

UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO COMO AGENTE DEPRESSOR DA
HEMATITA NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

Iranildes Daniel dos Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

Prof. Armando Corrêa de Araújo, Ph.D.

Dra. Marisa Bezerra de Melo Monte, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2006

SANTOS, IRANILDES DANIEL DOS

Utilização do Ácido Húmico como Agente
Depressor da Hematita na Flotação de Minério
de Ferro [Rio de Janeiro] 2006

XV, 71 p.29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006)

Dissertação – Universidade Federal do Rio
Janeiro, COPPE

1. Flotação
2. Minério de ferro
3. Ácido Húmico

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

**À memória dos meus pais. E a
minhas irmãs: Naíza e Maria, pelo
apoio incondicional, sem as quais
nada seria possível.**

AGRADECIMENTOS

Na produção deste trabalho contei com a ajuda de tantas pessoas, que não me arrisco citar todos, pois, certamente cometeria a injustiça de excluir alguém. Contudo, sou grata a todos, seja pela ajuda direta prestada, seja pela simples menção de palavras de entusiasmo e encorajamento, as quais tanto contribuíram para que o objetivo final desta pesquisa fosse concluído.

A Deus, Pai de Amor e Sabedoria infinita por ter-me amparado, ao longo da minha existência.

A toda a minha família, em especial às minhas queridas e amadas irmãs-mãe Naíza e Maria pela preocupação constante.

Não poderia deixar de registrar meus agradecimentos de maneira especial a meu orientador Prof. Dr. José Farias de Oliveira, pela orientação técnica segura e pelos incentivos proporcionados, mas, sobretudo, pela sua seriedade profissional.

A minha ex-orientadora de IC, Profa. Dra. Marina Menezes pelos incentivos proporcionados, que fizeram de mim uma eterna aprendiz.

A todos os professores de Pós-graduação do PEMM que contribuíram com seus ensinamentos.

Ao Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, na pessoa da Dra. Marisa Monte pelo fornecimento do surfatante e ao Dr. Arnaldo Ancouver pelo iodeto de metileno utilizado na separação dos minerais.

Ao Edgard, aluno de IC, que colaborou na realização de toda a parte experimental, muito obrigada.

Aos colegas de laboratório: Glória, Milena e Mariana. Agradeço de forma especial a Glória pelas valiosas dicas dadas no decorrer deste trabalho. E a Mariana integrante da

“família ácido húmico”, pela amizade e prestatividade. Aos alunos de IC do laboratório, Rodrigo e Thiago. E ao técnico João Augusto. Obrigada a todos!

Aos meus valiosos e divertidíssimos amigos, Soninha, Jacira, Elaine, Luiz Eduardo, Ailton, Adinelton e Acrísio. Amo vocês!

Aos meus carinhosos amigos e “seres evoluídos”, extensão de minha família, Marília e Marcelo Beltrão, Isabel, Michelle, Shirleny, Emanuel, Euler, Lauro, Milena, Cristiane e Rogério. Em especial, a Emanuel pelos dois anos de convivência “pacífica”. Vocês são muito legais!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

UTILIZAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO COMO AGENTE DEPRESSOR DA HEMATITA NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

Iranildes Daniel dos Santos

Fevereiro/2006

Orientador: José Farias de Oliveira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No presente trabalho foi estudada a possibilidade de utilização do ácido húmico como agente depressor da hematita, face às propriedades físico-químicas deste composto. Os estudos de hidrofobicidade do quartzo e da hematita, realizados em um goniômetro computadorizado Ramé-Hart, mostraram que após condicionamento com ácido húmico (AH), para baixas concentrações de dodecilamina (DDA) em pH 10,2, a hematita apresenta valores de ângulo de contato inferiores ao do quartzo. Os ensaios de microflotação realizados em célula EMDEE utilizando-se os minerais separadamente mostraram que, dependendo da concentração de AH e DDA, pode-se ter uma recuperação do quartzo superior a 90% enquanto que 61% da hematita foi deprimida. Finalmente, nos testes de microflotação com a mistura dos dois minerais (25% de quartzo e 75% de hematita), obteve-se uma recuperação de 90,75% de hematita no concentrado deprimido com um teor de 86,12% de Fe_2O_3 . Os resultados evidenciaram o potencial para a utilização do AH como alternativa na flotação reversa de minério de ferro.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

UTILIZATION OF HUMIC ACID AS DEPRESSANT AGENT OF HEMATITE IN
THE FLOTATION OF IRON ORE

Iranildes Daniel dos Santos

February/2006

Advisor: José Farias de Oliveira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work the utilization of humic acid as a depressant for hematite in the iron ore flotation process was studied taking into consideration its physicochemical properties. Contact angle measurements of hematite and quartz were performed using a computer controlled Ramé-Hart goniometer. After conditioning with humic acid (HA), for low dodecylamine (DDA) concentrations at pH 10.2, the hematite presented lower contact angle as compared to quartz. Microflotation tests were carried out using an EMDEE flotation apparatus, the minerals were floated individually. The results showed that, depending of the HA and dodecylamine (DDA) concentrations, the floatability of quartz was higher than 90% and 61% of hematite was depressed. Finally, the floatability the mixture of the two minerals (25% quartz and 75% iron) was studied. The hematite recovery was 90,75% in the depressed concentrate analysing 86,12% Fe₂O₃. The results suggest that HA could be used as an alternative route in the iron ore flotation process.

ÍNDICE GERAL

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE GERAL	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE TABELAS	x
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
I. 1 - Objetivo.....	4
CAPÍTULO II.....	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II. 1 - Caracterização do minério de ferro	5
II.2- A importância dos reagentes orgânicos no processo de flotação.....	6
II.2.1 – Reagentes orgânicos: surfatantes e depressores.....	6
II. 3 - Caracterização das substâncias húmicas.....	13
II.4 – Formação de cargas em superfícies minerais.....	16
II. 5 - Adsorção de ácido húmico em superfícies minerais	19
II.6 - Influência da força iônica e do pH na adsorção de ácido húmico em partículas minerais.....	23
CAPÍTULO III.....	27
MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
III. 1 – Amostras e reagentes	27

III.1.1 - Preparação das soluções	28
III. 2 – METODOLOGIA	28
III. 2.1 - Determinação da tensão superficial.....	29
III. 2.2 – Ensaio de ângulo de contato.....	29
III. 2.3 – Ensaio de potencial zeta.....	30
III. 2.4 - Ensaio de microflotação	30
CAPÍTULO IV.....	33
RESULTADOS	33
IV. 1 - Efeito da concentração de amido, ácido húmico e dodecilamina na variação da tensão superficial.....	33
IV.2 - Variação da hidrofobicidade da hematita e do quartzo na presença de amido e ácido húmico.....	35
IV. 3 - Influência do ácido húmico na hidrofobicidade da hematita e quartzo na presença de dodecilamina.....	38
IV. 4 – Ensaio de microflotação.....	44
CAPÍTULO V	54
DISCUSSÃO	54
CAPÍTULO VI.....	61
CONCLUSÕES.....	61
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1	Diagrama de equilíbrio termodinâmico da dodecilamina mostrando a CMC (30 °C), as linhas de pH crítico de precipitação e o limite de solubilidade a 25 °C (LASKOWSKI, <i>et al.</i> 1988).....	8
Figura II.2	Estado da arte da concepção estrutural do ácido húmico (JONES e BRYAN, 1998).....	14
Figura II.3	Representação esquemática do desenvolvimento de cargas na superfície do quartzo (YOPPS e FUERSTENAU, 1964; ZETTLEMYER, 1968).....	17
Figura II.4	Representação esquemática da dupla camada elétrica (DCE) na presença de compostos orgânicos tensoativos: (a) adsorção de íons em baixas concentrações de coletor; (b) formação de micelas em altas concentrações: e (c) co-adsorção de íon coletor e moléculas neutras (APLAN e FUERSTENAU,1962).....	18
Figura II.5	Imagens topográficas de AH adsorvido em superfície de mica obtida por microscopia de força atômica. A força iônica e o pH foram matido em 0,1M e 6,5, respectivamente. (a) e (b) topografia em 3D e 2D secagem em atmosfera de nitrogênio e (c) secagem ao ar livre (LIU <i>et al.</i> , 2000).....	21
Figura II.6	Efeito da adição de polímeros aniônicos e não aniônicos em sistemas contendo carvão betuminoso com pH variando entre 7.0-7.5: (a) isotermas de adsorção, (b) flotabilidade natural.	

	(PAWLIK, 2005).....	22
Figura II.7	Influência do pH na adsorção de ácido húmico sobre superfícies de: a) δ -alumina, b) hematita, c) dióxido de manganês e d) sílica. Concentrações de ácido húmico: 2 mg.L ⁻¹ (□), 5 mg.L ⁻¹ (▲), 10 mg.L ⁻¹ (■), 25 mg.L ⁻¹ (Δ) (FAIRHURST <i>et al.</i> , 1995).....	25
Figura III.1	Representação esquemática simplificada da célula de Microflotação EMDEE.....	31
Figura IV.1	Variação da tensão superficial em função da concentração de amido e ácido húmico em pH 10,2.....	34
Figura IV.2	Variação da tensão superficial em função da concentração de dodecilamina em pH 10,2.....	34
Figura IV.3	Variação do ângulo de contato da hematita em função da concentração de amido e AH em pH 10,2, após 10 minutos de condicionamento sob leve agitação.....	35
Figura IV.4	Variação do ângulo de contato da hematita e do quartzo em função da concentração de AH em pH 10,2, após 10 minutos de condicionamento sob leve agitação.....	36
Figura IV.5	Variação do potencial zeta da hematita e do quartzo em função do pH	37
Figura IV.6	Variação do ângulo de contato da hematita e do quartzo em função da concentração de AH na presença de 20 mg.L ⁻¹ de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.....	38
Figura IV.7	Variação do ângulo de contato da hematita em função da	

	concentração de AH na presença de 20 mg. L ⁻¹ de DDA em pH 8,2; 9,2 e 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.....	40
Figura IV.8	Variação do ângulo de contato do quartzo em função da concentração de AH na presença de 20 mg. L ⁻¹ de DDA em pH 8,2; 9,2 e 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.....	40
Figura IV.9	Variação do ângulo de contato da hematita e do quartzo em função da concentração de DDA na presença de 20 mg.L ⁻¹ de AH em pH 10,2. O tempo de condicionamento foi de 5 minutos para ambos os reagentes.....	42
Figura IV.10	Variação do ângulo de contato da hematita em função da concentração de DDA na presença de 20 mg. L ⁻¹ de AH em pH 8,2; 9,2 e 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.....	43
Figura IV.11	Variação do ângulo de contato do quartzo em função da concentração de DDA na presença de 20 mg. L ⁻¹ de AH em pH 8,2; 9,2 e 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.....	43
Figura IV.12	Variação da percentagem de quartzo flotado em função da concentração de DDA na ausência de depressor, AH, em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos.....	44
Figura IV.13	Variação da percentagem de hematita e quartzo flotado em função da concentração de AH na presença de 15 mg.L ⁻¹ de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos na	

	presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.....	45
Figura IV.14	Variação da percentagem de hematita e quartzo flotado em função da concentração de DDA na presença de 40 mg.L ⁻¹ de AH em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos na presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.....	46
Figura IV.15	Variação da percentagem de hematita flotada em função da concentração de AH na presença de 10, 15 e 20 mg.L ⁻¹ de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos na presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.....	48
Figura IV.16	Variação da percentagem do quartzo flotado em função da concentração de AH na presença de 10, 15 e 20 mg.L ⁻¹ de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos na presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.....	48
Figura IV.17	Variação da percentagem flotada de hematita e quartzo em função do pH na presença de 40 mg.L ⁻¹ de AH e 15 mg.L ⁻¹ de DDA. Tempo de condicionamento: 5 minutos na presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.....	49
Figura IV.18	Variação da percentagem flotada de hematita e quartzo em função do tempo de condicionamento do AH na presença de 40 mg.L ⁻¹ de AH e 15 mg.L ⁻¹ de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento da DDA: 1 minuto.....	50
Figura IV.19	Variação da porcentagem flotada de hematita e quartzo em função do tempo de condicionamento da DDA na presença de 40 mg.L ⁻¹ de AH e 15 mg.L ⁻¹ de DDA. Tempo de condicionamento do AH: 10 minutos.....	51

Figura IV.20	Variação da recuperação e do teor da hematita no concentrado deprimido em função da concentração de DDA na presença de 40 mg.L ⁻¹ de AH, em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para o depressor e 1 minuto após adição do surfatante.....	52
Figura IV.21	Variação da recuperação e do teor da hematita no concentrado deprimido em função da concentração de DDA na presença de 40 mg.L ⁻¹ de amido, em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para o amido e 1 minuto após adição de DDA.....	53
Figura V.1	Representação esquemática do processo de adsorção de AH e DDA na superfície da hematita e quartzo.....	57
Figura V.2	Diagrama do logaritmo da concentração de 1.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ de dodecilamina (SMITH <i>et al.</i> , 1976).....	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1	Composição mineralógica do minério de ferro da Mina de alegria.....	5
Tabela II.2	Aplicação de polissacarídeos em flotação de minerais (LIU <i>et al.</i> , 2000).....	12
Tabela II.3	Análise elementar de vários tipos de ácidos húmicos (RAUEN <i>et al.</i> , 2001).....	15

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O Brasil possui a quinta maior reserva de minério de ferro do mundo, equivalente a 20 bilhões de toneladas. As reservas do País se destacam por apresentarem um alto teor de ferro contido. Em 2003 a indústria mineral brasileira apresentou um crescimento de 2,7% na produção em relação a 2002. Deste total, o ferro contribuiu com 10,1% para este aumento. Este resultado deve-se em parte a grande produção de aço na China, País que recebe anualmente 36,7 milhões de toneladas de minério de ferro do Brasil (NERY, 2004).

Esse crescimento é impulsionado pelo fato do ferro ser um dos componentes fundamentais no processo de industrialização de qualquer país. Por ser o elemento principal na composição do aço, está presente na fabricação de máquinas e equipamentos empregados na indústria em geral.

Atualmente o minério de ferro brasileiro é processado por flotação catiônica reversa, onde o quartzo, mineral de ganga, é o produto flotado e a hematita é o concentrado deprimido. Na prática industrial, acetato de eteramina primário é utilizado como coletor do quartzo e o amido como depressor da hematita.

A flotação vem sendo largamente utilizada em termos industriais nos últimos cem anos e consagrou-se como o método mais utilizado na separação de minerais. Com base em estimativas realizadas em 1988, por esse processo tratavam-se anualmente cerca de 2 bilhões de toneladas de minério em todo o mundo (CAMARGO, 2002). Tornou-se assim, a operação chave em usinas de processamento de minério. O custo de instalação e da sua operação pôde determinar a viabilidade econômica de exploração de

um determinado mineral. Dessa forma, é imperativo que o seu desempenho seja o mais otimizado possível.

Diante do exposto, fica evidente que nos processos de separação de minerais por flotação, a adição de reagentes considerados depressores, ou seja, que tornam a superfície de determinados minerais mais hidrofílicas, é normalmente uma etapa de fundamental importância. Uma análise da literatura técnica, no que se refere às propriedades do ácido húmico (AH), mostra que esta substância apresenta uma adsorção preferencial em alguns tipos de superfícies minerais que contêm ferro em sua estrutura (LAIN e CHEN, 2001; RAMOS-TEJADA *et al.*, 2003; ILLÉS E TOMBÁ CZ, 2004; FAIRHURST *et al.*, 1995; TOMBÁ CZ *et al.*, 2004).

PAWLIK (2005) utilizou-o como dispersante na flotabilidade natural do carvão betuminoso. A patente US 4,804,462 descreve o uso do AH como agente modificante/depressor no beneficiamento de minério de fosfato dolomítico por flotação. Existem vários trabalhos na literatura sobre a adsorção de AH em superfícies minerais e sua utilização como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos (RAMOS-TEJADA *et al.*, 2003; ILLÉS e TOMBÁ CZ, 2004; KIM e WALKER, 2001; HUR e SCLAUTMAN, 2004; FAIRHURST *et al.*, 1995; TOMBÁ CZ *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2000; JONES e BRYAN, 1998). A EMBRAPA tem testando a utilização de AH em fertilizante, com finalidade de aumentar a molhabilidade de solos, através da retenção de água, e vem obtendo bons resultados.

Apesar de sua grande utilização, o conhecimento das variáveis e dos mecanismos envolvidos na adsorção de AH em superfícies minerais ainda constitui-se uma incógnita. Na revisão da literatura efetuada, apenas poucos trabalhos fazem referência aos tipos de interações que podem ocorrer em meio alcalino. Para RAMOS-TEJADA *et al.* (2003) e FAIRHURST *et al.* (1995), os grupos COO^- presentes no AH

formam complexos em superfícies minerais carregadas negativamente. Para FAIRHURST e colaboradores (1995), a adsorção de AH em meio alcalino provavelmente ocorre através do mecanismo de troca de ligantes entre os grupos hidroxilados da superfície mineral e os grupamentos aniônicos da molécula de AH. Sugerem ainda que as forças hidrofóbicas e de van der Waals, assim como as ligações de hidrogênio podem estar envolvidas no processo de adsorção, uma vez que, em pH elevado, as moléculas de AH estão ionizadas e mais solúveis tornando-se protonadas e mais hidrofóbicas.

Uma idéia dos possíveis mecanismos envolvidos na interação de AH em partículas minerais pode ser obtida, entretanto, a partir de estudos envolvendo reagentes com grupamentos semelhantes ao do AH.

Considerando que o AH é um polímero flexível que em solução aquosa comporta-se como o amido, ou seja, adquire uma configuração enrolada constituída por uma parte interna hidrofóbica e externa hidrofílica contendo vários grupamentos carboxílicos e fenólicos WANDRUSZKA *et al.* (1997). E devido ao fato de que neste trabalho, os resultados mostraram que o AH e o amido, nas condições estudadas, comportam-se de forma semelhante. Justificaremos nossos resultados baseando-se nos mecanismos de adsorção dos polímeros (em especial, o amido) em superfície minerais.

Para LIU, ZHANG e LASKOWSKI (2000) a adsorção de amido em superfícies minerais pode está relacionada à interação ácido/base entre as espécies hidroxiladas presentes na superfície mineral e o amido. Os grupamentos hidroxilados dos minerais podem doar ou receber elétrons comportando-se desta forma, como um ácido ou uma base de Brönsted, enquanto que os grupos hidroxilas do polissacarídeo comportam-se como uma base de Bronsted. Para os autores, é provável que, para as interações ácido/base fracas apenas ligações hidrogênio estejam envolvidas, no entanto, se a

interação ácido/base for forte, reações de formação de complexos podem atuar no processo de adsorção.

As substâncias húmicas (SH) constituem a maior fração (60-70%) da matéria orgânica natural (MON) em solos e 30-50% da matéria orgânica aquática e são possivelmente as macromoléculas orgânicas de ocorrência natural mais abundantes na crosta terrestre (HUR e SCHLAUTMAN, 2004; BRYAN e JONES, 1998). Elas são produtos da degradação oxidativa e subsequente polimerização da matéria orgânica animal e vegetal.

O Estado do Rio de Janeiro possui grandes jazidas de turfa na região de Itaboraí, Saquarema e Jacaré, que poderão vir a ser uma importante fonte de matéria-prima para a produção de ácido húmico, que poderá atender ao mercado consumidor, acarretando oferta de trabalho e geração de receita em impostos para o Estado.

I. 1 - Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência do ácido húmico nas interfaces líquido-ar e sólido-líquido visando à possibilidade de utilização do ácido húmico como agente depressor da hematita na flotação de minério de ferro.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1 - Caracterização do minério de ferro

Os minérios de ferro brasileiros são praticamente todos do tipo hematítico. Porém, dependendo das características da mina, o minério de ferro pode apresentar diferentes composições mineralógicas. Como exemplo interessante pode ser citada a mina de Alegria em Minas Gerais, explorada pela SAMARCO Mineração S.A., pioneira no Brasil na concentração de itabirito por flotação. Este tipo de minério no passado, não era explotado devido ao baixo teor de ferro e à sua granulometria muito fina. A Tabela II.1 apresenta a composição mineralógica do minério de ferro desta mina (SAMPAIO *et al.*, 2001).

Tabela II.1 - Composição mineralógica do minério de ferro – mina de Alegria.

Principais minerais	Fórmula química	Distribuição (%)
Hematita especular	Fe_2O_3	15,0
Hematita	Fe_2O_3	38,0
Magnetita	Fe_3O_4	1,0
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	19,8
Limonita	$\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$	2,2
Quartzo	SiO_2	24,0

A indústria siderúrgica utiliza também o processo de redução direta para produção de pelotas. Para tal, as especificações dos concentrados são mais rigorosas. E uma das maneiras de produzir concentrados de flotação, com teores mais elevados é

utilizando, como coletor, uma mistura de monoetaramina e dieteramina, reagentes com maior poder de coleta, apesar de apresentarem custo mais elevado. O custo da diamina é cerca de 50% maior do que o de uma monoamina (MONTE e PERES, 2002). Na flotação catiônica reversa de minérios de ferro no Brasil, além das aminas, utiliza-se ainda o amido. As aminas exercem tanto a função de coletor quanto a de espumante, enquanto que o amido é usado para deprimir os óxidos de ferro. Devido ao custo e à grande quantidade de amido utilizado, existem investimentos visando à substituição do amido por reagentes mais baratos, através da geração de rotas alternativas.

