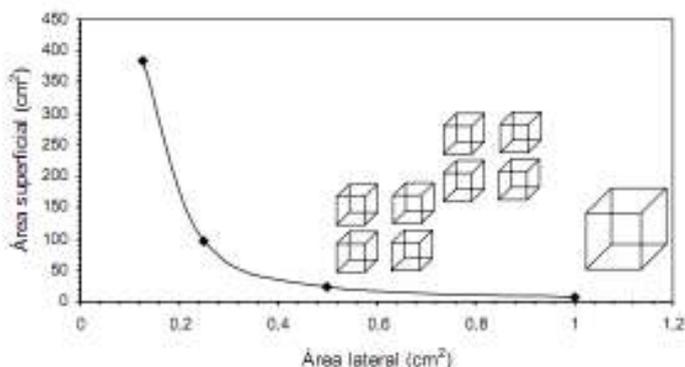


Figura 3.17. Aumento da área superficial devido à diminuição do tamanho da partícula (Klassen e Mokrousov, 1963).

A figura 3.18 apresenta um diagrama relacionando as propriedades físicas e químicas de partículas finas e seu comportamento na flotação. Da análise dessa figura, podem ser compreendidas algumas causas da perda de recuperação de partículas finas hidrofílicas no afundado.

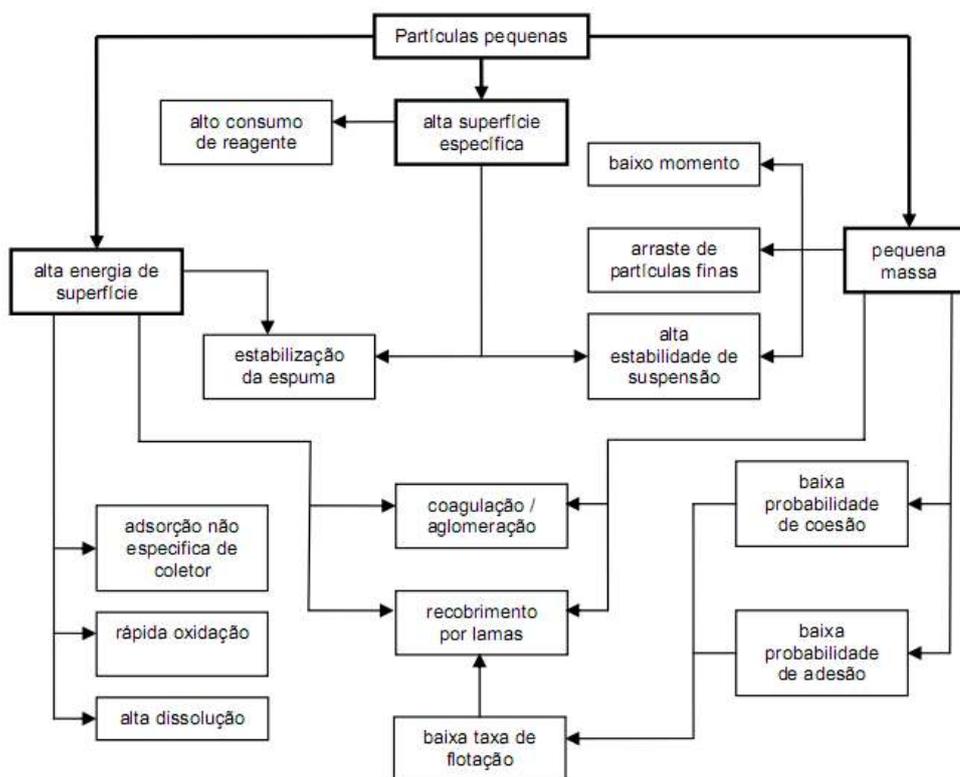


Figura 3.18. Diagrama esquemático mostrando a relação entre as propriedades físicas e químicas de partículas finas e seu comportamento na flotação (Klassen e Mokrousov, 1963).

A alta energia de superfície específica das partículas finas, devido ao maior número de extremidades, cantos e imperfeições cristalográficas, pode causar um aumento da tendência de ocorrência de adsorção não específica do coletor, que acontece de forma a desconsiderar a natureza eletroquímica ou elétrica da dupla camada (Fuerstenau, 1980).

Devido à baixa massa e momento das partículas finas, essas podem permitir arraste em líquidos ou aprisionamento em partículas flotadas (Fuerstenau, 1980).

Somasundaran, 1981, já apontava para necessidade de desenvolvimento de novos reagentes que pudessem agir seletivamente melhorando o desempenho da flotação de finos.

Os problemas relacionados à flotação de partículas finas não se restringem apenas a sua baixa recuperação, mas também em relação ao efeito negativo que as partículas finas induzem na recuperação das partículas de ótima flotabilidade (recobrimento por ultrafinos, "slime coating"). As partículas grossas por sua vez apresentam o problema contrário derivado de sua elevada massa e do grau de liberação (baixa hidrofobicidade).

A obtenção do tamanho máximo de partícula que poderá ser flotada através de curvas de recuperação versus tamanho tem-se tornado uma prática usual em experimentos de flotação (Hewitt *et al.*, 1994).

3.13 - Utilização de espumantes na flotação de minério de ferro

Poucos estudos estão disponíveis sobre o uso de espumantes na flotação de minério de ferro. Entre eles se destaca a utilização de espumante em escala industrial na flotação no início das operações da Samarco, Mina de Germano, porém o uso foi interrompido aparentemente por problemas gerados pelo odor do espumante.

Silva, 2004 estudou a substituição parcial da amina por outros espumantes, surfatantes apolares de menor valor comercial. Os melhores resultados foram observados para os espumantes de cadeia linear e maior cadeia hidrocarbônica que a amina. Foi obtida uma melhora no desempenho da flotação para substituições de até 30% do coletor.

Estudos de adsorção de dodecilamina na superfície de silvita (KCl) e flotação em tubo de Hallimond mostraram que a adição de hexanol pode melhorar significativamente a flotabilidade (Monte e Oliveira, 2004).

Segundo Silva, 2008, estudos recentes mostraram que existe uma interação entre o coletor (eteraminas) e os espumantes, interação esta que pode ser benéfica à flotação ou prejudicial dependendo do tipo de espumante utilizado, sendo que os melhores resultados para o bom desempenho da flotação foram aqueles em que os surfatantes (coletor e espumante) apresentaram a estrutura molecular compatível com a da amina testada.

A utilização de espumantes na flotação catiônica de minério de ferro não é usual. Neste sistema, ao empregar os coletores catiônicos, a priori não se necessita de adição externa de espumante tendo em vista o poder do próprio coletor. Entretanto, a substituição parcial do coletor por espumante pode trazer benefícios tanto econômicos como técnicos uma vez que a recuperação pode ser aumentada e os custos, com reagentes, eventualmente diminuído, como comprovado em algumas pesquisas.

A aplicação industrial mostra-se com possibilidade de ganhos expressivos, visto que a interação entre o espumante e o coletor melhoraria o desempenho da flotação e ainda haveria uma redução do custo total de reagentes empregados na flotação uma vez que os espumantes utilizados têm preço menor que o coletor.

Pela abordagem feita observa-se que num futuro próximo a introdução de espumantes na flotação de minério de ferro poderá ser muito útil e talvez extremamente necessária para se atingir recuperação mais altas assim como minimizar custos operacionais.

4 - METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na parte experimental do trabalho.

4.1 - Materiais

4.1.1 - Amostra Mineral

Foram coletados cerca de 1 kg de hematita pura, proveniente da mina do Pico localizada no município de Itabirito - MG. Efetuou-se a fragmentação inicial necessária no britador de mandíbulas e posteriormente em gral de ágata. Foi realizado o peneiramento na faixa granulométrica entre -212 +106 μm . Após quarteamento, com auxílio de divisor de rifles Jones, essa amostra foi dividida em alíquotas menores para realização dos testes propostos.

4.1.2 - Reagentes

Nos testes foram utilizados os seguintes reagentes:

- **Montanol 800:** Mistura de álcoois alifáticos, ésteres e éters (CLARIANT, 2008).
- **Montanol 100:** 2-Etil-1-Hexanol.
- **Flotanol M:** 4 metil – 2 pentanol (CLARIANT, 2002)
- **Flotigam EDA:** Dodecileteramina $[\text{R-O}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_3]^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ (CLARIANT, 2002).

O reagente Flotigam EDA, utilizado como coletor e espumante na maioria dos processos minerais é uma etermonoamina de cadeia média ramificada e neutralizada com ácido acético de 48 a 52%.

Todos os reagentes foram fornecidos pela Clariant do Brasil e as soluções preparadas com água deionizada à temperatura ambiente, soluções de NaOH a 3 % e HCl a 1 %, como moduladores de pH.

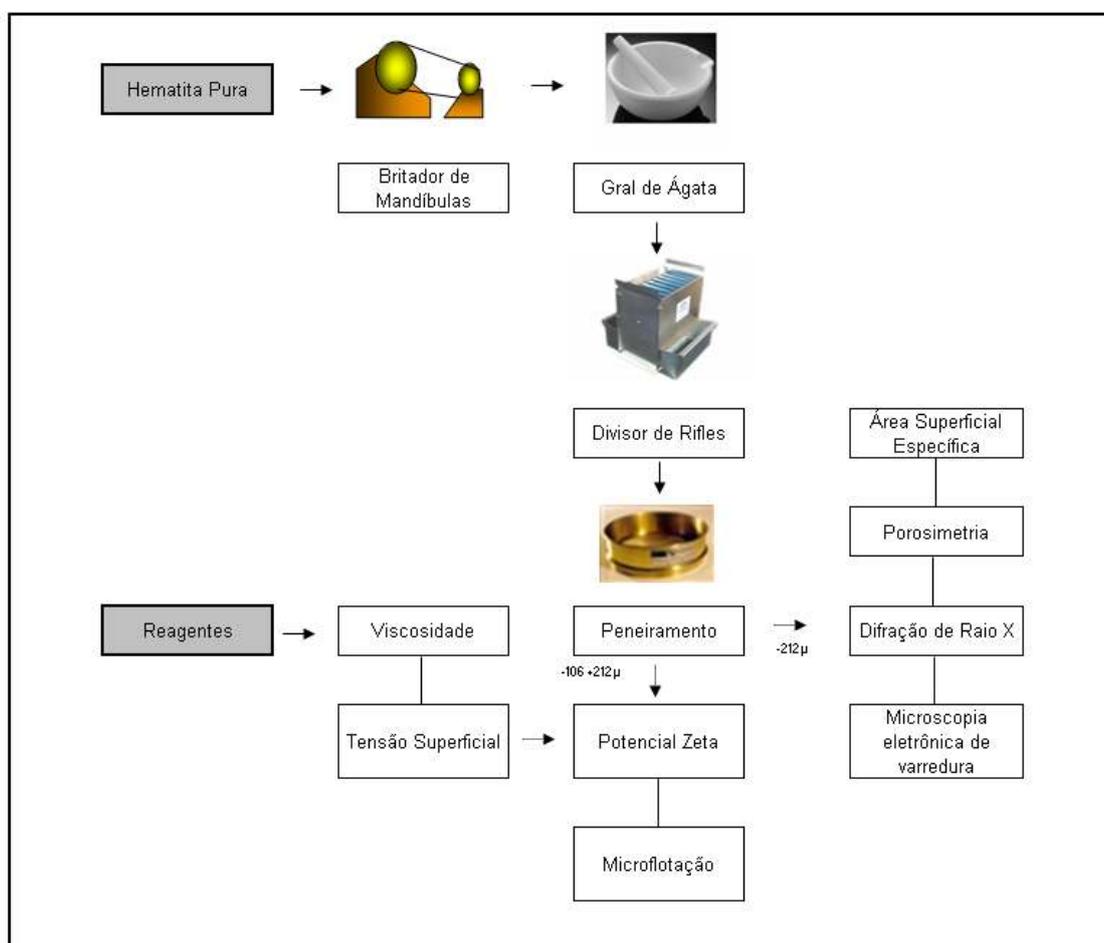


Figura 4.1. Fluxograma esquemático dos testes realizados com amostra de hematita pura e reagentes.

4.2 - Métodos

4.2.1 - Preparo das soluções dos Reagentes

Foram utilizados soluções com diferentes concentrações dos espumantes Montanol 800, Montanol 100, Flotanol M e coletor Eteramina – Flotigam EDA.

A escolha das concentrações dos respectivos reagentes foi feita a partir dos resultados obtidos em testes iniciais para a escolha dos mesmos, referências na literatura e aplicabilidade industrial.

Os espumantes foram utilizados nas concentrações de 75mg/L, 100mg/L e 150mg/L, variando-se também a concentração do coletor para cada solução em 10^{-4} M, 10^{-5} M e 10^{-6} M.

Para o coletor Flotigam - EDA, sabendo-se sua massa molar de 215,37g/mol, foi preparada uma solução inicial de concentração 10^{-3} M para facilitar o preparo das soluções.

Pesou-se a massa de 0,317 g/L do coletor referido acima e o mesmo foi adicionado a um o balão volumétrico de 1 litro onde foi completado com água deionizada. Para a solução preparada com a concentração de Flotigam – EDA a 10^{-4} M, foi retirado deste balão 100 mL de solução e para as concentrações 10^{-5} M e 10^{-6} M, 10 mL e 1 mL e diluídos em 1L com a adição de álcool.

Em seguida, os espumantes Montanol 800, Montanol 100, Flotanol M foram pesados separadamente nas concentrações 75mg/L, 100mg/L e 150mg/L, adicionados às respectivas soluções com Flotigam – EDA conforme tabela 4.1 em um balão volumétrico de 1 litro onde completou-se o seu volume com água deionizada.

O procedimento de preparo das soluções foi o mesmo para os testes de microflotação, potencial zeta e tensão superficial.

Nos testes de microflotação e potencial zeta as soluções iniciais conforme tabela 4.I, foram distribuídas em 12 provetas de aproximadamente 230 mL, para execução dos testes em faixas de pH com variação de 2 a 12.

Tabela 4.I. Dosagens dos Espumantes Flotanol M, Montanol 100 e Montanol 800 com Coletor Flotigam – EDA em faixas de pH (2-12) nos testes de microflotação e potencial zeta.

Faixa de pH	Concentrações	Flotanol M	Montanol 100	Montanol 800
2 -12	Flotigam EDA 10^{-4} M	75 mg/L	75 mg/L	75 mg/L
		100 mg/L	100 mg/L	100 mg/L
		150 mg/L	150 mg/L	150 mg/L
	Flotigam EDA 10^{-5} M	75 mg/L	75 mg/L	75 mg/L
		100 mg/L	100 mg/L	100 mg/L
		150 mg/L	150 mg/L	150 mg/L
	Flotigam EDA 10^{-6} M	75 mg/L	75 mg/L	75 mg/L
		100 mg/L	100 mg/L	100 mg/L
		150 mg/L	150 mg/L	150 mg/L

* ND - Nenhum valor encontrado para o PIE.

4.2.2 - Identificação de fases minerais por difração de raios-X

Com intuito de checar uma possível contaminação, a amostra de hematita foi submetida à análise semiquantitativa por difratometria de raios-X (DRX) para identificação de fases minerais.

A técnica utilizada foi o método do pó e o equipamento empregado foi um difratômetro Philips, modelo PW 3710, com trocador automático de amostras.

Após identificação das fases mineralógicas, foi realizada uma quantificação preliminar aproximada dos minerais por comparação entre as raiais que correspondem à intensidade relativa de 100% de cada mineral.

4.2.3 - Área superficial específica e porosimetria

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando-se o analisador superficial de adsorção e distribuição de tamanhos de poros através de adsorção-condensação de gás N₂, marca Quantachrome modelo Nova-1000. Determinou-se a porosidade da amostra e com a utilização do programa High speed Gás Sorption Analyser versão 2.11 obteve-se a área superficial específica da mesma.

4.2.4 - Viscosidade

As medidas de viscosidade foram feitas no viscosímetro AVS-350, marca Schott-Geräte, utilizando-se um capilar de vidro (do tipo Ubbelohde, $f=1,13$ mm), seguindo a norma técnica ABNT NBR 10441 – 10/02.



Figura 4.2. Viscosímetro AVS 350 (Schott-Geräte, 2002).

Ao realizar a medição conecta-se uma mangueira de sucção ao capilar de vidro para que a amostra se eleve dentro do mesmo, sendo utilizado um volume de 15 mL da amostra dos reagentes para cada medida. Esse capilar é inserido dentro de um banho de água a 40 °C durante toda a medição. Antes que o teste se inicie, a amostra permanece em torno de 5 minutos em repouso no banho. Após 5 minutos, o teste é iniciado, e a viscosidade é calculada de acordo com o intervalo de tempo que a amostra leva para percorrer certa distância no capilar, onde é identificado por dois sensores que registram esse tempo de percurso. Dessa forma quanto mais viscoso for à amostra, mais tempo levará para percorrer esse caminho.

No término de cada medida, o capilar de vidro é lavado com álcool etílico e água destilada, abundantemente, no final limpa-se o capilar com acetona e coloca-se o mesmo para secar. Para a determinação da viscosidade se faz necessário à repetição deste teste mais duas vezes.

As temperaturas dos reagentes foram constantemente monitoradas, já que é um fator que influi diretamente no comportamento reológico dos reagentes.

4.2.5 - Medida da tensão Superficial

As medidas de tensão superficial (em mN/m) para todas as soluções e respectivas concentrações citadas anteriormente, foram obtidas utilizando o tensiômetro digital Krüss K10ST (figura 4.3), baseado no método do anel de du Noüy, seguindo metodologia usual. Foram construídas curvas de tensão superficial em função da concentração das soluções dos tensoativos.



Figura 4.3. Tensiômetro Krüss K10ST (Krüss, 1991).

O tensiômetro emprega o método do anel e fornece resultados satisfatórios para suspensões coloidais, que apresentam rápidas mudanças na tensão superficial. O método do anel elimina os cálculos matemáticos para a obtenção da tensão superficial, que pode ser lida diretamente na escala do instrumento.

Para medir diretamente as tensões superficiais, após calibração do equipamento foi utilizada uma micro-balança, um anel liga de platina-irídio de raio médio (R) de 9,545 mm, raio da seção transversal do fio (r) = 0,185 mm e comprimento U = 119,95 mm (Krüss, 1991). O anel foi flambado em bico de bunsen após cada medida a fim de evitar possíveis contaminações. A solução foi colocada em um recipiente, com o anel inicialmente submerso. Esta solução aderiu ao anel e com a força ascendente realizada pelo equipamento, o anel foi puxado em relação ao plano da interface (Figuras 4.4.(a)(b)). A força restauradora resultante está diretamente relacionada às interfaces de tensão e foi medida pela micro-balança.

