MARCO ROGÉRIO BARRIOS

CONTRIBUIÇÃO À AUTOMAÇÃO DO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DO
FOSFATO DE CAJATI

SÃO PAULO

2016

MARCO ROGÉRIO BARRIOS

CONTRIBUIÇÃO À AUTOMAÇÃO DO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DO
FOSFATO DE CAJATI

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título
de Doutor em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia de Minas e Petróleo

Orientador: Prof. Dr. Laurindo de
Salles Leal Filho

SÃO PAULO

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Barrios, Marco Rogério

CONTRIBUIÇÃO À AUTOMAÇÃO DO PROCESSO DE FLOTAÇÃO DO FOSFATO DE CAJATI / M. R. Barrios -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
82 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo.

1.Processamento Mineral 2.Flotação de Minérios 3.Operações Unitárias
4.Fosfatos (Cajati - SP) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo II.t.

RESUMO

Flotação é uma operação unitária à base de química de superfície que envolve a captura de partículas hidrofóbicas por bolhas de ar na suspensão aquosa, na qual são transportadas para a superfície, com posterior remoção desta camada de espuma. Por outro lado, porque as partículas hidrofílicas não aderem a bolhas de ar, elas tendem a afundar e ir para o fluxo inferior do tanque de flotação. A separação de apatita-ganga através de flotação de espuma é o controle eficaz dos fenômenos de molhabilidade, que, por sua vez, determina a seletividade do processo. A regulação da interação de minerais (apatita e ganga) com moléculas de água (natureza hidrofílica) e também com as bolhas de ar (natureza hidrofóbica) é conseguida com a adição de reagentes químicos (coletores, modificadores e espumantes) na polpa de flotação. Adsorção de reagentes químicos na interface mineral/solução é o método mais eficaz para promover a hidrofobicidade das partículas de apatita (favorecendo sua flotação) e também reforçar a hidrofiliidade dos minerais de ganga, inibindo sua flotação. Este trabalho tem o objetivo de construir uma curva de calibração para o coletor Berol®867 através do método colorimétrico de Bradford, método na presença do corante Coomassie Brilliant Blue. Medidas simulando condições típicas de flotação foram também realizadas em laboratório. Medições em soluções de flotação foram realizadas pelo tensiômetro IP6000 que baseia-se no método da pressão máxima de bolha (MPMB) na qual é muito mais adequado para líquidos puros, mas não para soluções aquosas contendo surfactantes. Por conseguinte, os valores de γ_{LG} obtidos por MPMB são deterministicamente superiores aos gerados pelo Método com Wilhelmy (MPW), que é considerada como sendo adequada para soluções contendo tensioativos, mas não suficientemente robusta para aplicações industriais *in-situ*.

Palavras – chave: flotação; fosfato; tensão superficial; método colorimétrico

ABSTRACT

Froth flotation is a chemistry-based surface unit operation that involves the capture of hydrophobic particles by air bubbles in aqueous slurry, followed by levitation and collection in a froth layer. Conversely, because hydrophilic particles do not adhere to air bubbles, they are likely to sink and go to the underflow of the flotation cell. The selectivity of apatite-gangue separation via froth flotation is determined by the efficient control of the wetting phenomena. Adding chemical reagents to the flotation pulp, like collectors or frothers, it is possible to regulate the interfacial affinity of each mineral, apatite or gangue, turning them hydrophilic or hydrophobic. Adsorption of chemical reagents onto interfaces is the most effective approach to promote the hydrophobicity of the mineral, which is desired to float, and also the reinforcement of the wettability by water of the minerals which are desired to sink. This work had as objective to construct a calibration curve for the Berol®867 collector through the Bradford colorimetric method in the presence of Coomassie Brilliant Blue dye. Measurements simulating typical flotation conditions were also run at the laboratory. Measurements of flotation solution performed by tensiometer IP6000 are based on the Maximum Bubble Pressure Method (MBPM) which is very suitable for pure liquids, but not for aqueous solutions containing surfactants. Therefore, the values of γ_{LG} yielded by MBPM are deterministically higher than those yielded by the Wilhelmy Plate Method (WPM), which is regarded as suitable for surfactant solutions but not sufficiently robust for in-situ industrial applications.

Keywords: flotation; phosphate/ surface tension; colorimetric method

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Ângulo de contato e tensões interfaciais em sistema trifásico.	18
Figura 3.2 – Evolução do formato da gota em função do tempo para o sistema Al-20Mg/TiC a 900°C.....	20
Figura 3.3 – Representação do conceito de tensão crítica de molhabilidade de Zisman (ZISMAN, 1964).....	22
Figura 3.4 – Exemplo de determinação experimental de γ_c através de resultados de ensaios de flotação-gama (MARTINS et al, 2009).....	23
Figura 3.5 – Influência da tensão superficial na eficiência da separação (E.S.) apatita/ganga (MARTINS, LEAL FILHO, PAREKH, 2009).	25
Figura 3.6 – Célula de flotação com sensores, atuadores e sistema de controle.....	27
Figura 4.1 – Ilustração da molécula de alquilsarcosinato (SCHRODER, 1986).	34
Figura 4.2 – Ilustração do equipamento utilizado para medir tensão superficial através do Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB).....	36
Figura 4.3 – Esquema de medida de tensão superficial através do MPMB (FAINERMAN, MILLER e JOOS, 1994)	37
Figura 4.4 – Esquema ilustrativo do Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) (FAINERMAN, MILLER e JOOS, 1994)	38
Figura 4.5 – Ilustração do Método da Placa de Wilhelmy (SHAW, 1975)	40
Figura 4.6 – Esquema dos componentes principais de um espectrofotômetro	41
Figura 4.7 – Fluxograma do processo realizado no laboratório (LFQI – Laboratório Físico – Químico de Interfaces – Depto de Minas e Petróleo). fonte: autor).....	42
Figura 4.8 – Fluxograma de processo adotado na Usina de Cajati. (fonte: autor)	42
Figura 5.1 – Grau de Liberação da apatita proveniente do MFP.....	46
Figura 5.2 – Recuperação versus grau de P ₂ O ₅ no rougher, concentrados cleaner-1 e cleaner-2.....	47
Figura 5.3 – Diferença (Δ) entre os valores medidos pelo método de pressão máxima de bolha (MPMB) e Método da placa de Wilhelmy (MPW) versus intervalo de bolha (fonte:autor).....	56
Figura 5.4 – Influência da concentração do coletor e do intervalo de bolha na diferença (Δ) dos valores de tensão superficial produzidos pelo MPMB versus MPW (fonte: autor)	58
Figura 5.5 – Relação entre γ_{LG} medido através MPMB versus MPW sob concentração de coletor variando dentro da gama de 25-150mg/dm ³ – dados da Tabela 5.13 (ausência de amido, e composição de água descrita na Tabela 5.18) (fonte:autor).....	59
Figura 5.6 – Influência do tipo de coletor, concentração e intervalo de bolha sobre a diferença (Δ) dos valores de tensão superficial gerados pelo MPMB versus MPW (fonte: autor).....	63
Figura 5.7 – Padrões de resposta do corante para ligação com várias proteínas (BRADFORD, 1976).....	66
Figura 5.8 – Absorbância a 595nm versus a concentração de Berol®867 (fonte: autor).....	67
Figura 5.9 – Influência do amido sobre a determinação da concentração do coletor (Berol®867) pelo método de Bradford (fonte: autor)	70
Figura 5.10 – Concentração inicial versus residual de coletor (Berol®867) em solução de flotação preparada com minério de fosfato padrão (fonte: autor).....	72

Figura 5.11 – Relação entre $\gamma_{L/G}$ medido através MPMB versus MPW sob concentração de coletor residual de 9 mg/dm ³ < Cr < 13 mg/dm ³ e condições típicas de flotação da planta industrial de Cajati (fonte: autor)	74
Figura 5.12 – Valores da tensão superficial medidas pelo Método da Pressão Máxima de Bolha <i>versus</i> Placa de Wilhelmy (24.5°C – 26.3°C) (fonte: autor).	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Tensões superficiais e interfaciais de diversos líquidos e em sistema líquido/água a 20°C (mNm^{-1}).....	16
Tabela 3.2– Tensão superficial crítica de molhabilidade da apatita (MARTINS, LEAL FILHO e PAREKH, 2009)	24
Tabela 5.1 – Composição química dos minérios de fosfato.	43
Tabela 5.2 – Avaliação da composição mineralógica dos minérios de fosfato provenientes de Cajati-SP.....	43
Tabela 5.3 – Distribuição do tamanho da partícula dos minérios de fosfato provenientes de Cajati-SP.....	44
Tabela 5.4 – Concentração de Ca e Mg na solução após 15 minutos de contato minério/água.....	45
Tabela 5.5 – Valores de tensão superficial medidos durante teste de flotação com MFP.....	48
Tabela 5.6 – Influência do capilar de diâmetro (D2) e do seu material constituinte para os valores medidos de tensão superficial da água pura (20°C) depois de 5 minutos.	49
Tabela 5.7 – Influência do capilar de diâmetro (D2) e do seu material constituinte para os valores medidos de tensão superficial da solução de surfactante (Berol®867 = 50mg/L), 20,4°C após 5 minutos de condicionamento.	51
Tabela 5.8 – Medidas de tensão superficial de misturas água deionizada + etanol na temperatura ambiente (22° - 24°C) via IP6000 (D2 = 0.5mm, aço inox) versus método da placa de Wilhelmy	52
Tabela 5.9 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método de Pressão Máxima de Bolha(MPMB) versus Método da placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=5s).....	54
Tabela 5.10 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método de Pressão Máxima de Bolha (MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy(MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=12s).....	54
Tabela 5.11 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método de Pressão Máxima de Bolha (MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=16s).....	55
Tabela 5.12 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via método da pressão máxima de bolha (MPMB) versus Método da placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=32s).....	55
Tabela 5.13 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy (MPMB) a 21°C, intervalo de bolha (BI=50s).....	56
Tabela 5.14– Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) versus método da placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=5s) (na presença de oleato de sódio).....	60
Tabela 5.15 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha(MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy(MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=12s) (na presença de oleato de sódio).....	61
Tabela 5.16 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=16s) (na presença de oleato de sódio).....	61

Tabela 5.17 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via método da pressão máxima de bolha (MPMB) <i>versus</i> método da placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=32s) (na presença de oleato de sódio).....	62
Tabela 5.18 – Condutividade de soluções a 21°C.....	64
Tabela 5.19 – Possíveis substâncias interferentes	65
Tabela 5.20 – Absorbância de soluções de coletor a 595nm.....	67
Tabela 5.21 – Concentração inicial <i>versus</i> residual de Berol [®] 867 depois de dois minutos de condicionamento com minério de fosfato padrão.....	71
Tabela 5.22 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) <i>versus</i> Método da Placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=50s); valores de Berol residual.....	73
Tabela 5.23 – Valores de tensão superficial após condicionamento com o coletor Berol [®] 867.	76
Tabela 5.24 – Valores de tensão superficial na alimentação da flotação.	76
Tabela 5.25 – Valores de tensão superficial na alimentação da flotação + carga circulante.....	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS E RELEVÂNCIA.....	14
2.1 Objetivo Geral.....	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
2.3 Relevância.....	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Influência da tensão superficial no desempenho da flotação.....	15
3.1.1 Tensão superficial crítica de molhabilidade	19
3.1.2 Molhabilidade <i>versus</i> Desempenho da flotação.....	24
3.2 Automação e controle de operações unitárias de tratamento de minérios	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Materiais	32
4.1.1 Minérios utilizados	32
4.1.2 Reagentes	32
4.1.3 Modificador	33
4.1.4 Reguladores de pH.....	33
4.1.5 Coletores	34
4.1.6 Corante	35
4.1.7 Equipamentos utilizados:.....	35
4.2 Métodos.....	36
4.2.1 Medidas de tensão superficial por pressão máxima de bolha	36
4.2.2 Método da Placa de Wilhelmy (MP).....	39
4.2.3 Espectrofotometria de UV-vis	41
4.2.4 Procedimentos no laboratório físico-químico de interfaces (LFQI)	41
4.2.5 Procedimentos na usina de Cajati	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Composição química e mineralógica dos minérios de fosfato	43
5.2 Comportamentos típicos na flotação do minério de fosfato (MFP)	46
5.3 Medições exploratórias de tensão superficial empregando o tensiômetro sensadyne IP6000	49
5.4 Medidas de $Y_{L/G}$ de soluções de coletor variando o intervalo de bolha (BI – Bubble Interval).	52
5.4.1 Resultados das medições realizadas com o coletor Berol®867 variando o Intervalo de bolha	53
5.4.2 Resultados das medições realizadas com o coletor Oleato de Sódio variando o intervalo de bolha.....	60