II. 2 - A importância dos reagentes orgânicos no processo de flotação

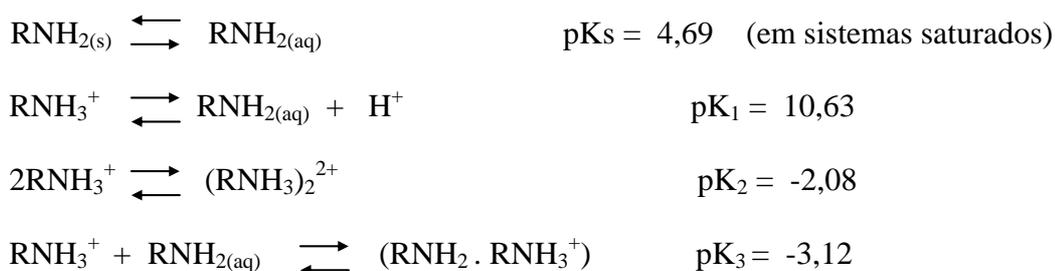
Vários reagentes orgânicos e inorgânicos são utilizados em flotação com a finalidade de interagir com a superfície, podendo adsorver-se na interface sólido-líquido e líquido-ar, influenciando as propriedades das mesmas, tais como ângulo de contato e tensão superficial. A adsorção que, de acordo com ADAMIAN e ALMENDRA (2002), é um fenômeno interfacial que pode ser definido como um acúmulo natural, espontâneo, de uma substância numa interface, também afeta as propriedades elétricas e, por conseguinte, as interações entre as partículas (RAMOS-TEJADA *et al.*, 2003).

II.2.1 – Reagentes orgânicos: surfatantes e depressores

Surfatante é um termo genérico para substâncias cujas moléculas contêm grupos hidrofílicos (polares) e lipofílicos (apolares), ligados entre si. São os reagentes mais importantes pela função que desempenham no processo de flotação. Os surfatantes devem ser adsorvidos na superfície dos minerais a serem flotados e o resultado desta

adsorção preferencial é a obtenção de uma superfície mineral parcial ou totalmente hidrofóbica. Geralmente, o grupo polar é iônico, e por isso, os surfatantes podem ser classificados em catiônicos, aniônicos e anfóteros. Considerando-se o objetivo deste trabalho, serão abordados somente os coletores catiônicos, mais especificamente as aminas.

As aminas, principalmente as aminas primárias, são surfatantes catiônicos de grande importância industrial. As características mais importantes dos surfatantes em geral são: o comprimento da cadeia carbônica, a constante de solubilidade e a concentração micelar crítica (CMC). As aminas em solução e dependendo do pH, encontram-se em maior ou menor extensão dissociadas nas seguintes espécies: ionizadas (RNH_3^+), dimerizadas ($(\text{RNH}_3)_2^{2+}$), complexas ou ionomoleculares ($\text{RNH}_2 \cdot \text{RNH}_3^+$), neutras ($\text{RNH}_{2(\text{aq})}$) e precipitadas ($\text{RNH}_{2(\text{s})}$), conforme pode ser observado nas seguintes reações e no diagrama de especiação da dodecilamina a uma concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, apresentado na Figura II.1(VIEIRA, 1995; FUERSTENAU, 1995).



Em um esquema típico de flotação de minério, o minério é moído a um tamanho suficiente para liberar o mineral ou os minerais de interesse da ganga. Numa etapa posterior, as partículas ultrafinas são removidas do sistema por deslamagem. Geralmente as partículas definidas como ultrafinas variam de 5 a 10 micrometros de diâmetro. O processo de deslamagem pode ser acompanhado por floculação ou por

separação em ciclones. A etapa seguinte constitui-se na separação do mineral ou dos minerais de interesse da ganga por flotação utilizando-se coletor e/ou espumante.

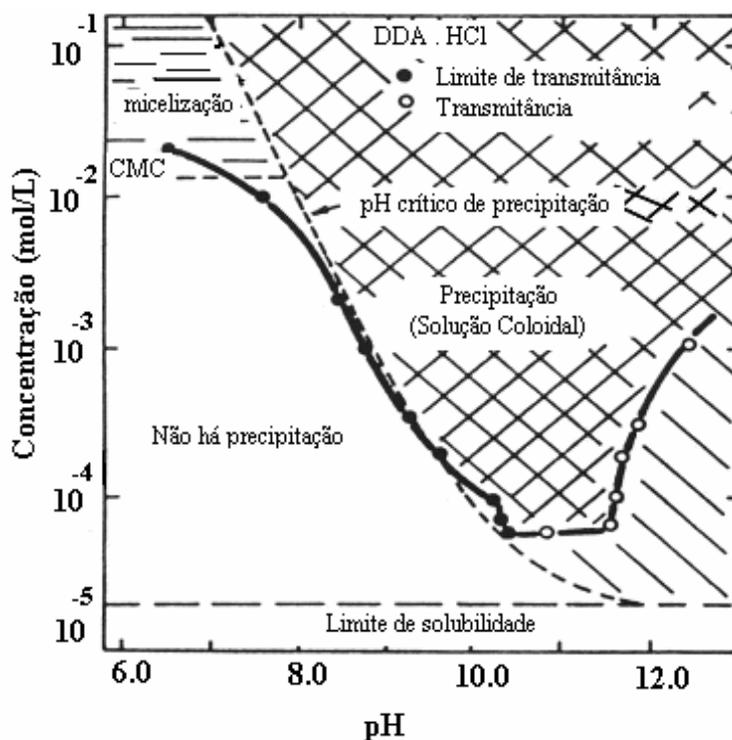


Fig.II.1 Diagrama de equilíbrio termodinâmico da dodecilamina mostrando a CMC (30 °C), as linhas de pH crítico de precipitação e o limite de solubilidade a 25 °C (LASKOWSKI, *et al.* 1988).

A flotação catiônica reversa do minério de ferro brasileiro é realizada industrialmente na faixa de pH entre 10 e 11. Neste valor de pH as amins encontram-se presentes na forma de espécies iônicas e moleculares. Nesta condição, o íon RNH_3^+ se adsorve na superfície do quartzo tornando-o hidrofóbico, enquanto que a molécula RNH_2 exerce a função de espumante.

Além dos surfatantes, que atuam como coletores e/ou espumantes, existem ainda uma variedade de reagentes químicos utilizados em flotação com a função de ativar ou deprimir a ação do coletor na superfície mineral, proporcionando desta forma uma

separação mais efetiva. Dentre eles podem ser citados os reagentes inorgânicos, tais como o NaOH e o HCl, que servem como reguladores do pH e o NaSH, CaCN₂, que modificam seletivamente a superfície dos minerais favorecendo a ação do coletor e dos depressores (MONTE e PERES, 2002).

Os depressores orgânicos são produtos naturais ou modificados de alto peso molecular (acima de 4.000), contendo um grande número de grupos polares e hidratados, tais como -OH, -COOH, -NH₂, -SO₃H, -COH e outros, que são responsáveis pela sua ação depressora (MONTE e PERES, 2002; HANSEN e KIMPEL, 1987).

Nos processos de flotação aplicados a minério de ferro, é comum efetuar a flotação reversa do quartzo. A depressão dos minerais de ferro é tradicionalmente realizada pelo uso de um agente depressor durante a etapa de flotação. O agente depressor, quando adicionado ao sistema de flotação exerce uma função específica no material a ser deprimido, impedindo-o de flotar. Várias teorias têm sido sugeridas para explicar este fenômeno. Eis duas delas: o depressor interage quimicamente com a superfície dos minerais de ferro produzindo um filme protetor que impede o mineral de reagir com o reagente surfatante, os depressores por vários mecanismos físico-químicos, tais como adsorção superficial, formação de complexo ou afinidade especial evitam a adsorção do reagente coletor (HANSEN e KIMPEL, 1987).

Substâncias como o amido, dextrina, goma guar, tanino, quebracho, carboximetil celulose (CMC), e outras, têm sido utilizadas como agentes depressores pela indústria mineral. Por mais de 40 anos utilizou-se os taninos e o quebracho, (compostos orgânicos de alto peso molecular, contendo grupos fenólicos e sulfonatos que são facilmente hidrolisados em solução alcalina) para deprimir os minerais de carbonatos (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976; TEIXEIRA *et al.*, 1985). As dextrinas têm sido testadas como depressora de minerais de ferro e de minerais inerentemente

hidrofóbicos, tais como o talco, molibdenita e o carvão. Enquanto que a carboximetil celulose (CMC) e a goma guar são utilizadas na flotação de sulfetos e de outros minerais (PAWLIK, 2005; LIU *et al.*, 2000; GOMES, 1995). PAVLOVIC e BRANDÃO (2003) utilizaram a amilose, amilopectina, glucose e maltose como depressores da hematita. PERES e CORREA (1996) analisaram o poder de depressão exercido pelo amido modificado, a amilose, a amilopectina, o zein (proteína do amido) e glúten (co-produto do amido contendo 63% de proteína e 17% de amido) e constataram que estes polissacarídeos são eficientes no processo de depressão da hematita. E estudo realizado por MATEDDI e OLIVEIRA (2001) mostrou que o amido de milho é um excelente agente depressor da magnetita na flotação de minério de fosfato.

Entre os reagentes depressores utilizados na separação seletiva de minerais por flotação, encontra-se o amido como o mais usado pela indústria mineral. Na prática industrial é usado para deprimir os óxidos de ferro na flotação catiônica reversa do minério de ferro. É utilizado também na depressão e floculação de minerais como a calcita, do grupo dos carbonatos, visando à flotação seletiva da apatita com a utilização de reagentes coletores aniônicos. O amido é ainda utilizado como depressor do mineral de ganga (argilas) na flotação direta de concentrados de KCl. Fazendo-se uso de ácidos graxos como coletor pode-se ainda utilizá-lo na flotação seletiva de calcita, fluorita e barita. Nesse sistema, o amido atua como depressor da calcita, da barita e do quartzo, viabilizando a flotação seletiva da fluorita (PERES e CORREA, 1996; TEIXEIRA *et al.*, 1985). Demais aplicações do uso de amido como agente depressor em processos industriais e laboratoriais, são citadas por LIU *et al.* (2000), conforme sumarizadas na Tabela 2. Observa-se pela tabela que o amido tem sido utilizado e/ou testado em vários sistemas de flotação de minerais, dentre esses, na flotação de óxidos, sulfetos, carbonatos e os minerais salinos e inerentemente hidrofóbicos.

O amido, polissacarídeo que se adsorve preferencialmente na hematita é um polímero complexo natural não-aniônico, constituído por amilopectina e amilose. Apesar de sua grande aplicação, os mecanismos das interações entre o amido e a superfície mineral não estão bem estabelecidos.

O fato da superfície do quartzo apresentar carga mais negativa que a hematita, nas mesmas condições de pH, também contribui para a seletividade do processo. A fração linear da molécula de amido (amilose) em solução aquosa adquire uma configuração estrutural em forma de hélice, sendo que no interior desta hélice a molécula possui um caráter hidrofóbico, enquanto que na parte externa o comportamento é hidrofílico, justificando dessa forma sua afinidade pela hematita (PAVLOVIC e BRANDÃO, 2003; PERES e CORREA, 1996; LIU *et al.*, 2000).

Na indústria mineral, o amido de milho é o reagente depressor mais empregado devido a sua ampla disponibilidade. O amido pode ser produzido a partir de várias espécies vegetais, tais como a batata, o trigo, a mandioca etc. O amido de mandioca também tem sido bastante atrativo, considerando-se os baixos custos de produção, quando comparados aos do amido de milho. Outro motivo decorre do fato da mandioca crescer abundantemente em países tropicais, não necessitando obrigatoriamente de fertilizantes ou corretivos de solos. No entanto, devido ao fato de ser o amido utilizado em grande escala pela indústria alimentícia, um grande aumento na produção seria necessário para suprir o mercado consumidor deste polissacarídeo na indústria mineral (ARAÚJO e PERES, 2005).

A flotação de minério de ferro e de concentrados de KCl é responsável pelo consumo de 40.000 toneladas métricas de amido por ano (PERES e CORREA, 1996). Tendo em vista esses problemas e com o propósito de superá-los foi testada neste

trabalho a utilização do ácido húmico como agente depressor da hematita, face às propriedades físico-químicas observadas para este composto orgânico.

Tabela II.2 - Aplicação de polissacarídeos em flotação de minerais (LIU *et al.*, 2000).

Mineral deprimido	Mineral flotado	Descrição
Fosfato	Quartzo	O amido deprime o fosfato e o quartzo é flotado com coletores catiônicos.
Calcopirita Esfarelita	Galena	Testes em laboratório mostraram que em pH neutro, o amido deprime a calcopirita e a esfarelita, enquanto que a galena é flotada.
Galena	Calcopirita	O amido ou goma guar com ácido sulfuroso deprime seletivamente a galena.
Molibdenita	Sulfeto de Cobre	Amido e dextrina são usados como depressores da molibdenita.
Minerais de sulfeto de ferro	Minerais sulfetados (Cu, Pb e Zn)	Polissacarídeos são depressores seletivos de minerais de sulfetos de ferro.
Pirita	Carvão	Dextrina, amido, carboximetilcelulose são depressores seletivos para a pirita em pH neutro.

II. 3 - Caracterização das substâncias húmicas

Entre os principais constituintes orgânicos presentes no solo estão as substâncias húmicas (SH). Essas substâncias são extraídas de matéria orgânica terrestre e aquática. No solo, apresentam grande capacidade de retenção de calor, influenciando a germinação de raízes, além de possuírem papel importante no transporte de compostos orgânicos no meio ambiente. Devido às diferentes condições de formação, sua estrutura não é perfeitamente definida, podendo variar, dependendo da idade ou da origem do material (RAUEN *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2000).

Para ILLÉS e TOMBÁ CZ (2004) as substâncias húmicas, principalmente os ácidos húmicos (AH) são misturas heterogêneas de vários grupos funcionais com diferentes afinidades pela superfície mineral. Para os autores, as moléculas de ácido húmico de tamanho pequeno são mais aromáticas e enriquecidas por grupos funcionais, tendo por isso, maior afinidade pela superfície dos óxidos de ferro do que as moléculas grandes que são mais alifáticas e menos ácidas. Um outro fator citado é que as moléculas pequenas ocupam menos espaço físico na superfície do mineral e que esta conformação reduzida aumenta a fração de ácido húmico adsorvida na superfície das partículas (HUR e SCHLAUTMAN, 2003 e 2004; ILLÉS e TOMBÁ CZ, 2004; TERASHIMA *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2000).

As substâncias húmicas são classificadas de acordo com a solubilidade em meio aquoso: as huminas são insolúveis, os ácidos fúlvicos solúveis em qualquer faixa de pH e os ácidos húmicos solúveis em pH maior que 2 (LAIN e CHEN, 2001; HUR e SCHLAUTMAN, 2004; JONES e BRYAN, 1998). Dentre as três substâncias, o ácido húmico está presente em maior quantidade no meio ambiente. Esta macromolécula orgânica apresenta estrutura complexa constituída por carbono, hidrogênio, oxigênio e pequenas quantidades de nitrogênio e ocasionalmente fósforo e enxofre. Os conteúdos

individuais dos diferentes elementos e as relações entre eles dependem da fonte de matéria orgânica, do grau de humificação, da cadeia carbônica, do tipo de tratamento recebido e das condições ambientais (TERASHIMA *et al.*, 2004; RAMOS-TEJADA *et al.*, 2003; RAUEN *et al.*, 2002).

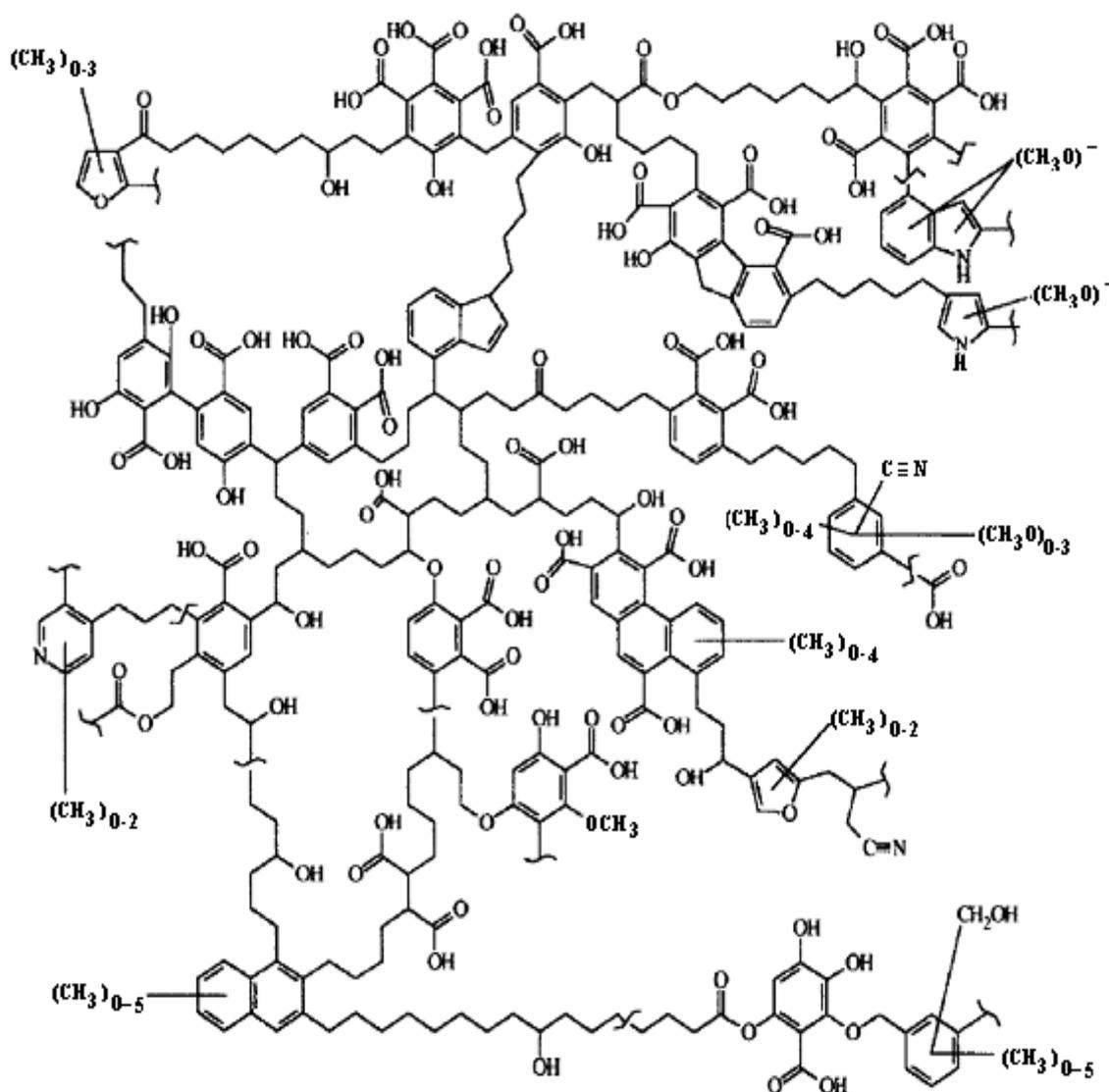


Fig.II.2 - Estado da arte da concepção estrutural do ácido húmico (JONES e BRYAN, 1998).

Apesar de várias pesquisas realizadas ao longo das últimas décadas com a finalidade de estabelecer a estrutura do ácido húmico, essa ainda não se encontra perfeitamente estabelecida. No entanto, sua estrutura pode ser descrita como uma associação de ligações covalentes, constituída por cadeias alifáticas e aromáticas, contendo vários grupos funcionais, dos quais podemos destacar os fenólicos e os carboxílicos, conforme observa-se na Figura II.2 Esta molécula possui uma massa molecular de 5539,7 g/mol com uma fórmula empírica de $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$, o que nos dá a idéia da sua complexidade (BRYAN e JONES, 1998).

Todos os ensaios que fazem parte deste trabalho foram realizados utilizando-se o ácido húmico da Aldrich, que segundo RAUEN *et al.*, (2002), é derivado de matéria orgânica terrestre, sendo, portanto, mais insaturado e rico em grupamentos fenólicos em relação aos ácidos húmicos de ambientes aquáticos que são relativamente mais ricos em grupos carboxílicos. A Tabela II.3 apresenta a composição elementar de vários tipos de ácido húmico, incluindo o da Aldrich.

Tabela II.3-Análise elementar de vários tipos de ácidos húmico (RAUEN *et al.*, 2001).

Amostra	C (%)	H(%)	N(%)	S(%)
Aldrich	51,6	4,8	1,0	1,1
AH 1	48,7	5,3	3,2	2,3
Gran 2	31,6	4,0	3,2	1,4
ITA 3	51,4	6,2	4,3	nd

nd - não determinado.

AH 1 – Lagoa do Peri, lago costeiro de água doce da região sul da Ilha de Santa Catarina.

Gran 2 – Manguezal de Itacoburi, situado em área ecológica.

ITA 3 – Manguezal de Itacoburi , próximo a aglomerações urbanas.