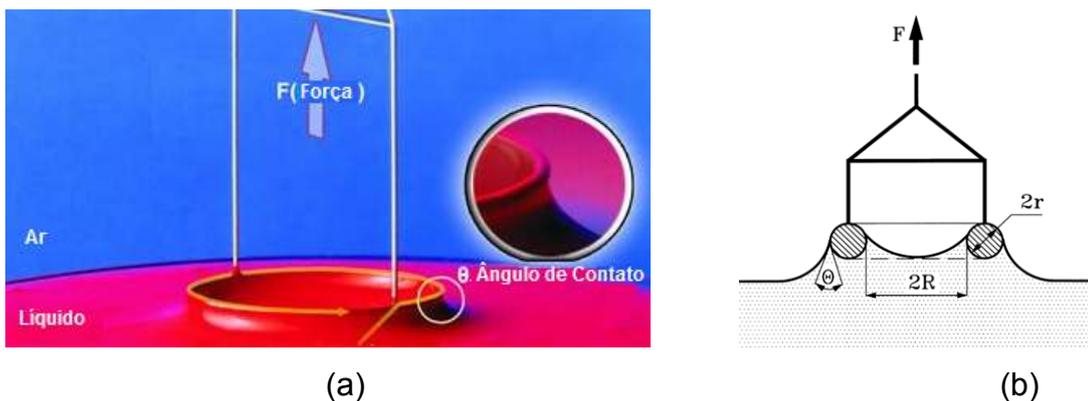


Figura 4.4. Ilustração esquemática do método do anel: (a) Foto do anel com a força atuante, (b) Visão esquemática transversal do anel (Krüss, 1991).

A força, medida pela micro-balança, é usada para calcular a tensão superficial aparente, segundo equação geral (1):

$$\gamma = \frac{F}{p \cos \theta}$$

onde p é o perímetro da linha de contato de três fases e θ é o ângulo de contato medido entre o menisco do líquido e a superfície de contato do objeto (Harkins & Jordan, 1930).

Efetuuou-se a medida desta força adicional F exercida sobre o anel no momento no qual a lâmina de líquido irá se romper.

O valor lido na escala no ponto de desprendimento que é a força exercida pela superfície do líquido sobre o anel, denomina-se, tensão superficial aparente onde a tensão superficial é obtida multiplicando-se a equação pelo fator de correção empírico f , que varia de 0,75 a 1,05 e depende das dimensões do anel (R , r), do ângulo de contato e da densidade do fluido (Drelich, 2002).

Existem vários métodos de correção disponível aplicável às diferentes faixas de valores de tensão superficial, deste modo Harkins e Jordan elaboraram tabelas de valores de correção, determinando diferentes tensões superficiais, com anéis de diferentes diâmetros (Drelich, 2002).

Para efeito comparativo não se faz necessário uma correção dos valores obtidos no tensiômetro K10ST; para os valores absolutos de tensão de superficial, deve-se fazer a correção conforme anexo I. Deste modo para os testes realizados, adota-se os valores de tensão superficial aparente medidos no instrumento como tensão superficial.

Os seguintes procedimentos foram adotados para a realização dos testes:

- Preparo das soluções com os reagentes propostos conforme descrição anterior no item 4.2.1, sendo que a pesagem dos reagentes foi de aproximadamente, 25mg, 50mg, 75mg, 100mg, 125mg, 150mg para o Flotanol M e Montanol 100 e 12,5mg, 25mg, 37,5mg, 50mg, 62,5mg, 75mg para o Montanol 800, por apresentar baixa solubilidade;
- Agitou-se, em agitador magnético, as soluções mais concentradas, devido à baixa solubilidade dos espumantes, especialmente o Montanol 800;

- Para minimizar erros de leitura, efetuou-se a limpeza dos refratários do tensiômetro em água destilada;
- O recipiente com a solução foi inserido dentro da câmara;
- Na sequência o anel foi flambado em chama azul para efetuar a limpeza e girado rapidamente no fogo por 5 a 10 segundos. A limpeza do anel foi realizada antes de cada medição;
- Instalação do anel dentro da câmara;
- Mergulho do anel dentro da solução até está totalmente submerso.
- Efetuou-se o ajuste Inicial, zerando o instrumento antes de iniciar a medição;
- Mede-se a temperatura;
- Liga-se o aparelho e o tensiômetro executa a medição automaticamente;
- Para cada uma das soluções realizou-se 05 medidas no Tensiômetro Digital, das quais calculou-se uma média.
- Realizou-se os procedimentos para cada um dos espumantes.
- Antes de guardar o anel em sua caixa de madeira, foi efetuado a sua limpeza e dos refratários.

A temperatura das medidas realizadas foi mantida em, aproximadamente, 23°C.

4.2.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) (Dedavid et al, 2007)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV - Scanning Electron Microscopy) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução, o que permite efetuar observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitidas pelos elétrons.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons e apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmera com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo.

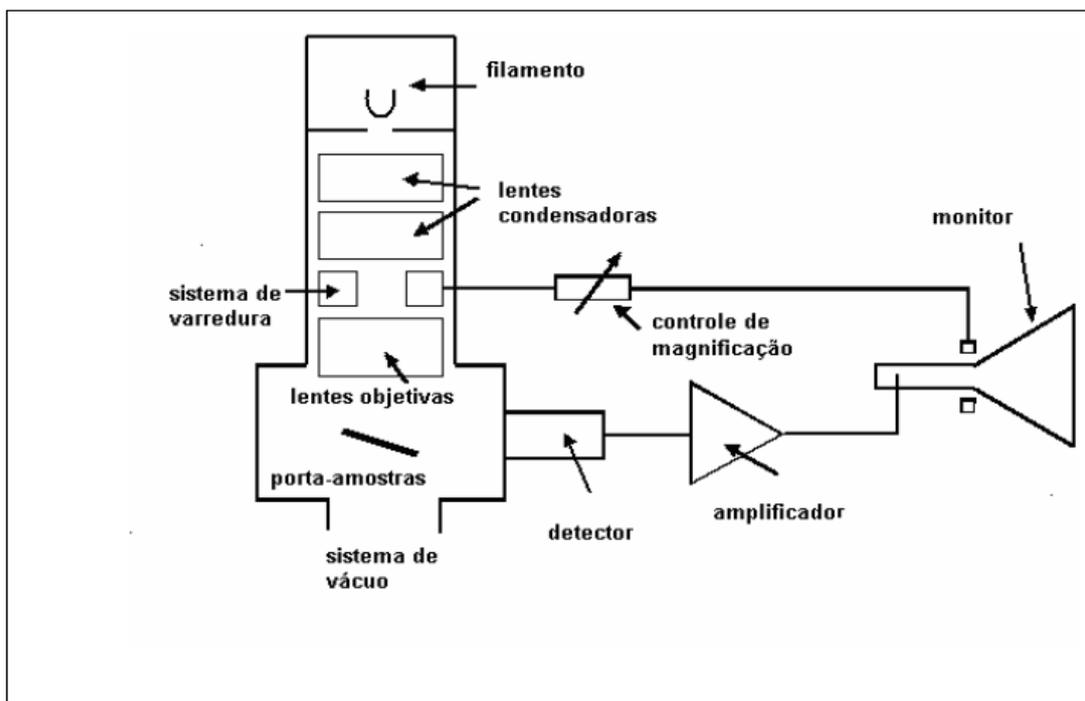


Figura 4.5. Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV(Adaptado Kestemnbach, 1994)

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado.

As análises do presente trabalho foram realizadas, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM-5410, com espectrômetro de dispersão de energia da marca NORAN, modelo TN-M3055.

A amostra mineral foi recoberta com uma película delgada condutora de ouro (Au), examinada, fotografada no MEV e analisada no EDS.

Esta técnica foi utilizada para verificar a ocorrência de inclusões, parâmetros texturais e a morfologia superficial da amostra, tendo como objetivo visualizar e semi-quantificar as fases minerais presentes nas amostras de acordo com a tonalidade de cinza que as mesmas apresentam segundo a presença de elementos de maior número atômico em sua composição.

4.2.7 - Potencial Zeta

Medidas de potencial zeta das amostras puras de hematita em soluções com diferentes concentrações de espumante e coletor foram realizadas em medidor Zeta Meter system 3.0+, modelo ZM3-D-G, com imagem direta por vídeo Zeta Meter, Inc, USA (Figura 4.6).

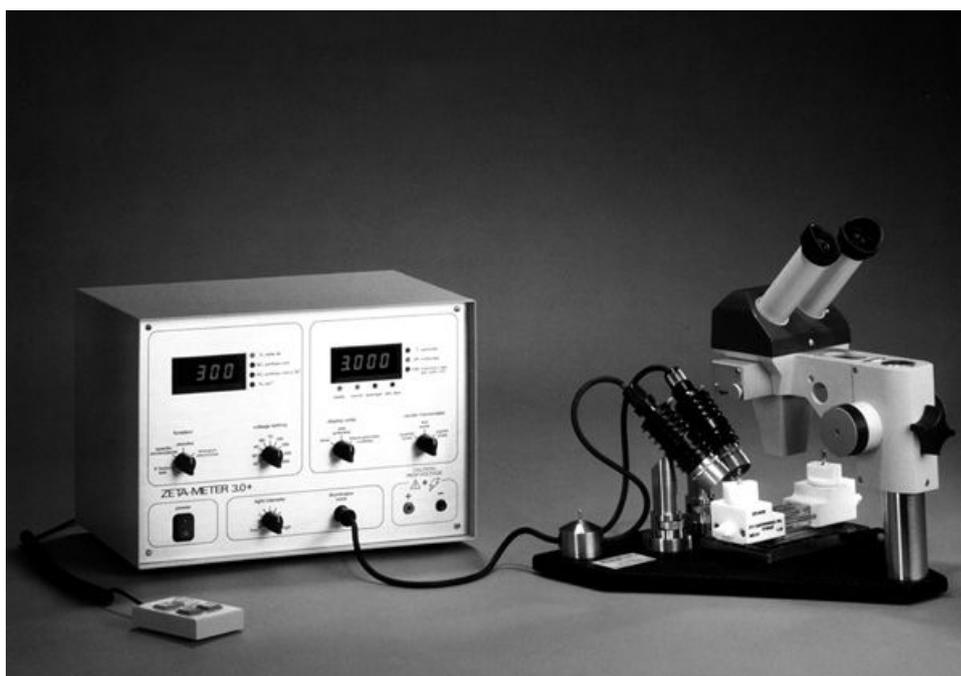


Figura 4.6. Medidor Zeta-Meter System 3.0+, modelo ZM3-D-G.

Inicialmente, foram realizadas medidas do potencial zeta da amostra de hematita pura após condicionamento com as soluções, em temperatura de aproximadamente 23°C, nas respectivas concentrações e faixas de pH. Além disso, o desvio padrão de cada medição está dentro de limites aceitáveis, conforme apresentado nos anexos.

Para os ensaios de potencial foram adotados os seguintes procedimentos:

- Preparo da amostra mineral e das soluções com os reagentes propostos conforme descrição anterior nos itens 4.1.1 e 4.2.1;
- Pesagem de cerca de 0,3 g de hematita pura;
- Distribuição da solução em 11 provetas (180 mL);
- Adição do mineral já pesado em cada proveta com agitação utilizando bastão de vidro;
- Regulagem dos pH's para os valores requeridos (2 ao 12) utilizando-se um phmetro e soluções de HCl e NaOH;
- Vedação das provetas com filme de PVC;
- Sedimentação por um período de aproximadamente 2 horas das soluções;
- Utilização de uma pipeta, para retirada de certa quantidade da parte superior da solução, adicionando à célula de eletroforese, até ocorrer o transbordo da mesma;
- Limpeza do eletrodo de molibdênio com água destilada, secagem com papel toalha e polimento com esponja abrasiva de aço;
- Limpeza do eletrodo de platina com água destilada;
- Fechamento da célula, primeiramente com o eletrodo de molibdênio (Figura 4.7 (A)) vedado com borracha;
- Retirada, utilizando-se a pipeta, de certa quantidade da solução até o nível médio da célula;
- Fechamento do outro orifício com o eletrodo de platina (Figura 4.7 (B)), certificando-se que na célula de eletroforese não existe bolhas de ar.
- Inserção da célula ao aparelho para posterior regulagem dos dados operacionais do teste como: foco, potencial, e principalmente, o plano onde será medido o potencial;
- Liga-se o aparelho com a estrutura devidamente montada, para início das medidas. A velocidade das partículas é proporcional ao seu potencial e sua direção indica se a carga é positiva ou negativa. De acordo com essa velocidade, deve-se escolher em qual escala será feita a leitura;
- Com o auxílio do controle, ligado ao display, é possível medir o potencial baseado no tempo que as partículas levam para percorrer os traços da escala;

- O display do aparelho irá registrar o número de medidas, a média do potencial, e o desvio padrão de cada teste. Para o presente estudo foi aceito um desvio de no máximo 10% em relação ao valor médio;
- Após cada teste, a célula de eletroforese foi devidamente lavada para não haver interferências nos testes posteriores;
- Escolheu-se a voltagem que não gerou turbilhonamento devido ao possível aquecimento da suspensão durante as medidas.

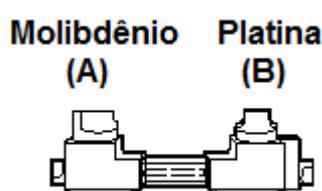


Figura 4.7. Esquema célula do Zeta-Meter System 3.0+, modelo ZM3-D-G: (A) Eletrodo de Molibdênio; (B) Eletrodo de Platina.

Assim, foi possível a confecção de gráficos para cada solução que mostram o potencial zeta em relação a cada faixa de pH, onde é possível observar o ponto de carga zero para algumas soluções (Anexo V). Tais dados são importantes para compreensão do comportamento da superfície da hematita e encontram-se nos resultados do presente trabalho.

4.2.8 - Microflotação em tubo de Hallimond

Testes de microflotação foram realizados a fim de verificar a atuação das soluções com espumantes na superfície da hematita

O tubo de hallimond modificado (figura 4.8) utilizado na montagem do sistema de microflotação foi fabricado com cerca de 2.5cm de diâmetro, sendo constituído de vidro e por duas partes unidas em uma junta esmerilhada. A base contém uma placa porosa, através do qual passa o ar (N_2) usado na

flotação e sobre a mesma é colocado um bastão magnético que gira controlado por um agitador magnético.

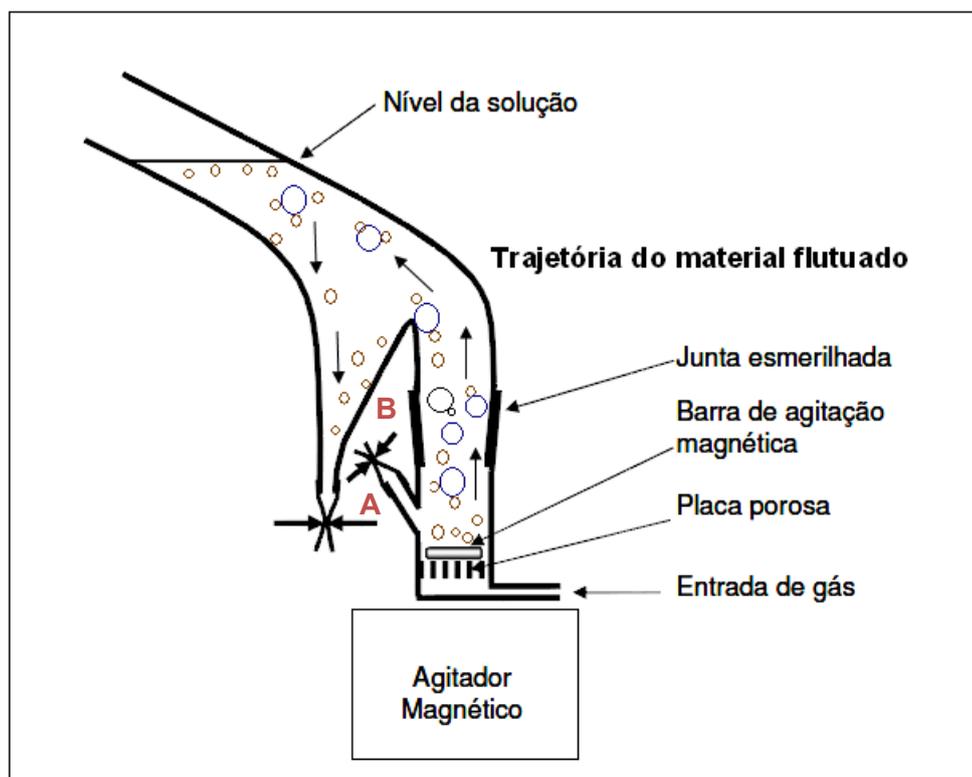


Figura 4.8. Ilustração esquemática do Tubo de hallimond adaptado (Viana, 2006).

O fluxo de ar injetado percorre todo o tubo, arrasta consigo as partículas hidrofóbicas (propriedade natural ou induzida pela adição de reagentes) na polpa e transporta até a superfície.

Na parte superior do tubo existe um compartimento de coleta do material flotado (Figura 4.8: ponto A), o qual pode ser esgotado abrindo-se a pinça de Mohr que fecha o tubo de látex acoplado à sua saída. A retirada do material considerado como afundado ocorre na parte inferior do tubo no dispositivo de coleta (Figura 4.8: ponto B).

Os testes de microflotação foram realizados mantendo-se o nível da solução constante (volume de 160 mL) para uniformizar a vazão de gás e a disponibilidade dos reagentes.

Testes iniciais foram realizados a fim de determinar as condições ideais para a realização dos ensaios: como vazão de gás, agitação, tempo de condicionamento e de flotação, massa e granulometria do mineral. As variáveis como vazão de gás, agitação foram testadas em conjunto com o objetivo de assegurar a inexistência de arraste hidrodinâmico na microflotação. Definiu-se um minuto para o condicionamento e o tempo de coleta foi até a exaustão.

As seguintes etapas foram seguidas para a realização dos testes:

- Preparação da amostra mineral e das soluções com os reagentes propostos conforme descrição anterior nos itens 4.1.1 e 4.2.1.
- Pesagem 1,0 g da amostra de hematita, previamente cominuída, com granulometria entre (-212+106) μm .
- Distribuição da solução em 12 provetas, sendo que em cada proveta foram adicionados cerca de (230 mL) de solução.
- Utilização de pHmetro e soluções de HCl e NaOH para a regularização do pH (2 ao 12).
- Adição à parte inferior do tubo de hallimond da amostra mineral e da solução até o nível médio da estrutura. Após o acoplamento da parte superior do tubo de Hallimond modificado o restante da solução foi adicionada.
- Verificação do fechamento de todos os orifícios de retirada do material do tubo de hallimond, para evitar perdas.
- Condicionamento de 1 minuto sob agitação com agitador magnético e barra magnética com velocidade suficiente para manter as partículas em suspensão.
- Introdução de ar (N_2) a uma vazão de (40-50) mL/min.
- Coleta das partículas flotadas por 4 minutos, na parte superior do tubo.
- Retirada do material afundado na parte inferior no término da microflotação.

- Secagem das amostras do afundado e flotado em papel de filtro e posteriormente em estufa a 105 °C.
- Pesagem das massas obtidas de flotado e afundado para determinação da % flotabilidade através da equação (2):

$$\text{Flotabilidade (\%)} = [m_f / (m_f + m_a)] * 100 \quad (2)$$

onde m_f é a massa de hematita flotada e m_a é a massa afundada de hematita.

4.2.9 - Cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massa (Ewing, 2002; Atkins and Jones, 2001)

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define a cromatografia como sendo um método físico de separação no qual os componentes são separados e distribuídos entre duas fases, uma delas fixa (fase estacionária), e a outra dotada de movimento em determinada direção (fase móvel) (Andrey, 2003).

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste – específico para cada detector. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução).