5.5 Determinações de Berol®867 em soluções aquosas, utilizando-se do Método de Bradford.	63
5.6 Determinações da Concentração de Berol®867 em Condições Típicas de Flotação.	68
5.7 A Influência de Amido nos Resultados Gerados pelo Método de Bradford	69
5.8 Determinação da concentração residual de Berol®867 sob condições típicas de flotação (presença de amido).	70
5.9 Medidas de $\gamma_{L/G}$ sob condições típicas de flotação (na presença de amido).	72
5.10 Medidas exploratórias na usina de Cajati	74
5.10.1 Descrição do trabalho realizado.....	74
6 CONCLUSÕES.....	77
6.1 Sugestões para trabalhos futuros	79
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

Há aproximadamente 100 anos, a primeira usina industrial de flotação produziu concentrado de sulfeto de zinco em Broken Hill-Austrália. A partir de então, tal processo vem sendo cada vez mais utilizado na concentração de diversos minérios em todo o mundo, beneficiando mais de dois bilhões de toneladas anuais de *run of mine* (YIANATOS, 2003).

O Brasil é um grande produtor de concentrados de fosfato (apatita), cujo beneficiamento demanda o uso do processo de flotação para sua concentração. No caso da apatita, para se produzir 6×10^6 t/ano de concentrado, adota-se sua flotação aniônica direta.

Concentrados de apatita, com teores de P_2O_5 superiores a 30%, são necessários para a fabricação de ácido fosfórico, fertilizantes e muitos outros produtos químicos. A apatita é encontrada na natureza, tanto sedimentar, como ocorre em Marrocos, EUA e China, e também em depósitos ígneos, como acontece predominantemente no Brasil, África do Sul, Rússia e Canadá. Em ambos os tipos de minério, os principais minerais de ganga associados com a apatita são carbonatos (dolomita e calcita), silicatos e óxidos (HENCHIRI, 1993). Embora vários processos têm sido usados para separar apatita a partir de minerais de ganga em todo o mundo, não é possível ignorar o papel essencial desempenhado pela flotação, que responde por mais de 60% da produção de fosfato comercializável do mundo (ABOUZEID, 2008).

Flotação é uma operação unitária à base de química de superfície que envolve a captura de partículas hidrofóbicas por bolhas de ar na suspensão aquosa, na qual são transportadas para a superfície, com posterior remoção desta camada de espuma. Por outro lado, porque as partículas hidrofílicas não aderem a bolhas de ar, elas tendem a afundar e ir para o fluxo inferior do tanque de flotação (URBINA, 2003). A chave para o sucesso da separação de apatita-ganga através de flotação de espuma é o controle eficaz dos fenômenos de molhabilidade, que, por sua vez, determina a seletividade do

processo. A regulação da interação de minerais (apatita e ganga) com moléculas de água (natureza hidrofílica) e também com as bolhas de ar (natureza hidrofóbica) é conseguida com a adição de reagentes químicos (coletores, modificadores e espumantes) na polpa de flotação. Adsorção de reagentes químicos na interface mineral/solução é o método mais eficaz para promover a hidrofobicidade das partículas de apatita (favorecendo sua flotação) e também reforçar a hidrofiliabilidade dos minerais de ganga, inibindo sua flotação.

A flotação de apatita precisa de coletores de cadeia longa (C_{10} - C_{18}) para que seu caráter naturalmente hidrofílico (ângulo de contato nulo, $\theta=0^\circ$) seja modificado para hidrofóbico ($\theta>0^\circ$). Deste modo, a condição termodinâmica $\theta>0^\circ$ é indispensável para que partículas de apatita sofram adesão às bolhas de ar e, conseqüentemente, flutuem.

Uma vez que o valor de θ , exibido por uma partícula candidata à flotação, depende da magnitude da tensão superficial ($\gamma_{L/G}$) do líquido em que a mesma esteja imersa, é razoável esperar que a medição (e controle) de tal variável em escala industrial ofereça subsídios para melhorar o desempenho do processo (KRAMER et al, 2011). De fato, uma tese recentemente desenvolvida dentro do Grupo de Pesquisa de Tratamento de Minérios da Escola Politécnica da USP mostrou que tais medidas, em escala de laboratório, indicaram certos valores de $\gamma_{L/G}$ que propiciam uma melhor seletividade na separação entre apatita e minerais de ganga oriundos da mina de Cajati-SP (MARTINS et al, 2009). Tal iniciativa gerou o depósito de uma patente européia em co-autoria com pesquisadores do Grupo de Tratamento de Minérios da USP (KRAMER, LOBO, LEAL FILHO, GAULOCHE e MARTINS, 2011).

Este trabalho de pesquisa visa contribuir à continuidade desses estudos, tanto em condições controladas de laboratório como em usinas de flotação.

2 OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

2.1 Objetivo Geral

Gerar subsídios técnicos para medição *on-line* da tensão superficial da polpa de flotação na usina de Cajati, contribuindo para futuras iniciativas de automação.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar medidas de $\gamma_{L/G}$ em polpas de flotação de minério de fosfato padrão por uma técnica denominada “Pressão Máxima de Bolha” (*Maximum Bubble Pressure*), comparando com o Método da Placa de Wilhelmy, em escala laboratorial;
- b) Estudar o comportamento da variável $\gamma_{L/G}$ em função da dosagem (concentração) dos coletores utilizados na flotação da apatita (sarcosinato de alquila e/ou ácidos graxos), em escala de laboratório;
- c) Determinação da concentração de coletor residual (nome comercial Berol[®]867), na polpa de flotação, correlacionando o valor da concentração residual de coletor com a tensão superficial da polpa;
- d) Medidas exploratórias de tensão superficial na Usina de Cajati.

2.3 Relevância

Nas usinas de flotação brasileiras, o desempenho do processo é controlado através do teor de P_2O_5 na alimentação, concentrado (flutuado) e rejeito (afundado). Caso seja necessário produzir concentrado com maior teor, o engenheiro toma a decisão de diminuir a dosagem de coletor; caso contrário realiza-se a operação inversa. A tomada de decisão somente é realizada, após a determinação dos teores de P_2O_5 nos produtos do circuito industrial, conhecidos após decorridas 2 horas, mesmo que acertada, é

realizada com atraso, propiciando perdas que poderiam ser evitadas caso a correção da concentração do coletor fosse realizada a cada instante.

Quando a dosagem de reagentes de flotação é suficiente para promover uma separação seletiva de apatita-ganga, o teor de P_2O_5 e impurezas (MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3) no concentrado de apatita fica de acordo com o que é estabelecido de intervalo aceitável nas especificações do mercado, como por exemplo: $P_2O_5 > 35\%$, $MgO < 1\%$, Al_2O_3 e $Fe_2O_3 < 3\%$. No entanto, quando a dosagem de coletor, por exemplo, é inadequada para promover uma separação seletiva, a informação sobre a qualidade do concentrado pode levar um período de tempo suficientemente longo e assim permite que um processo industrial possa produzir centenas (ou mesmo milhares de toneladas) de concentrado que não atenda às especificações de mercado.

Este trabalho mostra que a tensão superficial da água da flotação está associada à quantidade de coletor que está presente na água da flotação e o engenheiro pode acompanhar on-line a quantidade de coletor que está presente na água, tomar uma decisão se deve adicionar mais coletor ou diminuir a dosagem de coletor com base nas medidas de tensão superficial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Influência da tensão superficial no desempenho da flotação

No âmbito da tecnologia mineral, flotação é um processo de separação de minerais que é conduzido em meio aquoso e na presença de bolhas de ar. Para que seja possível separar as espécies minerais presentes na suspensão aquosa, o processo faz uso de diferenças entre as energias livres (G) das interfaces envolvidas: sólido/líquido, líquido/gás e sólido/gás. À temperatura e pressão constantes, a derivada da energia livre interfacial com relação à área da interface (dG/dA) é denominada tensão interfacial ($\gamma_{L/G}$). O significado físico dessa grandeza assume diferentes interpretações, dependendo do ponto de vista da abordagem (LEAL FILHO, 2000):

a) Sob o ponto de vista termodinâmico, $\gamma_{L/G}$ é definida como sendo o trabalho necessário para aumentar a área da interface de uma unidade, num processo isotérmico e reversível. Nesse caso, ela é expressa em unidades de energia por unidade de área (J.m^{-2} no SI ou erg.cm^{-2} no sistema CGS);

b) Sob o ponto de vista mecânico, a interface pode ser enfocada como sendo uma membrana contrátil (hipotética) em permanente estado de tensão. Nesse caso, $\gamma_{L/G}$ estaria atuando em direção paralela à interface, opondo-se a qualquer esforço que resulte em aumento da área dessa mesma interface. Suas dimensões seriam: unidade de força por unidade de comprimento (N.m^{-1} no SI ou dina.cm^{-1} no sistema CGS);

c) Tanto pela interpretação mecânica como pela termodinâmica, $\gamma_{L/G}$ constitui uma barreira (seja mecânica ou energética) a um aumento da área da interface, à temperatura e pressão constantes. Ambas abordagens são fundamentadas na interpretação de fatos experimentais.

A tensão superficial (γ) pode ser definida como o trabalho para aumentar a superfície em uma unidade de área por um processo isotérmico e reversível. Cabe ressaltar aqui a existência de tensão interfacial entre quatro diferentes pares de fases: líquido/vapor, sólido/vapor, líquido/sólido e líquido/líquido.

Tabela 3.1 - Tensões superficiais e interfaciais de diversos líquidos e em sistema líquido/água a 20°C (mNm^{-1}).

Líquido	γ	γ_i	Líquido	γ	γ_i
Água	72,75	0,0	Etanol	22,3	-
Benzeno	28,88	35,0	n-octanol	27,5	8,5
Ácido acético	27,6	-	n-Hexano	18,4	51,1
Acetona	23,7	-	n-Octano	21,8	50,8
CCl_4	26,8	45,1	Mercúrio	485	375

Fonte: (SHAW, 1975).

Na Tabela 3.1 estão apresentados valores de tensões superficiais da água e de diversos líquidos (interface líquido/gás) e interfaciais da água com diversos líquidos (interface líquido/líquido).

Como pode ser observada pela Tabela 3.1, a tensão interfacial de um líquido em contato com outro líquido possui valor intermediário (γ_i) entre as tensões superficiais dos dois líquidos.

Para que partículas minerais sofram adesão a bolhas de ar, é necessário que a área das interfaces sólido/líquido e líquido/gás sofram retração, acompanhadas de uma conseqüente expansão da área da interface sólido/gás. Em outras palavras, significa dizer que é necessário que a molhabilidade do sólido por água seja diminuída, enquanto que a molhabilidade do sólido pelo ar seja aumentada. O conceito de molhabilidade e suas implicações serão abordados com maior profundidade na seção 3.1.1.