II.4 – Formação de cargas em superfícies minerais

Cargas superficiais podem ser geradas de diversas maneiras, normalmente por interação química específica, dissolução preferencial de íons na superfície e por substituição isomórfica na rede cristalina, que são as mais comuns. Nestes sistemas de geração de cargas em superfície mineral, a interação química é o mecanismo mais importante.

Em geral, os óxidos e hidróxidos metálicos, tais como os óxidos de ferro e o quartzo tornam-se carregados quando dispersos em meio aquoso. As alterações na superfície de óxidos e a formação de interface eletricamente carregada entre as partículas e o meio aquoso são controladas pelo pH e força iônica da solução em que são dispersos. A protonação da superfície (S) de um hidróxido ($S-OH + H^+ = S-OH_2^+$) aumenta sob condições ácidas, enquanto que sua desprotonação ($S-OH = S-O^- + H^+$ ou $S-OH + OH^- = S-O^- + H_2O$) é favorecida em meio alcalino.

Pode-se observar pela Figura II.3 que a superfície do silanol (SiOH), sofre dissociação liberando íon hidrogênio para a solução, deixando a superfície carregada negativamente. No entanto, quando a atividade do íon hidrogênio na solução aumenta, a partícula torna-se carregada positivamente. Neste caso, diz-se que o íon hidrogênio é determinante do potencial, uma vez que a carga da superfície e o potencial de superfície são dependentes da concentração do íon hidrogênio em solução. Quando a atividade do íon hidrogênio é intermediária, a superfície não possui cargas superficiais e nesta atividade particular tem-se o ponto isoelétrico (p.i.e.). O quartzo, por exemplo, apresenta ponto isoelétrico em torno do pH 1,8 e a hematita em pH 6,7, abaixo e acima destes valores de pH as cargas superficiais das partículas dos minerais citados são positivas e negativas, respectivamente (FUERSTENAU, 1995; VIEIRA, 1995).

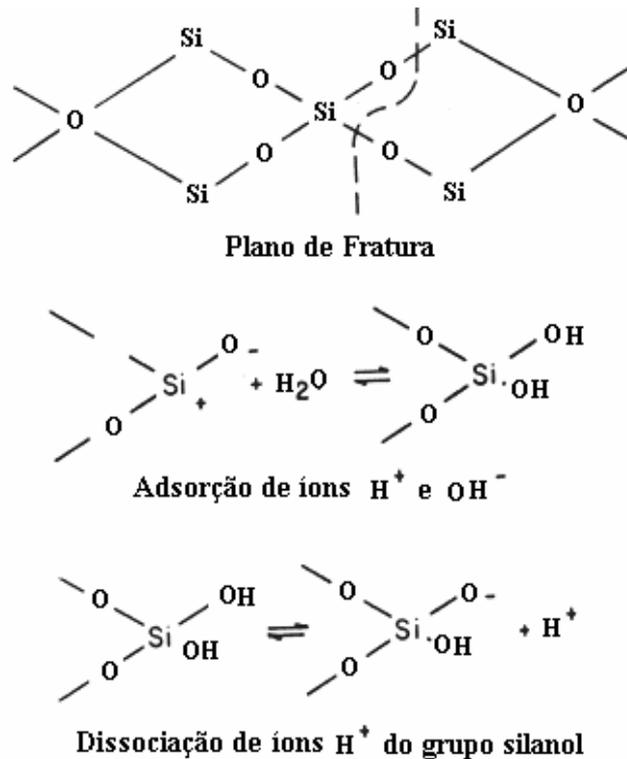


Fig.II.3 Representação esquemática do desenvolvimento de cargas na superfície do quartzo (YOPPS e FUERSTENAU, 1964; ZETTLEMYER, 1968).

Os íons determinantes do potencial são aqueles que estabelecem as cargas na superfície. Estes íons podem ser os H^+ e OH^- , os íons coletores e os capazes de formar complexos com espécies da superfície. Os contra-íons, por sua vez, são aqueles que não têm afinidade específica pela superfície e são adsorvidos por atração eletrostática.

Desta forma, para que ocorra a migração do surfatante e de outras espécies, tais como compostos depressores, presentes na solução, para a superfície da partícula, é necessária a existência de algum tipo de atração entre elas. As interações podem ser: eletrostáticas, por forças de van der Waals; de hidratação ou por ligação química. Os alquil carboxilatos e as aminas primárias são os principais compostos (surfatantes) ionizáveis, cuja distribuição em solução é muito influenciada pelo pH, podendo originar reações de hidrólise ou de dissociação. A espécie $RCOO^-$ tende a se adsorver

eletrostaticamente nos minerais de cargas positivas e a espécie RNH_3^+ nos minerais de cargas negativas. No caso dos ácidos carboxílicos, é possível que ocorra adsorção independente da carga elétrica envolvida. Isto é, a adsorção seria provocada por uma típica reação química ou formação de complexos, (ILLÉS e TOMBÁ CZ, 2004; RAMOS-TEJADA *et al.*, 2003; FAIRHURST *et al.*, 1995; HUR E SCHLAUTMAN, 2004; TOMBÁ CZ *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2000).

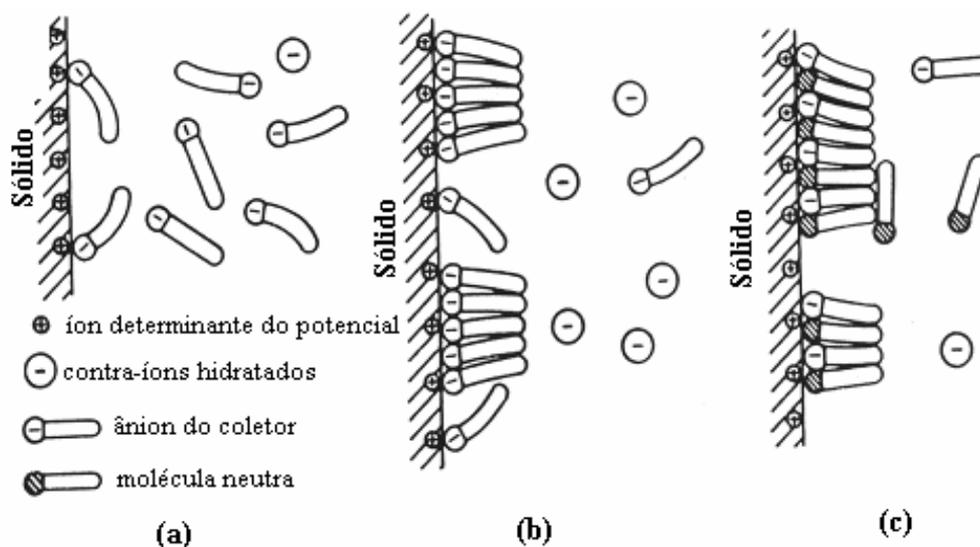


Fig. II.4 Representação esquemática da dupla camada elétrica (DCE) na presença de compostos orgânicos tensoativos: (a) adsorção de íons em baixas concentrações de coletor; (b) formação de hemi-micelas em altas concentrações; e (c) co-adsorção de íon coletor e moléculas neutras (APLAN e FUERSTENAU, 1962).

Estudo realizado por FUERSTENAU (1995) referente à adsorção de dodecilsulfonato em alumina em pH 7,2 para concentrações inferiores a 5×10^{-5} M, mostrou que os íons sulfonato adsorvem-se na interface sólido-líquido por atração eletrostática. Este fenômeno pode ser observado na Figura II.4(a). Por outro lado, foi evidenciado que o aumento da concentração do surfatante favorece a densidade de

adsorção, devido às forças de van der Waals que passam a atuar no processo de adsorção, dando início à formação de hemi-micelas e à co-adsorção de íons sulfonato e moléculas neutras, conforme pode ser observado nas Figuras II.4 (b) e II.4(c).

II. 5 - Adsorção de ácido húmico em superfícies minerais

Estudos realizados por RAMOS-TEJADA *et al.* (2003) e ILLÉS e TOMBÁ CZ (2004) revelaram que a adsorção de macromoléculas de ácido húmico em partículas minerais em ambientes naturais é um importante processo geoquímico que pode modificar suas propriedades físico-químicas de superfície tornando-os hidrofílicos. Contudo, na flotação seletiva, a adsorção preferencial em minerais específicos é de suma importância. De acordo com RAMOS-TEJADA *et al.* (2003) a adsorção de ácido húmico em hematita é superior àquelas observadas para argilas montmoriloníticas, e levemente inferior àquelas observadas para outros óxidos metálicos, tais como Al_2O_3 e SiO_2 . No entanto, a adsorção de ácido húmico em hematita foi estudada na presença de íons como cálcio, sódio e outros, tendo sido observado que esses íons provocam uma desidratação das moléculas de ácido húmico, favorecendo sua dissociação e adsorção (HUR e SCHLAUTMAN, 2004; ILLÉS e TOMBÁ CZ, 2004).

Para vários pesquisadores, RAMOS-TEJADA *et al.*, (2003); ILLÉS e TOMBÁ CZ, (2004); FAIRHURST *et al.* (1995); KIM e WALKER (2001); HUR e SCHLAUTMAN (2003); PAWLIK (2005), a adsorção de AH em partículas minerais é influenciada pelas condições do meio reagente, tais como pH e força iônica. Valores elevados de adsorção foram verificados em baixos valores de pH. Nessas condições, para RAMOS-TEJADA *et al.*, (2003) a dependência do pH está relacionada ao favorecimento de interações por troca de ligação e/ou interação eletrostática. Isto ocorre

devido ao fato da superfície do mineral apresentar cargas positivas e/ou os grupos hidroxilados da superfície tornarem-se mais protonados com o decréscimo do pH. Esta condição proporciona a reação entre os sítios ativos da superfície e a molécula de ácido húmico. Citando ainda os mesmos autores, outros fatores, tais como força iônica e concentração de ácido húmico, podem influenciar a adsorção desta macromolécula em superfícies minerais. Para RAUEN *et al.* (2002) e HUR e SCHLAUTMAN (2003 e 2004) a origem do ácido húmico e o tamanho das moléculas também são parâmetros importantes nos estudos de adsorção de ácido húmico em partículas minerais.

Pesquisa desenvolvida por LIU *et al.* (2000) sobre adsorção de ácido húmico em mica mostrou que, dependendo do método de secagem usado para preparação da amostra (mineral), a molécula de ácido húmico pode se adsorver de diferentes formas e tamanhos. Os autores constataram que o tamanho pode variar de 4.2 a 5.7 nm e de 3.1 a 3.7 nm quando a amostra é secada em atmosfera de nitrogênio e ao ar livre, respectivamente. As Figuras II.5 (a), II.5(b) e II.5(c) apresentam a topografia obtida por Microscopia de Força Atômica de uma superfície de mica onde foi adsorvido ácido húmico: (a) e (b) pelo método da secagem em atmosfera de nitrogênio e (c) pelo método da secagem ao ar livre.

Para WANDRUSKA *et al.* (1997) o ácido húmico consiste de um polímero flexível com tendência a apresentar uma configuração compacta quando na presença de cátions. Os pesquisadores atribuem este comportamento à combinação de cargas neutralizadas e às ligações dos grupos funcionais, devido ao fato de o AH requerer condições neutra ou básica para solubilização. Nestas condições, os grupos fenólicos e carboxílicos são negativamente carregados. Com a redução da repulsão entre os grupos funcionais do ácido húmico, que é minimizada pela presença de cátions metálicos, a

molécula do ácido húmico adquire uma estrutura compacta com o interior relativamente hidrofóbico, com parte externa apresentando caráter hidrofílico.

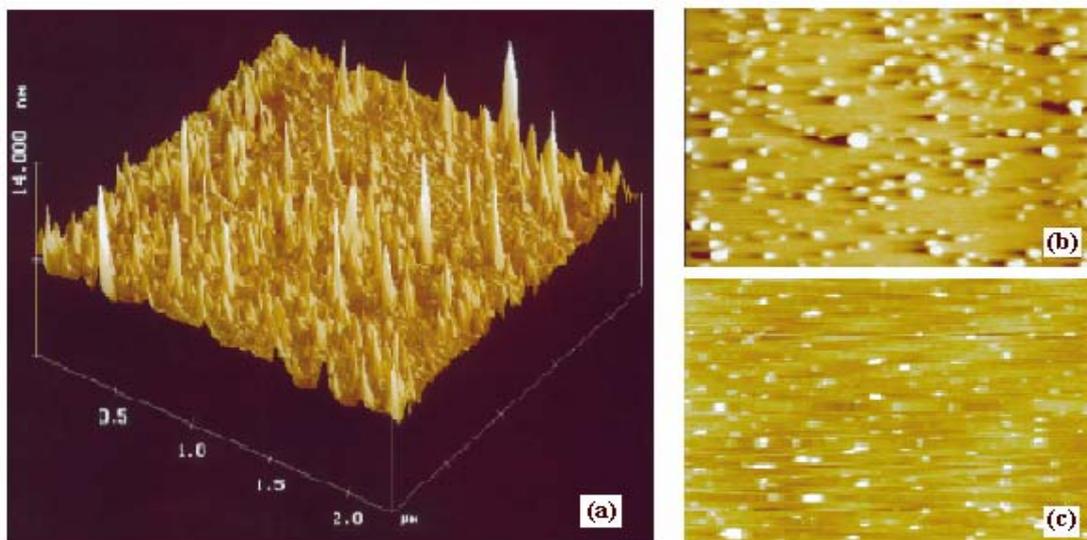


Fig. II.5 Imagens topográficas do ácido húmico adsorvido em superfície de mica obtida por Microscopia de Força Atômica. A força iônica e pH da solução foram mantidos em 0,001M e 6,5, respectivamente. (a) e (b) topografia em 3D e 2D obtida pela secagem em atmosfera de nitrogênio e (c) pela secagem ao ar livre. LIU *et al.* (2000).

PAWLIK (2005) analisou o efeito de vários tipos de polímeros aniônicos (sulfonato de poliestireno, ácido húmico e carboximetilcelulose) e não aniônicos (hidroxietil celulose, hidroxipropil celulose e dextrina) nas propriedades de superfície do carvão betuminoso, através de ensaios de adsorção e flotação em pH 7,2. Neste pH o carvão possui cargas superficiais levemente negativas. Foi constatado que a capacidade de dispersão dos polímeros estudados depende do caráter iônico/não iônico e da capacidade de manter a molhabilidade da superfície. O autor evidenciou que os polímeros aniônicos apresentam baixa adsorção na superfície do carvão quando comparado aos polímeros não aniônicos. Os resultados mostraram que apesar da baixa

capacidade de adsorção, o ácido húmico mostrou-se eficiente como agente depressor do carvão. Esta correlação foi confirmada com base nos ensaios de adsorção e flotação, onde foi verificado que o polímero não iônico hidroxipropil celulose apresentou alta densidade de adsorção na superfície do carvão, porém, mostrou-se ineficiente como depressor na flotação. Efeito contrário ocorreu com os polímeros aniônicos que apresentaram baixa densidade de adsorção e alta eficiência como depressor na flotação, conforme observa-se na Figura II.6.

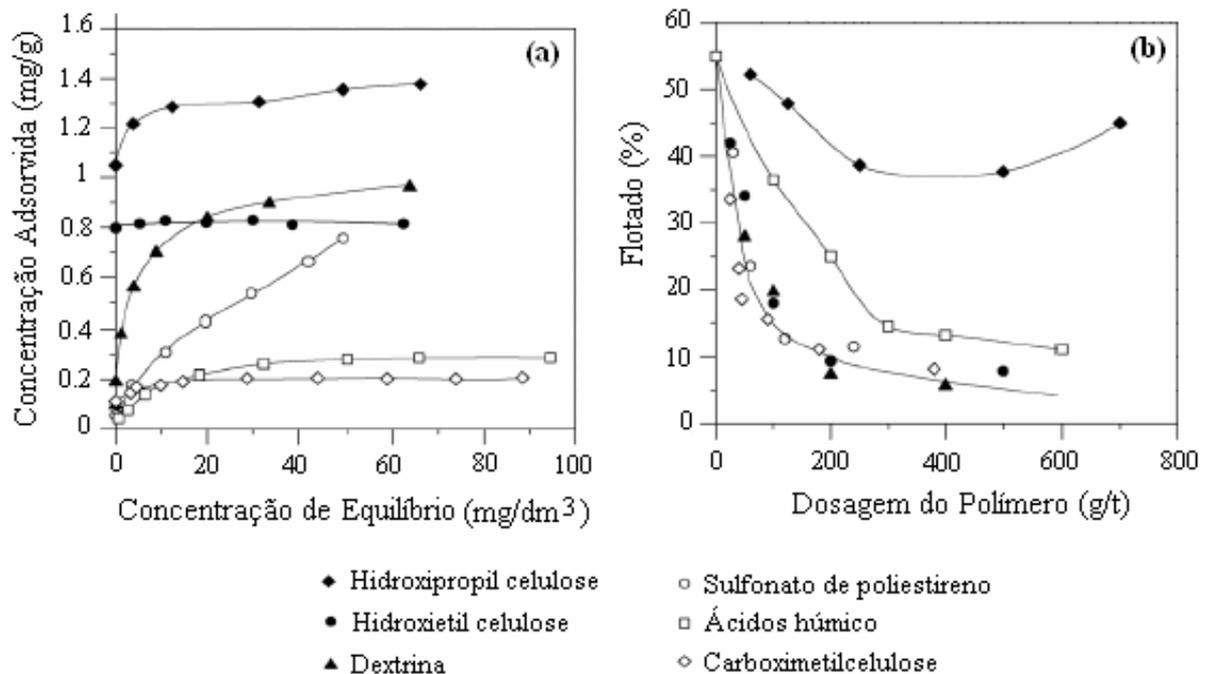


Fig. II.6 Efeito da adição de polímeros aniônicos e não aniônicos em sistemas contendo carvão betuminoso com pH variando entre 7.0-7.5: (a) isotermas de adsorção, (b) flotabilidade natural. (PAWLIK, 2005).

A alta densidade de adsorção da hidroxipropil celulose e da dextrina pode ser resultado da heterocoagulação entre as partículas do carvão e o polímero, uma vez que

esses polímeros podem formar dispersão coloidal, devido ao processo de preparação da solução (filtração a vácuo em filtro 0,45 μm) PAWLIK (2005).

Estudo realizado por PAVLOVIC e BRANDÃO (2003) sobre a adsorção de amilose em hematita e quartzo e suas influências na flotação desses minerais, revelou resultados semelhantes aos obtidos por PAWLIK (2005), mostrando que apesar da amilose adsorver-se fortemente na superfície do quartzo, foi utilizando esse polissacarídeo como agente depressor que obteve-se maior recuperação do quartzo na flotação. Neste trabalho, os pesquisadores concluíram que não é possível correlacionar a ação depressora à quantidade de polissacarídeo adsorvida, principalmente para o quartzo.

II.6 – Influência da força iônica e do pH na adsorção de ácido húmico em partículas minerais

A influência da força iônica na adsorção de ácido húmico em superfície de magnetita foi estudada por ILLÉS e TOMBÁ CZ (2004), que chegaram à conclusão de que em geral um aumento na força iônica resulta em maior adsorção de ácido húmico, devido ao aumento da dissociação dos grupos funcionais. Foi evidenciado para os valores de pH 5, 7 e 9 que a adsorção aumenta à medida que o pH diminui e a força iônica cresce.

Trabalho realizado por KIM e WALKER (2001), mostrou que em pH 7,4 na presença de 0,001 M de NaCl a quantidade de ácido húmico adsorvido na superfície do óxido de ferro foi 10 mg.g^{-1} . No entanto, quando a concentração de NaCl passa para 0,1 M a adsorção aumenta para 15 mg.g^{-1} . Por sua vez, em pH 9,6 a quantidade adsorvida aumenta de 8 mg.g^{-1} para 15 mg.g^{-1} , quando a força iônica aumenta de 0,001 M para 0,1

M de NaCl. O aumento da quantidade adsorvida devido ao aumento da força iônica deve-se ao fato dos íons inorgânicos simples, tais como o Na^+ e Ca^{2+} serem facilmente hidratados em meio aquoso, facilitando a formação de superfície mineral hidrofóbica, o que proporciona aumento da adsorção de ácido húmico (FAIRHURST *et al.*, 1995).

Segundo RAMOS-TEJADA *et al.* (2003) a molhabilidade de sólidos é influenciada pela adsorção de matéria orgânica natural. Os mecanismos de adsorção de ácido húmico responsáveis pelas mudanças na hidrofobicidade da hematita ainda não estão estabelecidos. Estudos realizados por TOMBÁ CZ *et al.* (2004) com suspensão de montmorilonita mostraram que a heterogeneidade da superfície de partículas de argilas favorece a adsorção de AH e conseqüentemente alteram as propriedades interfaciais do sistema.

Ensaio de adsorção de ácido húmico em hematita nos valores de pH 3 e 9 realizados por RAMOS-TEJADA *et al.* (2003) mostraram que a adsorção em pH 9 é consideravelmente menor do que em pH 3. A diferença encontrada indica os diferentes mecanismos envolvidos na adsorção de AH em hematita. A adsorção em pH 3 está relacionada à predominância de cargas positivas na superfície do mineral e adsorção ocorre por atração eletrostática. Enquanto que em pH 9 a superfície das partículas possui cargas negativas. As moléculas de AH encontram-se ionizadas em diferentes valores de pH. Em pH básico os grupos carboxílicos (principal grupo ionizável do AH) e fenólicos estão totalmente dissociados tornando-se carregados negativamente. Em pH ácido as moléculas estão neutras ou levemente negativas (ZOUBOULIS e KATSOYIANNIS, 2003). Como conseqüência, em pH 9 a adsorção não é favorecida por atração eletrostática, devido a repulsão entre as moléculas de AH e a superfície do mineral. Entretanto, foi proposto por FAIRHURST *et al.* (1995) para a alumina, hematita, dióxido de manganês e sílica e outros minerais que a apesar da repulsão

eletrostática em meio alcalino, a adsorção de ácido húmico ocorre, conforme pode ser observado na Figura II.7.