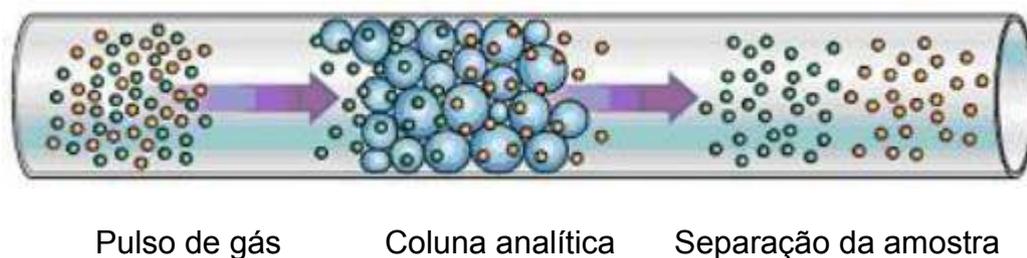


Figura 4.9. Esquema do funcionamento de uma cromatografia gasosa (Ewing, 2002).

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa. A CG é aplicável para separação e análise de misturas cujos constituintes tenham pontos de ebulição de até 300°C e que sejam termicamente estáveis.

Em um sistema cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GC-MS) as amostras provenientes do cromatógrafo a gás, no estado gasoso, são bombardeadas por elétrons são quebradas gerando-se íons positivos, negativos e radicais. O funcionamento do espectro de massa consiste no bombardeamento da amostra por um feixe de elétrons de alta energia, em fase gasosa, o aparelho detecta e registra os fragmentos gerados pelo impacto dos elétrons. A partir do valor da massa molecular de cada um dos fragmentos, a molécula é identificada, como um “quebra-cabeça”. Os fragmentos gerados podem ser íons, radicais ou moléculas neutras. No aparelho são detectados apenas os fragmentos catiônicos (íons positivos), os íons moleculares, de carga unitária. Estes íons possuem alta energia e são capazes de romper ligações covalentes, fragmentando-se em pedaços menores. A partir de um fragmento, podem surgir vários outros fragmentos menores.

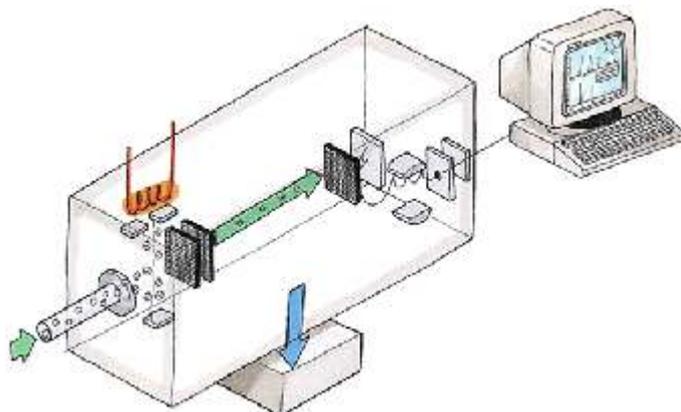


Figura 4.10. Esquema da aparelhagem da cromatografia gasosa (Ewing, 2002).

A cromatografia gasosa foi utilizada para tentar confirmar e/ou identificar as composições químicas presentes nos alcoóis:

- Montanol 100;
- Montanol 800;
- Flotanol M;

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Identificação de fases minerais por difração de raios X

O difratograma da amostra de hematita é mostrado na figura 5.1. A amostra analisada não apresentou fases amorfas, como pode ser observado no difratograma pela ausência do domo de amorfização e a fase mineral identificada por (DRX) foi hematita compacta. Os padrões do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizados para a identificação foram:

- Hematita: Ficha número 89-0599.

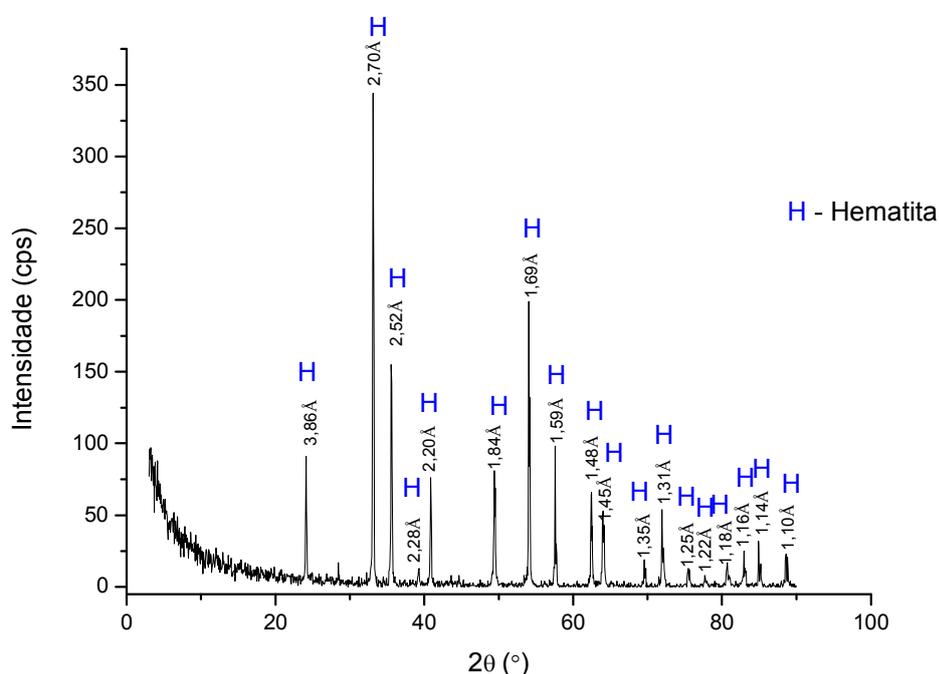


Figura 5.1. Difratograma de raios X da amostra de hematita

Conforme pode ser verificada na figura 5.1 a amostra de hematita apresenta alto grau de pureza.

5.2 - Área superficial específica e porosimetria

O valor da área superficial específica foi determinado pelo método de BET multipontos, onde o valor encontrado para a fração que alimentou a microflotação (-212+106 μm) foi de 0,66 m^2/g apresentando diâmetro médio de poros 15,25 nm e P/P_0 0,99.

Henriques (2012), em seus estudos de caracterização das propriedades eletrocinéticas das hematitas identificou valores de área superficial específica e diâmetro de poros para hematitas provenientes do quadrilátero ferrífero. Dentre os valores obtidos a goethita apresentou maior área superficial 5,2 m^2/g e diâmetro de poros igual a 12,03nm. A área superficial e diâmetro de poros medidos da amostra de hematita compacta foram mais baixas em torno de 0,81 m^2/g e 0,32nm.

5.3 - Viscosidade

A viscosidade do fluido (μ) também conhecida como viscosidade dinâmica ou absoluta, pode ser considerada como a maior ou menor resistência do fluido ao escoamento quando submetidos a tensão de cisalhamento. A razão entre a viscosidade absoluta e o peso específico do fluido (ρ) é denominada viscosidade cinemática (ν). À temperatura ambiente e pressão atmosférica, a viscosidade de um fluido newtoniano é considerada como sendo uma constante física que caracteriza a substância (Bird *et al*, 1960).

São mostrados na tabela 5.1 os resultados das medidas de viscosidade para todos os reagentes a 28°C.

Tabela 5.I. Resultados de análise de viscosidade do Montanol 100, Montanol 800, Flotanol M e Flotigam EDA.

Reagentes	Viscosidade Cinemática (m ² /s)
Montanol 800	19,44 x 10 ⁻⁶
Montanol 100	7,66 x 10 ⁻⁶
Flotanol M	4,12 x 10 ⁻⁶
Flotigam EDA	83,66 x 10 ⁻⁶

De acordo com a literatura, podemos citamos valores de viscosidade cinemática para alguns fluidos (Wikibooks, 2012) na tabela 5.I.

Tabela 5.II. Tabela de valores de viscosidade cinemática a 23°C.

Reagentes	Viscosidade Cinemática (m ² /s)
Água	1,00 x 10 ⁻⁶
Álcool etílico	1,2 x 10 ⁻⁶
Óleo	2,8 x 10 ⁻²

Nos resultados apresentados na tabela 5.I é possível verificar maior viscosidade para o Flotigam EDA (83,66 x 10⁻⁶ m²/s) e menor viscosidade para o Flotanol M (4,12 x 10⁻⁶ m²/s). Isso provavelmente se deve ao fato do Flotigam EDA ser uma mistura de amina, éter e radical com 12C e o Flotanol M ser um álcool de 5C.

A influência da viscosidade na flotação de partículas de vários tamanhos é explicada pelo aumento nas resistências das bolhas de ar causado pelo aumento na viscosidade dos coletores/espumantes. Esse fato, por sua vez, está conectado com a influência da viscosidade coletores/espumantes no efeito hidrofóbico durante a ligação das bolhas de ar na superfície do mineral, e também com a taxa e força da adesão das bolhas de ar no mineral coberto pelo coletor/espumante.

De acordo com Preuss e Butt, 1998; Baltar, 2008, fatores como aumento da rigidez da espuma, aumento do consumo de reagente, maior viscosidade da polpa e maior energia superficial promovem adsorção não seletiva e baixa velocidade de precipitação e constituindo-se em fatores que desfavorecem a flotação dos finos.

A viscosidade da polpa desempenha um papel relevante nas separações de minerais por flotação. Este fato é amplamente aceito, em virtude de que existe sempre uma faixa ótima de densidade de polpa para executar a flotação. (Leja, 1983).

5.4 - Medida da Tensão superficial

O fenômeno de tensão superficial tem sido muito usado na observação do comportamento da adsorção de materiais tensoativos na interface líquido/ar. De acordo com a teoria de tensão superficial Drelich, 2002, que mostra uma tendência de contração das moléculas de uma das fases na interface entre os dois líquidos, podemos entender que quanto menor for a tensão superficial, maior será a adsorção de materiais tensoativos na interface.

Em virtude da metodologia empregada para a medição da tensão superficial, as medições se mostram relevantes, já que se tem uma propriedade com valores semi-quantitativos que possibilitam uma noção tanto de valores quanto de variação para as soluções precursoras.

Pode ser visto nos gráficos abaixo (figura 5.2 (a)(b)(c)(d)) o comportamento da tensão superficial das soluções com diferentes concentrações dos espumantes Montanol 800, Montanol 100, Flotanol M e coletor Flotigam EDA.

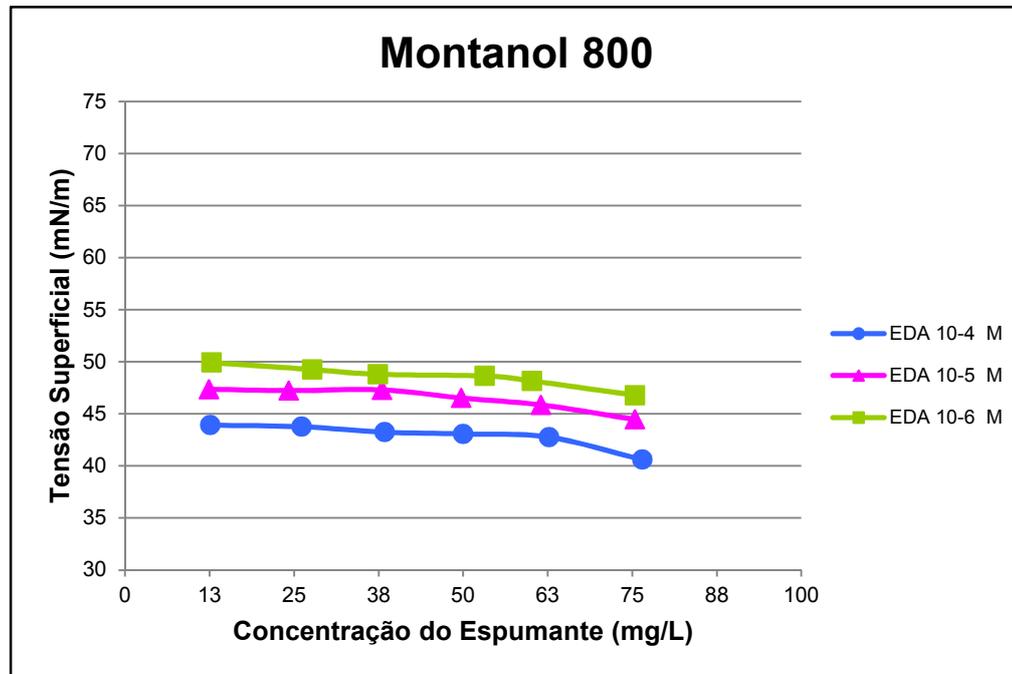


Figura. 5.2 (a)

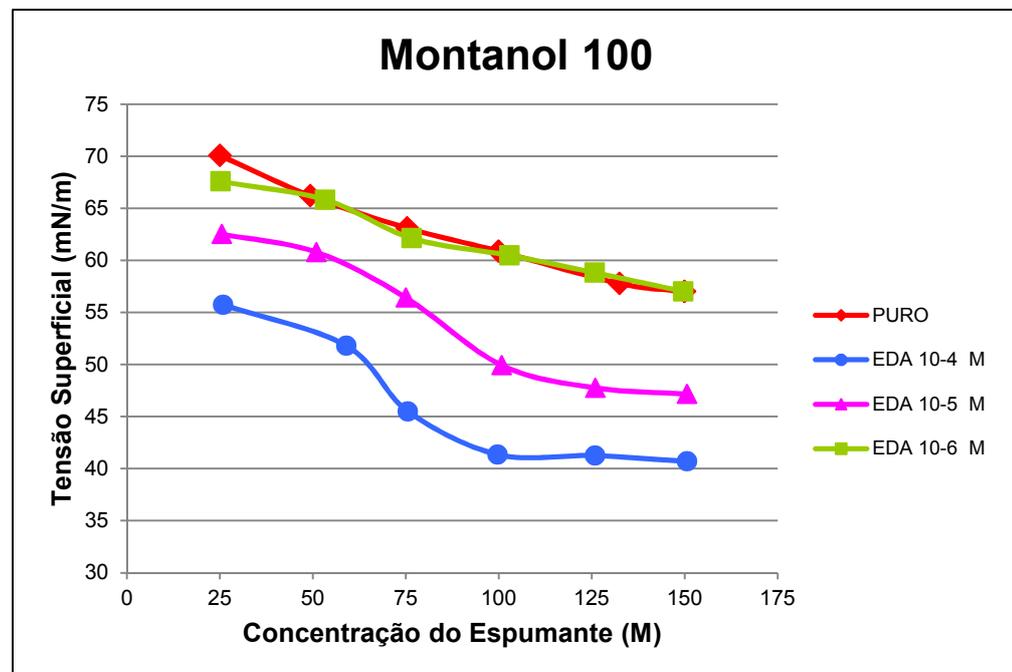


Figura. 5.2 (b)

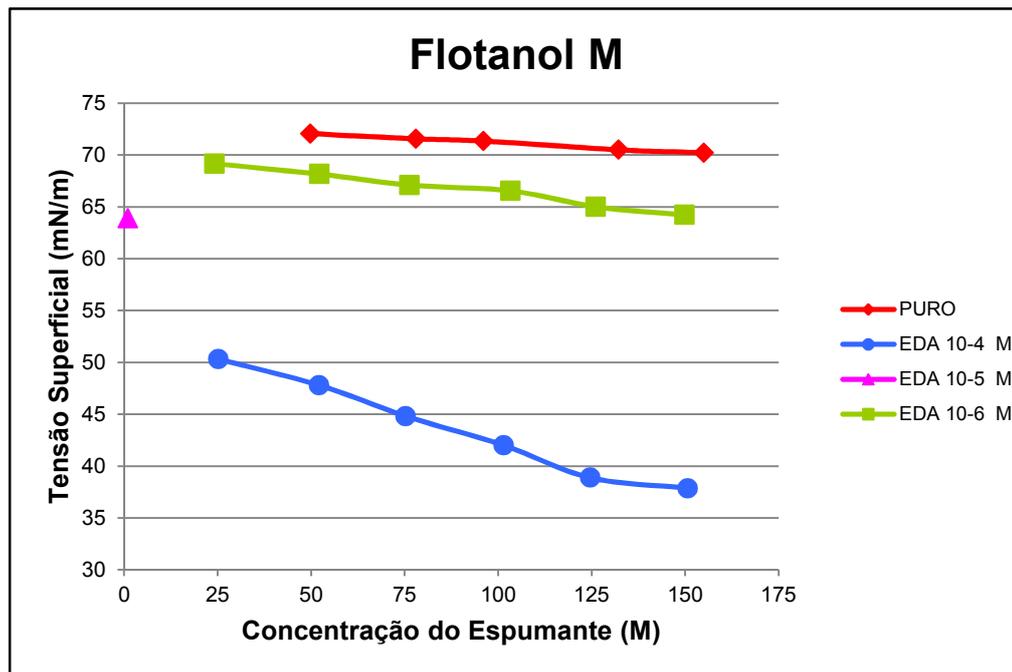


Figura. 5.2 (c)

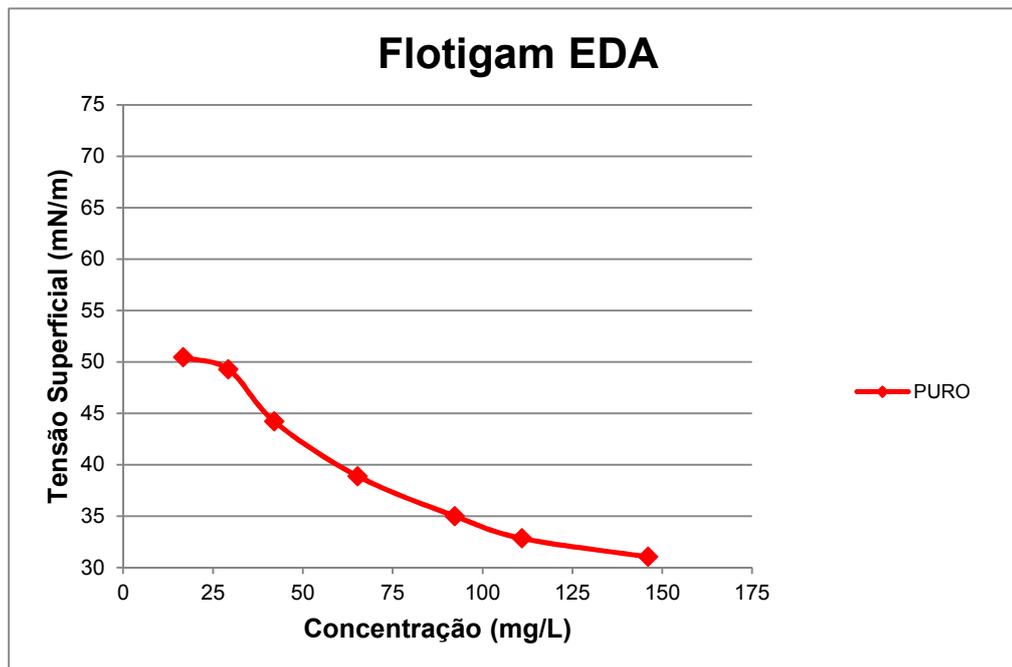


Figura. 5.2 (d)

Figura 5.2. Curvas da evolução da tensão superficial com aumento de concentração dos reagentes: (a) Montanol 800, (b) Montanol 100, (c) Flotanol M e (d) Flotigam EDA.