Como as tensões interfaciais ($\gamma_{L/G}$, $\gamma_{S/G}$ e $\gamma_{S/L}$) agem sempre no sentido de impedir um aumento da área da interface sobre a qual atuam, um equilíbrio estático entre as três tensões interfaciais é atingido quando a equação 3.1., também conhecida como equação de Young, é obedecida. Tal equilíbrio é ilustrado através da Figura 3.1.

$$\cos \theta = (\gamma_{S/G} - \gamma_{S/L}) / \gamma_{L/G} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Em que:

θ é o ângulo de contato, ou seja, o ângulo formado entre a fase sólida e a fase gasosa, medido através da fase líquida;

$\gamma_{S/G}$ é a Tensão interfacial sólido/gás ou variação da energia livre da interface sólido/gás com a área da interface, à temperatura e pressão constantes;

$\gamma_{S/L}$ é a Tensão interfacial sólido/líquido ou variação da energia livre da interface sólido/líquido com a área da interface, à temperatura e pressão constantes; $\gamma_{L/G}$ é a Tensão interfacial líquido/gás (mais comumente chamada

de tensão superficial) ou variação da energia livre da interface líquido/gás com a área da interface, à temperatura e pressão constantes.

Figura 3.1 - Ângulo de contato e tensões interfaciais em sistema trifásico.

Através da equação de Young (equação 3.1) e também da Figura 3.1, é possível observar que: quanto maior a magnitude apresentada pelo ângulo de contato (θ), maior a afinidade da espécie mineral pelo ar e menor sua afinidade pela água. Deste modo, θ constitui um parâmetro indicativo do grau de hidrofobicidade apresentado por uma determinada fase sólida em contato com o ar e a água. De fato, hidrofobicidade é uma propriedade apresentada pelos sólidos de repelir água de sua superfície. Quanto mais hidrofóbico for um sólido, maior será sua repelência por água e também maior será sua afinidade por substâncias apolares ou “lipofílicas”, como são o ar atmosférico e substâncias graxas, como os hidrocarbonetos alifáticos (diesel, querosene, octano). Tais substâncias apresentarão tendência de se espalhar espontaneamente pela superfície de sólidos hidrofóbicos. A tendência ao espalhamento de um líquido sobre um sólido pode ser prevista com base científica através do trabalho de adesão do líquido ao sólido versus trabalho de coesão do líquido. Por outro lado, hidrofilicidade é uma propriedade exibida por sólidos de serem umectados ou “molhados” pela água. Quanto mais hidrofílico for um sólido, maior será o espalhamento de água (ou outros líquidos polares) por sua superfície, isto é, maior será sua umectação por esse(s) mesmo(s) líquido(s) (LEAL FILHO, 2000; LEJA, 1982).

3.1.1 Tensão superficial crítica de molhabilidade

O termo “molhabilidade”, em seu conceito mais amplo, refere-se ao deslocamento de um fluido por outro sobre uma superfície líquida ou sólida (ROSEN, 1989). Entretanto, uma vez que o processo de flotação envolve três fases (sólida, líquida e gasosa), tal termo será aqui aplicado ao deslocamento de ar por água (ou solução aquosa) sobre uma superfície sólida. Quando um sólido é completamente molhado por água ele é dito “hidrofílico”, enquanto que um sólido “hidrofóbico” é aquele parcialmente molhado por água e que possui afinidade por substâncias apolares ou lipofílicas como o ar atmosférico e substâncias graxas (LEJA, 1982). A molhabilidade de sólidos pela água *versus* ar pertence ao domínio da físico-química de interfaces, visto que é controlada pela magnitude da energia livre por unidade de área (γ) das três interfaces envolvidas nesse fenômeno: sólido/gás (γ_{SG}), sólido/líquido (γ_{SL}) e líquido/gás (γ_{LG}). Em um sistema composto por uma gota de líquido sobre uma superfície sólida, em meio gasoso (Figura 3.1), o ângulo de contato θ é definido como o ângulo formado entre uma reta tangente ao perfil da gota e outra tangente à interface sólido/líquido, ambas provenientes do ponto de contato entre as três fases envolvidas sólido/líquido/gás (DRZYMALA, 1994).

A premissa apresentada por Fowkes (FOWKES, 1964) é a de que um fluido de alta energia (como a água, que exibe $\gamma_{LG} = 73 \text{ mNm}^{-1}$ a 20°C) não pode reduzir a energia superficial de um sólido de baixa energia (γ_{SG} baixa). Deste modo, um ângulo de contato maior que zero é uma evidência de que $\gamma_{LG} > \gamma_{SG}$. Entretanto, esta regra é válida para sólidos que interagem somente por forças dispersivas, onde nesse estado de agregação, as moléculas estão mais próximas e as atrações ou repulsões eletrônicas entre seus elétrons e núcleos podem levar a uma deformação de suas nuvens eletrônicas, momentaneamente, originando polos positivos e negativos temporários. Os dipolos instantâneos podem induzir a polarização de moléculas vizinhas, resultando em forças atrativas. Essa indução pode ocorrer também entre moléculas diferentes e geralmente essas forças são mais fracas de intensidade que as forças de dipolo-dipolo e a da ligação de hidrogênio; como é o caso de

partículas de apatita ou quartzo “recobertas” por moléculas de um surfactante (coletor) que se adsorveu na sua superfície. Das quatro variáveis contidas na Equação 3.1, apenas os valores de γ_{LG} e θ podem ser obtidos através de medidas diretas. (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELLI, 2008), dizem que fundamentalmente, os valores experimentais dos ângulos de contato poder ser obtidos a partir de: medidas diretas da tangente da gota líquida com a superfície sólida do substrato (Figura 3.2.c); medidas das dimensões da gota a partir de sua imagem (Figura 3.2.b), com o cálculo do ângulo utilizando as equações (A) ou (B); ou análises avançadas da forma simétrica da gota, a qual permite a determinação simultânea de três parâmetros importantes: θ , γ_{LG} e densidade do líquido (δ). Isto é feito pelo ajuste do formato da gota obtida experimentalmente comparando com uma gota teórica, de acordo com as equações de Laplace ou Dorsey (SOBCZAK; SINGH e ASTHANA, 2006), (EUSTATHOPOULOS; SOBCZAK; PASSERONE e NOGI, 2005), (ALVAREZ; AMIRFAZLI e NEUMANN, 1999).

$$\theta = 2 \cdot \left[\text{tg}^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \right] \quad (\theta < 90^\circ) \quad (\text{A})$$

$$\theta = 90^\circ + 2 \cdot \left[\text{tg}^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) \right] \quad (\theta > 90^\circ) \quad (\text{B})$$

Figura 3.2: Evolução do formato da gota em função do tempo para o sistema Al-20Mg/TiC a 900 °C.

Todavia, somente a medição de γ_{LG} é passível de ser executada em sistemas reais de flotação.

Fox e Zisman (FOX e ZISMAN, 1950; ZISMAN, 1964) desenvolveram uma técnica empírica para avaliar a molhabilidade de sólidos por líquidos. A partir do estudo do espalhamento de líquidos puros (série homóloga de n-alcanos)

sobre sólidos de baixa energia, onde o conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas), que agem em todas as direções, estejam em equilíbrio. (SILVERSTEIN, 1993). Por outro lado, as partículas na superfície do líquido experimentam apenas forças dirigidas para dentro do mesmo. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial. De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas. Sendo assim Fox e Zisman (FOX e ZISMAN, 1950; ZISMAN, 1964), reportaram que o gráfico de cosseno do ângulo de contato ($\cos \theta$) *versus* a tensão superficial do líquido (γ_{LG}) resultava em uma relação linear. O intercepto da reta em $\cos \theta = 1$ foi denominado “tensão crítica de molhabilidade do sólido” (γ_c) (Figura 3.3). Deste modo, líquidos que apresentam γ_{LG} menor que o valor de γ_c molharão o sólido completamente, enquanto que outros que apresentarem $\gamma_{LG} > \gamma_c$ molharão apenas parcialmente o sólido ($\theta > 0^\circ$), em função da magnitude da tensão superficial do líquido (γ_{LG}) (OZCAN, 1992).

Torna-se importante esclarecer o conceito de “sólidos de alta energia” e “sólidos de baixa energia”. Segundo Fox e colaboradores (FOX, HARE e ZISMAN, 1955), o primeiro grupo é composto por sólidos de alto ponto de fusão, tais como o diamante, quartzo e a maioria dos metais, que apresentam altos valores de energia livre superficial (na faixa de centenas de mNm^{-1}). Por outro lado, o segundo grupo é de sólidos de baixo ponto de fusão, tais como polímeros orgânicos e ceras, que apresentam valores de energia livre superficial variando na faixa de 25-100 mNm^{-1} .

Segundo Zisman (ZISMAN, 1964), o gráfico de $\cos\theta$ versus γ_{LG} para uma superfície de baixa energia geralmente fornece uma reta, a menos que as moléculas do líquido formem ligações de hidrogênio com o sólido; pois neste caso observou-se uma curvatura. A utilização de uma série homóloga de líquido não é estritamente necessária se pequenos desvios dos dados são aceitáveis. De acordo com Parekh e Aplan (PAREKH e APLAN, 1985), este fato é de particular importância em sistemas minerais nos quais líquidos com relativamente altas energias livres superficiais (valores maiores que 30 mNm^{-1}) são requeridos para a determinação de γ_c .

Figura 3.3 – Representação do conceito de tensão crítica de molhabilidade de Zisman (ZISMAN, 1964).

Um procedimento desenvolvido por Yarar e Kaoma (YARAR e KAOMA, 1984), denominado “flotação gama” (*gamma flotation*), consiste em controlar γ_{LG} tal que γ_c do mineral que se deseja flotar satisfaça a condição $\gamma_{LG} > \gamma_c$, enquanto que os minerais que não se deseja flotar satisfaçam a condição $\gamma_{LG} \leq \gamma_c$, isto é, a recuperação seja nula. Segundo Ozcan (OZCAN, 1992), o melhor método para comparar diferentes minerais com base em seus valores de γ_c é aquele que usa o sistema metanol/água. Assim, o controle de γ_{LG} é realizado usando soluções compostas de metanol ($\gamma_{LG} = 22,7 \text{ mNm}^{-1}$ a 20°C) e

água ($\gamma_{LG} = 72,8 \text{ mNm}^{-1}$ a 20°C) em diferentes proporções. O valor de γ_c para um mineral pode ser determinado por experimentos de flotação-gama: a tensão superficial crítica de molhabilidade (γ_c) de um mineral é o valor de γ_{LG} no qual a recuperação (R) atinge o valor zero, isto é, $R=0$.

A Figura 3.4 ilustra a utilização da técnica de flotação-gama para determinação de γ_c do minério de apatita de Cajati-SP, após contato com reagentes de flotação amido - depressor (37,5mg/L) e Berol[®]867- coletor (25mg/L) em pH=10,6. Nessa figura 3.4, a magnitude de γ_c , foi determinada graficamente, através de uma reta que constitui o prolongamento da curva de recuperação (R) versus γ quando $R=50\%$. O intercepto de tal reta com o eixo das abscissas constitui o valor de γ_c (MARTINS, LEAL FILHO e PAREKH, 2009). Tal técnica obedece à metodologia desenvolvida por Yazar e Kaoma (YARAR e KAOMA, 1984).

Figura 3.4 – Exemplo de determinação experimental de γ_c através de resultados de ensaios de flotação-gama (MARTINS et al, 2009).

3.1.2 Molhabilidade *versus* Desempenho da flotação

Utilizando duas diferentes técnicas experimentais, Martins e colaboradores (MARTINS, LEAL FILHO e PAREKH, 2009) determinaram a magnitude de γ_c para partículas de apatita previamente tratadas com reagentes de flotação (amido=37,5mg/L; Berol[®]869= 25mg/L em pH=10,6). Os resultados são apresentados na Tabela 3.2, onde se verifica que a tensão superficial da solução deve ser superior a 34-35 mNm⁻¹ a fim de que as partículas de apatita não sejam completamente molhadas pela solução da flotação, isto é, que apresentem $\theta > 0^\circ$.