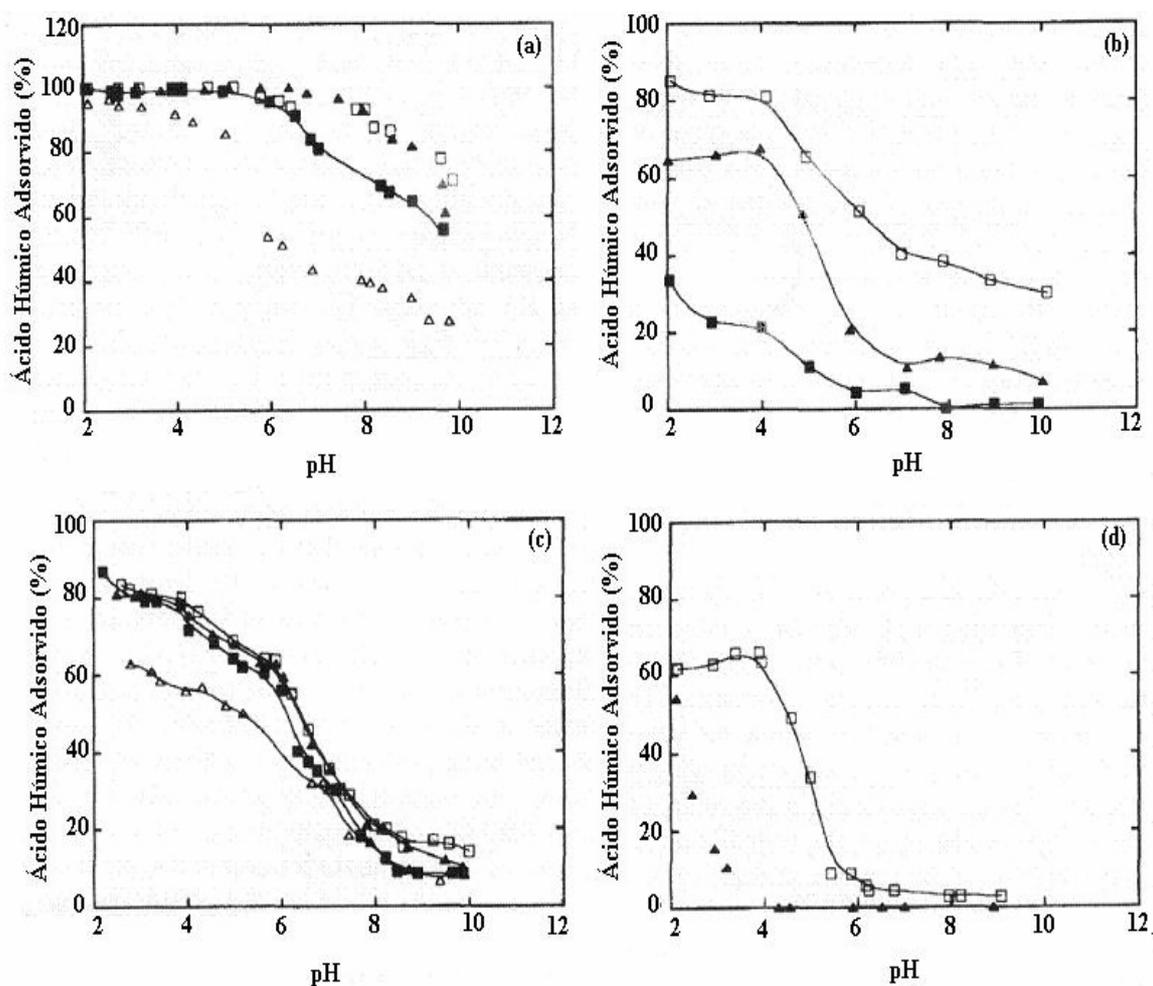


Fig.II.7: Influência do pH na adsorção de ácido húmico sobre superfícies de: a) δ -alumina, b) hematita, c) dióxido manganês e d) sílica. Concentrações de ácido húmico: 2 mgL⁻¹ (\square), 5 mgL⁻¹ (\blacktriangle), 10 mgL⁻¹ (\blacksquare), 25 mgL⁻¹ (\triangle). (FAIRHURST *et al.*, 1995).

Para FAIRHURST e colaboradores (1995), a adsorção em pH 9 indica a ocorrência de ligação específica, que pode ser pelo mecanismo de troca de ligação entre os grupos hidroxilados da superfície do mineral e grupos aniônicos da molécula de ácido húmico ou via interações coordenativas com formação de complexos.

FAIRHURST *et al.*, (1995) e TOMBÁ CZ e ILLÉS (2004) evidenciaram que o potencial zeta sofre variação dependendo do pH, força iônica e concentração de ácido

húmico da mesma forma que a adsorção. De acordo com TERASHIMA *et al.* (2004) e RAUEN *et al.* (2002) a tensão superficial, ou seja, a energia livre de superfície, devido à adsorção de espécie na interface sólido-líquido, também pode ser afetada pelas condições da solução (pH, força iônica e concentração de ácido húmico). Os eletrólitos, em geral, provocam um aumento da tensão superficial da água com o aumento de sua concentração. Por outro lado, a maioria dos surfatantes causam uma diminuição da tensão superficial, tornando-se praticamente constante a partir da concentração micelar crítica - CMC.

RAUEN *et al.* (2002) observaram que a tensão superficial diminui gradualmente com o aumento da concentração de ácido húmico e com o decréscimo do pH. RAUEN e pesquisadores (2002) analisaram vários tipos de ácidos húmicos, entre eles o da Aldrich e observaram que todos apresentaram comportamento semelhante na faixa de pH entre 2 e 12. O ácido húmico da Aldrich apresentou os maiores valores de tensão superficial em função da concentração na presença de 0,3 M de NaCl. Para os autores esta diferença pode está ligada às peculiaridades estruturais entre os tipos de matéria orgânica, tais como quantidade de grupos fenólicos e carboxílicos que podem influenciar a tensão superficial com o aumento da concentração. No que se refere ao pH, acredita-se que em meio alcalino os grupamentos fenólicos e carboxílicos estão dissociados conferindo à molécula uma configuração estendida devido à repulsão entre as cargas negativas dos grupos funcionais. Nesta condição de pH, o ácido húmico deve estar totalmente hidrófilo. Por outro lado, à medida que o pH diminui, ocorre neutralização parcial das cargas positivas pelos prótons, conferindo à molécula um caráter anfifílico. Desta forma, ela migra para a superfície, diminuindo a tensão superficial, conforme verificado por WANDRUSKA *et al.* (1997).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir será abordada a metodologia utilizada na preparação das amostras, soluções e na realização dos ensaios. Serão ainda descritos os equipamentos e materiais usados.

III. 1 – Amostras e reagentes

As amostras de hematita e quartzo utilizadas nos experimentos fazem parte do acervo do Laboratório de Tecnologia Mineral – LTM (COPPE/UFRJ). Para os ensaios de ângulo de contato, as amostras após serem cortadas e polidas, receberam acabamento em feltro com pó de alumina. As superfícies assim preparadas foram acopladas em suporte de acrílico e deixadas em repouso em solução de HCl 2 mol.L^{-1} por 1 h. Em seguida, foram lavadas com água bidestilada e secas à temperatura ambiente.

Nos ensaios de potencial zeta foram utilizadas partículas de quartzo e hematita de $-37 \mu\text{m}$. E para os testes de microflotação amostras com granulometria variando de $-210 + 105 \mu\text{m}$.

Em todos os ensaios foi utilizado o ácido húmico da Aldrich, que de acordo com a literatura, possui características de ácido húmico terrestre (RAUEN *et al.*, 2002) e o amido de milho da Merck como agentes depressores. O coletor usado foi a dodecilamina da Fluka com 98% de pureza. Para as medidas de potencial zeta foi utilizado o cloreto de sódio (NaCl) da Reagen como eletrólito de suporte para manter a força iônica constante. Iodeto de metileno foi utilizado para separação do quartzo da hematita nos ensaios de microflotação usando a mistura dos dois minerais. O pH das

soluções era ajustado utilizando-se HCl e NaOH. Água bidestilada foi usada no preparo das soluções e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

II.1.1 - Preparação das soluções

A solução estoque de 5000 mg.L^{-1} de ácido húmico era preparada dissolvendo-se 0,5000g dessa substância em 70 mL de solução de NaOH 0,1 M. A solução era mantida sob agitação constante por 48 h, sendo posteriormente filtrada e avolumada para 100 mL com água bidestilada.

Solução estoque de amido de milho, 5000 mg.L^{-1} , era preparada dissolvendo 0,5000g em 60 mL de água aquecida ($\approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$), adicionando em seguida 0,1320 g de NaOH dissolvido em 20 mL de água bidestilada. A solução era agitada por 30 minutos, em seguida, era avolumada para 100 mL com água bidestilada.

Uma solução de dodecilamina (5000 mg.L^{-1}) era preparada por solubilização em água bidestilada a aproximadamente $45 \text{ }^\circ\text{C}$, adicionando HCl 1M e mantendo a agitação por 15 minutos. A função do HCl era transformar a dodecilamina em sal, o que a torna solúvel em meio aquoso. Em seguida, o pH da solução era ajustado para 6,0.

As soluções estoque de ácido húmico, amido e dodecilamina eram diluídas com água bidestilada para obtenção das concentrações desejadas.

III. 2 – METODOLOGIA

Neste trabalho foram realizadas medidas de tensão superficial, de ângulo de contato, potencial zeta e ensaios de microflotação de acordo com os métodos descritos a seguir.

III. 2.1 - Determinação da tensão superficial

As medidas de tensão superficial foram realizadas pelo método de du Nouy (método do anel). Para tais medidas, utilizou-se um tensiômetro da KSV, modelo Sigma 70, com um anel de platina. Como suporte para o ajuste do pH das soluções foi utilizado um medidor de pH da Orion, modelo 710 A.

Após o preparo das soluções de concentrações, variando de 10 a 1000 mg.L⁻¹ a partir de solução estoque de 5000 mg.L⁻¹, o pH da solução era ajustado e as medidas de tensão superficial eram efetuadas. Para o ácido húmico, foi adotada a metodologia descrita por RAUEN *et al.* (2002). Todos os ensaios foram realizados em triplicatas, sendo que para cada medida eram feitos 10 pontos.

III. 2.2 – Ensaios de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato, adotadas para medir a hidrofobicidade da hematita e do quartzo foram realizadas pelo método da bolha em goniômetro computadorizado Ramé-Hart. Para o ajuste do pH das soluções foi utilizado o medidor de pH citado anteriormente. Antes de cada ensaio de ângulo de contato, o pH da solução era ajustado e as amostras eram condicionadas por um determinado período de tempo sob leve agitação. Nos testes realizados na presença do depressor e do coletor, as amostras foram inicialmente condicionadas em solução de AH de pH previamente ajustado. Em seguida, era adicionado o coletor mantendo o condicionamento por mais um determinado tempo. Posteriormente, para medir o ângulo de contato, uma bolha de ar era depositada sob a superfície do mineral. Os resultados representam a média aritmética de três bolhas.

Nestes ensaios foram estudados os efeitos da concentração de AH na ausência e na presença de DDA, assim como a influência do pH e da concentração de dodecilamina na variação do ângulo de contato. Foram realizados ainda, estudos comparativos entre o amido e o AH. Para tais ensaios, foram preparadas soluções variando de 2 a 1000 mg.L⁻¹ a partir de solução estoque de 5000 mg.L⁻¹.

III. 2.3 – Ensaios de potencial zeta

Para caracterizar a hematita e o quartzo em relação à carga superficial, foram efetuadas medidas de potencial zeta utilizando um equipamento da Rank Brothers Ltda, UK, modelo Mark IV. Solução de 100 mg.L⁻¹ de ácido húmico, assim como as suspensões de hematita e quartzo utilizadas nos ensaios foram preparadas em solução de NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹ com o objetivo de manter a força iônica constante. As amostras de hematita e quartzo utilizadas possuíam granulometria de -37 µm.

III. 2.4 - Ensaios de microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em célula EMDEE, com capacidade para 100 mL de solução, seguindo os procedimentos descritos no manual do fabricante (CHUDACEK, 1991). A célula EDMEE Microflot foi desenvolvida para testes laboratoriais com a finalidade de fornecer informações sobre a flotabilidade de minerais. As principais vantagens de utilização desta célula é o uso de pequenas quantidades de amostra e a alta reprodutibilidade dos resultados, uma vez que os parâmetros de funcionamento estejam estabelecidos. No entanto, os resultados obtidos por este equipamento são indicativos de funcionamento do processo, necessitando ser

confirmados através de ensaios em escala de bancada. Figura III.1 apresenta um esquema simplificado da célula EMDEE .

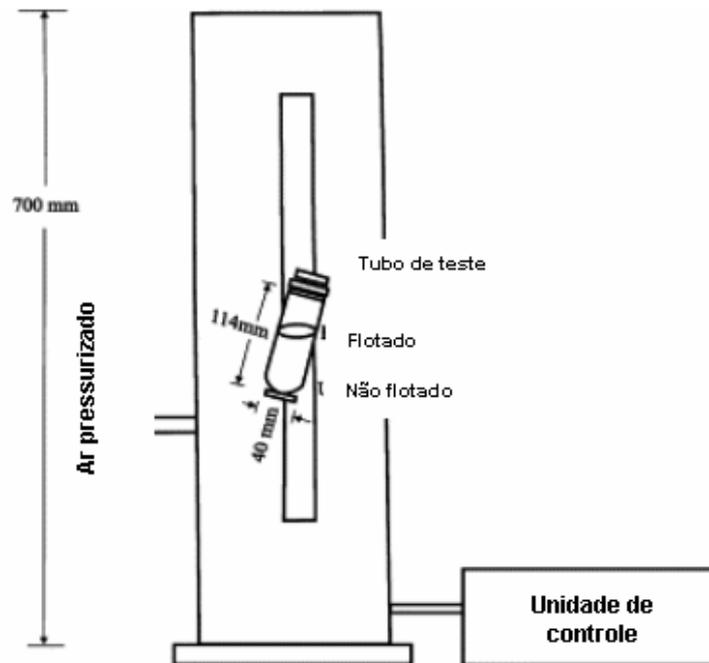


Fig. III.1 Representação esquemática simplificada da célula de Microflotação EMDEE.

Nos ensaios de microflotação utilizando os minerais separadamente, procedeu-se inicialmente a formação da polpa na própria célula. Para cada teste, foram utilizados 0,2000g de quartzo ou 0,1500g de hematita em 50 mL de solução de pH previamente ajustado. A polpa era levemente agitada, mantendo o condicionamento por um determinado tempo. Em seguida, era adicionado o coletor (DDA) mantendo o condicionamento por mais um tempo antes da flotação. Nestes ensaios de microflotação foram analisados o efeito da concentração de AH e da DDA, o pH e o tempo de condicionamento do depressor (AH) e do coletor (DDA).

Nos testes de microflotação utilizando a mistura dos minerais contendo 75% de hematita e 25% de quartzo, as amostras foram condicionadas sob leve agitação por 5

minutos na presença de AH de pH 10,2. Posteriormente, era adicionada a DDA mantendo o condicionamento por mais 1 minuto antes da microflotação. Após secagem do material concentrado, a hematita e o quartzo foram separados da mistura por diferença de densidade utilizando iodeto de metileno.

Os resultados de flotabilidade dos minerais individuais estão expressos em percentagem de material flotado, enquanto que os da mistura referem-se a recuperação e ao teor da hematita no concentrado deprimido.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Os ensaios visando a utilização do ácido húmico como reagente de flotação na separação de hematita do quartzo mostraram que é possível o uso desta macromolécula orgânica como agente depressor da hematita nas condições estudadas.

Serão apresentados a seguir os resultados obtidos nos estudos da interface de soluções puras e mistas de ácido húmico e dodecilamina e das interfaces envolvendo hematita e quartzo.

IV. 1 – Efeito da concentração de amido, ácido húmico e dodecilamina na variação da tensão superficial

Inicialmente, foram realizados ensaios de tensão superficial com a finalidade de comparar a influência do amido e do ácido húmico na interface líquido-ar. A Figura IV.1 apresenta a variação da tensão superficial em função da concentração de amido e ácido húmico. Observa-se que em geral os dois reagentes apresentam comportamentos semelhantes. A tensão superficial da solução de amido mantém-se praticamente constante na faixa de concentração entre 10 e 500 mg.L⁻¹, enquanto que a solução de AH reduz gradualmente a tensão superficial com o aumento da concentração. Observa-se ainda, que o ácido húmico possui valores de tensão superficial inferiores ao do amido em toda a faixa de concentração estudada. As soluções de amido, no entanto, apresentam valores de tensão superficial superiores a da água para concentrações inferiores a 500 mg.L⁻¹, atingindo no caso do amido, valores da ordem de 75 mN.m⁻¹.

A Figura IV.2 apresenta a variação da tensão superficial em função da concentração de dodecilamina. Verifica-se que a tensão superficial diminui com o

aumento da concentração do reagente, atingindo a concentração micelar crítica (c.m.c.) em 100 mg.L^{-1} .

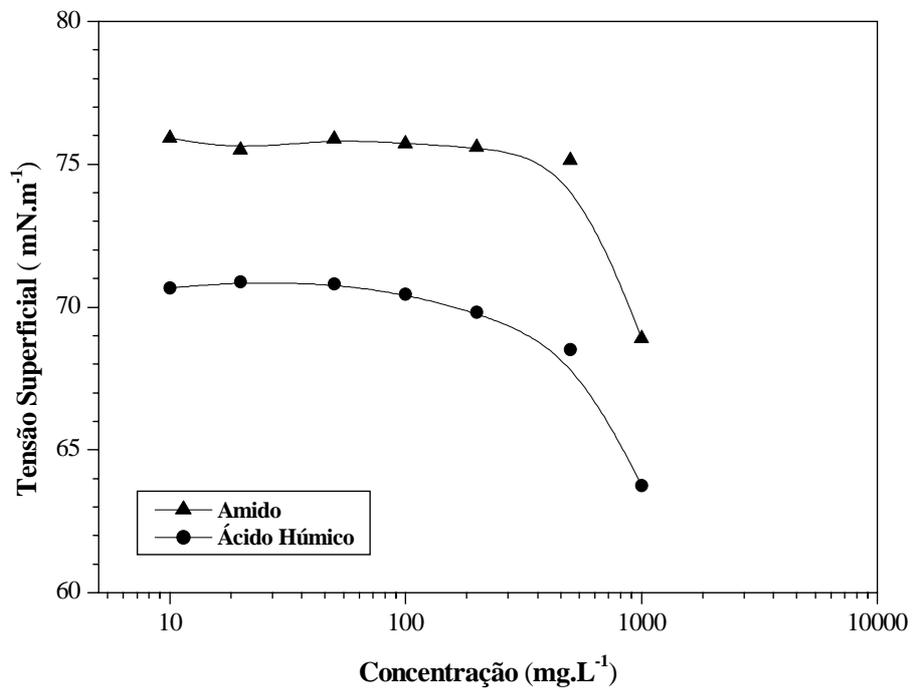


Fig. IV.1 Variação da tensão superficial em função da concentração de amido e ácido húmico em pH 10,2

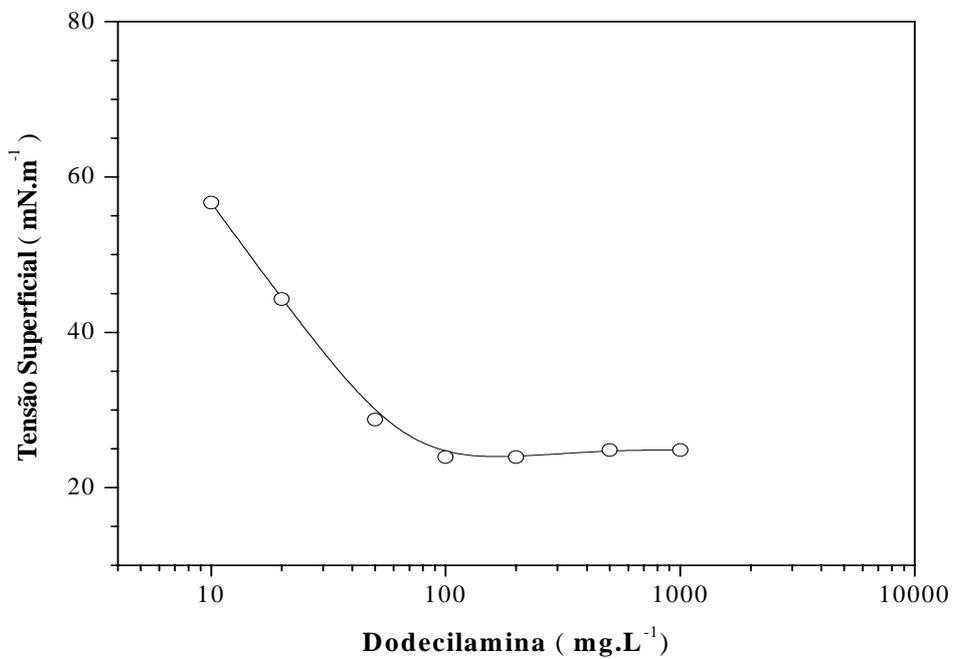


Fig. IV.2 Variação da tensão superficial em função da concentração de dodecilamina em pH 10,2.