Nos gráficos elaborados com os resultados obtidos, verificam-se padrões de comportamento da tensão superficial em função do aumento da concentração dos respectivos reagentes, indicando um abaixamento progressivo da tensão superficial com o aumento da concentração dos reagentes.

Essa tendência ocorre, pois os surfactantes possuem influência sobre a tensão superficial da solução. Há, nesse caso, um acúmulo de moléculas na superfície do líquido, reduzindo as forças de coesão existentes nessa superfície, causando o abaixamento da tensão superficial.

De acordo com Shaw (1975), as moléculas podem estar sendo adsorvidas na interface do líquido e conseqüentemente diminuindo a tensão superficial da solução. Em seus estudos de tensão superficial da água com série homóloga dos álcoois saturados de cadeia normal, foi observado que quanto mais comprida a cadeia carbônica, maior a tendência de adsorção das moléculas do álcool na interface líquido/ar e portanto menor a tensão superficial.

Além disso, Shaw (1975) ressalta que a atividade superficial é um fenômeno dinâmico já que o estado final de uma superfície ou interface representa um equilíbrio entre essa tendência à adsorção e a tendência a uma mistura ou dissolução completa devido ao movimento térmico das moléculas.

Aparentemente, nos testes realizados o decréscimo da tensão superficial para todos os reagentes com adição de Flotigam EDA 10^{-6} mg/L apresentou valores mais próximos do reagente puro, ao passo que com o aumento da concentração de Flotigam EDA para 10^{-5} e 10^{-4} M foi possível identificar uma severa queda na tensão superficial a partir do aumento das concentrações dos espumantes para Montanol 100 e Flotanol M.

Para o Montanol 800 os valores da tensão superficial ficaram bem próximos, provavelmente devido à composição química deste espumante, a qual já possibilita um elevado abaixamento da tensão superficial com adição de

Flotigam EDA para 10^{-6} M; sendo que a tensão superficial diminui pouco quando se utiliza Flotigam EDA para 10^{-5} e 10^{-4} M. Este reagente por apresentar baixa solubilidade e alta viscosidade, as suas análises de tensão superficial foram efetuadas em menores valores de concentração do reagente, não sendo possível a realização do ensaio com o reagente puro.

Apesar da diferença nas composições químicas dos espumantes a base de álcool, foi possível confirmar algumas composições através da cromatografia em espectrômetro de massa acoplado:

- **Montanol 100:** 2 - Etil-Hexanol;
- **Flotanol M:** 4-Metil-2-Pentanol;
- **Montanol 800:** Misturas de alcoóis, éteres e ésteres. (Não foi possível obter sua composição química correta pela cromatografia gasosa, e considera-se a descrição do fabricante).

O Montanol 100 e Flotanol M apresentaram aspectos semelhantes na declividade dos valores obtidos para a tensão superficial.

Os surfatantes Montanol 800, Montanol 100 e Flotanol M mostraram-se os mais eficientes dentre aqueles testados para redução da tensão superficial, alcançando os menores valores de tensões superficiais nas 3 dosagens de testadas de Flotigam EDA 10^{-4} M.

De acordo com os valores obtidos nos testes de tensão superficial é possível verificar uma diminuição da tensão superficial à medida que se aumenta a concentração dos espumantes e do coletor Flotigam EDA juntos (tabela 5.III).

A tendência de diminuição da tensão superficial é evidenciada à medida que a o comprimento da cadeia carbônica do alcoóis aumenta e a composição

química fica mais complexa. Entretanto esta diminuição de tensão também ocorre à medida que a viscosidade dos reagentes aumenta (tabela 5.III).

Comparando-se os gráficos de tensão superficial das misturas de álcool mais Flotigam EDA, com o gráfico de tensão superficial do Flotigam EDA, verifica-se que o abaixamento da tensão superficial da Flotigam EDA é mais acentuado e chega a valores menores do que com as misturas álcool mais Flotigam EDA.

Tabela 5.III. Resultados de análise de tensão superficial, viscosidade cinemática e composição química do Montanol 100, Montanol 800, Flotanol M e Flotigam EDA

Concentração		Flotanol M	Montanol 100	Montanol 800
Flotigam EDA	Espumantes	Tensão Superficial (mN/m)	Tensão Superficial (mN/m)	Tensão Superficial (mN/m)
10 ⁻⁶ M	75 mg/L	67,1	62,1	46,8
	100 mg/L	66,5	60,5	NT*
	150 mg/L	65	57	NT*
10 ⁻⁵ M	75 mg/L	60	56,4	44,5
	100 mg/L	58,2	49,9	NT*
	150 mg/L	54,9	47,2	NT*
10 ⁻⁴ M	75 mg/L	44,82	45,5	40,6
	100 mg/L	42	41,4	NT*
	150 mg/L	38,88	40,7	NT*
Viscosidade Cinemática (m²/s)		4,12 x 10 ⁻⁶	7,66 x 10 ⁻⁶	19,44 x 10 ⁻⁶
Composição Química		2,4 - Dimetil - Pentanol	2 - Etil - Hexanol	Mistura de álcoois alifáticos, ésteres e éteres

* NT - Testes não realizados em função da baixa solubilidade do reagente.

5.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A análise por meio de microscopia eletrônica foi realizada para estudar aspectos da microestrutura (MEV) e para uma análise química semi-quantitativa (EDS) que permitiu obter uma descrição das seguintes características do minério:

- Identificação visual dos minerais presentes;
- Formas das partículas;
- Liberação entre os minerais de interesse nas partículas;
- Composição química.

Assim a figura 5.3 (a) apresenta micrografia MEV correspondente a uma vista geral da amostra original de hematita e a figura 5.3 (b) com quatro partículas diferentes selecionadas da amostra original.

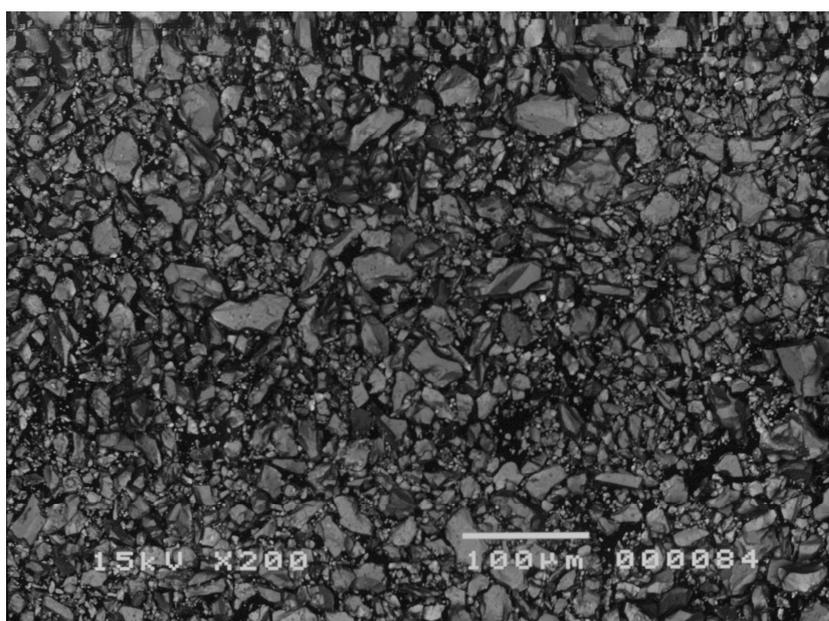


Figura 5.3 (a)

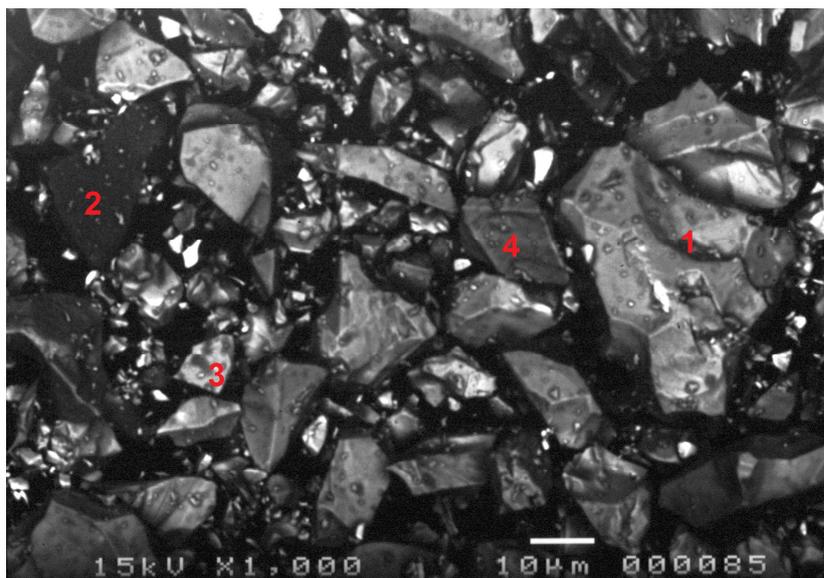


Figura 5.3 (b)

Figura 5.3. Imagens MEV obtidas via elétrons eletroespalhados: (a) Vista geral da amostra original (200X), (b) Partículas 1, 2, 3 e 4 com 1000X.

Na figura 5.3(a) observa-se que esta amostra (vista geral) apresenta como elemento predominante o ferro e quantidades pouco significativas dos elementos Si e Al. Este resultado evidencia o resultado mostrado pelo difratograma de raios X (DRX) caracterizando o material como mineral hematita, como poder ser verificado na tabela 5.IV.

Tabela 5.IV. Tabela de quantitativos dos teores dos elementos químicos existentes na amostra global.

Amostra Global	
Elementos	%
Al	0,79
Si	0,71
Fe	67,84
O	30,66

Pode-se observar na figura 5.3 (b) que o conteúdo do elemento ferro é maior nas zonas mais claras (brancas) onde foi identificado também através da

partícula 1, a presença dos elementos Fe, Si e Al. A partícula 2, apresenta região mais escura identificando a presença do elemento Si ao passo que na partícula 3, foi encontrado a presença dos elementos Al e Si em menor teor que o ferro, que continua sendo o elemento predominante e identificado também na partícula 4 conforme tabela 5.V.

Tabela 5.V. Valores de quantitativos dos teores dos elementos químicos existentes nas partículas 1, 2, 3 e 4.

Partícula 1	
Elementos	%
Al	0,59
Si	0,49
Fe	38,82
O	60,1

Partícula 2	
Elementos	%
Al	-
Si	42,32
Fe	6,62
O	51

Partícula 3	
Elementos	%
Al	0,32
Si	0,37
Fe	39,24
O	60,07

Partícula 4	
Elementos	%
Al	0,12
Si	0,12
Fe	39,74
O	60,02

5.6 - Medidas de potencial zeta

As curvas de potencial zeta versus pH da hematita na presença do coletor Flotigam EDA e espumante Flotanol M são apresentados nas figuras 5.4(a)(b)(c).

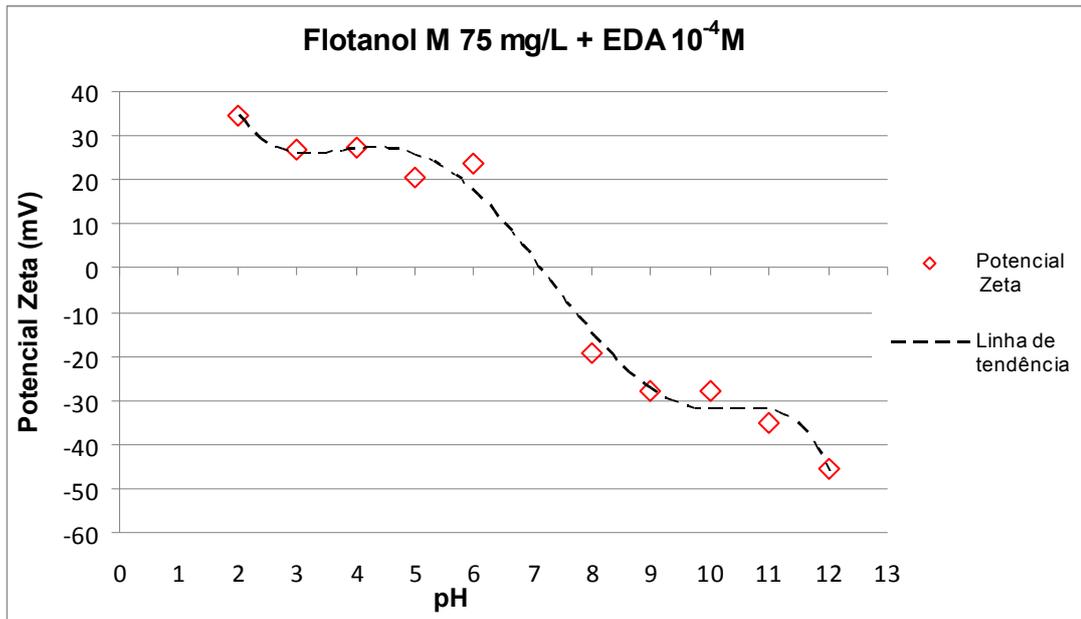


Figura 5.4 (a)

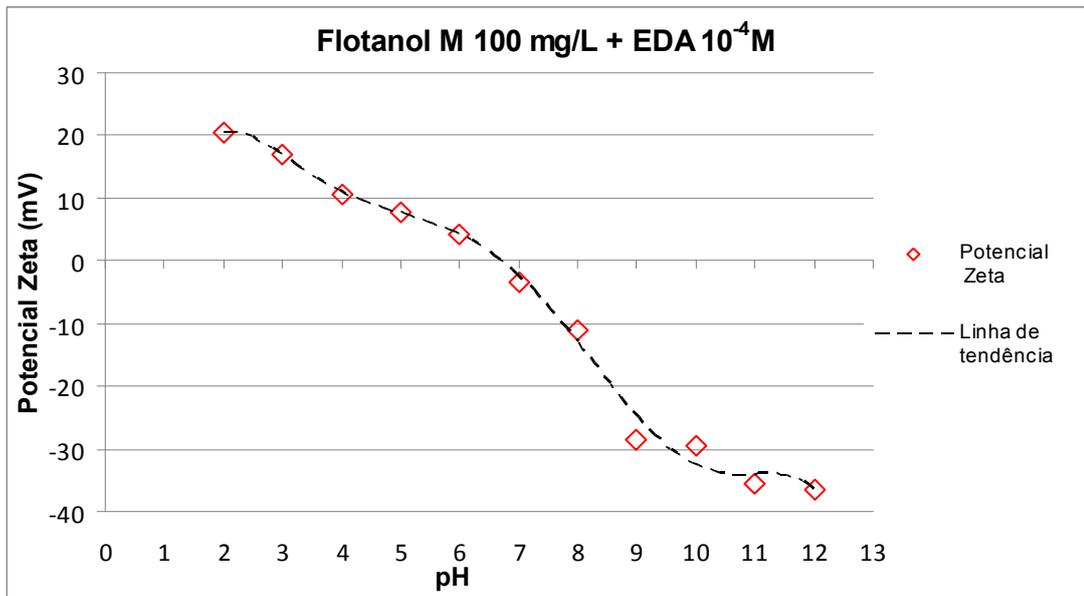


Figura 5.4 (b)

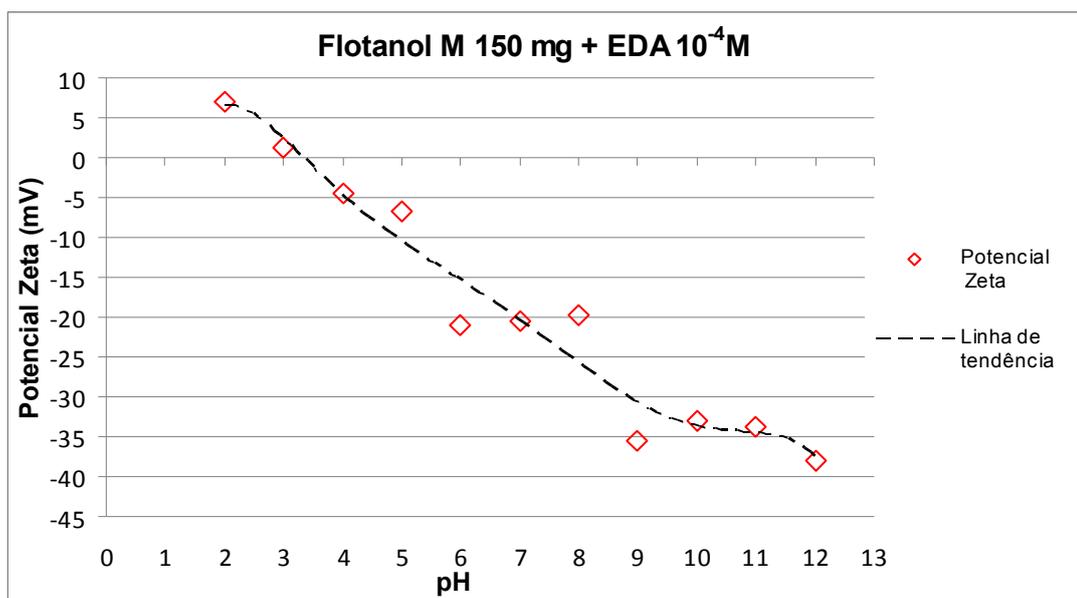


Figura 5.4 (c)

Figura 5.4. Potencial Zeta da Hematita em solução: (a) Flotanol M 75 mg/L + Flotigam EDA 10⁻⁴ M, (b) Flotanol M 100 mg/L + Flotigam EDA 10⁻⁴ M (c) Flotanol M 150 mg + Flotigam EDA 10⁻⁴ M.

Nas soluções de Flotanol M 75 mg/L e 100 mg/L com adição de Flotigam EDA 10⁻⁴ M o valor de PIE (medido no plano de cisalhamento da dupla camada elétrica) obtido para a hematita foi em torno de 6,7. Com o aumento da concentração de Flotanol M para 150 mg/L com Flotigam EDA 10⁻⁴ M ocorreu uma diferenciação no PIE que apresentou valor na faixa de pH ácido de 3,4.

Para a concentração de Flotanol M 75 mg/L com EDA 10⁻⁴ M após o PIE existe um forte declive até o pH 9,0, deste ponto delinea-se um pequeno patamar que vai do pH 10,0 a 11,0 a partir daí até o valor mínimo em pH 12,0. Para as duas concentrações de Flotanol M 100 mg/L e 150 mg/L com EDA 10⁻⁴ M, as duas curvas caem até pH 10,0 quando se estabelece um patamar até cerca de pH 11,5 e voltam a cair de modo mais suave até atingir o valor mínimo em pH 12,0.

Turrer, 2007 mediu o potencial zeta natural da hematita e obteve o PIE em pH 6,5. Valores obtidos em outros estudos foram pH 7, Fuerstenau, 1976, pH 8,5

Han *et al*, 1973, pH 8,0 Ramos-Tejada *et al*, 2003 e pH 7,0 Valdivieso *et al*, 2004.

Nos ensaios com Flotanol M, Montanol 100 e Montanol 800 nas concentrações 75 mg/L, 100 mg/L e 150 mg/L e Flotigam EDA 10^{-5} M e para os testes com concentrações de 75 mg/L, 100 mg/L e 150 mg/L e EDA 10^{-6} M, não foram identificados valores de PIE, uma vez que para a ampla faixa de pH testados todos os valores de potencial zeta encontrados apresentaram-se negativos, como poderá ser verificado nos anexos II, III e IV. Isso se deve provavelmente a carga negativa presente (OH^-) nos espumantes e no mineral que se sobrepõem a carga positiva do Flotigam EDA.