Tabela 3.2– Tensão superficial crítica de molhabilidade da apatita (MARTINS, LEAL FILHO e PAREKH, 2009)

Abordagem Experimental	Tensão Superficial Crítica de Molhabilidade (*)
Método (FOX, ZISMAN, 1950) e (ZISMAN, 1964)	33,9 mNm ⁻¹
Método (YARAR, 1984)-Gamma Flotation	34,7 mNm ⁻¹

(*) Após condicionamento com amido (37,5mg/L), Berol[®]869 (25mg/L) em pH=10,6.

O trabalho de Martins e colaboradores (MARTINS, LEAL FILHO e PAREKH, 2009) também indica ser possível determinar um valor de tensão superficial que propicia uma máxima seletividade (Seletividade de Schultz) na separação entre apatita e minerais de ganga. Tal comportamento é ilustrado na Figura 3.5, onde se verifica que, se a flotação for executada sob uma tensão superficial da ordem de 50,5 mNm⁻¹, será possível obter uma máxima seletividade na separação apatita/minerais de ganga, isto é, a diferença entre recuperação de apatita e recuperação de ganga (seletividade de Schultz) atinge seu máximo.

Figura 3.5 – Influência da tensão superficial na eficiência da separação (E.S.) apatita/ganga (MARTINS, LEAL FILHO, PAREKH, 2009).

Os resultados reportados por Martins e colaboradores (MARTINS, LEAL FILHO, PAREKH, 2009) não se referem especificamente às partículas grossas de apatita, devido ao fato de terem utilizado uma população de partículas que apresentava diâmetros que variavam entre $20\mu\text{m}$ e $295\mu\text{m}$, distribuição granulométrica esta que é típica de minérios que alimentam processos industriais de flotação no Brasil. Ensaio de flotação com minérios de fosfato, utilizando uma dosagem de coletor capaz de produzir concentrados com teor de P_2O_5 maior que 35% são realizados com soluções que exibem tensão superficial da ordem de 35-40 mNm^{-1} .

Tal faixa de valores de tensão superficial, se comparada ao da tensão superficial crítica de molhabilidade de apatita previamente tratada com reagentes de flotação (34-35 mNm^{-1}) sugere que as partículas intermediárias e finas, embora apresentem ângulos de contato de baixa magnitude ($10^\circ < \theta < 30^\circ$), são capazes de resistir à turbulência existente nas células de flotação e flutuar. Tal premissa é corroborada por Schulze (SCHULZE, 1984). O mesmo raciocínio não poderia ser utilizado para as partículas grossas, visto que estas são muito mais sensíveis à turbulência existente nas células de flotação e,

deste modo, necessitarão ângulos de contato muito mais altos. Com base neste raciocínio, que é totalmente embasado pela literatura corrente; esta abordagem poderá indicar qual o ângulo de contato mínimo que é requerido para que partículas grossas de apatita e quartzo consigam vencer a turbulência existente nas células de flotação. Tal valor pode ser comparado com os de modelos de Schulze (SCHULZE, 1984), Jowett (JOWETT, 1980) e Ralston (RALSTON et al , 1999).

3.2 Automação e controle de operações unitárias de tratamento de minérios

O modelamento matemático das operações unitárias da mineração, o uso de recursos computacionais no planejamento das atividades mineiras e o controle e automação de seus processos têm criado uma grande interface com as áreas de Informática e Indústria / Eletrônica, respectivamente. Hoje, os desenhos de mapas de mina deixaram de ser realizados em prancheta para serem realizados em computadores, utilizando-se o AutoCad. Diversos outros programas computacionais são utilizados para o planejamento de lavra, além da modelagem e controle e automação das operações unitárias, tanto da lavra quanto do tratamento de minérios. No que diz respeito a operação unitária de flotação, recentemente a ABB desenvolveu uma estratégia de controle para um circuito de flotação com base no modelo de controle preditivo (MCP) utilizando sistemas dinâmicos com diferentes lógicas, na qual testes foram realizados em um circuito de flotação de zinco como descrito em (GAULOCHE et al, 2008). O objetivo era maximizar o valor da produção ou o rendimento mediante a utilização otimizada dos instrumentos disponíveis no circuito, isto é, atuadores, sensores e circuitos de controle de baixo nível. Em geral, apenas para controlar uma instalação de flotação limita-se a informação de medição *in situ* sobre a química da superfície da mistura sólido / líquido que está disponível. A falta de conhecimento sobre a química de superfície não permite a operação e controle da planta na sua máxima eficiência. No entanto, usando novos parâmetros de entrada, como a tensão superficial da suspensão e, por conseguinte a otimização deste modelo, o tempo de vida e a rentabilidade da planta poderiam ser aumentadas significativamente.

Segundo estes estudos realizados pela ABB (GAULOCHER et al, 2008); o método de controle preditivo (MCP) requer de 3 a 4 fatores principais: um modelo dinâmico do processo, medidas ou estimativas das variáveis de estado internos (tais como a composição da fase de polpa em cada célula), além do objetivo a ser otimizado e as possíveis restrições do processo. Normalmente, o aumento do controle do processo está associado a precisão do modelo do processo. Contudo, esta precisão está diretamente ligada a uma instrumentação mais específica e por conseguinte mais cara devido a sua complexidade e aos tipos de sensores a serem utilizados. A figura 3.6 apresenta uma célula de flotação com sensores e atuadores.

Figura 3.6: Célula de flotação com sensores, atuadores e sistema de controle.

O sistema de controle é alimentado pela tensão superficial passando as informações ao sensor que, finalmente, controla os atuadores na célula de flotação para melhorar a eficiência de separação.

Foi proposto um sistema para controlar o processo de flotação que compreende um instrumento com sensor para medir continuamente a tensão de superfície da polpa e por outro lado um controlador para controlar o processo de flotação com base num modelo de circuito de flotação. Uma ilustração esquemática da configuração de controle de flotação é mostrada na

Figura 3.6. A tensão superficial passa a ser um dado essencial sobre a química de superfície no processo de flotação, e como tal permite um refinamento de um modelo de polpa utilizada pelo método de controle preditivo (MCP) para o controle do processo de flotação. A medição da tensão superficial continuamente ou repetidamente (por exemplo, a cada intervalo de minutos) e diretamente na célula de flotação ou de um by-pass da célula de flotação produz valiosas amostras de medição em tempo real, servindo de base para ações de controle de processo no futuro. Em conjunto com vários outros sinais de sensor, as ações de controle ou set-points para as variáveis manipuladas, tais como a taxa de fluxo de ar, o nível de camada de espuma e da espessura, e adição de produtos químicos são determinados. Os parâmetros resultantes são ainda utilizados para deduzir um ou mais valores que são necessários para controlar ativamente o processo de maneira a manter ou melhorar a sua eficiência.

A medição da tensão superficial de líquidos em ambiente industrial de maneira *on-line* é uma tarefa desafiadora. A maioria dos tensiômetros de superfície, como por exemplo a placa de Wilhelmy, não é um dispositivo robusto o suficiente para este ambiente, suscetíveis e adequados para análises laboratoriais de processo. No entanto, existem algumas empresas que oferecem instrumentos para aplicações *on-line*, por exemplo, para processos de limpeza industrial em semicondutores ou indústria automotiva (SCHUEMANN, 2009). Outra aplicação é de flotação de destintagem na indústria de papel para os quais as linhas de dispositivos de monitorização são avaliadas e discutidas em (PUGH, 2001).

Entre os métodos acima discutidos para medir a tensão de superfície, um dos mais adequados para aplicação no ambiente de flotação de minerais é o método da pressão máxima de bolha (KRAMER et al, 2012).. No entanto, para estas medições diretas *on line*, alguns desafios que exigem disposições físicas específicas e conceitos de compensação são descritos a seguir:

- Pressão: Alterações de pressão, por exemplo, causadas pela variação dos níveis de líquido. Este efeito pode ser compensado por meio de um instrumento

com dois capilares de diferente diâmetro do orifício, um assim chamado de tensiômetro de bolha diferencial (PUGH, 2001; CHRISTENSEN et al, 1995).

- Temperatura: A tensão superficial é dependente da temperatura (tipicamente para soluções aquosas: $d\gamma/dT \approx 0,14 \text{ (mN / m) / K}$). Se um ou mais sensores de temperatura são adicionados ao sistema, as variações térmicas podem ser monitoradas e conseqüentemente compensadas.

- Viscosidade: Se a viscosidade do líquido aumenta a resistência hidrodinâmica do líquido contra as bolhas aumenta significativamente. A fim de tornar o valor de tensão de superfície independente destes efeitos de viscosidade, a razão entre as taxas de bolha ao longo dos dois capilares pode ser ajustada de uma maneira otimizada. Detalhes desta compensação são descritos em (CHRISTENSEN et al, 1995; JANULE, 2005). Alternativamente, pode-se medir a viscosidade usando um sensor adicional e usar este sinal de compensação (tal como a compensação de temperatura, já citada).

- fluxo do líquido / suspensão. Cisalhamento ou efeitos de fluxo ou de mistura do líquido no recipiente devido a turbulência pode ter um efeito adverso sobre o processo de formação de bolhas e seu descolamento. Isto pode ser atenuado através de meios mecânicos, por exemplo, um cesto poroso colocado na frente dos capilares ou fazendo a medição de um by-pass, onde o fluxo é tamponado.

- Contaminação: escolha cuidadosa do material do capilar e o tamanho do orifício, este cuidado é importante para atenuar os problemas de entupimento destes capilares. Capilares de aço inoxidável (energia superficial: 30-40 mN / m) podem ser a melhor escolha, uma vez que são robustos, lisos(sem rugosidades) (JANULE, 2005).

Outro exemplo importante de automação é aquele descrito por (SCHUEMANN, 2009), na qual peças metálicas com requisitos especiais de superfície, passam por um processo de limpeza, fundamental para um posterior tratamento de superfície com subsequente revestimento. Se ocorrer de alguma

forma deficiência neste processo de limpeza, defeitos na qualidade da superfície do produto assim como custos elevados podem provocar impactos indesejáveis para a sua manutenção. A utilização adequada de concentrações definidas dos componentes, como por exemplo, surfactantes, podem garantir ótimos resultados nestes processos de limpeza aquosos.

Os Processos de limpeza industriais e aquosos de peças metálicas em geral, consistem em procedimentos de limpeza e posterior enxague em diversos banhos. Em primeiro lugar, os banhos de limpeza removem a contaminação da superfície do metal, seguidos pelos banhos de lavagem para eliminar a maior contaminação, bem como resíduos de agentes de limpeza.

Há um potencial de otimização em relação a pontos econômicos e ecológicos deste processo. O controle dos parâmetros do processo essenciais para a qualidade da limpeza, isto é, a concentração do agente de limpeza e uma dosagem ideal de utilização deste agente, são parâmetros que podem ser monitorados de forma contínua e discreta. A influência da concentração de surfactante e seu poder de limpeza são medidos com a ajuda da tensão superficial dinâmica. A monitorização contínua da concentração de agente de limpeza permite uma dosagem orientada para o consumo e, assim, uma otimização econômica e ecológica dos processos de limpeza. Esta otimização inclui:

- a) uma diminuição nos custos de utilização de agentes de limpeza, evitando assim o acúmulo de componentes do agente de limpeza em banhos de lavagem subsequentes;
- b) prolongamento da vida útil do banho;
- c) diminuição nos custos de água e gestão de águas residuais.

O controle da concentração de surfactante e de sua dosagem de acordo com o consumo são possíveis devido ao parâmetro da tensão superficial. Portanto, tensiômetros de bolha de pressão são usados para medir a concentração de agentes ativos de superfície livre. Em processos de limpeza, estes agentes tensioativos livres estão disponíveis para remover a

contaminação de óleo e da superfície do metal. A corrente de alimentação de limpeza pode ser controlada usando este método.