IV. 2 - Variação da hidrofobicidade da hematita e do quartzo na presença de amido e ácido húmico

Superfícies polidas de hematita e quartzo foram caracterizadas quanto à sua hidrofobicidade na presença de soluções de amido e AH através de medidas de ângulo de contato. A Figura IV.3 apresenta a variação do ângulo de contato da hematita em função da concentração de amido e de ácido húmico. Observa-se que em relação ao amido, o ácido húmico apresentou-se como um melhor depressor, uma vez que reduz de forma mais significativa o ângulo de contato da hematita em toda faixa de concentração analisada. A diferença entre o efeito do AH e do amido na hematita é relativamente maior na faixa de concentração entre 20 e 100 mg.L⁻¹.

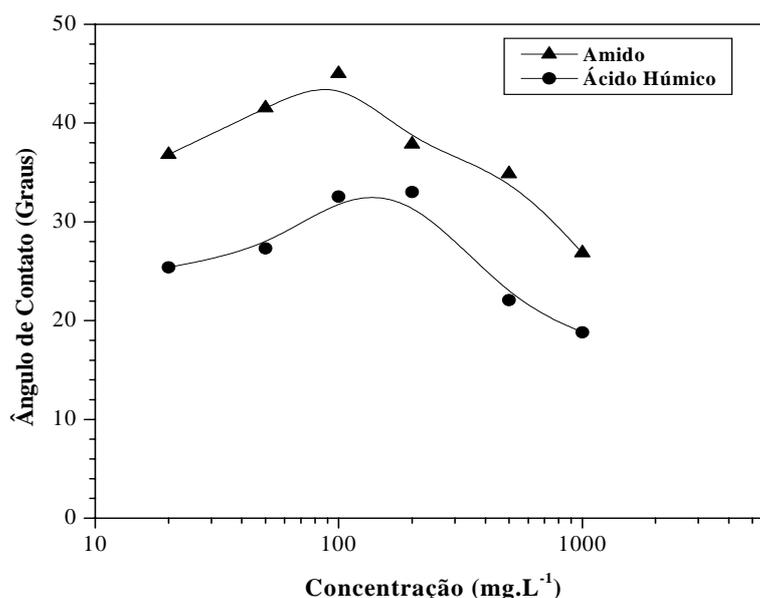


Fig. IV.3 Variação do ângulo de contato da hematita em função da concentração de amido e AH em pH 10,2, após 10 minutos de condicionamento sob leve agitação.

A Figura IV.4 apresenta a variação do ângulo de contato da hematita e do quartzo em função da concentração de AH. Observa-se pela figura uma redução

significativa da hidrofobicidade para baixas concentrações de AH. Verifica-se, no entanto, que o AH torna a superfície do quartzo um pouco mais hidrofílica em relação à da hematita, uma vez que os valores de ângulo de contato do quartzo são inferiores aos obtidos para a hematita em toda a faixa de concentração estudada. Em geral, os dois minerais apresentaram comportamento similar, com uma considerável queda na hidrofobicidade que mantém-se praticamente constante para concentrações de AH superiores a 20 mg.L⁻¹.

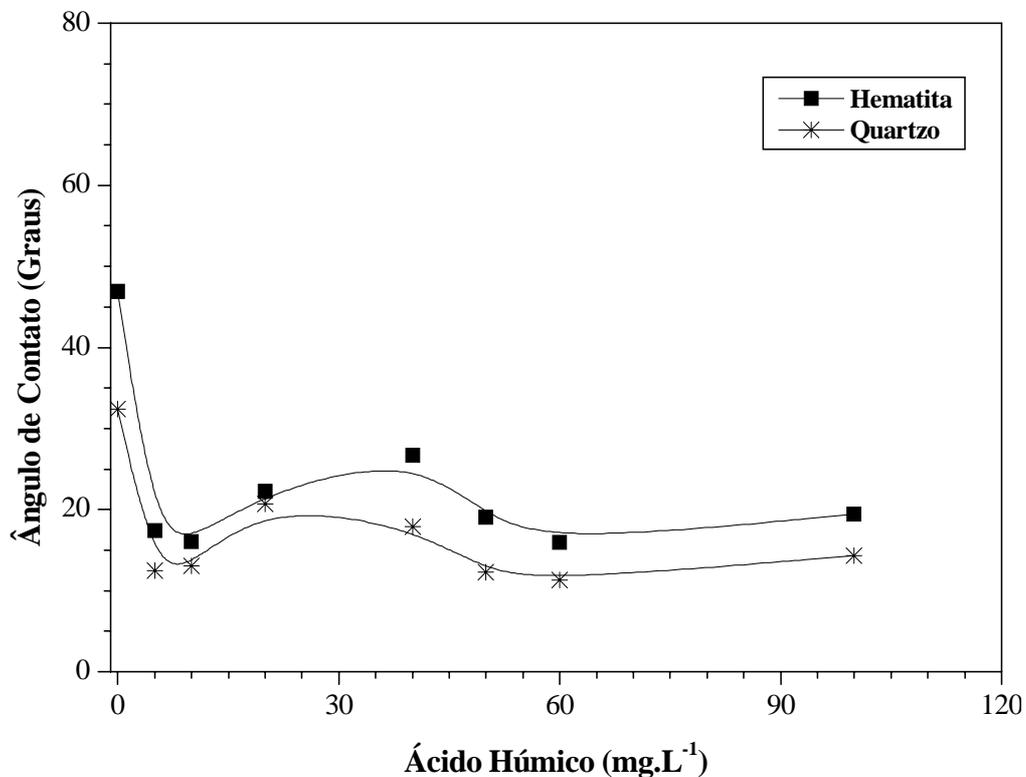


Fig. IV.4 Variação do ângulo de contato da hematita e do quartzo em função da concentração de AH em pH 10,2, após 10 minutos de condicionamento sob leve agitação.

A Figura IV.5 apresenta as medidas de potencial zeta (ξ) realizadas visando determinar as características superficiais da hematita e do quartzo em função do pH. O

quartzo, por sua vez, apresenta cargas positivas para valores de pH inferiores a 2,5, seu ponto isoelétrico (p.i.e.). Por outro lado, o ponto isoelétrico da hematita utilizada foi determinado situando-se em pH 4,6. Os valores mencionados na literatura para o quartzo e a hematita encontram-se na faixa de pH 1,8 a 3,0 e 5,0 a 7,0, respectivamente (FUERSTENAU, 1995; VIEIRA, 1995). A pequena variação entre os valores de p.i.e. estabelecidos na literatura pode ser atribuída à presença de impurezas na superfície dos óxidos e/ou a substituição isomórfica de cátions.

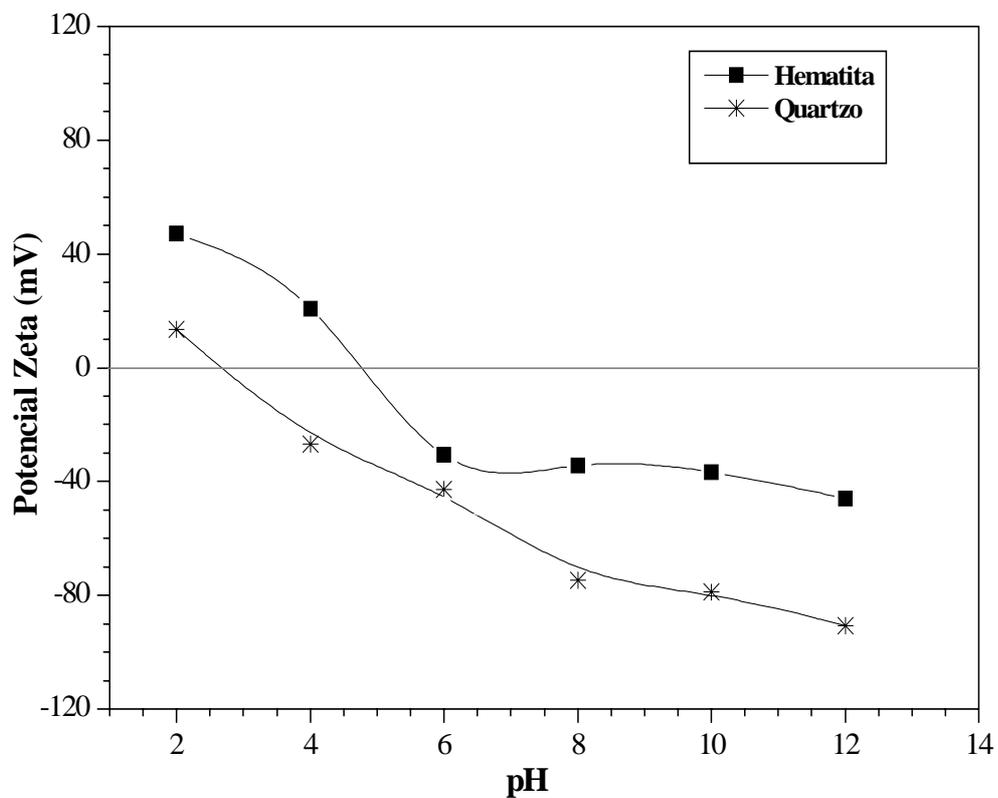


Fig. IV.5 Variação do potencial zeta da hematita e do quartzo em função do pH.

IV. 3 – Influência do ácido húmico na hidrofobicidade da hematita e do quartzo na presença de dodecilamina

Estudos realizados por ILLÉS *et al.* (2004) e RAMOS-TEJADA *et al.* (2003) revelaram que a adsorção de AH em partículas minerais pode modificar suas propriedades físico-químicas de superfície tornando-as hidrofílicas. Resultados apresentados nas figuras anteriores mostraram que o ácido húmico altera a hidrofobicidade da hematita e do quartzo. Foi observado ainda que nas condições estudadas o quartzo apresenta comportamento mais hidrofílico em comparação à hematita.

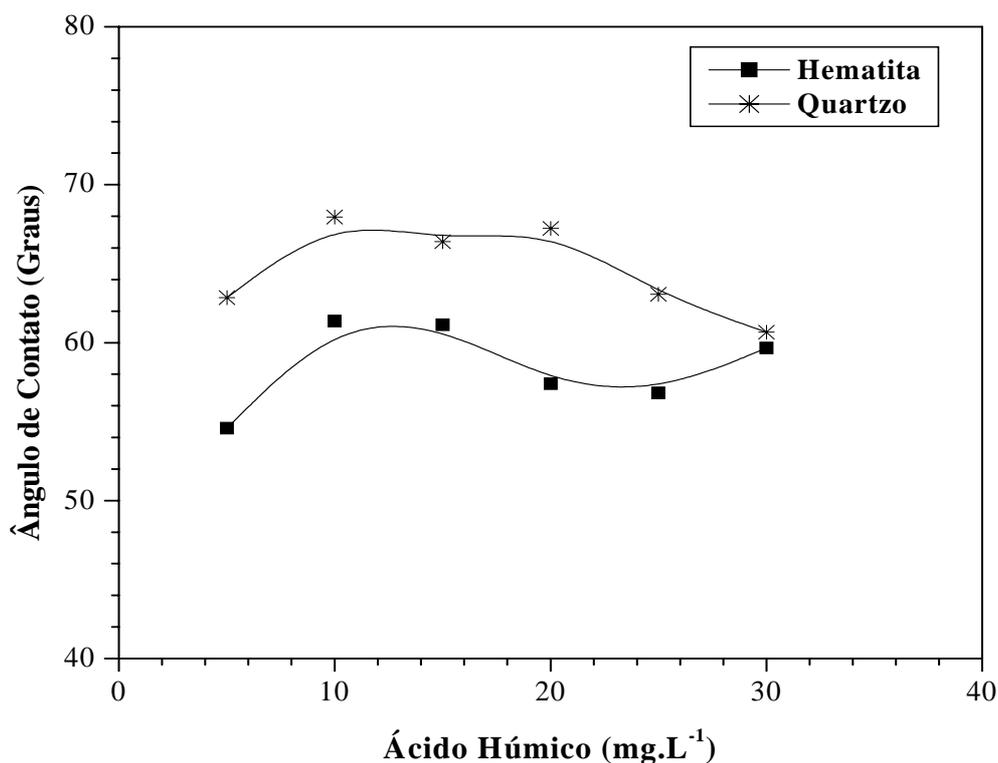


Fig. IV.6 Variação do ângulo de contato da hematita e do quartzo em função da concentração de AH na presença de 20 mg.L⁻¹ de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.

No entanto, foi constatado que após adição subsequente de DDA o processo é invertido, ou seja, o quartzo torna-se hidrofóbico em relação à hematita, indicando a possibilidade de este reagente ser utilizado como agente depressor da hematita na flotação de minério de ferro. Este efeito pode ser observado na Figura IV.6. Nesta figura, verifica-se que o ângulo de contato do quartzo é maior quando comparado ao da hematita em toda a faixa de concentração investigada. Observa-se ainda que a hidrofobicidade do quartzo mantém-se constante na faixa de concentração de 10 mg.L⁻¹ a 20 mg.L⁻¹ de AH. A hematita apresenta uma leve diminuição do ângulo de contato para concentrações inferiores a 10 mg.L⁻¹ de ácido húmico, apresentando apenas pequenas variações na faixa de concentração entre 20-30 mg.L⁻¹.

Com base nos resultados acima descritos, foram em seguida, efetuados ensaios com a finalidade de analisar a influência do pH na variação da hidrofobicidade da hematita e do quartzo, uma vez que foi evidenciado por vários autores (RAMOS-TEJADA *et al.*, 2003; KOOPAL *et al.*, 2004; FAIRHURST *et al.*, 1995; TOMBÁ CZ e ILLÉS, 2004) que dependendo do pH a adsorção de AH em minerais pode sofrer variações, devido às propriedades elétricas das partículas em diferentes valores de pH.

A Figura IV.7 apresenta a variação do ângulo de contato da hematita em função da concentração de AH na presença de 20 mg.L⁻¹ de DDA em diferentes valores de pH. Verifica-se que o decréscimo do pH favorece a redução da hidrofobicidade da hematita. Observa-se ainda que em pH 8,2 o ângulo de contato diminui progressivamente com o aumento da concentração de AH, apresentando um comportamento linear em toda a faixa de concentração estudada. Na curva referente ao pH 9,2 a hidrofobicidade decresce consideravelmente até atingir um mínimo em torno de 15 mg.L⁻¹ de AH, apresentando, em seguida sinais de crescimento para concentrações superiores.

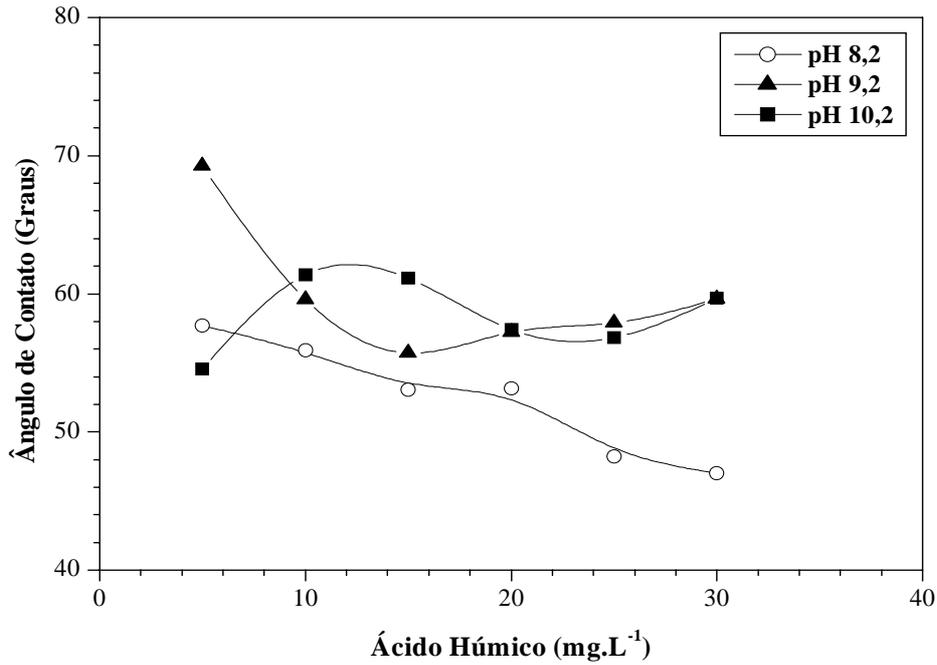


Fig. IV.7 Variação do ângulo de contato da hematita em função da concentração de AH na presença de 20 mg. L⁻¹ de DDA em pH 8,2; 9,2 e 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.

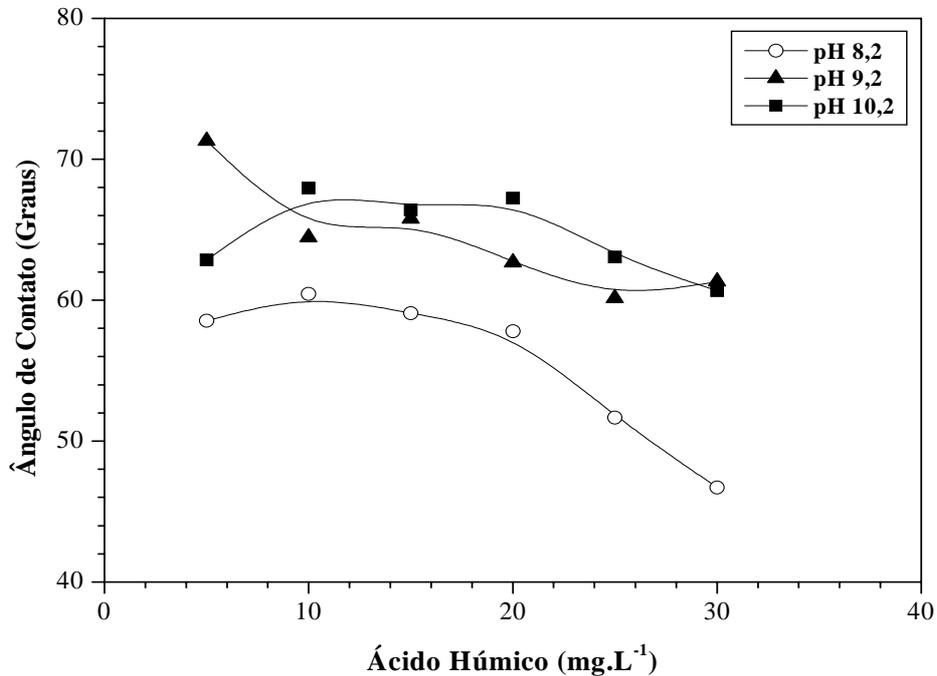


Fig. IV.8 Variação do ângulo de contato do quartzo em função da concentração de AH na presença de 20 mg. L⁻¹ de DDA em pH 8,2; 9,2 e 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.

Para o quartzo, de acordo com os resultados apresentados na Figura IV.8, observa-se que a hidrofobicidade deste mineral diminui com o decréscimo do pH. Em pH 8,2 o ângulo de contato é reduzido significativamente com o aumento da concentração de AH, atingindo valores inferiores a 50 graus para uma concentração de 30 mg.L⁻¹. Os resultados mostram ainda que uma maior hidrofobicidade do quartzo, nas condições estudadas, é obtida em pH 10,2. Em geral, verifica-se pelos resultados apresentados na figura que a hidrofobicidade do quartzo diminui com o aumento da concentração de AH em todos os valores de pH investigados.

As Figuras IV.6, IV.7 e IV.8 mostraram que um aumento do ângulo de contato da hematita e do quartzo ocorre em pH 10,2, para concentrações de AH variando entre 10 e 25 mg.L⁻¹. Com a faixa de concentração de AH e o pH estabelecidos, a etapa seguinte teve como objetivo verificar a influência da adição subsequente do coletor, DDA, na variação do ângulo de contato da hematita e do quartzo, mantendo-se constante a concentração de AH em 20 mg.L⁻¹ e o pH em 10,2. Conforme citado anteriormente, este pH foi mantido devido ao fato de que nesta condição foi observada uma maior diferença na hidrofobicidade entre os dois minerais, além de ser o pH no qual o minério de ferro é processado industrialmente com a utilização do amido.

Observa-se pela Figura IV.9, onde alguns dados são reapresentados comparativamente, que inicialmente a hidrofobicidade do quartzo sofre um leve aumento, atingindo um máximo em torno de 10 mg.L⁻¹, seguida de redução a partir de 15 mg.L⁻¹ de DDA. A hidrofobicidade volta a aumentar para concentrações superiores a 25 mg.L⁻¹. No que se refere à hematita, uma pequena variação do ângulo de contato pode ser observada com o aumento da concentração de DDA no pH estudado. Verifica-se que a diferença de hidrofobicidade entre o quartzo e a hematita é relativamente significativa na faixa de concentração entre 10 e 20 mg.L⁻¹ de DDA.