O mesmo ocorreu para Montanol 800 onde os PIE's também não foram identificados nas concentrações 75 mg/L, 100 mg/L e 150 mg/L com EDA 10^{-4} M, anexos III.

O espumante Montanol 100 para as concentrações 75mg/L e 100mg/L testadas com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M apresentou PIE para a hematita deslocando do valor normal (6,5 e 7) em torno de pH 3,7 e para a concentração 150mg/L o valor do PIE em pH 3,3, o que surge normalmente ação negativa maior que o íon OH^- do espumante sobre a hematita.

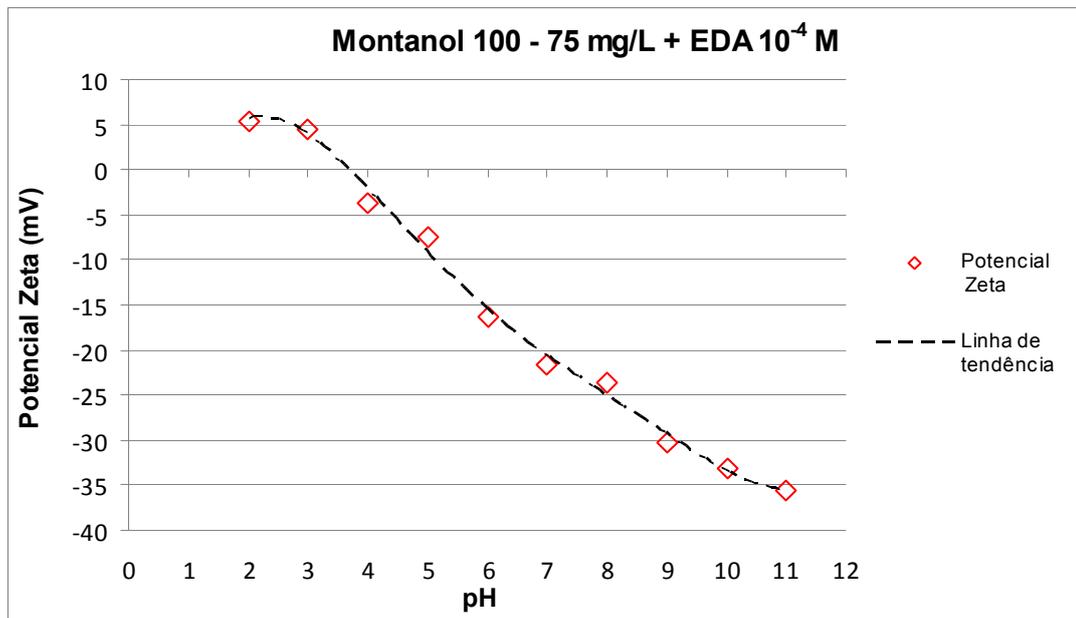


Figura 5.5 (a)

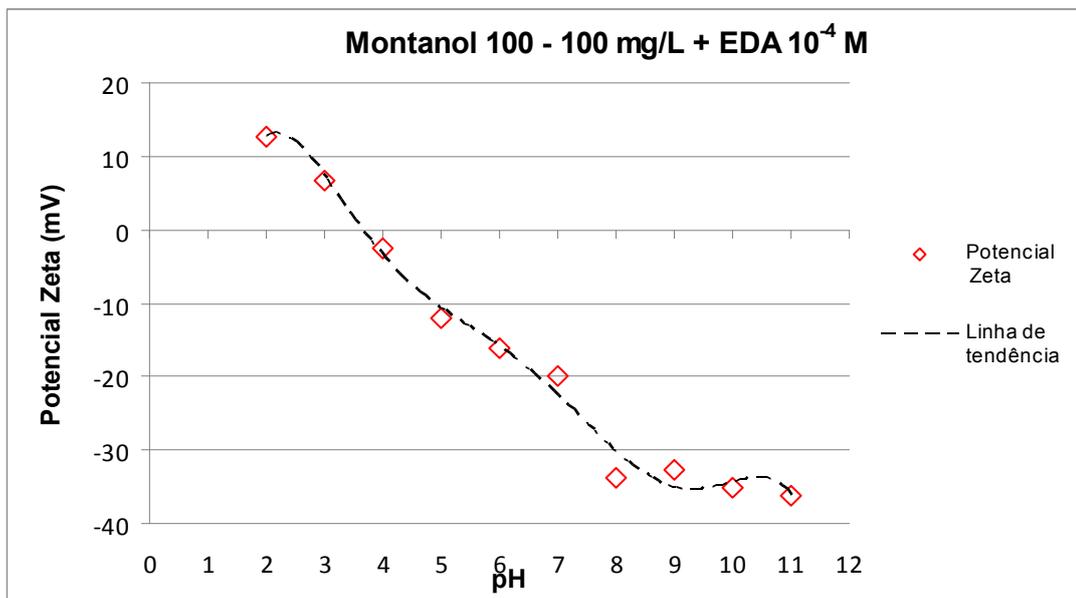


Figura 5.5 (b)

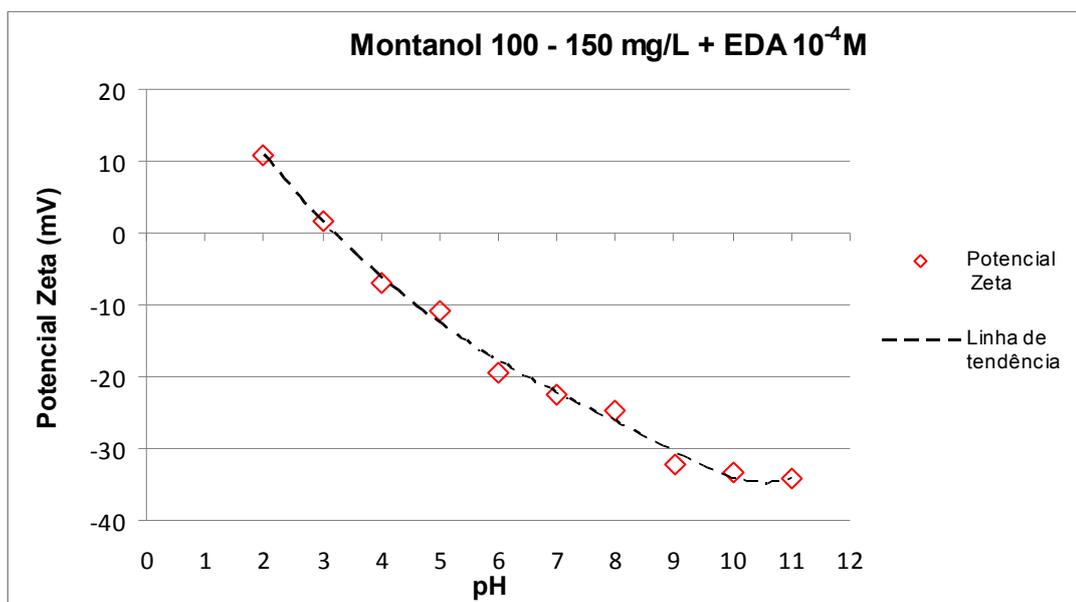


Figura 5.5 (c)

Figura 5.5. Potencial Zeta da Hematita em solução: (a) Montanol 100 - 75 mg/L + Flotigam EDA 10^{-4} M, (b) Montanol 100 - 100 mg + Flotigam EDA 10^{-4} M (c) Montanol 100 - 150 mg + Flotigam EDA 10^{-4} M.

Para o espumante Montanol 800 em todos os testes realizados, descritos anteriormente, não apresentaram valores para o PIE, como poderá ser verificado no anexo III, indicando forte ação de cargas negativas do espumante na hematita.

A tabela 5.VI apresenta os valores obtidos na medidas de potencial zeta para todos os espumantes analisados.

Tabela 5.VI. Valores de PIE obtidos para Flotanol M, Montanol 100 e Montanol 800.

Faixa de pH	Concentrações	Flotanol M	PIE (pH)	Montanol 100	PIE (pH)	Montanol 800	PIE (pH)
2 -12	Flotigam EDA 10 ⁻⁶ mol/L	75 mg/L	ND*	75 mg/L	ND*	75 mg/L	ND*
		100 mg/L	ND*	100 mg/L	ND*	100 mg/L	ND*
		150 mg/L	ND*	150 mg/L	ND*	150 mg/L	ND*
	Flotigam EDA 10 ⁻⁵ mol/L	75 mg/L	ND*	75 mg/L	ND*	75 mg/L	ND*
		100 mg/L	ND*	100 mg/L	ND*	100 mg/L	ND*
		150 mg/L	ND*	150 mg/L	ND*	150 mg/L	ND*
	Flotigam EDA 10 ⁻⁴ mol/L	75 mg/L	6.7	75 mg/L	3.7	75 mg/L	ND*
		100 mg/L	6.7	100 mg/L	3.7	100 mg/L	ND*
		150 mg/L	3.4	150 mg/L	3.3	150 mg/L	ND*

* ND - Nenhum valor encontrado para o PIE.

Os valores de potencial zeta da hematita em função do pH estão apresentados na Tabela 5.VI, onde se observa que o ponto isoelétrico da hematita encontra-se entre os valores de pH 6 e 7, para Flotanol M 75 mg/L e 100 mg/L com adição de EDA 10^{-4} M, que está próximo ao valor 6,9, obtido pelo método de Mular e Robert's, 1966.

Lima, 2003 em estudos do efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita determinou a curva de potencial zeta da hematita e do quartzo, condicionados somente com água destilada. O valor de pH do PIE da hematita ocorreu em valores de pH entre 6 e 8. Nos ensaios utilizando soluções de amina, observou-se que o potencial zeta dos dois minerais tornou-se menos negativo em relação aos ensaios na ausência desse reagente e que essa diminuição, no caso do quartzo, foi bem mais acentuada que a da hematita.

Os valores de potencial zeta da Hematita foram negativos para os reagentes Montanol 100 e Flotanol M com adição de EDA 10^{-5} M, EDA 10^{-6} M em todas as concentrações e para todos os valores de pH (2 a 12), o mesmo ocorreu para o Montanol 800 para todos os ensaios realizados.

5.7 - Microflotação em tubo de Hallimond

Os ensaios de flotabilidade em tubo de Hallimond realizados com os reagentes Montanol 800, Montanol 100 e Flotanol M com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M comparados com as curvas de Flotigam EDA 10^{-4} M, 10^{-5} M e 10^{-6} M são apresentados nas figuras as seguir:

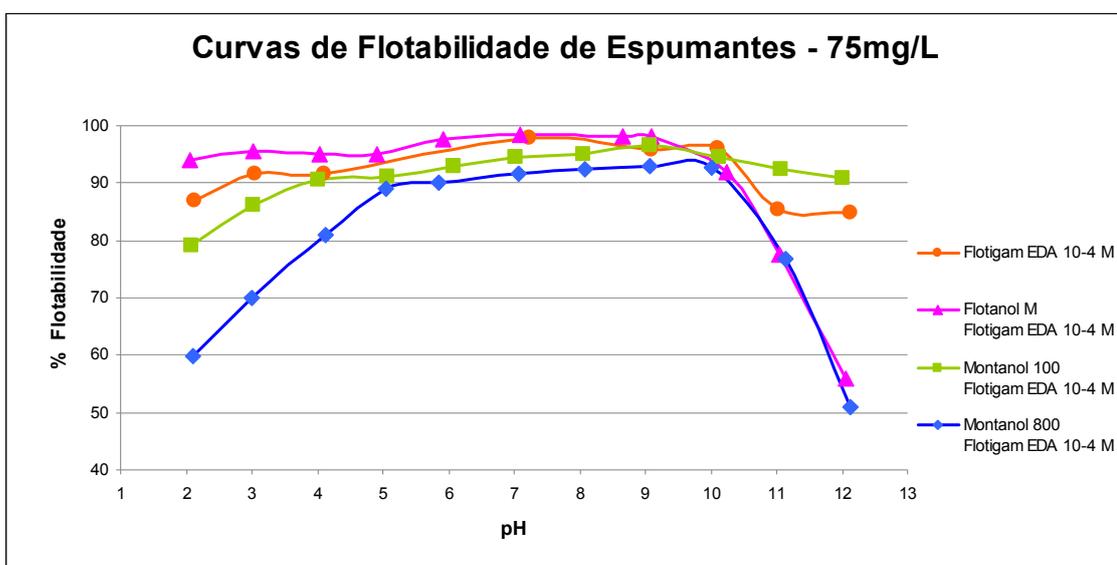


Figura 5.6 (a)

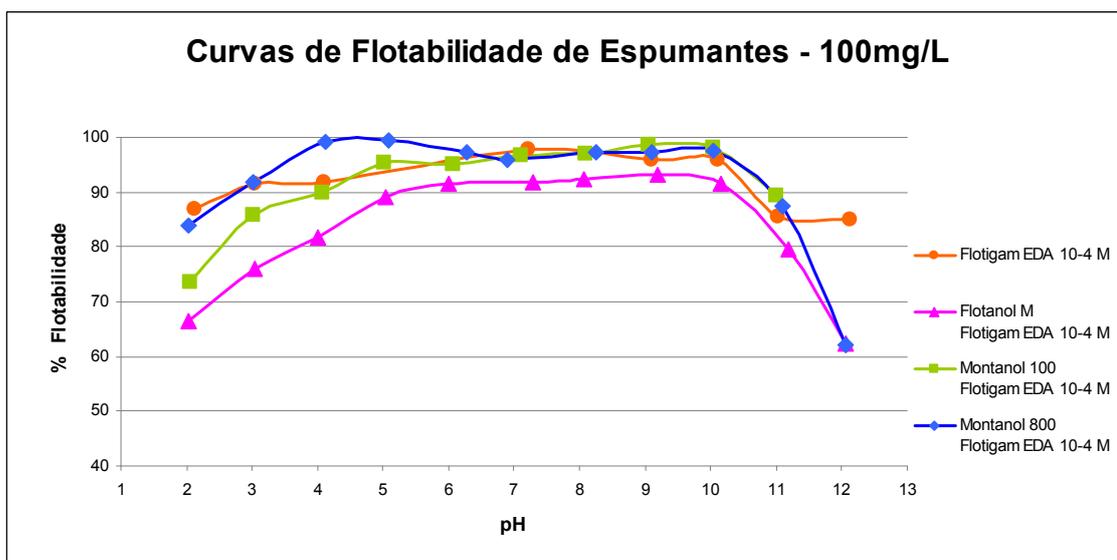


Figura 5.6 (b)

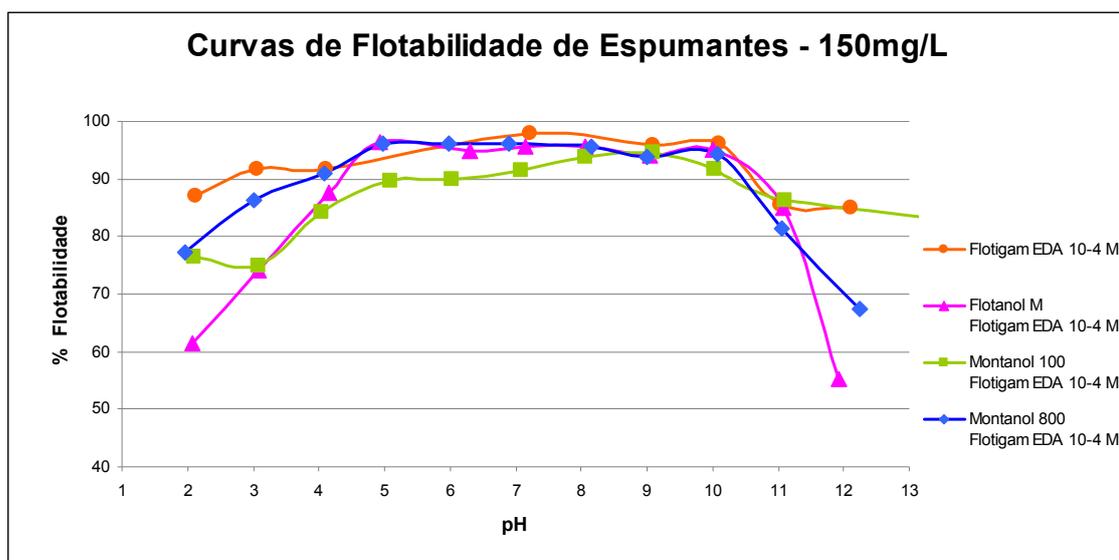


Figura 5.6 (c)

Figura 5.6. Influência da dosagem de espumantes alcoóis com adição de Flotigam EDA 10^{-4} sobre a flotabilidade da hematita em função do pH: (a) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 75mg/L (b) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 100mg/L (c) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 150mg/L.

Comparando-se os gráficos das figuras 5.6 (a)(b)(c) verifica-se que:

- Figura (a) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 75mg/L:

- Obtém-se um flotabilidade acima de 90% (entre pH 6 e 10) para todas as misturas de espumantes 75mg/L com Flotigam EDA 10^{-4} M, assim como para a curva somente com Flotigam EDA 10^{-4} M.
- A curva do espumante Flotanol M com Flotigam EDA 10^{-4} M ficou praticamente com as mesmas flotabilidades, maiores que 95% (pH entre 6 e 9) da curva somente com Flotigam EDA 10^{-4} M.

- Figura (b) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 100mg/L:

- Aumentando-se a concentração dos espumantes para 100mg/L observa-se uma flotabilidade acima de 95% entre pH 5 e 10 para todas as misturas de espumantes com Flotigam EDA 10^{-4} M, assim como para a curva somente com Flotigam EDA 10^{-4} M.
- As curvas dos espumantes Flotanol M e Montanol 800 com Flotigam EDA 10^{-4} M ficaram com as mesmas flotabilidades, maiores que 95%, se comparadas com a curva somente com Flotigam EDA 10^{-4} M (pH entre 5 e 10).

- Figura (c) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 150mg/L:

- O aumento da concentração de espuma para 150mg/L não causou uma melhora nos valores de flotabilidade, se comparados com as curvas com concentrações 75 e 100mg/L de espumantes.
- Verifica-se para a faixa de pH de 9 a 10 uma flotabilidade maior que 95% para as curvas, exceto para a curva do Montanol 100 com Flotigam EDA 10^{-4} M.
- Observa-se que na faixa onde se tem a flotabilidade semelhante em todos os gráficos (pH entre 6 e 10) o gráfico somente com o Flotigam EDA 10^{-4} M fornece excelentes resultados indicando que nessa concentração não há necessidade do uso de espuma para a hematita.
- As curvas do Montanol 800 e do Flotanol M com Flotigam EDA 10^{-4} M possuem as mesmas flotabilidades (pH entre 5 e 9).

A partir do pH 10, assim como para valores abaixo de pH 2 e 4, existe um decréscimo na flotabilidade da hematita, comprovando a dificuldade em se trabalhar em faixas de pH muito básicas ou ácidas.