O controle da concentração de surfactante através da medição da tensão superficial de líquidos de processo em banhos de limpeza permite um uso adequado dos componentes tensioativos. Tensiômetros de pressão de bolha medem a tensão de superfície em função do método de pressão diferencial. Neste processo, o ar é bombeado através de um capilar no líquido a ser analisada. Um sensor especial mede a pressão interna da bolha desenvolvida no pico do capilar. A tensão superficial dinâmica (σ) é calculada fazendo-se a diferença da pressão máxima e mínima da bolha e a utilização do fator de calibração k:

$$\sigma = k \cdot \Delta p, \text{ com } \Delta p = p_{max} - p_{min} \text{ (Equação 3.2)}$$

Os tensiômetros de pressão bolha são calibrados em água pura, livre de surfactantes. O fator de calibração k é determinado automaticamente pelo dispositivo de medição independente do tempo de vida da bolha. O método de pressão diferencial simplifica consideravelmente a operação com os tensiômetros porque a medição não depende da profundidade de imersão do capilar no líquido. Em contraste com os métodos de medição da tensão estática de superfície, o método de medição dinâmico permite a medição da concentração de agente tensioativo acima da concentração micelar crítica (CMC), que é o intervalo de concentração padrão usado em processos de limpeza à base de água. A condição prévia para a medição é a quantificação da relação entre o valor de concentração de surfactante do processo e a tensão superficial.

A tensão superficial dinâmica depende da idade de uma superfície recém-criada. As diferenças quantitativas de valores de tensão superficial dinâmica de diferentes concentrações de agente tensioativo dependem da idade superfície (tempo de vida da bolha). Para o gerenciamento de processo de forma econômica e com alta confiabilidade, a concentração de surfactante tem que ser mantido dentro dos limites pré - estabelecidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta detalhes do sistema experimental adotado no desenvolvimento desta pesquisa.

4.1 Materiais

4.1.1 Minérios utilizados

Fosfatos padrão proveniente da jazida de Cajati-SP foram utilizados para preparar polpas minerais que foram submetidas a medidas de tensão superficial da água e ensaios de flotação em escala de laboratório.

4.1.2 Reagentes

Água deionizada (pH = 5,8; condutividade elétrica = $1,7 \times 10^{-6} \text{S/cm}$) foi utilizada no preparo de soluções. Esse material foi utilizado quando se desejava medir a tensão superficial da água.

Soluções-mãe foram preparadas para reproduzir as características da água da flotação do minério de fosfato padrão de Cajati, que contém 0,0008 mol/L de Ca^{2+} e 0,00013 mol/L de Mg^{2+} (LEAL FILHO, 2002). Com este intento, adicionou-se 0,0008 moles de CaCl_2 e 0,00013 mol/L de MgCl_2 à água deionizada. Tal concentração de eletrólitos resultou em uma força iônica de $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, que foi calculada pela equação 4.1.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^3 C_i Z_i \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde:

C_i é a concentração do íon “i” na solução;

Z_i é a carga do íon “i”.

4.1.3 Modificador

Amido de milho foi utilizado por ser o agente depressor utilizado na flotação de fosfato no Brasil. Sabe-se que a flotação de fosfato é geralmente conduzida em soluções que podem conter $\sim 47\text{mg/dm}^3$ de amido de milho. De acordo com (GRACZA, 1965), o amido é constituído não apenas por polissacarídeos, mas também por proteínas e lipídeos. Dependendo da sua fonte (como milho, trigo ou batata), amido pode conter 0,01-0,05% de nitrogênio, um componente importante das proteínas. Deste modo, a presença da molécula de amido na solução de flotação pode causar interferência na determinação da concentração do coletor pelo método de Bradford (BRADFORD, 1976). Por isso, foi necessário avaliar a influência do amido nas determinações de coletor residual pelo método Bradford.

No sistema de flotação adotado pela Vale Fertilizantes (Unidade de Cajati), o amido de milho atua como depressor de carbonatos. O produto usado no processo industrial não é uma substância pura. Na verdade, trata-se de uma farinha grosseira, amarelada (gritz) comumente utilizada como alimento. A solução de amido foi preparada de acordo com os mesmos procedimentos adotados pela Vale Fertilizantes: 2 gramas de farinha de milho foram colocados dentro de um béquer de 200mL. Solução de NaOH (10% p/v) foi adicionada à farinha (gota a gota), sob agitação, até uma massa de 0,4 gramas de NaOH ser adicionada ao sistema. Depois da preparação do amido, a solução foi transferida para um balão de 200mL, adicionando-se água deionizada até atingir o menisco. Deste modo, obteve-se a concentração da solução de amido a 1% p/v.

4.1.4 Reguladores de pH

Solução de hidróxido de sódio (10% p/v) foi utilizada para corrigir o pH da polpa para valores próximos aos da prática industrial (pH~10,5). As soluções foram preparadas solubilizando $10,00 \pm 0,01\text{g}$ de NaOH (pureza analítica) em água deionizada e avolumadas em balão de 100mL.

4.1.5 Coletores

Berol[®]867 (fornecido pela Akzo-Nobel) é utilizado como agente coletor de apatita no circuito industrial da Vale Fertilizantes. Por isto, tal reagente foi utilizado nas soluções submetidas a medidas de tensão superficial.

O coletor Berol[®]867 é um sarcosinato de cadeia longa (Figura 4.1), misturado com um surfactante não-iônico (SCHRODER, 1986).

Figura 4.1 - Ilustração da molécula de alquilsarcosinato (SCHRODER, 1986).

É importante enfatizar que o Berol[®]867 é constituído não apenas por sarcosinatos de alquila, mas também por nonilfenoletoxilado (SCHRODER, 1986) e, além disso, ele é adicionado a uma solução que contém cálcio ($8,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$), magnésio ($1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$) e carboidratos (amido de milho). De acordo com a informação apresentada na Tabela 5.18, estes componentes não parecem interferir com a determinação analítica.

Soluções-mãe de Berol[®]867 (alquil sarcosinato de sódio) foram preparadas na concentração de 1%p/v, obedecendo aos seguintes procedimentos:

- i. $1,00 \pm 0,01 \text{ g}$ de Berol[®]867 era pesado em um béquer;
- ii. Adicionavam-se 20mL de água deionizada ($T \pm 40^\circ\text{C}$), solubilizando-se facilmente toda a massa sob agitação moderada. Em seguida, a solução era avolumada com água deionizada em balão de 100 mL
- iii. Novas soluções eram preparadas imediatamente antes de serem usadas, para evitar degradação microbológica. Por diluição da solução-mãe foram obtidas as concentrações requeridas nos ensaios.

Soluções de oleato de sódio foram utilizadas para medidas de tensão superficial, embora o coletor utilizado na planta industrial de Cajati seja um alquil sarcosinato de sódio (Berol[®]867). Todavia, ácidos graxos têm sido usados como coletores em outras usinas de flotação brasileiras de fosfato (Araxá-MG, Tapira-MG e Catalão-GO). Soluções-mãe (1%p/v) foram preparadas como segue:

- i. 1g de ácido oleico (Synth) em 1mL de NaOH (10% p/v), sob agitação com 20mL de água deionizada, avolumando em balão de 100mL com água deionizada (pH = 11,0 – 11,5);
- ii. Novas soluções foram preparadas imediatamente antes de serem usadas. Por diluição da solução-mãe foram obtidas as concentrações requeridas nos ensaios.

4.1.6 Corante para determinação de coletor residual

O corante *Coomasie Brilliant Blue* G-250 foi utilizado para medir a concentração residual de Berol[®]867 na água da flotação. Tal corante foi preparado por dissolução de 0,05 g de *Coomasie Brilliant Blue* G-250, com um volume de água de $5,0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ (água de grau analítico). Usando micropipeta, um volume de $2,0 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$ de corante foi adicionado em soluções contendo Berol[®]867 nas concentrações variando de 0mg/dm³ a 100mg/dm³.

4.1.7 Equipamentos utilizados

O equipamento *Sensadyne IP6000-PC*: foi utilizado para medir a tensão superficial de polpas de flotação em escala de laboratório e industrial (Vale Fertilizantes, Unidade de Cajati-SP).

- a) Tensiômetro Kruss K10 – Método da Placa de Wilhelmy (MPW): foi utilizado como referência para as medidas de tensão superficial obtidas através do tensiômetro IP 6000-PC.

b) Espectrofotômetro Lambda-11(Perkin Elmer): foi utilizado para as medidas de absorvância de soluções contendo diferentes concentrações (originais e residuais) do coletor Berol[®]867.

4.2 Métodos

4.2.1. Medidas de tensão superficial por pressão máxima de bolha

Medidas de tensão superficial pelo Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) foram realizadas através do equipamento denominado *Sensadyne IP6000-PC* (Figura 4.2), cujo princípio de funcionamento é apresentado a seguir. Ele foi utilizado para medir a tensão superficial de polpas de flotação tanto nos ensaios de flotação em escala de laboratório, como também realizar medições *on-line* em circuito industrial de flotação de fosfato (Vale Fertilizantes – Unidade de Cajati-SP).

Figura 4.2 – Ilustração do equipamento utilizado para medir tensão superficial através do Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB)

O tensiômetro Sensadyne IP6000 dispõe de duas sondas (capilares) que exibem diferentes diâmetros de orifício (0,5 mm e 4,0 mm). Uma vez que o método demanda que se borbulhe gás (ar comprimido) continuamente dentro da solução, ele também permite uma contínua medição da tensão superficial.

Conforme ilustra a Figura 4.3, os dois capilares são mantidos dentro de uma gaiola perfurada que permite que o líquido (solução) penetre dentro da mesma e entre em contato com os capilares, onde um gás inerte (nitrogênio) é

soprado. Tal gaiola é utilizada para minimizar efeito da turbulência, assim como impedir a ocorrência de dano físico aos capilares.

Figura 4.3 – Esquema de medida da tensão superficial através do MPMB.

(FAINERMAN, MILLER e JOOS, 1994)

O MPMB se baseia na medida da pressão máxima exercida por bolhas de um gás inerte que são geradas no interior de um líquido cuja tensão superficial se deseja determinar (FAINERMAN, MILLER e JOOS, 1994). O princípio de funcionamento é ilustrado na figura 4.4, onde se pode observar a ocorrência dos seguintes passos:

a) Um gás inerte é borbulhado dentro de um fluido através de dois capilares de diâmetro conhecido (0,5-4,0mm). O *modus operandi* é ilustrado na Figura 4.4.

b) Na ponta do orifício do capilar, onde se produzem as bolhas de gás, cria-se uma interface líquido/gás que aumenta sua área continuamente, na medida em que o gás passa pelo capilar e alimenta a bolha formada;

c) Este processo faz com que a pressão no interior da bolha cresça continuamente até um máximo valor máximo. Neste ponto, o diâmetro da bolha é igual ao diâmetro do orifício do capilar. O tempo gasto para que ocorra este crescimento é chamado de “idade da superfície” (*surface age*);

Figura 4.4 – Esquema ilustrativo do Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) (FAINERMAN, MILLER e JOOS, 1994)

d) Além deste ponto, a pressão cresce muito rapidamente, fazendo com que a bolha se solte do capilar e a formação de uma nova bolha se inicie. Este tempo é chamado de *dead time*;

e) Os tensiômetros que utilizam esta técnica monitoram a diferença entre a pressão inicial (mais baixa) e a pressão em que a bolha se solta do capilar (pressão mais alta). A magnitude da tensão superficial (γ) é determinada pela equação 4.2.

$$p(t) = \frac{2\gamma}{r(t)} + \rho gh + f \quad (\text{Equação 4.2})$$

$p(t)$ é a pressão no instante t ;

ρ é massa específica do líquido;

g é a aceleração da gravidade

f é um fator de correção do equipamento

γ é a tensão superficial do líquido através do qual as bolhas são formadas

$r(t)$ é o raio de curvatura da bolha em um determinado instante t ;

h é a altura da coluna de água que existe sobre o orifício do capilar;

Enquanto os métodos clássicos de equilíbrio medem somente a tensão superficial estática, o MPMB permite medir tanto a tensão de equilíbrio (estática) como a tensão dinâmica, uma vez que se pode escolher a velocidade da formação das bolhas. Um trabalho mais recente de Fainerman e colaboradores (FAINERMAN et al, 2004) ainda ressaltam as seguintes vantagens do uso deste método:

a) Os tensiômetros podem ser usados em medições contínuas e on line, já que a medida é realizada diretamente no líquido;

b) A existência de uma gaiola que abriga os tubos capilares torna a medida imune a flutuações no nível do líquido, assim como de eventuais efeitos da turbulência;

c) A medida de pressão permite separar o líquido (onde o gás é borbulhado) do elemento sensor, uma vez que o transdutor de pressão pode ser posicionado longe do local da medição;

Muitos mecanismos relevantes para o controle do processo de flotação, como a adsorção de surfactantes nas interfaces S/L e L/G ocorrem em intervalos de tempo muito curtos (COMLEY et al, 2002). O MPMB pode realizar medidas dentro desta escala de tempo, visto que uma larga faixa de tempo pode ser ajustada para a realização das medidas (de milisegundos a 10 segundos).