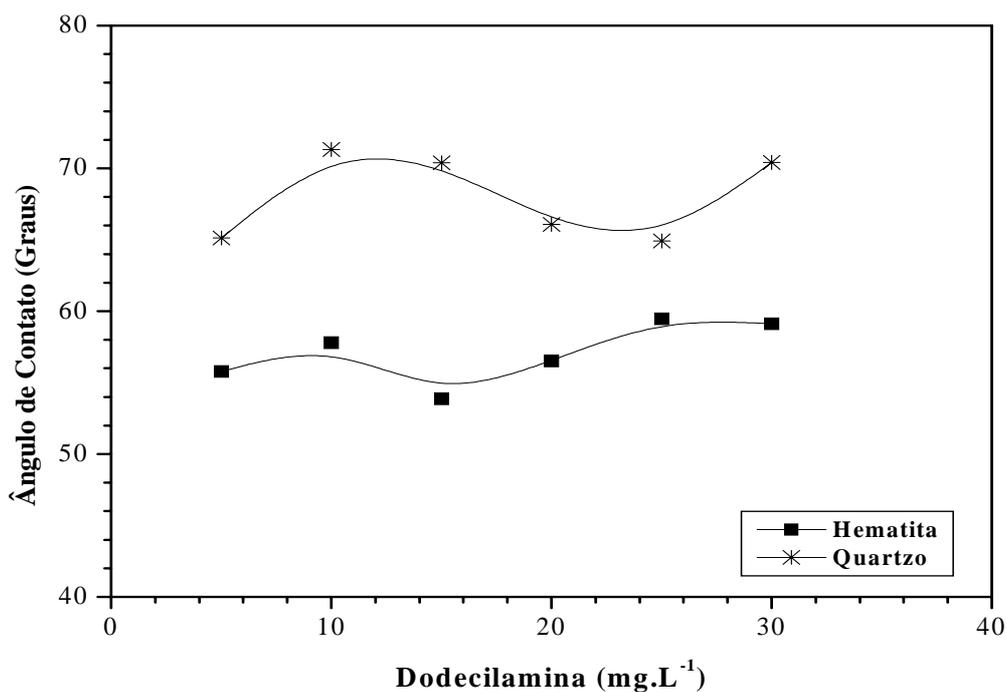


Fig. IV.9 Variação do ângulo de contato da hematita e do quartzo em função da concentração de DDA na presença de 20 mg.L⁻¹ de AH em pH 10,2. O tempo de condicionamento foi de 5 minutos para ambos os reagentes.

As Figuras IV.10 e IV.11 mostram o efeito da concentração da dodecilamina, após condicionamento com o AH em diferentes valores de pH, na variação do ângulo de contato da hematita e do quartzo. Observa-se que o ângulo de contato do quartzo e da hematita diminuem com a redução do pH, apresentando resultados semelhantes aos observados na Figura IV.7 e IV.8 quando a concentração de AH foi variada e a da DDA mantida em 20 mg.L⁻¹.

Verifica-se para a hematita conforme Figura IV.10 que a menor hidrofobicidade encontra-se entre 15 e 25 mg.L⁻¹ de DDA em pH 8,2. A Figura IV.11, mostra que a hidrofobicidade do quartzo apresenta pequenas variações para concentrações superiores a 20 mg.L⁻¹ de DDA em pH 8,2 e 9,2.

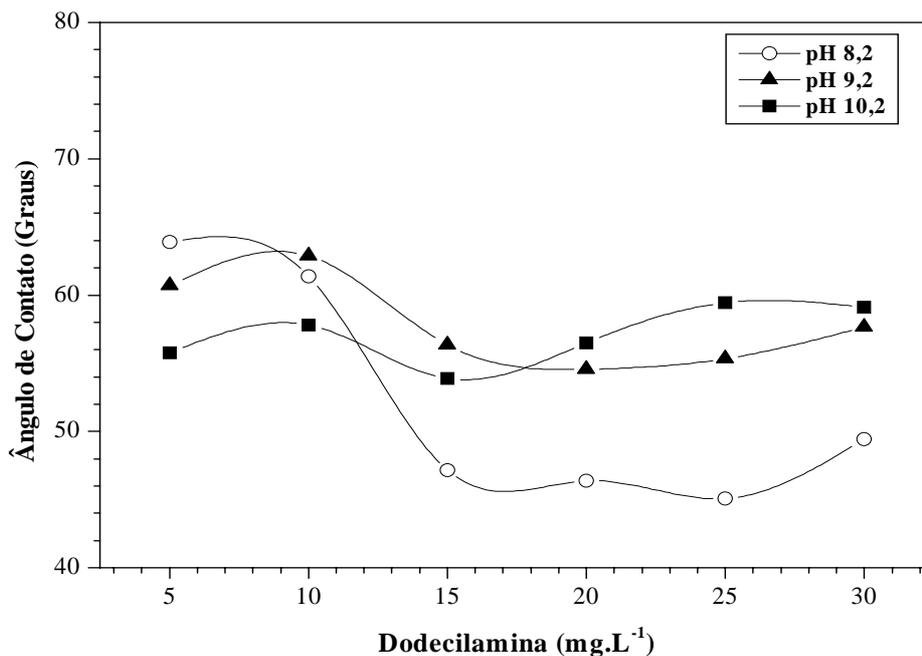


Fig. IV.10 Variação do ângulo de contato da hematita em função da concentração de DDA na presença de 20 mg. L⁻¹ de AH em pH 8,2; 9,2 e 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.

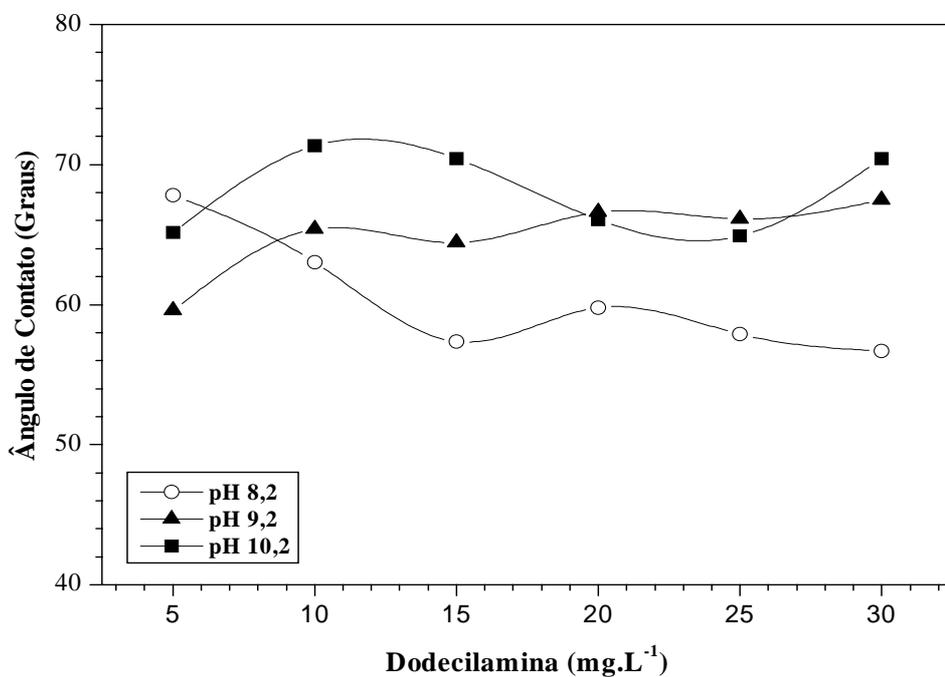


Fig. IV.11 Variação do ângulo de contato do quartzo em função da concentração de DDA na presença de 20 mg. L⁻¹ de AH em pH 8,2; 9,2 e 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para ambos os reagentes.

IV. 4 – Ensaio de microflotação

Visando estabelecer as condições adequadas para realização dos ensaios de microflotação em célula EMDEE, foram feitos testes com o quartzo na ausência de depressor, AH, cujos resultados estão apresentados na Figura IV. 12. A figura relaciona a percentagem de quartzo flotado em função da concentração de dodecilamina em pH 10,2. Observa-se que a flotabilidade mantém-se praticamente constante em toda a faixa de concentração de DDA analisada.

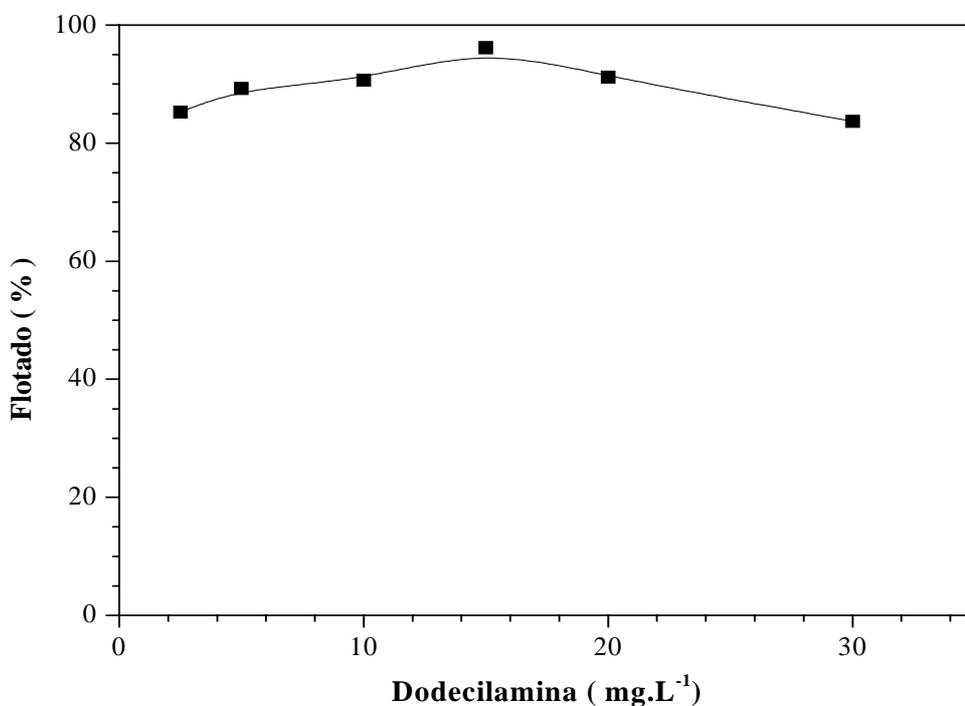


Fig. IV.12 Variação da percentagem de quartzo flotado em função da concentração de DDA na ausência de depressor em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos.

Os resultados apresentados na Figura anterior, mostraram ainda que, na presença de 15 mg.L⁻¹ de DDA a recuperação do quartzo é superior a 95%. Diante desta informação e com o objetivo de confirmar os resultados obtidos nos ensaios de ângulo de contato que indicaram a possibilidade de utilização do AH como agente depressor da

hematita, foram realizados ensaios de microflotação do quartzo e da hematita em função da concentração de AH na presença 15 mg.L⁻¹ de DDA, cujos resultados são apresentados na Figura IV.13. Observa-se que em toda a faixa de concentração estudada o AH acarreta uma maior depressão da hematita, reduzindo a porcentagem flotada com o aumento da concentração.

Pela Figura IV.13 observa-se ainda que no caso do quartzo, tem-se uma faixa de recuperação elevada na microflotação (>90%) para baixas concentrações de AH, inferiores a 50 mg.L⁻¹. A partir desta concentração há uma considerável queda na flotabilidade, evidenciando a importância do controle da concentração do depressor, AH para manter-se a seletividade do processo.

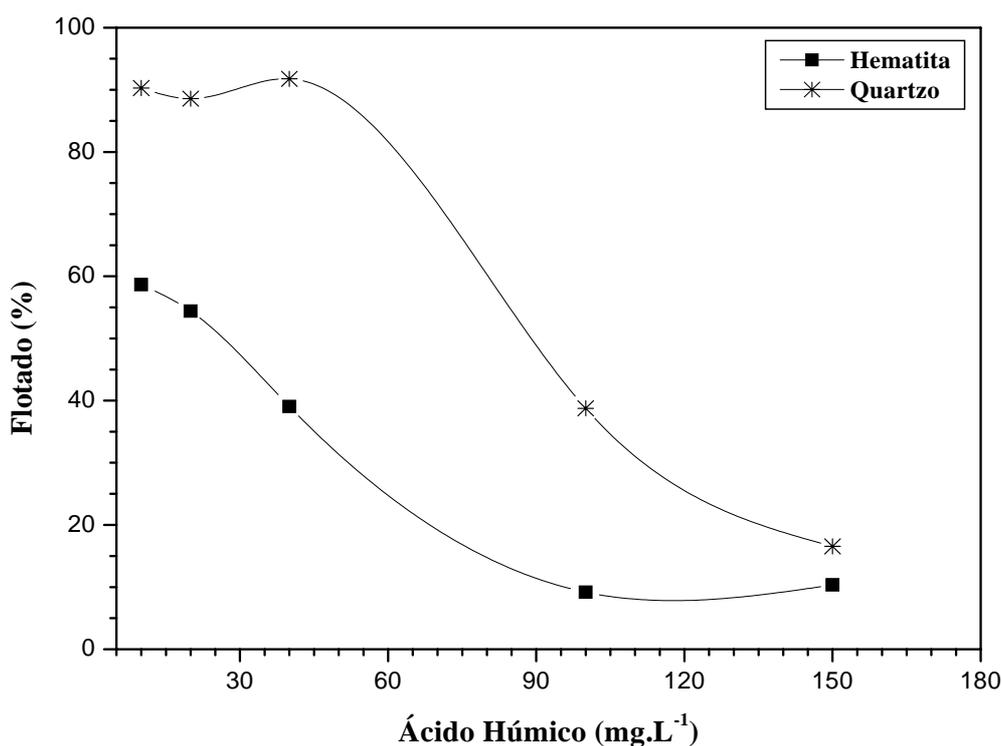


Fig. IV.13 Variação da porcentagem de hematita e quartzo flotado em função da concentração de AH na presença de 15 mg.L⁻¹ de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos na presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.

A influência da concentração de DDA na variação da porcentagem de hematita e quartzo flotada na presença de AH também foi investigada, uma vez que os resultados de ângulo de contato evidenciaram que a concentração do coletor se constitui numa variável importante. A Figura IV.14 apresenta a variação da porcentagem de hematita e quartzo flotada em função da concentração de DDA, na presença de 40 mg.L⁻¹ de AH. A concentração de AH foi mantida em 40 mg.L⁻¹ com base nos resultados apresentados na Figura IV.13. Inicialmente os dois minerais apresentam comportamento semelhante. Verifica-se, porém, que a partir de 10 mg.L⁻¹ de DDA o quartzo passa a apresentar maior flotabilidade, atingindo recuperação acima de 85% para uma concentração de 15 mg.L⁻¹ de DDA. A partir desta concentração há uma redução na flotação, apresentando tendência a se manter constante para concentrações superiores a 20 mg.L⁻¹.

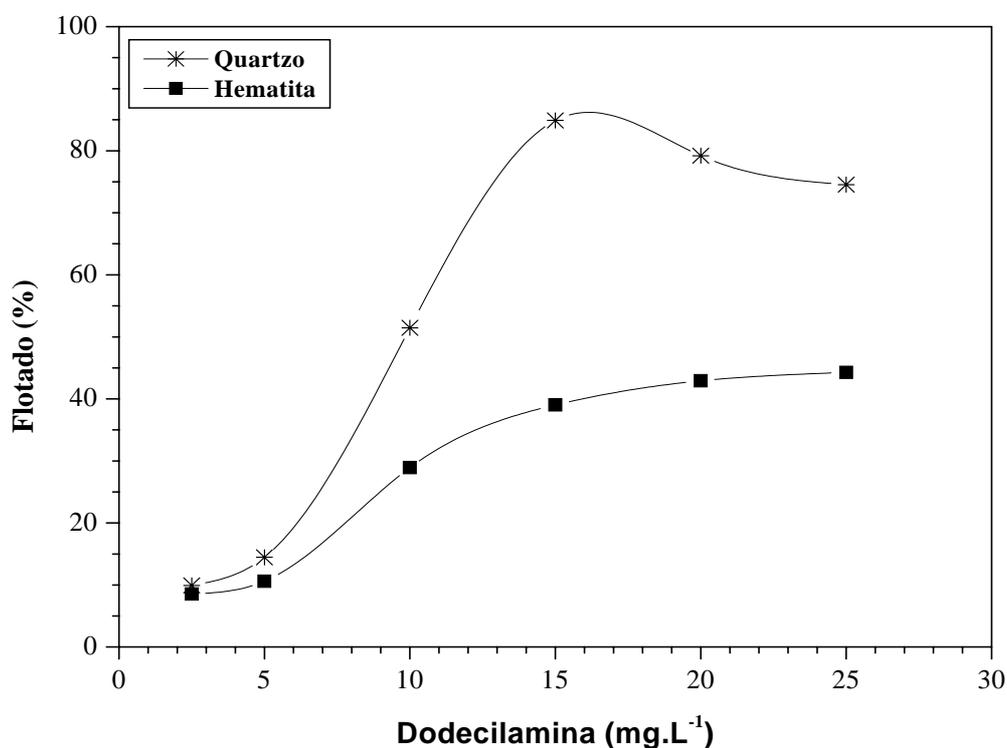


Fig. IV.14 Variação da porcentagem de hematita e quartzo flotado em função da concentração de DDA na presença de 40 mg.L⁻¹ de AH em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos na presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.

Pela Figura IV.14 observa-se ainda que no caso da hematita, tem-se um aumento gradual da flotação com o aumento da concentração de DDA.

Os resultados apresentados nas Figuras IV.15 e IV.16 apresentam uma comparação entre as percentagens de quartzo e de hematita flotadas para três valores de concentração de DDA.

Para a hematita, cujos resultados são mostrados na Figura IV.15 em todas as concentrações de DDA testadas, a flotabilidade da hematita decresce significativamente com o aumento da concentração de AH. Para concentrações de AH superiores a 60 mg.L^{-1} a percentagem de hematita flotada permanece constante.

À medida que a concentração de AH aumenta a flotabilidade do quartzo diminui em todas as concentrações de coletor pesquisadas, conforme observa-se na Figura IV.16. Observa-se ainda na figura, que na presença de 10 mg.L^{-1} de AH a recuperação do quartzo é independente da concentração do coletor utilizada, ou seja, a flotabilidade é a mesma.

Os resultados das Figuras IV.15 e IV.16 estão de acordo com os obtidos nas Figuras IV.13 e IV.14, onde observou-se que maior recuperação do quartzo é obtida utilizando-se 15 mg.L^{-1} de DDA para concentrações de AH inferiores a 50 mg.L^{-1} .

Com a concentração do depressor e do coletor estabelecidas em 40 mg.L^{-1} e 15 mg.L^{-1} , respectivamente, foram realizados testes de microflotação para analisar o efeito do pH na flotabilidade do quartzo e da hematita, cujos resultados são apresentados na Figura IV.17. Pela Figura IV.17, observa-se que o pH constitui-se numa variável de grande importância na flotabilidade desses minerais, uma vez que, foi constatado pelos resultados que para valores de pH menor que 9,5 e maior que 11,5, a flotabilidade é insignificante.

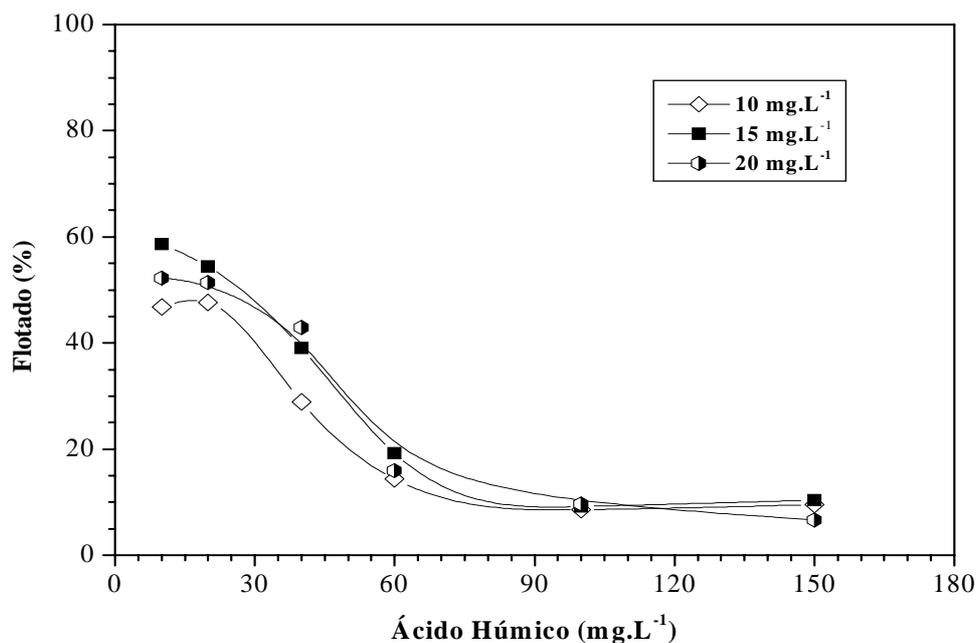


Fig. IV.15 Variação da percentagem de hematita flotada em função da concentração de AH na presença de 10, 15 e 20 mg.L⁻¹ de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos na presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.