Os resultados dos testes de microflotação dos alcoóis com adição Flotigam EDA 10^{-5} M variando-se as concentrações são mostrados a seguir na figura 5.7 (a)(b)(c):

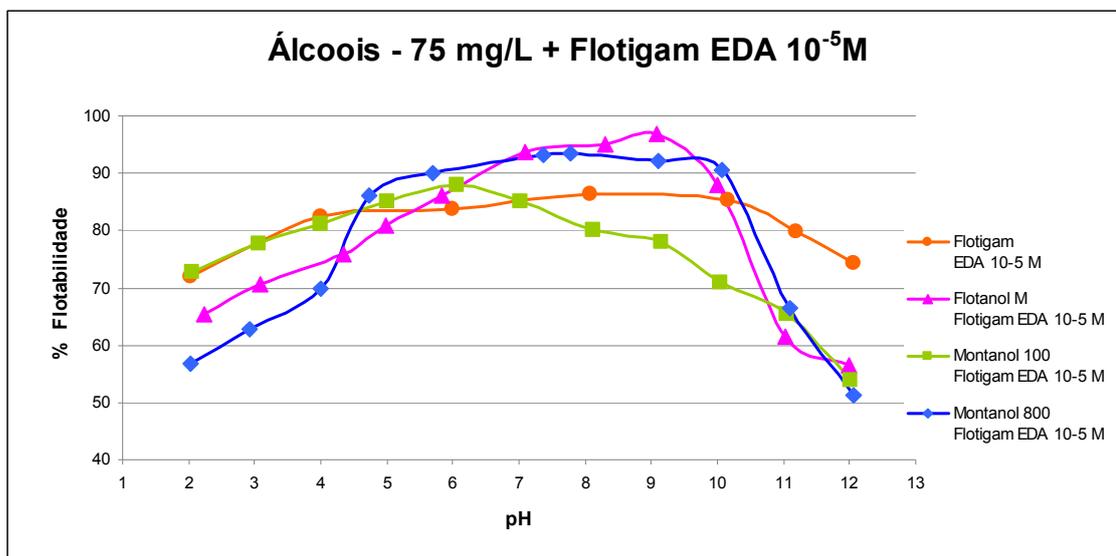


Figura 5.7 (a)

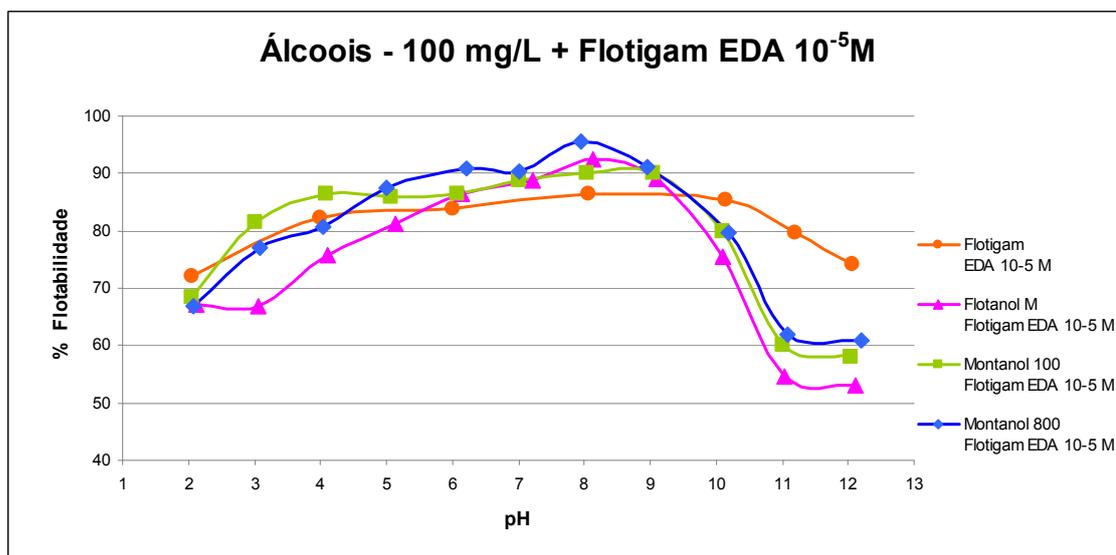


Figura 5.7 (b)

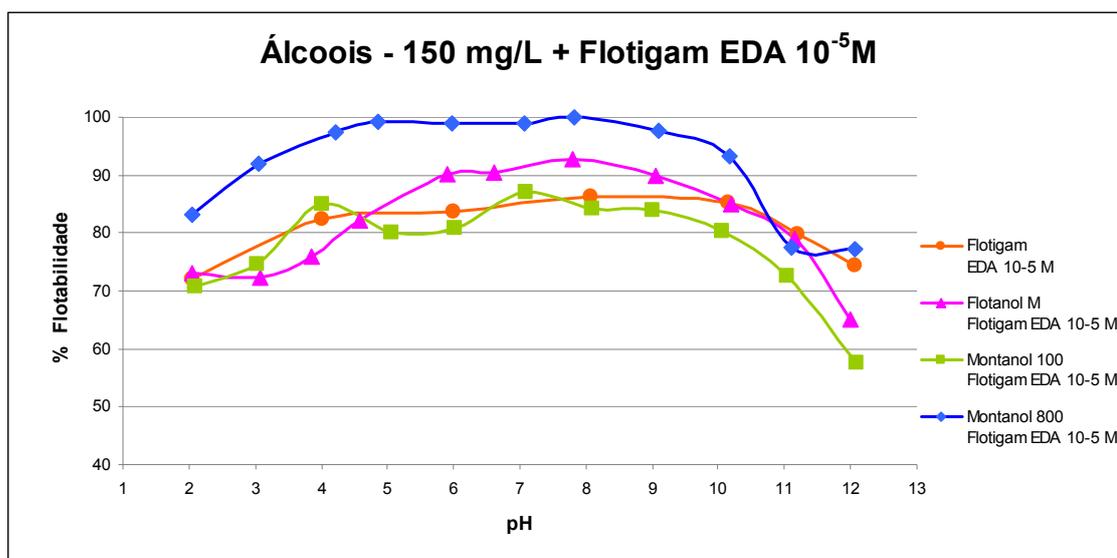


Figura 5.7 (c)

Figura 5.7. Influência da dosagem de espumantes alcoóis com adição de Flotigam EDA 10^{-5} sobre a flotabilidade da hematita em função do pH: (a) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 75mg/L (b) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 100mg/L (c) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 150mg/L.

Comparando-se as curvas da figura 5.7 observa-se que:

- Quando diminui-se a concentração de Flotigam EDA para 10^{-5} M, mantendo-se as mesmas concentrações dos espumantes, nota-se nas três figuras (a)(b)(c) que o Flotanol M e o Montanol 800 com adição de Flotigam EDA 10^{-5} M forneceram resultados melhores de flotabilidade entre 90 e 95% do que a curva só com Flotigam EDA puro a 10^{-5} M em pH entre 6 e 9.
- A melhor flotabilidade obtida para o gráfico (a) 75mg/L de espumante foi de 95% para o Flotanol M com adição de Flotigam EDA 10^{-5} M em pH 9; para o gráfico (b) 100mg/L também foi de 95%, mas para o Montanol 800 com adição de Flotigam EDA 10^{-5} M em pH 8 e para a curva (c) 150mg/L de espumante obteve-se 100% de flotabilidade em pH 8.

- A curva do Montanol 800 – 150mg/L com adição de Flotigam EDA 10^{-5} M forneceu resultados semelhantes as curvas da figura 5.6, com Flotigam EDA 10^{-4} M em alguns pontos apresentou resultados melhores (100% de flotabilidade) indicando alta flotabilidade com menor consumo de Flotigam EDA.

Como as medidas de flotabilidade encontradas para Flotigam EDA 10^{-4} M foram próximas das medidas para a concentração de 10^{-5} M, pode-se utilizar uma solução de espumante com menor concentração de coletor para alcançar os mesmos resultados.

Os testes de flotabilidade realizados com espumantes em diferentes concentrações com adição de Flotigam EDA 10^{-6} M são apresentados na figura 5.8 (a), (b), (c).

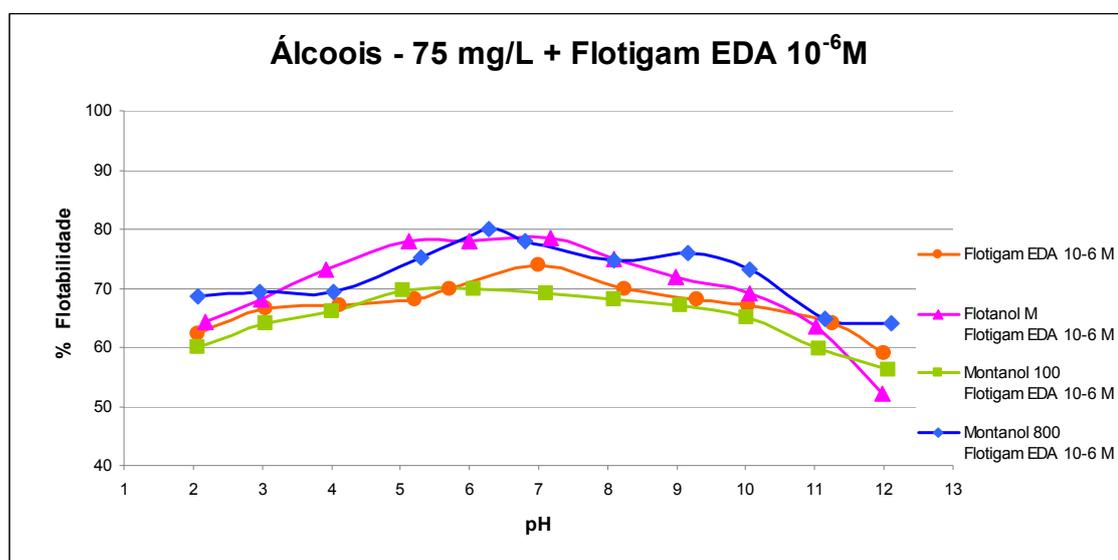


Figura 5.8 (a)

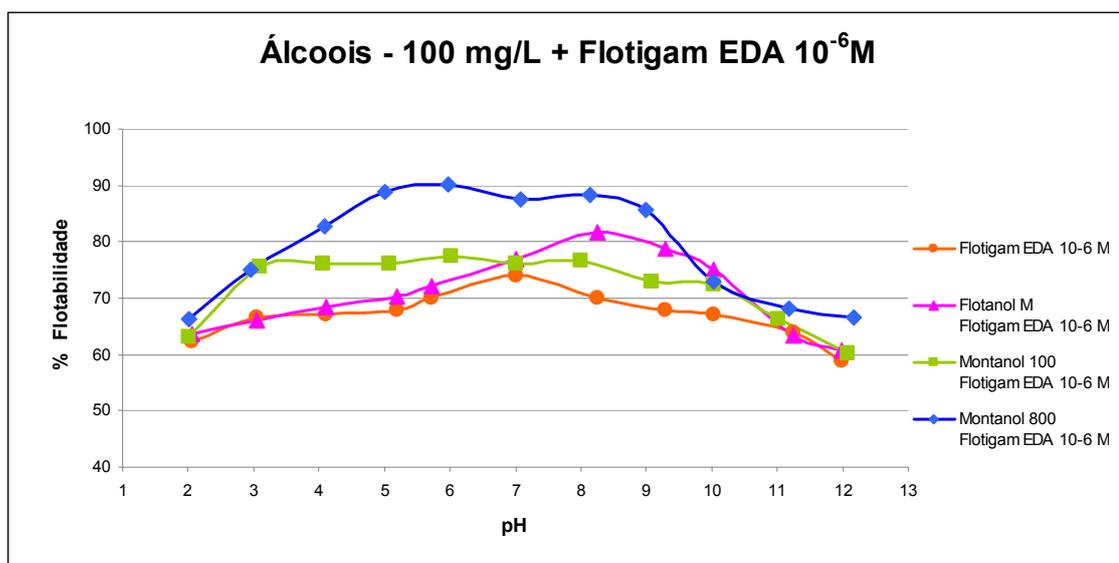


Figura 5.8 (b)

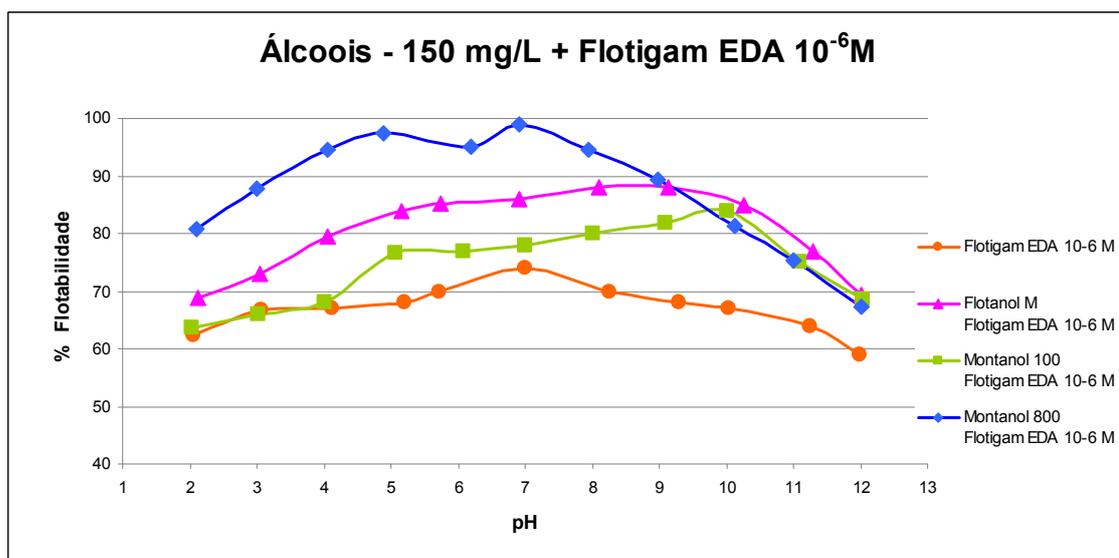


Figura 5.8 (c)

Figura 5.8. Influência da dosagem de espumantes alcoóis com adição de Flotigam EDA 10^{-5} sobre a flotabilidade da hematita em função do pH: (a) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 75mg/L (b) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 100mg/L (c) Curvas de Flotabilidade de Espumantes - 150mg/L.

Observando-se as curvas da figura 5.8 (a), (b), (c) tem-se que:

- Com a diminuição da dosagem de Flotigam EDA para 10^{-6} M, tanto nas misturas com espumantes quanto com Flotigam EDA sozinho, nota-se uma queda drástica da flotabilidade. Apenas na curva de Montanol 800 (150mg/L) com Flotigam EDA 10^{-6} M tem-se uma flotabilidade acima de 90% (entre pH 5 a 9).
- Novamente tem-se as melhores flotabilidades (90% e 95% respectivamente) nas curvas do Montanol 800 com adição de Flotigam EDA 10^{-6} M nas concentrações de 100 e 150mg/L.
- Nas 3 figuras (a), (b), (c), as curvas de Flotanol M e Montanol 800 com Flotigam EDA 10^{-6} M forneceram resultados melhores do que a curva do Flotigam EDA 10^{-6} M sozinho.

A tabela 5.VII a seguir, apresenta os resultados obtidos consolidados onde é possível realizar a análise comparativa entre os testes realizados.

Tabela 5.VII. Valores de PIE, faixa de pH com maior flotabilidade e (%) de flotabilidade, obtidos para Flotanol M, Montanol 100 Montanol 800 e para o Flotigam EDA puro.

Concentração		Flotanol M			Montanol 100			Montanol 800		
Flotigam EDA	Álcool	PIE (pH)	Faixa de pH Maior Flotabilidade	Flotabilidade (%)	PIE (pH)	Faixa de pH Maior Flotabilidade	Flotabilidade (%)	PIE (pH)	Faixa de pH Maior Flotabilidade	Flotabilidade (%)
10 ⁻⁶ M	75 mg/L	ND*	7 - 8	78,6 - 73,4	ND*	7 - 8	69,0 - 67,0	ND*	6 - 9	80,0 - 76,0
	100 mg/L	ND*	8 - 9	81,7 - 78,8	ND*	6 - 8	77,4 - 76,6	ND*	5 - 9	88,7 - 85,5
	150 mg/L	ND*	8 - 9	88,0 - 88,0	ND*	8 - 10	80,0 - 83,8	ND*	4 - 8	94,6 - 94,5
10 ⁻⁵ M	75 mg/L	ND*	8 - 9	95,1 - 97,0	ND*	6 - 9	87,8 - 78,0	ND*	7 - 10	93,2 - 90,5
	100 mg/L	ND*	8 - 10	92,4 - 91,5	ND*	8 - 9	90,0 - 90,0	ND*	8 - 9	95,7 - 91,3
	150 mg/L	ND*	8 - 9	92,7 - 90,0	ND*	7 - 9	87,0 - 84,0	ND*	4 - 9	97,4 - 97,8
10 ⁻⁴ M	75 mg/L	6.7	8 - 9	98,3 - 98,2	3.7	8 - 10	95,0 - 94,5	ND*	8 - 10	92,5 - 92,6
	100 mg/L	6.7	8 - 9	92,6 - 89,0	3.7	8 - 10	97,0 - 98,7	ND*	8 - 10	97,4 - 97,6
	150 mg/L	3.4	8 - 10	95,6 - 94,9	3.3	8 - 10	93,7 - 91,7	ND*	4 - 10	96,1 - 93,4

Flotigam EDA Puro	PIE (pH)	Faixa de pH Maior Flotabilidade	Flotabilidade (%)
10 ⁻⁶ M	ND*	7 - 8	74,2 - 70,0
10 ⁻⁵ M	ND*	8 - 10	86,0 - 85,3
10 ⁻⁴ M	ND*	7 - 9	98,0 - 96,0

* ND - Nenhum valor encontrado para o PIE.

De acordo com a tabela 5.VII os resultados sugerem valores maiores de flotabilidade da hematita nas concentrações com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M para todos os 3 espumantes testados e para a curva contendo somente Flotigam EDA 10^{-4} M.

- Observa-se pela tabela que na dosagem de Flotigam EDA 10^{-6} M, o Flotanol M e o Montanol 800 com adição de Flotigam EDA 10^{-6} M apresentaram melhores resultados do que o Flotigam EDA 10^{-6} M puro.
- Para o Flotigam EDA 10^{-5} M, exceto para a concentração do Montanol 100 – 75mg/L, todos os outros espumantes em todas as dosagens obtiveram valores de flotabilidade maiores do que com Flotigam EDA 10^{-5} M puro.
- Quando utiliza-se Flotigam EDA 10^{-4} M nota-se que a adição de espumante não altera significativamente o resultado de flotabilidade, ou seja, nessa dosagem não há necessidade de utilizar os espumantes para tentar melhorar os resultados.
- Neste estudo comparativo, o Montanol 800 na concentração de 150mg/L obteve a flotabilidade em torno de 95% e apresentou menor consumo de Flotigam EDA com 10^{-6} M. Este resultado indica um enorme potencial para a aplicação industrial da flotação de minério de ferro, com um menor consumo de eteraminas.
- Os resultados mostraram que o uso do espumante junto com o Flotigam EDA, dependendo da dosagem a ser trabalhada, do tipo de flotação e do tipo do minério, pode ser extremamente benéfico em termos de custo, benefício e recuperação.