4.2.2 Método da Placa de Wilhelmy (MP)

A Placa de Wilhelmy apresenta poucos centímetros quadrados de área, é normalmente feita de platina. Todavia, a literatura (SHAW, 1975) informa que sua composição não é relevante para os resultados das medidas de tensão superficial, desde que o material seja perfeitamente molhado pelo líquido ou

solução. Por outro lado, a limpeza da placa é um fator crítico para a obtenção de resultados confiáveis e reprodutíveis.

A medida da tensão superficial através deste método é realizada ao se forçar placa a penetrar o líquido ou solução. A resistência do líquido à penetração da placa é monitorada através de uma microbalança, calculando-se a tensão superficial através da equação 4.2. O balanço de forças da medição é ilustrado na Figura 4.5.

$$\gamma = \frac{F}{l \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Onde:

l = Perímetro molhado ($2w + 2d$);

W = Largura da placa;

d = Espessura da placa;

θ = Ângulo de contato entre a fase líquida e a placa.

Figura 4.5 – Ilustração do Método da Placa de Wilhelmy (SHAW, 1975)

4.2.3 Espectrofotometria de UV-visível

Espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, segundo o dado registrado for de absorbância ou transmitância, respectivamente. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu “espectro de absorção” (SILVERSTEIN, BASSLER e MORRILL, 1991). A Figura 4.6 ilustra os componentes principais de um espectrômetro.

Figura 4.6 - Esquema dos componentes principais de um espectrofotômetro

A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer. Quando a região espectral usada é a ultravioleta/visível, são necessários componentes óticos de quartzo e detectores altamente sensíveis capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que atua o instrumento. Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções, detectores e indicadores de sinal. (SILVERSTEIN, BASSLER e MORRILL, 1991).

4.2.4 Procedimentos no laboratório físico-químico de interfaces (LFQI)

O fluxograma apresentado na figura 4.7 refere-se aos procedimentos adotados no laboratório desde a calibração até a determinação da concentração residual de coletor.

Figura 4.7 – Fluxograma do processo realizado no laboratório (LFQI – Laboratório Físico – Químico de Interfaces – Depto de Minas e Petróleo).
(fonte: autor)

4.2.5 Procedimentos na usina de Cajati

Os procedimentos adotados na Usina de Cajati estão apresentados na figura 4.8:

Figura 4.8 – Fluxograma de processo adotado na Usina de Cajati. (fonte: autor)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composições química e mineralógica do minério de fosfato

Foi utilizado o Minério Fosfato Padrão (MFP) que exibe bom desempenho no circuito industrial de flotação da jazida de Cajati - SP, sendo que nesta tese e sua composição química é apresentada de acordo com a Tabela 5.1:

Tabela 5.1: Composição química do minério de fosfato padrão.

Minério	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
MFP	5,43	43,67	7,32	4,32	1,31	0,50	0,27

É importante observar que o desempenho da flotação em escala industrial foi muito bom quando esta amostra de minério foi usada (MFP). Desta maneira, espera-se que esta amostra da qual é composta predominantemente de minério de fosfato das quais está completamente adaptado as condições correntes da planta industrial. A amostra de minério padrão (MFP), apresentou teores mais elevados de P₂O₅, CaO e MgO se comparados com outros minérios de fosfato que alimentaram a usina.

Baseado na composição química (Tabela 5.1), dados de difração de raios X e informações da mineralogia típica do corpo de minério de Cajati, provenientes da literatura (MARTINS, LEAL FILHO e PARECK 2009; BRUMATTI e SANT'AGOSTINO, 2010), é possível avaliar a composição mineralógica do minério, cujos resultados são exibidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Avaliação da composição mineralógica do minério de fosfato proveniente de Cajati-SP.

Minério	Composição Mineralógica (%)			
	Apatita	Carbonatos	Silicatos	Outros
MFP	13	77	8	2

De acordo com apresentado O mais importantes silicatos encontrados no minério são as seguintes espécies: diopsídio; forsterita; phlogopita e tremolita (BRUMATTI e SANT'AGOSTINO, 2010).

Distribuição granulométrica da amostra do minério (MFP) é apresentado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Distribuição do tamanho da partícula do minério de fosfato proveniente de Cajati-SP

Tamanho da Partícula (µm)			Distribuição de tamanho (%)	
			MFP	
Limite Superior	Limite Inferior	Média	Retido	Acumulado
-	595	-	2,4	2,4
595	420	508	5,6	8,0
420	297	359	12,7	20,7
297	210	254	13,8	34,5
210	149	180	18,6	53,1
149	74	112	24,9	78,0
74	44	59	9,8	87,8
44	-	-	12,2	100,0
Total			100,0	-

No que diz sendo respeito à Tabela 5.3, é importante ressaltar que qualquer tamanho relatado nessa tabela representa a média aritmética entre a abertura de duas telas (limites superior e inferior) usada para definir as classes de distribuição de tamanho. Desta forma, qualquer classe de tamanho é caracterizada por um limite superior (da abertura da tela o que permitiu a massa a passar através dela) e um limite inferior (a abertura da tela, que manteve a massa de minério).

Em relação à solubilidade natural do minério fosfatado oriundo da jazida de Cajati-SP, a concentração de cálcio e de magnésio em solução a pH = 10,6 (pH de suspensão) depois de 15 minutos de contato com o meio aquoso é ilustrado na tabela 5.4. De acordo com (PINA et al, 2011), o tempo de 15 minutos é suficientemente elevado para atingir o equilíbrio de solubilidade para o sistema específico.

Tabela 5.4 – Concentração de Ca e Mg na solução após 15 minutos de contato minério/água.

Minérios	Concentração na solução de flotação(mol/dm ³)	
	pCa (*)	pMg (**)
MFP	3,1	3,9

(*) $-\log[\text{Ca}]$ (**) $-\log[\text{Mg}]$.

A concentração de Mg na água da flotação pode ser usada para os seguintes fins:

a) Um parâmetro para indicar se um minério de fosfato tende a ser problemática ou não durante a flotação;

b) Porque coletores aniônicos de cadeia longa, como os ácidos graxos (ou os sarcosinatos) podem reagir com o Ca^{2+} e Mg^{2+} , que existe na solução e, assim, prejudicar o desempenho de flotação, a solubilidade natural de um minério de fosfato irá indicar o desempenho da flotação antes que o minério alimente a planta industrial;

c) precipitação de massa de sarcosinato de cálcio na solução de flotação causa a redução da concentração do agente tensioativo na solução. Esta reação irá diminuir a concentração de surfactante em solução, provocando um aumento na magnitude da tensão superficial. Por outro lado, tal aumento na magnitude da tensão superficial, não significa que o coletor foi adsorvido nas partículas de apatita, mas, pelo contrário, as moléculas de coletores na sua maioria foram desperdiçadas por precipitação.

Quanto ao grau de liberação da apatita, estudos foram realizados via QemScan no Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM), que pertence à Vale. De acordo com a Figura 5.1 (MFP) tendo em conta todas as classes de tamanho (combinadas), o grau de liberação da apatita (GL) é muito elevado: $GL > 90\%$, o que é justificado pela altura da barra roxa na figura, para o tamanho de fração chamado "combinado", o valor médio de todas as classes de tamanho (Tabela 5.3).

Figura 5.1 Grau de Liberação da apatita proveniente do MFP.

5.2 Comportamentos típicos na flotação do minério de fosfato (MFP)

Testes de flotação realizados com MFP sob condições experimentais (amido de milho = 130 g / t, Berol ® 867 = 100 g / t, pH = 10,6) recomendado pela equipe mina da Vale mostrou um desempenho muito bom, como é descrito na Figura 5.2 (triângulos brancos):

a) Na primeira etapa de flotação (estágio rougher), os ensaios de concentrado renderam 18,8% de P_2O_5 e recuperação de apatita (P_2O_5 recuperação) de 95,8%;

b) A espuma gerada pelo primeiro passo da flotação (concentrado rougher), após serem submetidos ao estágio cleaner-1, produziu um concentrado no ensaio de 28,5% de P_2O_5 seguido por recuperação de apatita de 94,5%;

c) A espuma fornecida pela segunda etapa da flotação (concentrado cleaner-1), após serem submetidos ao estágio cleaner-2, produziu um concentrado no ensaio de 36,3% de P_2O_5 seguido por recuperação de apatita de 89,9%.

Figura 5.2 - Recuperação versus grau de P_2O_5 no rougher, concentrados cleaner-1 e cleaner-2.

Durante a execução das experiências de flotação com MFP, polpa (sólidos + água) foi amostrado a partir da célula de flotação para medição da tensão superficial através do método da placa de Wilhelmy. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5. Eles referem-se ao valor médio das últimas 10 medições.

Tabela 5.5 - Valores de tensão superficial medidos durante teste de flotação com MFP.

Amostras de Polpa coletadas	Tensão Superficial (mNm^{-1})
Após adição de surfactante na polpa (*)	34,4 $\pm$ 0.0
Após 2 minutos de condicionamento do surfactante (**)	37,6 $\pm$ 0.0
Antes de iniciar a flotação cleaner-1	40,3 $\pm$ 0.0
Antes de iniciar a flotação cleaner-2	40,5 $\pm$ 0.0

(*) Berol ® 867 = alquil sarcosinato (a concentração do coletor foi de 36,4 mg/dm^3).

(**) Pouco antes de ligar a injeção do gás e começar a flotação rougher.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.5, é possível ver que:

a) Após adição do coletor (surfactante), a tensão superficial da solução de flotação está no seu valor mínimo: 34,4 mNm^{-1} . No entanto, durante 2 minutos de condicionamento do coletor aumenta de 34,4 mNm^{-1} a 37,6 mNm^{-1} . Isso é um indicativo de que o coletor foi transportado a partir da interface ar / solução para a interface mineral / solução. Além disso, precipitação de sarcosinato de cálcio ou de magnésio na solução de flotação pode também acontecer e, neste caso, espécies coletoras não têm a oportunidade de adsorver na interface mineral / solução, causando um desperdício de coletor;

b) Porque a espuma produzida pelo estágio rougher é misturada com água pura para completar o volume da célula de flotação e permitir a execução do estágio cleaner-1, a tensão superficial da solução atinge 40,3 mNm^{-1} imediatamente antes de iniciar o estágio cleaner-1;

c) Uma quantidade extra de água é adicionada à espuma gerada pelo cleaner-1, a fim de preencher o volume da célula de flotação e permitir a execução do estágio cleaner-2. Essa adição de água contribui para diluir a

concentração de surfactante e, assim, aumentar a tensão da superfície da solução, a partir de $40,3 \text{ mNm}^{-1}$ para $40,5 \text{ mNm}^{-1}$.