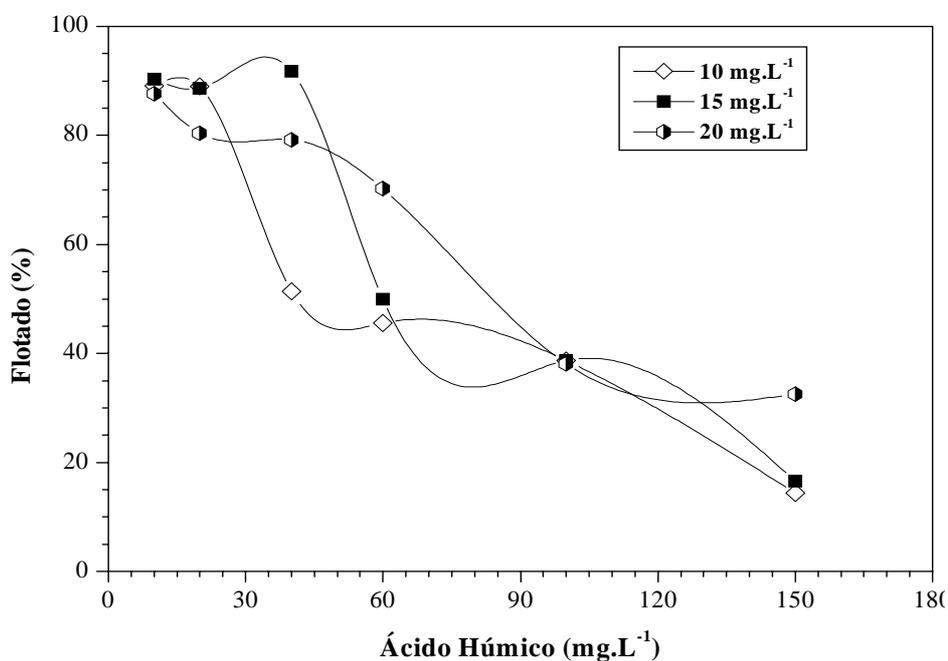


Fig. IV.16 Variação da percentagem de quartzo flotado em função da concentração de AH na presença de 10, 15 e 20 mg.L⁻¹ de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos na presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.

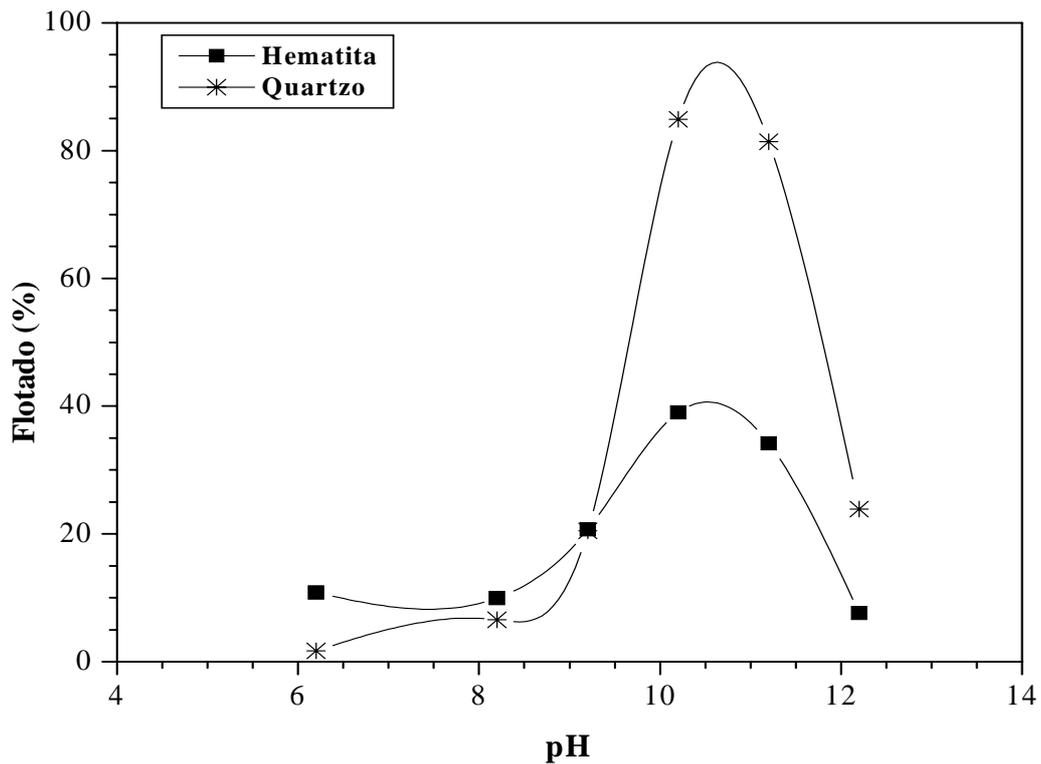


Fig. IV.17 Variação da porcentagem flotada de hematita e quartzo em função do pH na presença de 40 mg.L^{-1} de AH e 15 mg.L^{-1} de DDA. Tempo de condicionamento: 5 minutos na presença do AH e 1 minuto após adição de DDA.

Os resultados apresentados até o momento mostraram que vários parâmetros, tais como concentração do depressor (AH), do coletor (DDA) e o pH interferem na flotabilidade do quartzo e da hematita. Diante do exposto, o objetivo dos próximos resultados foi analisar a influência do tempo de condicionamento do depressor e do coletor.

A Figura IV.18 apresenta a variação da porcentagem flotada em função do tempo de condicionamento do depressor em ensaios realizados na presença de 40 mg.L^{-1} de AH e 15 mg.L^{-1} de DDA. Nestas condições, o quartzo apresenta inicialmente um leve aumento da recuperação com a flotabilidade atingindo um patamar e decrescendo a partir de 15 minutos, com a recuperação sendo reduzida para valores em torno de 50%.

Para a hematita uma redução pouco significativa foi observada para tempos superiores a 5 minutos de condicionamento.

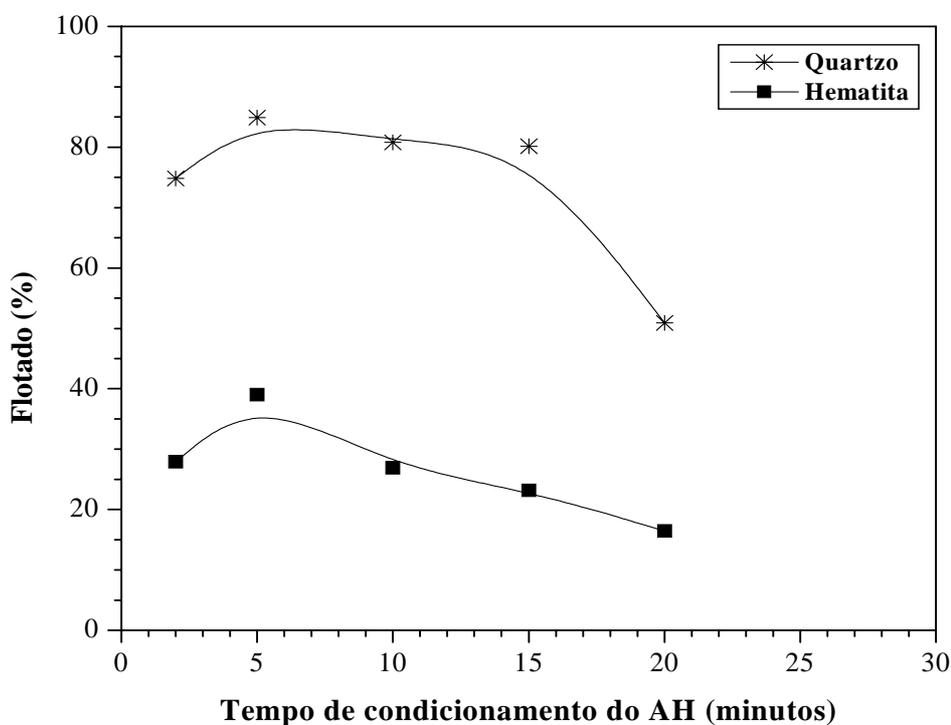


Fig. IV.18 Variação da porcentagem flotada de hematita e de quartzo em função do tempo de condicionamento do AH na presença de 40 mg.L^{-1} de AH e 15 mg.L^{-1} de DDA em pH 10,2. Tempo de condicionamento da DDA: 1 minuto.

A Figura IV.19 apresenta os resultados obtidos referentes à variação da porcentagem flotada em função do tempo de condicionamento do coletor em ensaios realizados na presença de 40 mg.L^{-1} de AH e 15 mg.L^{-1} de DDA. Os resultados mostram que a flotação do quartzo diminui ligeiramente com o aumento do tempo de condicionamento do coletor. Comportamento contrário foi observado para a hematita. Este mineral apresenta um leve aumento da flotabilidade à medida que o tempo aumenta. Este efeito constitui-se em um parâmetro importante para aumentar a eficiência do processo de separação dos minerais.

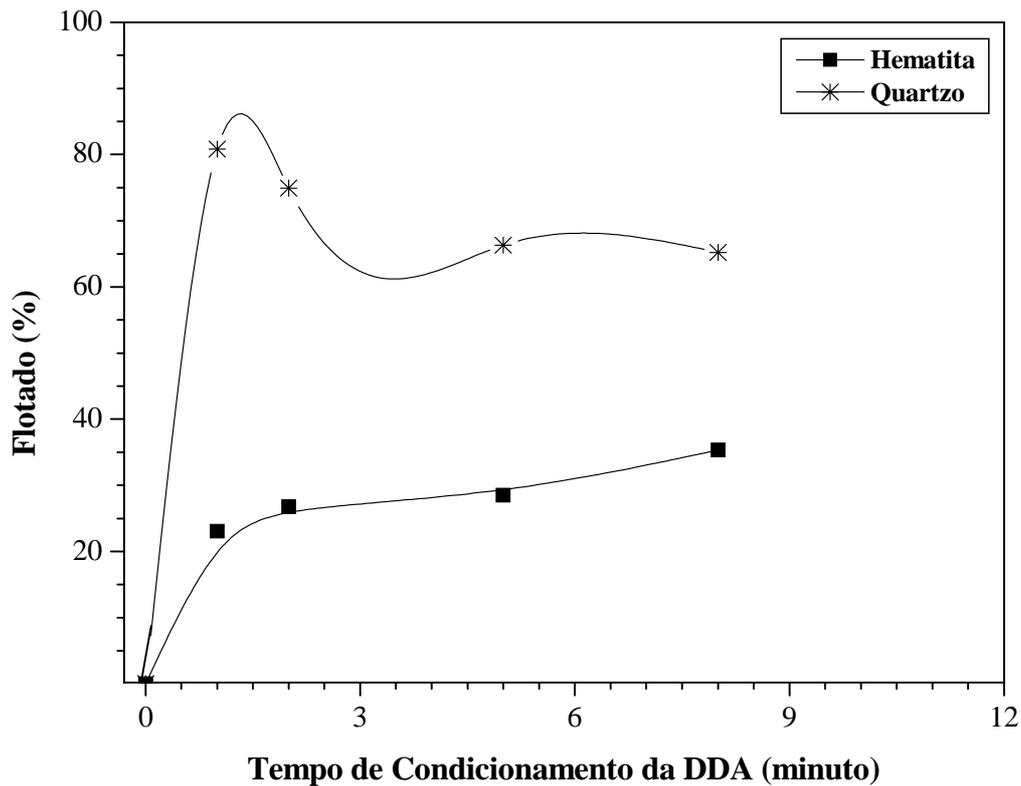


Fig. IV.19 Variação da porcentagem flotada de hematita e de quartzo em função do tempo de condicionamento da DDA na presença de 40 mg.L^{-1} de AH e 15 mg.L^{-1} de DDA. Tempo de condicionamento do AH: 10 minutos.

Ensaio de microflotação realizados com amostras de minério contendo 75% de hematita e 25% de quartzo utilizando-se o AH e o amido como agentes depressores da hematita, mostraram a importância do controle da relação depressor/coletor para obtenção de alta recuperação com elevado teor de hematita no concentrado deprimido.

A Figura IV.20, apresenta a variação da recuperação e do teor da hematita no concentrado deprimido em função da concentração de DDA na presença do AH. Observa-se que o teor da hematita no concentrado deprimido aumenta à medida que a concentração do coletor varia de 1 a 25 mg.L^{-1} .

Na presença de 10 mg.L^{-1} de DDA foi recuperada 90,75% da hematita no concentrado deprimido contendo um teor de 86,12% de Fe_2O_3 .

Pela Figura IV.20, observa-se ainda que para concentrações de DDA superiores a 10 mg.L^{-1} a recuperação diminui consideravelmente, atingindo valores inferiores a 50%.

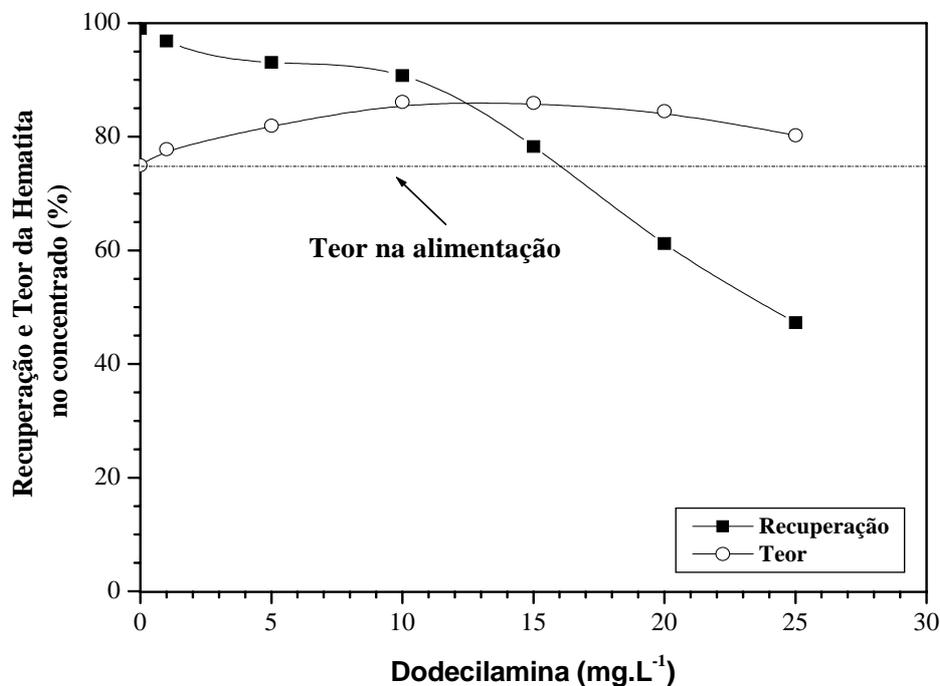


Fig. IV.20 Variação da recuperação e do teor da hematita no concentrado deprimido em função da concentração de DDA na presença de 40 mg.L^{-1} de AH, em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para o depressor e 1 minuto após adição do surfatante.

A Figura IV.21 apresenta os resultados de microflotação da mistura dos minerais utilizando-se o amido como agente depressor da hematita, nas mesmas condições dos testes de microflotação usando-se o AH apresentados na Figura IV. 20. O objetivo foi comparar o poder de depressão do AH em relação ao amido.

Os resultados apresentados na Figura IV.21 mostram que a recuperação da hematita no concentrado deprimido permanece praticamente constante com o aumento da concentração de surfatante. Enquanto que o teor aumenta com a elevação da

concentração do coletor. Na presença de 10 mg.L^{-1} de DDA foi recuperada 95,93% da hematita no concentrado deprimido contendo um teor de 85% de Fe_2O_3 .

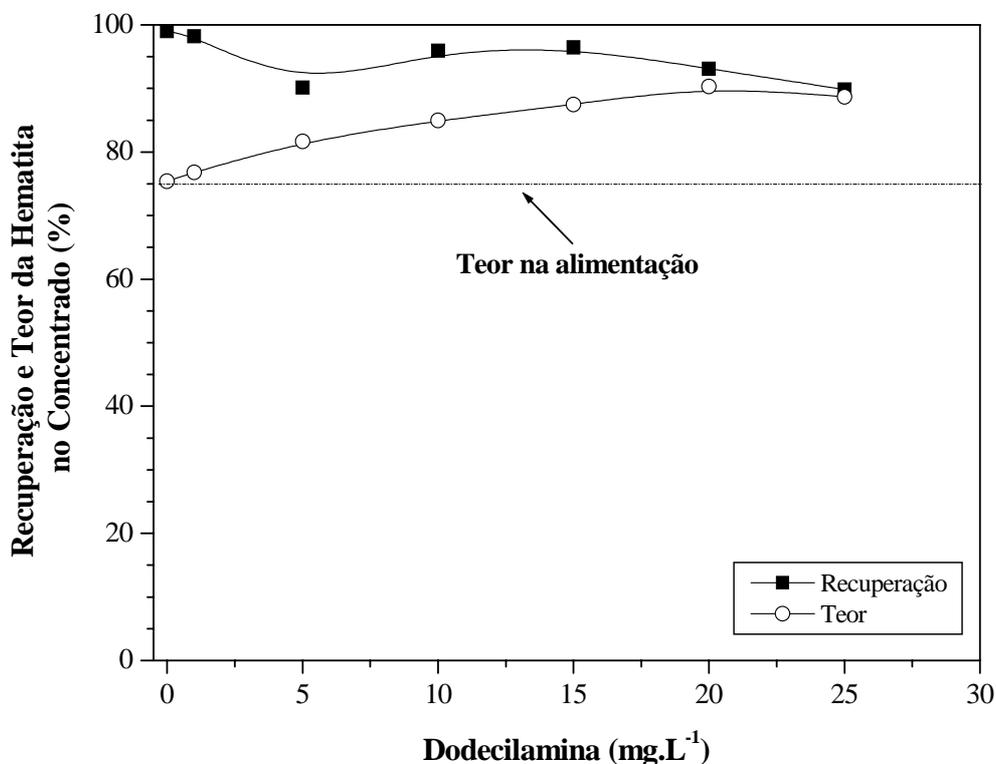


Fig. IV.21 Variação da recuperação e do teor da hematita no concentrado deprimido em função da concentração de DDA na presença de 40 mg.L^{-1} de amido, em pH 10,2. Tempo de condicionamento: 5 minutos para o amido e 1 minuto após adição de DDA.

Em geral, os resultados mostraram que o AH pode ser utilizado como agente depressor da hematita na flotação de minério de ferro, no entanto, ficou evidenciada a importância do controle de vários parâmetros para obtenção de uma separação eficiente. É importante ressaltar ainda, que estes resultados foram obtidos em apenas uma etapa de flotação. No entanto, no processo industrial, com reciclagem de produtos e etapas de reflotação que são usuais em usinas de processamento de minério, o ácido húmico apresenta grande potencial de utilização como alternativa ao amido na flotação de minério de ferro.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

A Figura IV.1 mostra que a concentração de ácido húmico (AH) e de amido apenas exercem efeito significativo na variação da tensão superficial para concentrações superiores a 300 mg.L^{-1} . Comparando as curvas, observa-se que, em geral, os dois reagentes apresentam comportamento semelhante.

O patamar apresentado pelo AH para concentrações entre 10 e 200 mg.L^{-1} indica que a molécula adquire uma configuração onde os grupos hidrófobos são protegidos de modo a não permitir sua interação com as moléculas de água, diminuindo, portanto, o percentual de migração para a superfície. Além disso, em condições alcalinas (pH 10,2) os grupos carboxílicos e fenólicos presentes na molécula de AH estão totalmente desprotonados, conferindo à molécula uma configuração estendida, devido à repulsão entre as cargas negativas dos grupos funcionais. Nesta condição, a molécula está totalmente hidrofílica, não alterando ou aumentando a tensão superficial ao atrair as moléculas de água para o seio da solução (RAUEN *et al.*, 2002; TERASHIMA *et al.*, 2004; WANDRUSZKA, *et al.*, 1997).

A redução da tensão superficial para concentrações superiores a 300 mg.L^{-1} ocorre para minimizar a energia livre do sistema, uma vez que o aumento da concentração de AH no seio da solução favorece a desestruturação das moléculas de água provocadas pelos grupos hidrófobos do AH. Para reestruturar o sistema, as moléculas de AH migram para a superfície e sua partição na interface água-ar diminui a tensão superficial da solução (RAUEN *et al.*, 2002).

Na Figura IV.2 observa-se que a partir de 100 mg.L^{-1} de DDA a tensão superficial permanece constante. Isto indica que as moléculas orientam-se formando

agregados em solução dando início a concentração micelar crítica (c.m.c.), formada por forças de van der Waals que atuam sobre as partes não-polares das moléculas.

Conforme observou-se na Figura IV.3, o AH comporta-se como um melhor depressor da hematita do que o amido em toda faixa de concentração estudada. Para concentrações maiores que 100 mg.L^{-1} de AH e amido, nota-se uma redução significativa do ângulo de contato. Este resultado se deve aos arranjos intermoleculares ou intramoleculares adquiridos pela molécula com o aumento da concentração da solução. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por RAMOS-TEJADA *et al.*, (2003) que também evidenciou em seu estudo a redução da hidrofobicidade da hematita com o aumento da concentração de AH.