6 - CONCLUSÕES

De uma maneira geral, o emprego dos surfactantes Flotanol M, Montanol 100, Montanol 800 na concentração de 150mg/L com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M, permitiu um menor valor da tensão superficial 38,88 mN/m para o Flotanol M e 40,7 mN/m para o Montanol 100. Para o Montanol 800 sugere-se uma provável queda da tensão superficial, uma vez que não foi possível efetuar a medida da tensão em função da sua baixa solubilidade e o valor medido para a concentração de 75mg/L com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M foi de 40,6 mN/m.

Os dados obtidos de tensão superficial sugerem que quanto maior e mais complexa for a composição química dos álcoois menor será a tensão superficial encontrada. O mesmo ocorre com o aumento da concentração dos álcoois, que é inversamente proporcional à tensão superficial, ou seja, à medida que ocorre o aumento da concentração dos álcoois, a tensão superficial diminui.

O valor PIE da hematita encontrado na presença de Flotanol M nas concentrações 75 e 100 mg/L com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M foi em pH 6,7 e está bem próximo de outros valores mencionados na literatura somente para a hematita. Isso indica que nestas concentrações o Flotanol M não influencia na obtenção do PIE. Para a concentração de 150 mg/L com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M o PIE foi determinado no pH 3,4, indicando que o espumante nessa concentração tem ação sobre o deslocamento do PIE, aumentando as cargas negativas presentes.

O PIE encontrado para o Montanol 100 foi pH 3,7 nas concentrações 75 e 100 mg/L e pH igual a 3,3 na concentração de 150 mg/L com adição de Flotigam EDA 10^{-4} M, indicando uma ação grande das cargas negativas do espumante sobre a obtenção e deslocamento do PIE da hematita.

Os valores de pH de maior flotabilidade da hematita, usando Flotanol M e Montanol 100 com adição Flotigam EDA 10^{-4} M, foram na faixa entre pH 8 e 10. Para o Montanol 800 a máxima flotabilidade ocorreu entre pH 4 e 10.

Constata-se que nas dosagens com Flotigam EDA 10^{-6} M o Flotanol M e o Montanol 800 foram mais efetivos na concentração da hematita, apresentando resultados melhores do que os testes realizados com Flotigam EDA puro. Considera-se viável utilizar menores concentrações para o coletor, uma vez que foram alcançados resultados elevados de flotabilidade ao se misturar espumante e coletor.

A microflotação da hematita em solução com eteramina e álcoois com diferentes cadeias hidrocarbônicas, variando-se a concentração em ampla faixa de pH, indica que é possível realizar a flotação da hematita com alta flotabilidade com redução no consumo de eteramina ao se usar espumante.

O uso de Flotigam EDA na concentração 10^{-4} M é a única dosagem em que o uso de espumante não melhorou os resultados de flotabilidade da hematita, sendo que nas dosagens de 10^{-5} M e 10^{-6} M, a mistura de coletor e espumante mostrou-se extremamente benéfica.

Os testes realizados mostraram que ainda existem diversas linhas de pesquisas a serem exploradas para que possamos cada vez mais, buscar novas alternativas de reagentes assim como novas condições operacionais na busca pelo aumento da recuperação metálica com menor gasto econômico.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W. - Physical Chemistry of Surfaces. (5th. Edition), John Wiley & Sons, New York, 1990.

AGUILAR, H, J.R., COLEMAN, R.G., Gomez, C.O., Finch, J. A. A comparison between capillary and imaging techniques for sizing bubbles in flotation systems, Minerals Engineering, 17(1), pp. 53-61, 2004.

AHMED, N., JAMENSON, G.J., 1985. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles, International Journal of Mineral Processing 14(3), pp. 195-215.

ALVES, F. Minério de ferro. Revista Brasil Mineral, v. 255, p. 14-20, 2006. DNPM. Anuário brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral. Parte 1, Estatística Brasil, Brasília, 2006.

ANDRADE, J. M. Remoção, por flotação, de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo: eficiência e modelagem do processo. Tese de Doutorado. Natal/RN, Março de 2009.

ANDREY, R. E. Liquid Chromatography - Mass Spectrometry: in Introduction, 2003. England: John Wiley & Sons, LTD, 2003.

ANFRUNS, J.P. The flotation of small particles, D.Sc. Thesis, Imperial College of Science and Technology, London, 1976.

APLAN, F. F., FUERSTENAU, D. W. Principles of Nonmetallic Mineral Flotation. In: FUERSTENAU, D. W. Froth Flotation - 50th Anniversary Volume. New York: AIME, c.7, p.170-214, 1962.

ARAÚJO, A. C.; SILVA, R. R. R.; OLIVEIRA, J. F. Espumantes na flotação catiônica reversa de minério de ferro. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, São Paulo, v.1, n.3, p. 13-16, 2005.

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S. B. *J. Phys. Chem.* v.74, p.3529, 1970. CURBELO, F. D. S. Recuperação avançada de petróleo utilizando surfatantes. Março de 2006. p.169. Tese de doutorado. UFRN/DEQ/PPGEQ, Natal, RN, 2006.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Editora Bookmam. Porto Alegre, 2001.

AZGOMI, F., GOMEZ, C.O., FINCH, J.A. Correspondence of gas holdup and bubble size in presence of different frothers. *Int. J. Miner. Process.* 83, 1–11, 2006.

BALTAR, C. A. M. Flotação no tratamento de minérios. Departamento de Engenharia de Minas – UFPE, Recife, Brasil, 2008.

BASHEVA, E. S.; STOYANOV, S.; DENKOV, N. D.; KASUGA, K.; SATOH, N.; TSUJII, K. Foam boosting by amphiphilic molecules in the presence of silicone oil. *Langmuir*, V.17, p. 969, 2001.

BATISTELI, G. M. B. Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Universidade Federal de Minas Gerais, 90p. (Dissertação de Mestrado), 2007.

BAZIN, C.; PROULX, M. Distribution of reagents down a flotation bank to improve the recovery of coarse particles. *International Journal of Mineral Processing*, 2006.

BIRD, R. B. et al. Transport Phenomena. New York, John Wiley & Sons, 1960, 611p.

COMLEY, B. A; HARRIS P. J, BRADSHAW, D. J; HARRIS, M.C. Frother characterizations using dynamic surface tension measurements, International Journal of Mineral Processing, Vol. 64, pp. 81-100, 2001.

COSTA, E. L. A; BAPTISTA, J. A. Cromatografia Gasosa Acoplado à Espectrometria de Massa. Processos Industriais. Centro Federal de Educação Tecnológica, 2009.

CLARIANT, S.A. Literatura técnica: Montanol 800. São Paulo, 6p, 2008.

CLARIANT, S.A. Literatura técnica: Flotanol M. São Paulo, 2p 2002.

CLARIANT. Literatura técnica: Flotigam EDA. São Paulo, 4p, 2001.

CLIFT, R., J. R. GRACE, and M. E. WEBER, Bubbles, Drops, and Particles, Academic Press, New York, 1978.

CHANG, F. H.; SIANG-JIE S.; YU-JANE T, H.; High contact angle hysteresis of superhydrophobic surfaces: Hydrophobic defects Department of Chemical and Materials Engineering, National Central University, Jhongli 320, Taiwan R.O.C, 2009.

CHEN, F., Gomez, C. O., Finch, J. A.; Bubble size measurement in flotation machines, Minerals Engineering 14(4), pp. 427-432, 2001.

CHO, Y. S.; LASKOWSKI, J .S. Effect of Flotation Frothers on Bubble Size and Foam Stability. International Journal of Mineral Processing. 64. p. 69–80, 2002.

CHO, S .H., KIMB, J. Y., CHUNA, J. H., KIMA, J.D.; Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol. 269, 28–34, 2005.

CURRIE, B.W., ALTY, T., 1929. Adsorption at a water surface. Part I. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, vol. 122 (790), pp. 622–633, 1929.

DEDAVID, A. B; GOMES, C. I; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparação de Amostras – Aplicações e Preparação de Amostras – Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores*. EdIPUCRS. Porto Alegre, 2007.

Disponível:http://pt.wikibooks.org/wiki/Mec%C3%A2nica_dos_fluidos/Tabela:_viscosidade_de_alguas_subst%C3%A2ncias

Disponível:<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>

DRELICH, J., FANG, Ch., WHITE, C. L. *Mensuarement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems*. Michigan Technological University, Houghton, Michigan, 2002.

DOBBY, G.S.; FINCH, J.A. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental model of the capture process. *International Journal of Mineral Processing*, v. 21, p. 241 – 260, 1987.

DOYULE, F. M.; DUYVESTYEN, S.; SREENIVASARO, K. The use of Ion flotation of metal-contaminated waters and process effluents. *Proceedings of the XIX IMPC, São Francisco*, v.4, p. 175-179, 1995.

DURHAM, K.; *Surface activity and detergency*, N.Y., Ed. Macmillan, 1961.

DNPM/DIPLAM.; USGS - Mineral Commodity Summaries – 2011.

EWING, G. W. Métodos Instrumentais de Análise Química. Editora Edgar Blücher. São Paulo, 2002.

FAN, X., ZHANG, Z., LI, G., ROWSON, N. A.; Attachment of solid particles to air bubbles in surfactant-free aqueous solutions. Chemical Engineering Science vol. 59, 2639–2645, 2004.

FENDLER, J. H. Membrane mimetic chemistry. N.Y., Ed. John Wiley, 1992.

FINCH, J. A.; ELMAHDY, A. M, ; MIRNEZAMI, M; J.A. Finch. Zeta potential of air bubbles in presence of frothers. International Journal of Mineral Processing, p. 89 (1-4), pg. 40-43, 2008.

FINCH, J., SMITH, G. Dynamic surface tension of dodecylamine solution. J. Colloid Interface Sci. 45, 81–91, 1973.

FUERSTENAU, D. W. Fine particles flotation. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.I, c.35, p.669-705. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1980.

FUERSTENAU, M.C. Flotation – A.M. Gaudin Memorial volume. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1976.

GEER, R. D., EYLAR, E. H., AND ANACKER, E. W., J. Phys. Chem. 75, 369 (1971). 17. Colloid Interface Sci. 35, 441 (1971).

GELINAS, S., FINCH, J. A. Colorimetric determination of common industrial frothers. Miner. Eng. 18, 263–266, 2005.

GLEMBOTSKII, V.A.; KLASSEN, V.I.; PLAKSIN, I.N. The effect of mineral particle size on flotation In: Flotation, capítulo 2, p. 230 – 250, 1972.

GRAU, R. A. T; LASKOWISKI, J. S.; HEISKANEN, K. Effect of frothers on bubble size. University of Technology, Helsinki, Finland.;British Columbia University, Vancouver, B.C., Canada, Received 21 May 2004.

GRAU, R. A., HEISKANEN, K. Visual technique for measuring bubble size in flotation machines, Minerals Engineering, 15, pp. 507-513, 2002.

HAN, K. N.; HEALY, T. W.; FUERSTENAU, D. W. The mechanism of adsorption of fatty acids and other surfactants at the oxide-water interface. Journal of Colloid and Interface Science, v.44, p 407- 414, 1973.

HARKINS, W.D.; JORDAN, H.F. A method for determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. J. Am. Chem. Soc. 52, 1751–1772, 1930.

HARRIS, P. J. Frothing phenomena and frothers. In: King, R.P. (Ed.), Principles of Flotation. South African Institute of Mining and Metallurgy Monograph Series, pp. 237– 263, Johannesburg, 1982.

HEMMINGS, C. E. Flotation rate interdependence of different size particles. Australian Mining, v.66, p.62 apud FUERSTENAU, D. W. (1980) Fine particles flotation. In: SOMASUNDARAN, P. Fine particles processing, v.I, c.35, p.675 American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, (1974).

HERNANDEZ, A, J.R., COLEMAN, R.G., GOMEZ, CO., FINCH, J.A,. A comparison between capillary and imaging techniques for sizing bubbles in flotation systems, Minerals Engineering, 17, pp.53-61, 2004.

HEWITT, D.; FORNASIERO, D; RALSTON, J. Bubble particle attachment efficiency. *Minerals Engineering*, v. 7, n. 5/6, p. 657 – 665, 1994.

HINZE, W. L.; MITAL, K.L. *Solution chemistry of surfactants.*, N.Y, Ed Plenn Press, *Handbook of Chemistry and Physics* , 58th ed. Flórida: 1979.

HOUOT, R. Beneficiation of iron ore by flotation - review of industrial and potencial applications. *International Journal of Mineral Processing*, v. 10, p. 183, 1983.

JAFELICCI, J. M.; MASSI, L. *Introdução à química de colóides e superfícies.* Disponível em [http:// www.iq.unesp.br/flotacao/index.htm](http://www.iq.unesp.br/flotacao/index.htm), 2007.

KARRAKER K. A. and RADKE C. J.; Disjoining pressures, zeta potentials and surface tensions of aqueous non-ionic surfactant/electrolyte solutions: theory and comparison to experiment. *Adv. Colloid Interface Sci.* 96, 231-264, 2002.

KESTEMNBACH, H.; BOTA FILHO, W. J. *Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura.* Associação Brasileira de Metais. São Paulo, 1994.

KIM, J.Y., SONG, M.G., KIM, J.D.; Zeta potential of nanobubbles generated by ultrasonication in aqueous alkyl polyglycoside solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 223, 285–29, 2000.

KURZ, J. L.; Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. *J. Phys. Chem.* v.66, p.2239, 1962

KLASSEN, V., MOKROUSOV, V. *An Introduction to the Theory of Flotation.* Butterworths Lond. 378–381 Chapter 5, 1963.

KLIMPEL, R., ISHERWOOD, S.,. Some industrial implications of changing frother chemical structure. *International Journal of Mineral Processing, Process.* 33, 369–381, 1967.

KRUSS, Disponível em [http://: de/en/application/application-lab/measuring-methods.html](http://de/en/application/application-lab/measuring-methods.html), 2011.

KRUSS Surface Science equipment. User Manual Digital Tensiometer K10ST, 1991.

LASKOWSKI, J. Particle-bubble attachment in flotation. *Minerals Science Engineering*, v. 6, n. 4, p. 223 – 235, 1974.

LASKOWSKI, J.S. Frothers in flotation. In: LASKOWSKI, J.S., WOODBURN, E.T. Eds. , *Frothing in Flotation II*, *International Journal of Mineral Processing*, vol. 2, Gordon & Breach, Austrália, pp. 1–50, 1998.

LASKOWSKI, J. S. Fundamental Properties of Flotation Frothers, *Proc 22nd INT. Mineral Processing Congress, Cape Town, Vol. 2*, pp. 788-797, 2003.

LASKOWSKI, J. S. Testing Flotation Frothers, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 38, pp. 13-22, 2004.

LEJA J. He B.Q. The role of flotation frothers in the particle-bubble attachment process. In: *Principles of mineral flotation*. Ed. Jones and Woodcock, Austrália, 1984.

LEJA, J. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Pleum Press, 1983.

LEJA, J. Mechanism of collector adsorption and dynamic attachment of particles to air bubbles as derived from surface chemical studies. *Trans. IMM* 66, 425–437, 1956/57.

LEJA, J., SCHULMAN, J. H. Flotation theory: molecular interactions between frothers and collectors at solid–liquid–air interfaces. *Trans. AIME* 199, 221–228, 1954.

LI, C., SOMASUNDARAN, P.; Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solutions effect of magnesium. *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 146, 215–218, 1991.

LIMA, R. M. F., QUIRINO, L. Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo, 2003.

LUTTRELL, G.H., WEBER, A.T., ADEL, G.T., YOON, R.H., 1988. Microbubble flotation of fine coal, *Proceedings of an International Symposium of Column flotation – Column Flotation 88*, SME Annual Meeting, Phoenix, Arizona, K.U.S. Sastry Editor, Department of Materials Science and Mineral Engineering – University of California at Berkeley, pp. 205-211, January 25-28, 1988.

MALYSA, K., *Wet foams: formation, properties and mechanism of stability*. *Adv. Colloid Interface Sci.* 40, 37– 83, 1992.

MANIASSO, N. *Ambientes miscelares em química analítica*. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba – SP, 2001.

MASSI, L.; SOUZA, R. S.; LALUCE, C.; JUNIO, M. J. *Fundamentos e Aplicação da Flotação como Técnica de Separação de Misturas*. Química Nova, São Paulo, 2008.

MILLER, R. W.; SIROIS, C. J.; and MORITA, H. *The Mechanism of the Scopoletin-induced Inhibition of the Peroxidase Catalyzed Degradation*, Canadá, 1971.

MILLER, T., MEYER, W. Method for the measurement of dynamic surface tension. *International Journal of Mineral Processing*, p.91–97, Feb, 1984.

MONTE, B. M.; OLIVEIRA, J.F. Flotation of syvite with dodecylamine and effect of added long chain alcohols. *Minerals Engineering* 17 pags. 425-430, 2004.

MONTE, M. B e PERES, A. E. Química de superfície na flotação. Eds. LUZ, A. B., SAMAPIO, J.A. e ALMEIDA, S. L. In: *Tratamento de minérios*. Rio de Janeiro, Brasil: CETEM. Ed. 4, p. 339-402, 2004.

MOYO, P., GOMEZ, C. O. and J. A. Finch, “Characterization of Frothers by Water Carrying Rate”, in *Interfacial Phenomena in Fine Particle Technology*, 6th UBC-McGill UA International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing (Eds. Z. Xu and Q. Liu), COM 2006, Montreal, p. 133-146, Oct 1-4, 2006.

MULAR, A.C., ROBERTS, R. B. A simplified method to determine isoelectric points of oxides. *CIM Transactions*, v. 69, p.438-439, 1966.

MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J.; *Critical micelles concentration of aqueous surfactant systems*, Washington: U.S. Gov. Printing Office, Superintendent of Documents, (NSRDS-NBS 36), 1971.

NEDER, E. E. O Uso de Aminas Graxas e Seus Derivados na Flotação de Minérios Brasileiros. Curso de Pós-Graduação da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005, 81 págs. Engenharia de Minas e de Petróleo. (Dissertação de Mestrado).

NEIS, U. KIEFHABER, K. P. Differences between particle flotation and flock flotation. In: SOMASUNDARAN, P. *Fine particles processing*, v.I, c.38, p.755-766. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1980.

NUMELA, W., IWASAKI, I. Iron ore flotation. In: *Advances in Mineral Processing*. Colorado: Littleton, cap. 18, 1986.

ÖTEYAKA, B.; SOTO, H. Modelling of negative bias column for particles flotation. *Minerals Engineering*, v. 8, n. 1/2, p. 91 – 100, 1994.

OUZINEB, K., LORD, C. Lord., LESAUZE, N.; GRAILLAT, C., TANGUY, P. A. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61, 1994.

PALUCH, M. Electrical properties of free surface of water and aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science* 84 (1–3), 27–45, 2000.

PILPEL, N.; *Properties of Organic Solutions of Heavy Metal Soaps*. *Chemical Reviews* 63, pp. 221-234; Stecher (Editor), 1963.

PHILLIPS, J.D. *Contingency and generalization in pedology*, 2.ed. as exemplified by texture-contrast soils. 1994.

PRAMAURO, E.; PELIZZETTI, E. Micelles: a new dimension in analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.*, v. 7, p. 260.272, 1988.

PREUSS, M.; BUTT, H. J. Direct measurement of particle-bubble interactions in aqueous electrolyte: dependence on surfactante. *Langmuir*, v. 14, p. 3164-3174, 1998.