5.3 Medições exploratórias de tensão superficial empregando o tensiômetro sensadyne IP6000

Para iniciar as medições da tensão superficial através do tensiômetro IP6000, foi necessário calibrar o equipamento. Água deionizada foi utilizada para obter valores elevados de tensão superficial ($\sim 72 \text{ mNm}^{-1}$) ao passo que as soluções aquosas de etanol foram utilizadas para os valores mais baixos de tensão superficial (28 mNm^{-1} - 44 mNm^{-1}). Para conduzir as medições de tensão superficial com água deionizada, o diâmetro do segundo capilar ($D2 = 0,5$ milímetros versus $D2 = 1,0 \text{ mm}$) foi variado além do material da qual foram confeccionados: aço inoxidável versus vidro. Demais condições foram avaliadas: temperatura, idade da superfície e intervalo de bolha. Resultados de tensão superficial obtidos são apresentados na Tabela 5.2, após 5 minutos de medição.

Tabela 5.6 - Influência do capilar de diâmetro ($D2$) e do seu material constituinte para os valores medidos de tensão superficial da água deionizada (20°C) depois de 5 minutos.

Capilares		Condições Experimentais			Tensão Superficial (mNm^{-1})		
Material	Diâmetro (mm)	Intervalo de Bolha (s)	Idade de Superfície (s)	Voltagem (V)	Medidas (5 min)	Esperado (*)	Desvio (**)
Aço inox	0,5	0,46	0,40	$\pm 3,0$	$72,6 \pm 0.1$	72,9	-0,3
Aço inox	1,0	0,46	0,44	$\pm 1,2$	$76,6 \pm 0.2$	72,9	+3,7
Aço inox	1,0	1,11	1,09	$\pm 1,2$	$74,4 \pm 0.2$	72,9	+1,5
Vidro	0,5	0,46	0,41	$\pm 3,0$	$73,2 \pm 0.1$	72,9	+0,3
Vidro	1,0	0,46	0,44	$\pm 1,2$	$74,5 \pm 0.1$	72,9	+1,6

(*) Valores de referência (SensaDyne Instrument Division, 1996).

(**) Δ = valor medido – valor esperado.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.6, o menor desvio (Δ) foi obtido com tubos capilares de diâmetro $D_2 = 0,5$ mm, se o intervalo de bolha é mantido em 0,46s (idade de superfície é uma consequência da escolha do intervalo de bolha). Por outro lado, o maior desvio foi observado para os capilares que apresentam $D_2 = 1,0$ mm, independentemente da sua matéria constitutiva (de vidro ou aço inoxidável), para um intervalo de bolha de 0,46s, o desvio (Δ) foi o mesmo: $\Delta = -0,3$ dina / cm.

Como representado na linha 5 da Tabela 5.6, utilizando capilar com $D_2 = 1,0$ mm e aumentando o intervalo de bolha de 0,46s a 1,11s, o desvio (Δ) diminui de $3,7 \text{ mNm}^{-1}$ para $1,5 \text{ mNm}^{-1}$. Isto mostra que capilares de maior diâmetro (D_2) exigem intervalo maior de bolha para produzir melhores resultados. Outras medições são necessárias para indicar o valor do intervalo de bolha mais adequado para determinadas aplicações específicas (Líquidos puros ou soluções surfactantes).

Solução aquosa de Berol ® 867 (concentração = 50 mg / L) foi preparada. Hidróxido de sódio (Grau analítico) foi adicionado à solução, a fim de definir pH = 10,6. As medições da tensão superficial foram realizadas na temperatura de 20,4°C. Os resultados de tensão superficial gerados pelo tensiômetro IP6000 são muito diferentes da magnitude medida pelo método placa de Wilhelmy (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 - Influência do capilar de diâmetro (D2) e do seu material constituinte para os valores medidos de tensão superficial da solução de surfactante (Berol®867 = 50mg/L), 20,4°C após 5 minutos de condicionamento.

Capilares		Condições Experimentais			Tensão Superficial (mNm ⁻¹)		
Material	Diâmetro (mm)	Intervalo de Bolha (s)	Idade de Superfície (s)	Voltagem (V)	Medidas (5 min)	Esperado (*)	Desvio (**)
Aço inox	0,5	0,46	0,40	±3,5	72,7±0.9	30,8±0.1	41,9
Aço inox	1,0	0,46	0,44	±1,3	70,3±0.3		39,9
Vidro	0,5	0,46	0,41	±3,5	73,7±1.3		42,9
Vidro	1,0	0,46	0,44	±1,3	72,6±0.3		41,8

(*) Valores obtidos via Placa de Wilhelmy.

(**) Δ = valor medido – valor esperado.

De acordo com a Tabela 5.7 foi observada uma discrepância entre o valor esperado (30,8 mNm⁻¹ obtidos via Método da Placa de Wilhelmy) versus o valor dado pelo IP6000. Valores extremamente elevados de desvio foram encontrados: $\Delta \sim 40$ mNm⁻¹; com esta medição preliminar, concluímos que esta variação não era viável para a utilização do equipamento IP 6000, fazendo com que buscássemos alternativas para reduzir ao mínimo esta discrepância; uma possível solução surgiu através de informações vindas do fabricante do equipamento, na qual sugeriram que realizássemos testes aumentando o intervalo de bolha (e, portanto a idade de superfície) a fim de dar maior tempo para as moléculas de o surfactante atingir a superfície da bolha, tais recomendações foram adotadas conforme abordado na seção 5.4.

Outras medidas experimentais foram realizadas com misturas de água + etanol, na temperatura ambiente (sem um banho). Os resultados são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Medidas de tensão superficial de misturas água deionizada + etanol na temperatura ambiente (22° - 24°C) via IP6000 (D2 = 0,5mm, aço inox) versus método da placa de Wilhelmy

Condições Experimentais					Tensão Superficial (mNm ⁻¹)		
Mistura água deionizada + etanol	Temperatura (°C)	Intervalo de Bolha (s)	Idade de Superfície (s)	Voltagem (V) (*)	Medidas (5 min)	Espera do (**)	Desvio (***)
20+80	22,0	0,30	0,27	-3,5 a - 1,5	43,7±0.1	42,0	1,7
50+50	22,8	0,30	0,27	-3,0 a -1,0	30,9±0.1	29,5	1,9
70+30	23,5	0,30	0,27	-2,8 a -1,3	27,9±0.1	27,6	0,3

(*) Não é possível controlar

(**) Valores obtidos via Placa de Wilhelmy em 20.4°C

(***) Δ = valor medido – valor esperado.

Durante as medições, os valores de tensão superficial não permitem um controle. A diferença entre o valor medido pelo IP6000 e o valor obtido pelo Método da placa de Wilhelmy(Δ) tende para zero quando a concentração de álcool na mistura aumenta. Os resultados exigem mais estudos para serem totalmente compreendidos. Outra medição exploratória foi realizada com uma solução de sabão (oleato de sódio grau analítico) a uma concentração de 3×10^{-3} mol/L, que é superior à concentração crítica da formação de micelas de ácido oleico ($2,1 \times 10^{-3}$ mol/dm³). Na temperatura de 22,1°C, a magnitude da tensão superficial gerada pelo IP6000 foi de $46,7 \pm 0,1$ mNm⁻¹. O valor esperado era na gama de 25-30 mNm⁻¹.

5.4 Medidas de $\gamma_{L/G}$ de soluções de coletor variando o intervalo de bolha (BI – Bubble Interval).

As soluções aquosas de Berol[®]867 e oleato de sódio foram preparadas com água de pureza analítica, variando a concentração de: 25mg/dm³-150mg/dm³. Elas foram usadas para medir a magnitude da $\gamma_{L/G}$ via Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) e o Método da Placa de Wilhelmy (MPW).

Para realizar medições usando MBPM, o tensiômetro IP6000 foi calibrado com água e etanol de grau analítico a 21°C, utilizando um tubo capilar de aço

inox de 0,5mm de diâmetro. Foi utilizado o mesmo intervalo de bolhas (BI) na qual o equipamento foi calibrado assim como para realizar as medições de $\gamma_{L/G}$ das soluções. Assim sendo soluções de Berol[®]867 e oleato de sódio foram preparadas variando as concentrações: 25mg/dm³ a 150mg/dm³. Elas foram submetidas a medições de $\gamma_{L/G}$ quer por MPMB ou MPW. Porque MPW é um método adequado para medir a tensão superficial de soluções quando ocorre o envelhecimento (Hunter, 1987), e pode ser utilizado como um método de referência para validar os resultados de $\gamma_{L/G}$ gerados pelo MBPM. Desta forma, a diferença (Δ) entre os valores de $\gamma_{L/G}$ produzidos por ambos os métodos (Equação 5.1) constitui um parâmetro útil para investigar a qualidade dos valores de $\gamma_{L/G}$ gerados por MBPM.

$$\Delta = \gamma_1 - \gamma_2 \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde:

γ_1 = Magnitude de $\gamma_{L/G}$ medida pelo MBPM;

γ_2 = Magnitude de $\gamma_{L/G}$ medido por WPM (método de referência).

O intervalo de tempo para a formação de bolhas (BI) variou de 5s a 50s seja para calibrar o IP6000 ou para realizar as medições. Os valores maiores do que 50s de BI não foram explorados porque as bolhas formadas tornaram-se muito grandes e cada vez mais a sua forma desviava de uma esfera perfeita (uma indicação do domínio das forças de superfície) a uma elipsoide alongada (uma indicação da interferência de forças de gravidade).

5.4.1 Resultados das medições realizadas com o coletor Berol[®]867 variando o Intervalo de bolha

No que diz respeito às soluções contendo Berol[®]867, os resultados estão representados nas Tabelas 5.9- 5.13 e na Figura 5.4.

Tabela 5.9- Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método de Pressão Máxima de Bolha(MPMB) versus Método da placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=5s).

Coletor	Concentração de Coletor (mg/dm ³)	Variáveis do Instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
		BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ (***)
Berol®867	25	4,99	4,94	75,6±0,2	38,3±0,1	37,3
	50	4,68	4,63	71,6±0,4	33,7±0,2	37,9
	100	4,03	3,98	60,9±0,3	32,3±0,2	28,6
	150	3,69	3,64	57,0±0,2	31,5±0,1	25,5

(*)Intervalo de Bolha (**)Idade de Superfície (***)Calculado pela equação 1

Tabela 5.10- Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método de Pressão Máxima de Bolha (MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy(MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=12s).

Coletor	Concentração de Coletor (mg/dm ³)	Variáveis do Instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
		BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ (***)
Berol®867	25	9,60	9,58	64,7±0,2	38,3±0,1	26,4
	50	8,63	8,58	57,3±0,4	33,7±0,2	23,6
	100	7,42	7,38	50,1±0,3	32,3±0,2	17,8
	150	7,12	7,08	48,5±0,2	31,5±0,1	17,0

(*)Intervalo de Bolha (**)Idade de Superfície (***)Calculado pela equação 1

Tabela 5.11 - Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método de Pressão Máxima de Bolha (MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=16s).

Coletor	Concentração de Coletor (mg/dm ³)	Variáveis do Instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
		BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ (***)
Berol [®] 867	25	12,69	12,64	56,4±0,2	38,3±0,1	18,1
	50	11,33	11,26	51,0±0,1	33,7±0,2	17,3
	100	10,70	10,65	48,4±0,2	32,3±0,2	16,1
	150	10,16	10,12	46,8±0,3	31,5±0,1	15,3

(*)Intervalo de Bolha (**)Idade de Superfície (***)Calculado pela equação 1

Tabela 5.12 - Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via método da pressão máxima de bolha (MPMB) versus Método da placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=32s).

Coletor	Concentração do coletor (mg/dm ³)	Variáveis do Instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
		BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ (***)
Berol [®] 867	25	21,29	21,26	47,8±0,2	38,3±0,1	9,5
	50	20,44	20,39	42,9±0,3	33,7±0,2	9,2
	100	17,83	17,78	41,2±0,2	32,3±0,2	8,9
	150	16,32	16,28	40,1±0,3	31,5±0,1	8,6

(*)Intervalo de Bolha (**)Idade de Superfície (***)Calculado pela equação 1

Tabela 5.13 - Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy (MPMB) a 21°C, intervalo de bolha (BI=50s).