Verificou-se que pequenas quantidades de AH são necessárias para alterar as propriedades físico-químicas de superfície da hematita e do quartzo. Os resultados de hidrofobicidade (Figura IV.4) mostraram que o quartzo possui valores de ângulo de contato levemente inferiores ao da hematita em toda faixa de concentração analisada. No entanto, em geral, os dois minerais apresentam valores de hidrofobicidade próximos. É possível que a adsorção em ambos os minerais esteja relacionada ao fato da hematita e o quartzo apresentarem cargas superficiais negativas (Figura IV.5) em pH 10,2.

Para LIU e colaboradores (2000), o p.i.e. é um indicativo da acidez e basicidade de um sólido. Desta forma, um alto p.i.e. indica uma superfície básica. O quartzo possui p.i.e. em torno de 2 indicando uma superfície fortemente ácida. Esta condição não favorece uma adsorção intensa de amido. Por outro lado, os óxidos de ferro possuem p.i.e. variando entre 5 e 8, apresentando superfície menos ácida em relação ao quartzo, razão pela qual o amido adsorve-se significativamente em óxidos de ferro, acarretando forte depressão destas partículas.

A Figura IV.4 mostrou que o quartzo apresenta valores de ângulo de contato ligeiramente inferiores aos da hematita na presença de AH. No entanto, verificou-se na Figura IV.6 que a adição subsequente de DDA torna o quartzo mais hidrofóbico do que a hematita. Isto indica que, o agente depressor, AH, quando adicionado ao sistema exerce uma função específica na hematita, indicando que o AH interage quimicamente com a superfície do mineral, produzindo um filme protetor que impossibilita a interação do mineral com o reagente surfatante, adicionado subsequentemente à polpa.

Foi observado ainda pela Figura IV.6 que, apesar da DDA aumentar a hidrofobicidade do quartzo, o surfatante também interage com a hematita, resultado confirmado pelo aumento dos valores de ângulo de contato deste mineral. É possível que o aumento do ângulo de contato da hematita, embora inferior ao quartzo, seja resultante da interação entre o coletor e os grupos aniônicos do depressor não adsorvidos na superfície da hematita. Quanto ao aumento da hidrofobicidade do quartzo, existem duas possibilidades aparentes para justificar. A primeira seria a adsorção parcial do AH deixando sítios ativos disponíveis na superfície para interagir com o surfante catiônico. Uma segunda possibilidade que não descarta a primeira é a interação do surfante catiônico com os grupamentos carboxílicos e fenólicos presentes na molécula de AH que não foram interagidos com a superfície do quartzo, condição que também contribui para o aumento da hidrofobicidade do quartzo, conforme pode-se observar na figura abaixo e na Figura IV.8 .

As Figuras IV.7 e IV.8 mostraram que, em geral, o aumento da concentração de AH e a redução do pH diminuem a hidrofobicidade de ambos os minerais. Com o decréscimo do pH, a densidade de cargas negativas na superfície dos minerais diminui, principalmente no caso da hematita, que possui p.i.e. em pH 4,6 (Figura IV.5). Esta condição favorece a interação entre a superfície do mineral e os grupamentos aniônicos

da molécula de AH, justificando, os menores valores de ângulo de contato apresentados em pH 8,2.

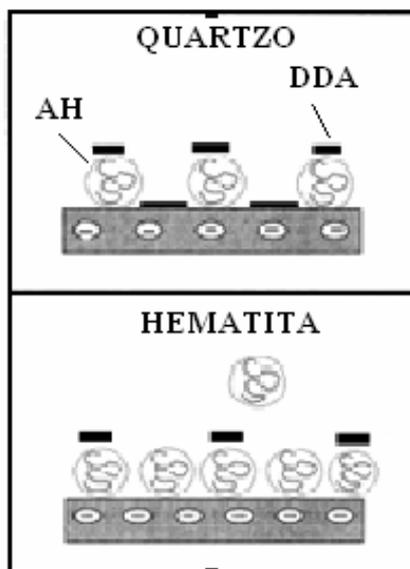


Fig.V.1 Representação esquemática do processo de adsorção de ácido húmico e dodecilamina na superfície da hematita e quartzo.

Os ensaios de microflotação (Figura IV.13 e IV.15) mostraram que o aumento da concentração de AH acarreta uma maior depressão da hematita. Isto acontece devido aos arranjos intermoleculares formados pela molécula de AH, uma vez que o aumento da concentração de moléculas na solução favorece a formação de agregados moleculares apresentando características hidrofílicas. Observou-se que o quartzo também sofre redução da percentagem flotada (Figuras IV.13 e IV.16) para concentrações superiores a 40 mg.L^{-1} de AH. Este comportamento é provavelmente decorrente da repulsão entre a molécula de AH e o coletor.

A Figura IV.14 mostrou que o aumento da concentração de DDA favorece a flotabilidade do quartzo. Entretanto, evidenciou-se também um aumento da percentagem de hematita flotada. A flotação da hematita (Figura IV.14) ocorre em

virtude das interações entre o coletor e os grupos funcionais do AH. No caso do quartzo, devem-se as interações entre o surfatante e a superfície do mineral, assim como entre o depressor e o coletor.

A Figura IV.17 mostrou que entre 9,5 e 11,5 é obtida uma alta recuperação do quartzo, muito superior à hematita. Isto se deve ao fato de que na região entre 10,0 e 11,0 as aminas em solução aquosa encontram-se na forma de diferentes espécies, tais como ionizada (RNH_3^+), dímero ($\text{RNH}_3)_2^{2+}$, ionomolecular ($\text{RNH}_3^+.\text{RNH}_2$), precipitada $\text{RNH}_{2(s)}$ e neutras (RNH_2)_(aq). Estas moléculas desempenham uma função importante, proporcionando uma maior redução da tensão superficial (Figura IV.2) necessária para formação de espuma e o aumento da hidrofobicidade do quartzo. A forte redução da tensão superficial e o aumento da hidrofobicidade do quartzo são provocados pela co-adsorção das aminas (dímero, neutra e ionomolecular) na interface líquido-ar e na interface sólido-líquido. A Figura V.2 apresenta o diagrama de dissociação da DDA em função do pH (SMITH *et al.*, 1976).

Isto significa que na faixa ácida de pH a flotação do quartzo é insignificante devido à baixa concentração de espécies neutras e alta concentração de espécies iônicas. Efeito contrário observa-se em pH superior a 12, quando se tem baixas concentrações de espécies iônicas e altas concentrações de espécies neutras em solução. Na flotação, as espécies iônicas são responsáveis pela adsorção na superfície do mineral, tornando-os hidrofóbicos, enquanto que as espécies neutras são responsáveis pela formação de espumas necessárias para um processo de flotação eficiente. Por isso, melhores resultados de flotabilidade foram obtidos na faixa de pH destacada anteriormente.

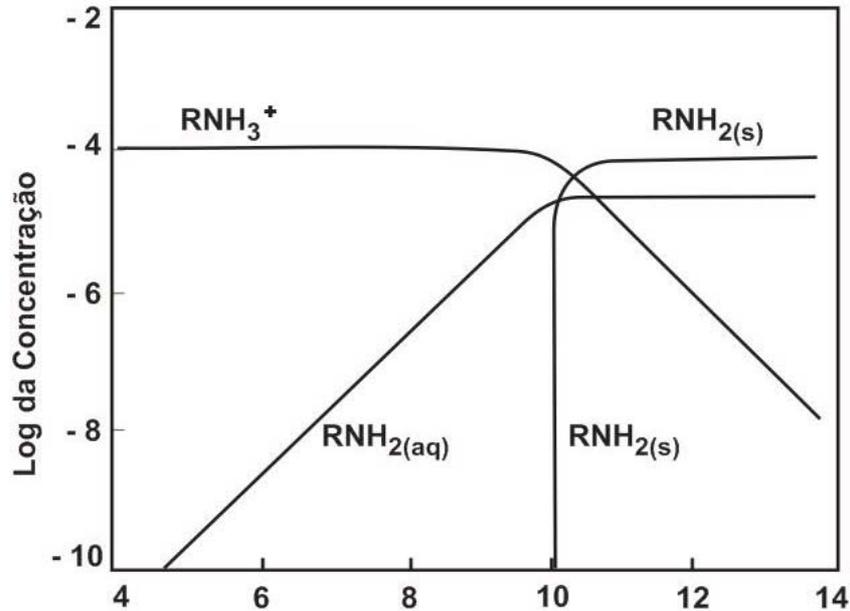


Fig. V.2 Diagrama do logaritmo da concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de dodecilamina (SMITH *et al.*, 1976).

Verificou-se na Figura IV.18 que o aumento do tempo de condicionamento do depressor, AH, acarreta uma leve redução da percentagem de hematita flotada. Observou-se ainda que para um tempo superior a 15 minutos a flotabilidade do quartzo é reduzida consideravelmente. Este resultado indica que o tempo de condicionamento do depressor constitui-se em um parâmetro importante na flotabilidade do quartzo. Provavelmente, o aumento do tempo de condicionamento favorece a formação de agregados moleculares e de reações que propiciem a depressão de ambos os minerais.

A Figura IV. 19 mostrou que a percentagem de hematita flotada aumenta com o tempo de condicionamento do coletor, indicando que o tempo favorece a interação do surfatante com os grupos aniônicos do AH adsorvidos na hematita. Efeito contrário foi observado para o quartzo, onde observou-se que o aumento do tempo de condicionamento da DDA acarreta uma diminuição da recuperação deste mineral no produto flotado.

As Figuras IV.20 e IV.21, mostraram que dependendo da concentração de coletor utilizada, a recuperação e o teor da hematita no concentrado deprimido na presença do AH e do amido apresentam valores próximos. Desta forma, evidencia-se que os mecanismos de interação do AH e do amido em hematita na flotação atuam de forma semelhante numa determinada faixa de concentração de surfatante.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

1 - O AH torna a superfície do quartzo levemente mais hidrofílica em relação à hematita. Porém, com a adição subsequente de surfatante (DDA) o quartzo passa a apresentar maiores valores de ângulo de contato do que a hematita.

2 - Os ensaios de microflotação mostraram que a faixa de concentração do AH para obtenção de alta recuperação do quartzo encontra-se entre 10 e 40 mg.L⁻¹, enquanto que a do coletor situa-se entre 10 e 20 mg.L⁻¹. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se 40 mg.L⁻¹ de AH e 15 mg.L⁻¹ DDA, obtendo-se uma recuperação do quartzo superior a 90% com depressão de 61% da hematita.

3 - Os ensaios de flotabilidade mostraram que a faixa de pH adequada para flotação de minério de ferro utilizando-se o AH como agente depressor da hematita, nas condições estudadas, encontra-se entre 9,5 e 11,5.

4 - Os resultados mostraram que uma recuperação elevada do quartzo com depressão significativa da hematita, utilizando-se os minerais separadamente foi obtida com um tempo de condicionamento de 10 minutos na presença do depressor e um tempo adicional de 1 minuto para o coletor.

5 - Os resultados obtidos utilizando-se a mistura dos minerais contendo 75% de hematita e 25% de quartzo mostraram que, dependendo da concentração de coletor utilizada pode-se ter uma alta recuperação e um elevado teor da hematita no concentrado deprimido. Na presença de 10 mg.L^{-1} de DDA utilizando-se o AH obteve-se um concentrado deprimido com 90,75% da hematita recuperada e um teor de 86,12% de Fe_2O_3 . Enquanto que utilizando-se o amido, a recuperação da hematita foi 95,93% com um teor de Fe_2O_3 de 85%.

SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTURO

- Realizar ensaios de flotação em escala de bancada utilizando amostras de minérios brasileiros, que permitirão levar em consideração fatores característicos de cada caso analisado. Dentre estes fatores estão, a composição mineralógica, grau de liberação e a conseqüente proporção dos reagentes a serem utilizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIAN, R., ALMENDRA, E., *Físico-Química: uma aplicação aos materiais*, cap. 15, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 2002.

AIMONE, F.M., BOOTH, R.B., 1956. Patente US 2,740,522.

APLAN, F.F., FUERSTENAU, D.W., In: FUERSTENAU, M. C., “Oxide and Silicate Flotation”, In: MATIS, K. A., *flotation Science and Engineering*, cap. 4, New York, Dekker, 1995.

ARAUJO, A. C., VIANA, P.R.M., PERES, A.E.C., “Reagents in iron ores flotation”, *Minerals Engineering*, v. 18, pp. 219-224, 2005.

BRYAN, N.D., JONES, M.N., “Colloidal properties of humic substance”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v.78, pp.1-48, 1998.

CAMARGO, P.R.C., *Recuperação de ouro coloidal por flotação carreadora em quartzos silanizados*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

CHI, FUNG-HWA, AMY, GRAY L. “Kinetic study on the sorption of dissolved natural organic matter onto different aquifer materials: the effects of hydrophobicity and functional groups”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, pp. 380-391, 2004.

CHUDACEK, M. W., “EMDEE Microflot flotability test”, *Int. Journal Miner. Process.*, v. 33, pp. 383-396, 1991.

CHUDACEK, M. W., FICHERA, M. A., “The relationship between the test-tube flotability test and batch cell flotation”, *Minerals Engineering*, v. 4, No 1, pp. 25-35, 1991.

FAIRHURST, A. J., WARWICK, P., RICHARDSON, S., “The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH”, *Colloids and Surfaces A, Physicochem.Eng.Aspects*, v. 99, pp. 187-199, 1995.

FERNANDES, F.R.C, VILLAS-BOAS, A L., MALDONADO, J. V., SOARES, M. C., SANTOS, M. F., MARQUES, M. I., SÁ, P. C., MALPAS, S., *Os maiores mineradores do Brasil: perfil empresarial do setor mineral brasileiro*, v.1, Brasília, CNPq, 1982.

FUERSTENAU, M. C., “Oxide and Silicate Flotation”, In: MATIS, K. A., *flotation Science and Engineering*, cap. 4, New York, Dekker, 1995.

GOMES, L. M. B., “*Controle físico-químico da flotabilidade natural do talco pela carboximetilcelulose*”. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1988.

GOODMAN, R.M., LIMSIM, K., 1981. Patente US 4,289,613.

HANNA, H.S., SOMASUNDARAN, P., “Flotation of Salt-type Minerals” In: FUERSTENAU, M.C., *Flotation A. M. Gaudin Memorial Volume*, cap. 8, New York, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1976.

HANSEN, R. D., KLIMPEL, R. R., 1987. Patente WO89/04213.

HUR, J., SCHLAUTMAN, M. A., “Effects of pH and phosphate on the adsorption fractionation of purified Aldrich humic acids on kaolinite and hematite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.277, pp.264-270, 2004.

HUR, J., SCHLAUTMAN, M. A., “Molecular weight fractionation of humic acid substances by adsorption onto minerals”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.264, pp.313-321, 2003.

ILLÉS, E., TOMBÁCZ, E., “The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite”, *Colloids and Surfaces A, Physicochem.Eng.Aspects*, v. 230, pp. 99-109, 2004.

IVESON, S. M., HOLT, S., BIGGS, S. “Advancing contact angle of iron ores as a function of their hematite and goethite content: implications for pelletising and sintering”, *Int. J. Miner. Process.*, v. 74, pp. 281-287, 2004.

KIM, K. E., WALKER, H. W., “Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and .Engineering .Aspects*, v. 194, pp. 123-131, 2001.

KOOPAL, L. K., GOLOUB, T. P., DAVIS, T. A. “Binding of ionic surfactants to purified humic acid”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, pp. 360-367, 2004.

KOOPAL, L. K., YANG, Y., MINNAARD, A. J. et al. "Chemical immobilization of humic acid on silica", *Colloids and Surfaces A, Physicochem.Eng.Aspects*, v. 141, pp. 385-395, 1998.

LAIN, C.H., CHEN, C.Y., "Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media", *Chemosphere*, v.44, pp.1177-1184, 2001.

LASKOWSKI, J.S., VURDELA, R.M., LIU, Q., In: FUERSTENAU, M. C., "Oxide and Silicate Flotation", In: MATIS, K. A., *flotation Science and Engineering*, cap. 4, New York, Dekker, 1995.

LIU, A., WU, R. C., ESCHENAZI, E., PAPADOPOULOS, K., "AFM on humic acid adsorption on mica" *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects*, v. 174, pp. 245-252, 2000.

LIU, Q., ZHANG, Y., LASKOSWSKI, J. S., " The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/basic interaction", *Int. J. Miner. Process.*, v. 60, pp. 229-245, 2000.

MATTEDI, V. A., OLIVEIRA, J. F. "Adsorption of Starch Apatite and Magnetite and their Selective Flotation", *VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, v. 1., pp. 271-274, Rio de Janeiro, maio, 2001.

MESQUITA, L. M. S., LINS, F. F., TOREM, M. L. “Interaction of a hydrophobic bacterium strain in a hematite-quartz flotation system”, *Int. Journal Miner. Process.*, v. 71, pp. 31-44, 2003.

MONTE, M. B. M., PERES, A. E. C., “Química de Superfície na Flotação”, In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J. A., MONTE, M. B. M., ALMEIDA, S. L. M., *Tratamento de Minérios*, 3^a ed., Cap. 9, Rio de Janeiro, *CETEM/MCT*, 2002.

NERY, M. A. C., “Desempenho da Produção Mineral Brasileira”, In: Informe Mineral: Desenvolvimento e Economia Mineral”, v.1, n.1, 2004.

PAN, Z., SOMASUNDARAN, P., TURRO, N. J. *et al.*, “Interactions of cationic dendrimers with hematite mineral”, *Colloids and Surfaces A, Physicochem.Eng.Aspects*, v. 238, pp. 123-126, 2004.

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

PAWLIK, M., “Polimery dispersants for coal-water slurries”, *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects*, v. 266, pp. 82-90, 2005.

PERES, A.E.C., CORREA, M.I., “Depression of iron oxides with corn starches”, *Minerals Engineering*, v. 9, nº 12, pp. 1227-1234, 1996.

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, pp. 85-95, 2003.

RAUEN, T., GRANDO, D. A., SERRA, M. M. S., “Tensoatividade de ácido húmico de procedência distintas”, *Química Nova*, v. 25, n. 6, 2002.

SAMPAIO, J. A., LUZ, A.B., LINS, F.F., *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2001.

SANTOS, I. D., SILVA, E. S., OLIVEIRA, J. F., “Variação da hidrofobicidade de hematita e quartzo na presença de ácido húmico e dodecilamina”, *VI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas*, pp. 81-82, Rio de Janeiro, novembro, 2005.

SANTOS, I. D., OLIVEIRA, J. F., “Utilização do ácido húmico como depressor na flotação seletiva de minerais”, *XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, v. 1, pp. 125-128, Natal, RN, novembro, 2005.

SHIBATA, J., FUERSTANAU, D. W., “ Flocculation and flotation characteristic of fine hematite with sodium oleato”, *Int. Journal Miner. Process.*, v.72, pp.25-32, 2003.

SMITH, R.W., AKHTAR, A., In: FUERSTENAU, M. C., “Oxide and Silicate Flotation”, In: MATIS, K. A., *flotation Science and Engineering*, cap. 4, New York, Dekker, 1995.

STUMM, W., In: 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, pp. 85-95, 2003.

TEIXEIRA, O.C.G., OLIVEIRA, J.F., VILLAS BOAS, R.C., “Surface chemistry and flotation of scheelite, fluorite and apatite with anionic collectors”, In: Proceedings of the 2nd Latin-American Congress on Froth Flotation, v. 9, pp.175-183, Concepción-Chile, august, 1985.

TERASHIMA, M., FUKUSHIMA, M., TANAKA, S., “Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption”, *Colloids and Surfaces A, Physicochem.Eng.Aspects*, v.247, pp. 77-83, 2004.

TOMBÁ CZ, E., LIBOR, Z., ILLÉS, E., MAJZIK, A., KLUMPP, E., “The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles” *Organics Geochemistry*, v. 35, pp. 257-267,2004.

VALDIVIEZO, E, ARAÚJO, A C., OLIVEIRA, J. F. “Hydrophobic behaviour of quartz and hematite surfaces in the presence of mixtures of cationic and nonionic surfactants”, Proceedings of the XX IMPC, pp. 419-426, 1997.

VIEIRA, E. V., “*Interação sinérgica em soluções mistas de surfatantes catiônicos e não-iônicos e seu efeito na hidrofobicidade de hematita e quartzo*”. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.

WANDRUSZKA, R. V., RAGLE, C., ENGBRETSON, R. “The role of selected cations in the formation of pseudomicelles in aqueous humic acid”, *Talanta*, v. 44, pp. 805-809, 1997.

YOPPS, J.A., FUERSTENAU, D.W., In: FUERSTENAU, M. C., “Oxide and Silicate Flotation”, In: MATIS, K. A., *Flotation Science and Engineering*, cap. 4, New York, Dekker, 1995.

ZABROCKI, K., SCHAUPP, K., 1982. Patente US 4,360,425.

ZETTLEMOYER, A.C., In: FUERSTENAU, M. C., “Oxide and Silicate Flotation”, In: MATIS, K. A., *Flotation Science and Engineering*, cap. 4, New York, Dekker, 1995.

ZHENG-XING, G., SHAUNG-SHII, H., 1989. Patente US 4,804,462.

ZHOU, P.; YAN, H.; GU, B. “Competitive complexation of metal ions with humic substances”, *Chemosphere*, v. 58, pp. 1327-1337, 2005.

ZOUBOULIS, A.I., JUN, W., KATSOYIANNIS, I.A., “Removal of humic acids by flotation”, *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects*, v.231, pp.181-193, 2003.