QUINA, F. H.; HINZE, W. L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 4150 - 4168, 1999.

RAMOS-TEJADA, M. M., ONTIVEROS, A., VIOTA, J. L., DURÁN, J. D. G. Interfacial and rheological properties of humic acid/hematite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.268, p.85–95, 2003.

RANDALL, E. W., GOODALL, C. M., FAIRLAMB, P. M., DOLD, P. L., O'CONNOR, C. T. A method for measuring the sizes of bubbles in two-and three-phase systems, *Minerals Engineering. J. Phys. E: Sci. Instrum.* 22, pp. 827-833, 1989.

RAYMOND, F., ROSANT, J. M. A numerical and experimental study of the terminal velocity and shape of bubbles in viscous liquids. *Chemical Engineering Science* 55 (5), 943-955, 2000.

REAY, D., RATICLIFF, G. A. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effect of bubble size and particle size on collection efficiency, *International Journal of Mineral Processing. CAN. J. Chem. Eng.* 51, 178-185, 1973.

RODRIGUES, R. T. Desenvolvimento da técnica LTM-BSizer para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica de Minas e de Materiais - PPGEM. Escola de Engenharia da UFRGS, (Tese de Doutorado), 2004.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; JUNIOR, T. V. D.; BARROS, E. L. Determinação da concentração miscelar crítica de surfatantes obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. 4o PDPETRO, Campinas, SP 2.1.72 – 2 21-24, 2007.

SAUNDERS, L. Molecular aggregation in aqueous dispersions of phosphatidyl and lysophosphatidyl cholines. *Biochim Biophys Acta* v.125, p.70-74, 1966.

SILVA, R. R. R. Interação entre Surfatantes na Flotação de Minérios de Ferro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, (Tese de Doutorado), 2008.

SILVA, R. R. R. Sistemas de reagentes surfatantes na flotação catiônica reversa de minérios de ferro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, (Dissertação de Mestrado), 2004.

SOLARI, J.A. Selective dissolved air flotation of fine mineral particles. Doctor thesis, University of London – Imperial College, 292p, 1980.

SOMASUNDARAN, P. Fine particle processing. In: RAO, A. P., MALLIKARJUNAN, R. Indo-US Workshop on Mineral Processing & Chemical Metallurgy, Hindustan Zinc Limited, India, p.62-66, 1981.

SOUSA, S. R.; OLIVEIRA, K.F.; SOUZA, C.S.; KILIKIAN, B.V.; LALUCE, C. Yeast flotation viewed as the result of the interplay of supernatant composition and cell-wall hydrophobicity. Colloid and Surfaces B: Biointerfaces, v. 29, p. 309-319, 2003.

SUTULOV, A. Flotación de minerales. Concepción: Universidad de Concepción. Instituto de Investigaciones Tecnológicas, 331p, 1963.

SUTHERLAND AND WARK, I. W. Principles of Flotation, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, p. 168, 1955.

SCHINLITT, W J, Solution Mining: Surface Techniques, Chap. 15.2 SME Mining Engineering Handbook, 2nd ed., H L Hartman, ed., Vol 2, SME, p. 1474-1492, 1992.

SCHOTT, B. G. I. ViscoSystem AVS 350. Method of measurement, p. 03, 2002.

SMITH, R. W., SALIM, A. Cationic Flotation of Oxides and Silicates. In: FUERSTENAU, M. C. Flotation - A. M. Gaudin Memorial Volume. New York: AIME, c.5, p .87-116, 1976.

STEARNES, J.V. Fine particle flotation and the influence of dissolved gas on interparticle interactions, Doctor Thesis, University of South Australia, 2001.

SHAW, D. J. Introdução à química dos colóides e de superfícies; tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo: Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

SWEET, C., VAN HOOGSTATEN, J. Characterization of Flotation Frother Performance. International Journal of Mineral Processing. Undergraduate research thesis, University of Cape Town, 1996.

TEZANOS P., M. A. ABRAHAM* and R. L. CERRO. How do bubbles enter a capillary?. Chemical Engineering Department, The University of Tulsa, 600 S. College Ave, Tulsa, 74104-3189, U.S.A, 1996.

TURRER, H. D. G. Polímeros depressores na flotação de minério de ferro. Tese de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2007.

VALDIVIEZO, E.; ARAUJO, A.C., OLIVEIRA, J.F. Hydrophobic Behaviour of quartz hematite surfaces in the presence of mixtures of cationic and nonionic surfactants. In: International Mineral Processing Congress, 2o., 1997, Aachen. Springer, 1997.v.3, p. 419-426, 1997.

VALDIVIESO, A. L., CERVANTES, T. C., SONG, S., CABRERA, A. R., LASKOWSKI, J.S. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector. Minerals Engineering, v.17, p.1001–1006, 2004.

VENDITTI, R.A. A simple flotation deinking experiment for the recycling of paper. Journal of Chemical Education, v. 81, n. 5, p. 693, 2004.

VENTURELLI, H. W. Estudo da atividade antiespumante de ésteres etílicos derivados de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, 2008.

VIANA, P. R. M. Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovita e Quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, (Dissertação de Mestrado), 2006.

WALTER, J.F., BLANCH, H.W. Bubble break-up in gas-liquid bioreactors: Break-up in turbulent flows. Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. 32, B7–B17, 1986.
WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants and subsurface remediation. Environmental Science and Technology. v. 26, p. 2324-2330, 1992.

YANG, C., DABROS, T., Li, D., CZARNECKI, J., MASLIYAH, J.H.; Measurement of the zeta potential of gas bubbles in aqueous solutions by microelectrophoresis method. Journal of Colloid and Interface Science vol. 243, 128–135, 2001.

YIANATOS, J., BERGH, L., CONDORI, P., AGUILERA, J. Hydrodynamic and metallurgical characterization of industrial flotation banks for control purposes. Minerals Engineering 14(9), 1033–1046, 2001.

ZHOU, Z. A., Xu, Z, FINCH, J.A. Effect of gás nucleio n hydrophobic coagulation, Journal of Colloid and Interface Science, 179, p. 311-314, April 1996.

ZHOU, Z. A., XU, Z., FINCH, J.A. RAO, S. R., HU, H. Role of hydrodynamic cavitation in fine particle flotation, International. Journal of Mineral. Processing, 51, p. 139-149, 1997.

ZIEMINSKI, S., CARON, M., BLACKMORE, R. Behaviour of air bubbles in dilute aqueous solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 1991.

8 - ANEXOS

ANEXO I: Fatores de correção para medições de tensão superficial com o método do anel de acordo com Harkins e Jordan (Krüss, 1991);

ANEXO II: Potencial zeta Flotanol M;

ANEXO III: Potencial zeta Montanol 100;

ANEXO IV: Potencial zeta Montanol 800.

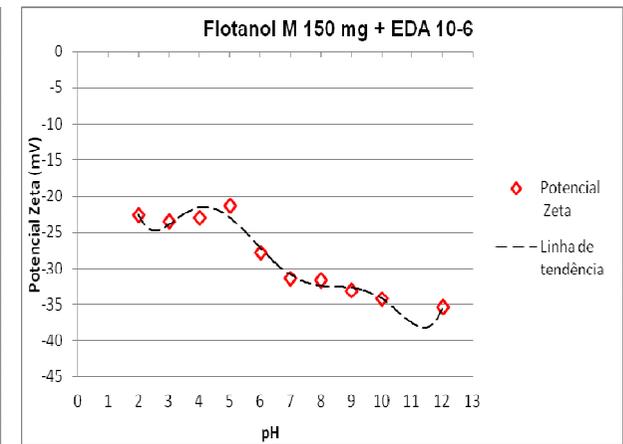
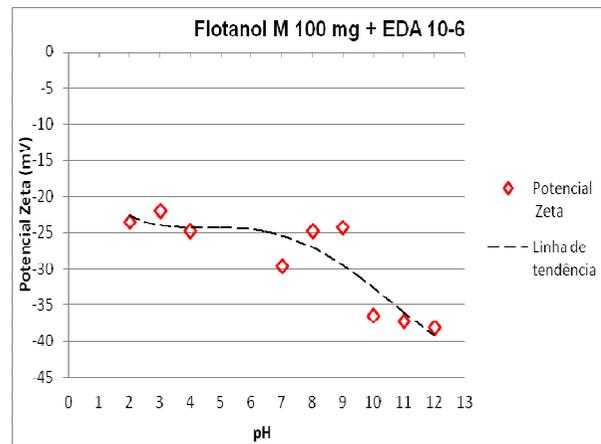
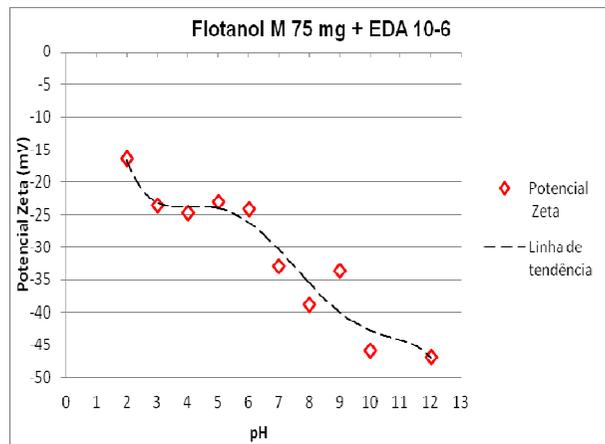
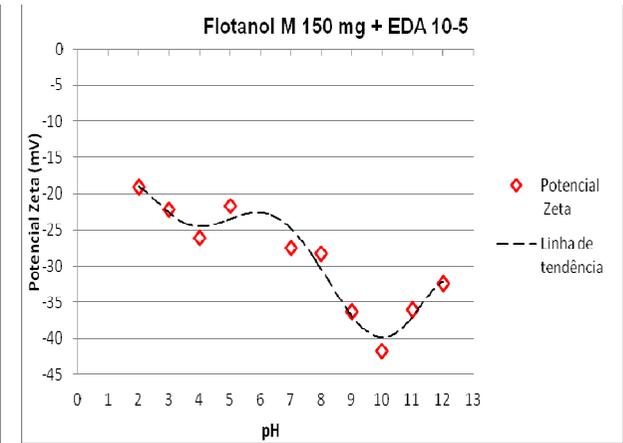
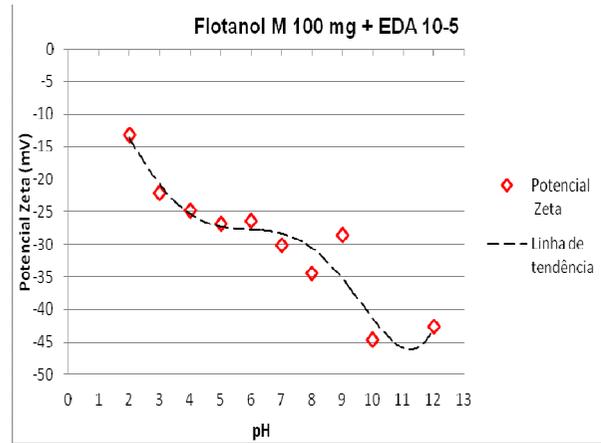
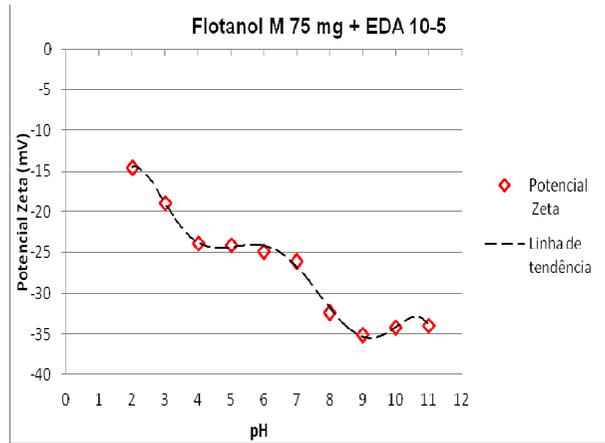
ANEXO I. Fatores de correção para medições de tensão superficial com o método do anel de acordo com Harkins e Jordan (Krüss, 1991).

(D - d)	0.65	0.8	1.0	1.2	1.4
σ^* [mN/m]	F_k	F_k	F_k	F_k	F_k
100	1.070	1.049	1.026	1.011	0.998
97	1.065	1.043	1.023	1.008	0.995
94	1.063	1.040	1.020	1.005	0.993
91	1.058	1.037	1.018	1.003	0.991
88	1.054	1.034	1.014	1.000	0.988
85	1.052	1.031	1.012	0.998	0.986
82	1.049	1.029	1.009	0.995	0.984
79	1.043	1.024	1.006	0.991	0.980
76	1.040	1.023	1.003	0.988	0.977
73	1.037	1.018	1.000	0.986	0.974
70	1.033	1.014	0.996	0.982	0.972
67	1.028	1.011	0.993	0.979	0.968
64	1.023	1.006	0.990	0.976	0.964
61	1.019	1.003	0.985	0.973	0.960
58	1.015	0.999	0.982	0.969	0.956
55	1.012	0.996	0.978	0.964	0.953
52	1.007	0.990	0.974	0.959	0.950
50	1.004	0.988	0.972	0.957	0.945
48	1.001	0.985	0.967	0.954	0.943
46	0.998	0.980	0.964	0.951	0.941
44	0.994	0.978	0.960	0.948	0.938
42	0.990	0.975	0.957	0.944	0.935
40	0.987	0.972	0.954	0.941	0.931
38	0.981	0.968	0.951	0.938	0.929
36	0.979	0.963	0.946	0.935	0.923
34	0.975	0.958	0.942	0.931	0.919
32	0.970	0.954	0.940	0.926	0.915
30	0.964	0.950	0.935	0.921	0.911
28	0.959	0.944	0.930	0.916	0.906
26	0.954	0.940	0.924	0.911	0.904
24	0.949	0.935	-	-	-
22	0.942	0.929	-	-	-
20	0.937	0.921	-	-	-
19	0.933	0.918	-	-	-
18	0.930	0.914	-	-	-
17	0.924	0.911	-	-	-
16	0.920	0.906	-	-	-
15	0.915	0.902	-	-	-

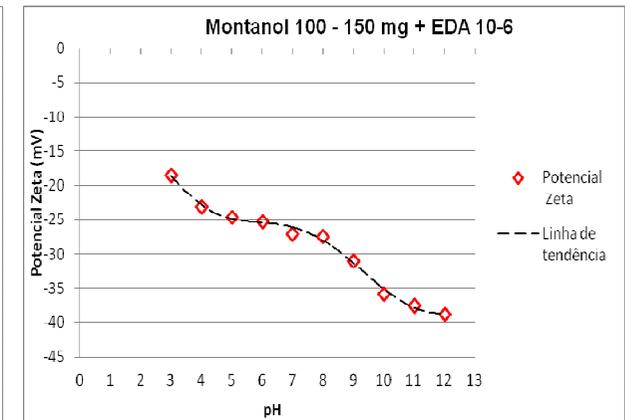
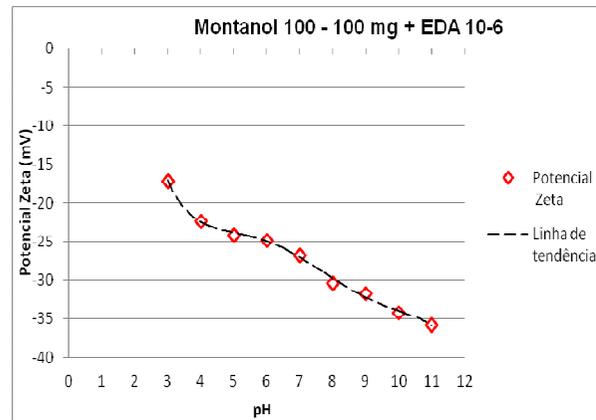
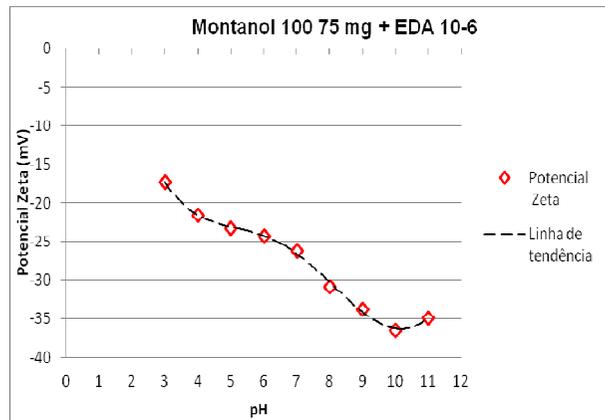
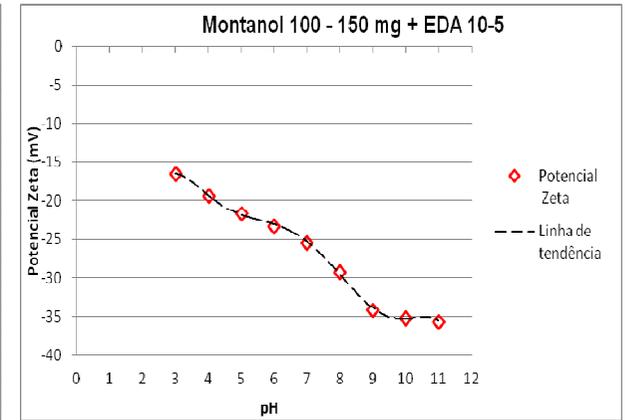
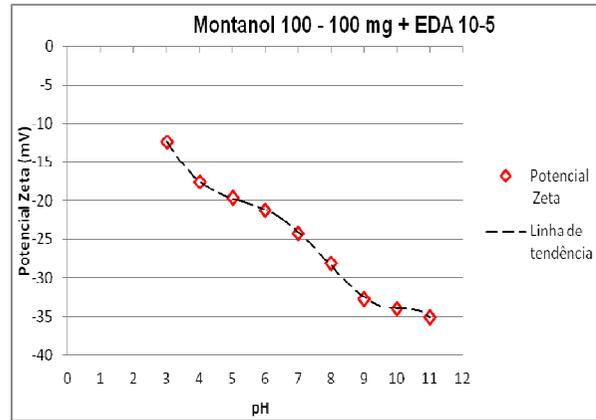
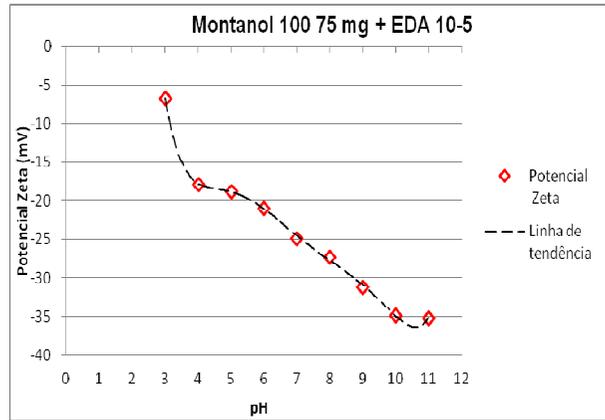
(D-d) - Variação da densidade (g/cm³).

σ - Tensão superficial aparente

ANEXO II: Potencial zeta Flotanol M



ANEXO III: Potencial zeta Montanol 100



ANEXO IV: Potencial zeta Montanol 800.