Coletor	Concentração de Coletor (mg/dm ³)	Variáveis do instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
		BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ (***)
Berol®867	25	36,79	36,74	47,5±0,2	38,3±0,1	9,2
	50	33,69	33,65	42,7±0,3	33,7±0,2	9,0
	100	32,46	32,42	40,4±0,2	32,3±0,2	8,1
	150	31,86	31,83	39,5±0,3	31,5±0,1	8,0

(*)Intervalo de Bolha (**)Idade de Superfície (***)Calculado pela equação 1

Com os resultados obtidos nas Tabelas 5.9 a 5.13, obtemos a Figura 5.3, para verificação do comportamento da tensão superficial, variando-se o intervalo de bolha de 5s a 50s.

Figura 5.3 - Diferença (Δ) entre os valores medidos pelo método de pressão máxima de bolha (MPMB) e Método da placa de Wilhelmy (MPW) versus intervalo de bolha (fonte: autor)

O uso do método da placa de Wilhelmy (MPW) para medir a tensão superficial ($\gamma_{L/G}$) de soluções de surfactante é considerado como adequado, pois os resultados não são largamente afetados pelo envelhecimento da medida (HUNTER, 1987). Por outro lado, os valores de tensão superficial ($\gamma_{L/G}$) de soluções de surfactante gerado pelo Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) são bastante influenciados pelo envelhecimento. Este fato é corroborado pela diferença existente (Δ) entre os valores de ($\gamma_{L/G}$) produzidos por ambos os métodos. No entanto, de acordo com os resultados mostrados na Figura 5.3 e Tabela 5.9-5.13, quanto maior é o intervalo de bolha durante a condução da medição através MPMB, menor é a diferença (Δ) entre os valores de ($\gamma_{L/G}$) produzido pelo MPMB versus MPW. Além do mais, como a concentração de surfactante (Berol[®]867) em solução aumenta na flotação, a diferença (Δ) torna-se menor, mas de qualquer maneira não encontra diferença igual a zero.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.4, quanto maior é o intervalo de bolha (50s > 16s > 5s) durante a medição de $\gamma_{L/G}$ via MPMB, menor é a diferença (Δ) entre os valores de $\gamma_{L/G}$ gerados pelo MPMB *versus* MPW. Para BI = 50s, a diferença permaneceu no intervalo de $8,0 \text{ mNm}^{-1} \leq \Delta \leq 9,2 \text{ mNm}^{-1}$.

Figura 5.4 – Influência da concentração do coletor e do intervalo de bolha na diferença (Δ) dos valores de tensão superficial produzidos pelo MPMB *versus* MPW (fonte: autor)

Como mostrado na Tabela 5.13, de soluções de Berol®867 diluído em água deionizada (cuja composição é apresentada na Tabela 5.18), a diferença (Δ) de valores de $\gamma_{L/G}$, que são medidos através MPMB *versus* MPW permanecem no intervalo de 8-9 mNm⁻¹. De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.5, os valores de $\gamma_{L/G}$ medidos através MPMB estão relacionados com os valores reais de $\gamma_{L/G}$ (obtido via MPW) por uma linha reta representada pela Equação 5.2.

$$\gamma_2 = 1,0361\gamma_1 - 9,6976 \text{ (Equação 5.2)}$$

Onde:

γ_2 = Tensão superficial medida pelo Método da Placa de Wilhelmy (MPW).

γ_1 = Tensão superficial medida pelo Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB);

Figura 5.5 - Relação entre γ_{LG} medido através MPMB versus MPW sob concentração de coletor variando dentro da gama de 25-150mg/dm³ – dados da Tabela 5.13 (ausência de amido, e composição de água descrita na Tabela 5.18) (fonte:autor)

A relação expressa pela equação 5.2 informa que é possível fazer uma correlação entre os valores de γ_{LG} gerados pelo MPMB (não muito apropriados para soluções tensioativas) e os valores da γ_{LG} gerados pelo MPW, um método que é considerado como apropriado para soluções tensioativas (HUNTER, 1987). No entanto, a Equação 5.2 tem algumas falhas que dificultam a sua aplicação para os resultados de medições (MPMB versus MPW) obtidos na planta industrial de Cajati:

- i. Amido não estava presente nas soluções para as medições de γ_{LG} ;
- ii. O intervalo de concentração das soluções do coletor (25-150mg/dm³) utilizado para preparar a solução do agente tensioativo (Berol®867) representam a concentração residual de coletor em solução (Cr), isto é, a quantidade existente de coletor em solução depois que ocorreu a adsorção do coletor na interface mineral / água.

Para reproduzir à escala laboratorial as condições de flotação que caracterizam a planta industrial de Cajati, é necessário quantificar a concentração de coletor após a sua adsorção na interface mineral / água, para tal utilizamos o método de Bradford, conforme descrito no item 5.5.

5.4.2 Resultados das medições realizadas com o coletor Oleato de Sódio variando o intervalo de bolha.

A influência do intervalo de bolha (BI) sobre a medição do $\gamma_{L/G}$ via MPMB *versus* MPW na presença de oleato de sódio foi abordado também. Os resultados estão representados nas Tabelas 5.14-5.17.

Tabela 5.14– Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) *versus* método da placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=5s) (na presença de oleato de sódio).

Coletor	Concentração de Coletor (mg/dm ³)	Variáveis do Instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
		BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ (***)
Na-oleato	25	4,96	4,90	70,5±0,2	37,5±0,1	33,0
	50	4,68	4,62	68,2±0,1	32,7±0,2	35,5
	100	4,21	4,16	63,2±0,2	28,1±0,1	35,1
	150	3,73	3,68	57,5±0,2	26,3±0,2	31,2

(*) intervalo de bolha; (**) idade da superfície (***) Calculado pela equação (1)

Tabela 5.15 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha(MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy(MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=12s) (na presença de oleato de sódio).

Coletor	Concentração de coletor (mg/dm ³)	Variáveis do Instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
		BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ (***)
Na-oleato	25	10,60	10,65	69,5±0,2	37,5±0,1	32,0
	50	9,97	9,92	66,1±0,1	32,7±0,2	33,4
	100	8,38	8,33	55,8±0,2	28,1±0,1	27,7
	150	7,33	7,27	49,2±0,2	26,3±0,2	22,9

(*) intervalo de bolha; (**) idade da superfície (***) Calculado pela equação (1)

Tabela 5.16 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) versus Método da Placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=16s) (na presença de oleato de sódio).

Coletor	Concentração do coletor (mg/dm ³)	Variáveis do Instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
		BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ (***)
Na-oleato	25	15,06	15,01	69,9±0,2	37,5±0,1	32,4
	50	14,45	14,40	67,8±0,1	32,7±0,2	35,1
	100	12,23	12,17	59,6±0,2	28,1±0,1	31,5
	150	10,45	10,41	52,3±0,2	26,3±0,2	26,0

(*) intervalo de bolha; (**) idade da superfície (***) Calculado pela equação (1)

Tabela 5.17 – Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via método da pressão máxima de bolha (MPMB) *versus* método da placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=32s) (na presença de oleato de sódio).

Coletor	Concentração de coletor (mg/dm ³)	Variáveis do Instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
		BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ (***)
Na-oleato	25	31,37	31,35	65,1±0,2	37,5±0,1	27,6
	50	31,00	30,99	63,9±0,1	32,7±0,2	31,2
	100	27,70	27,65	54,8±0,2	28,1±0,1	26,7
	150	26,29	26,24	53,2±0,2	26,3±0,2	26,9

(*) intervalo de bolha; (**) idade da superfície (***) Calculado pela equação (1)

Resultados apresentados na Tabela 5.14-5.17 indicam que um aumento no intervalo de bolha (BI) de BI = 5s a BI = 32s durante a medição $\gamma_{L/G}$ via MPMB não provoca uma grande diminuição da diferença (Δ) entre os resultados obtidos a partir de MPMB *versus* MPW. Esta descoberta sugere que os ácidos graxos necessitem de intervalos mais longos de bolhas (BI > 50s) do que o alquil sarcosinato (Berol ® 867), como ilustrado na figura 5.6. No entanto, um intervalo de bolha de 50s (BI = 50s) é o valor máximo tolerável para trabalhar com IP6000.

Figura 5.6 - Influência do tipo de coletor, concentração e intervalo de bolha sobre a diferença (Δ) dos valores de tensão superficial gerados pelo MPMB versus MPW (fonte: autor)

5.5 Determinações de Berol[®]867 em soluções aquosas, utilizando-se do Método de Bradford.

A primeira abordagem foi conduzida com Berol[®]867 e uma solução mãe contendo $8,0 \times 10^{-4}$ mol/dm³ de CaCl₂ e $1,3 \times 10^{-4}$ mol/dm³ de MgCl₂ mais NaOH, a fim para definir pH = 10,6. A força iônica (I) foi calculada: $I = 2,8 \times 10^{-3}$ mol/dm³. Assemelha-se a uma típica concentração de Ca²⁺, Mg²⁺ e H⁺ na solução de flotação na planta industrial de Cajati-SP (LEAL FILHO, 2002).

A solução mãe foi misturada com quantidades diferentes de Berol[®]867, com o objetivo de preparar soluções contendo 10mg/dm³, 25mg/dm³, 50mg/dm³ e 100mg/dm³ de coletor (Berol[®]867). Após a preparação da solução, a condutividade era medida a 21°C. Os resultados são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Condutividade de soluções a 21°C

Composição da solução aquosa	Concentração de Berol [®] 867 (mg/dm ³)	Condutividade (μs)
$[Ca^{2+}] = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $[Mg^{2+}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $[H^+] = 2,5 \times 10^{-11} \text{ mol/dm}^3$; Força iônica = $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$	0	194±1
	10	190±1
	25	192±1
	50	190±2
	100	191±1

Como mostrado na Tabela 5.18, a condutividade da solução mãe a 21 ° C ($I = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) diminui de 194 ± 1 para $191 \mu s \pm 1 \mu s$ quando a concentração de coletor aumenta de 0 mg/dm^3 para 100 mg/dm^3 . Tal diminuição na condutividade pode ser devido à maior precipitação de Ca-sarcosinato ou Mg-sarcosinato. Estudos fundamentais conduzidos com oleato de sódio e sais de Ca pouco solúvel (calcita, apatita, fluorita) têm indicado que a superfície e precipitação de oleato de cálcio controla a adsorção do coletor de cadeia longa (ácidos graxos) para interface mineral / água (FINKELSTEIN, 1989).

Como representado na Figura 4,1, a estrutura molecular do alquil tem um grupo amino sarcosinato, grupo funcional ácido. Desta forma, é capaz de reagir com um corante chamado Coomassie Brilliant Blue G-250. A ligação do corante de proteínas fornece cor azul à solução. O fenômeno é promovido por uma mudança na absorção máxima do corante de 465nm a 595nm, e é o aumento da absorção a 595nm, que é monitorado por espectrofotometria a luz visível (BRADFORD, 1976; ZAIA, 1998).

A análise é rápida e muito reprodutível (desvio padrão de 1,2% do valor médio de ensaio triplicado). O processo de ligação do corante praticamente se completa em aproximadamente dois minutos com boa estabilidade de cor, permanecendo durante uma hora. O método é adequado para atingir

concentrações de proteína tão baixas quanto 25 ug (Figura 5.7). Além disso, há pouca ou nenhuma interferência de cátions (como K^+ , Na^+) assim como de hidratos de carbono (tal como sacarose). No entanto uma pequena quantidade de cor é desenvolvida na presença de agentes tampões fortemente alcalinos. Os únicos componentes encontrados que dão excessiva interferência de cor no ensaio são quantidades relativamente grandes de detergentes tais como dodecilsulfato de sódio, Triton X-100 e detergentes comerciais (Tabela 5.19) (BRADFORD, 1976).

Tabela 5.19 – Possíveis substâncias interferentes

Efeito de vários reagentes de laboratório com o corante Coomossie Brilliant Blue G – 250		
Ensaio complexo proteico		
Substância	Mudança no comprimento de onda 595nm	(µg) Equivalente BSA
1M KCl	0,000	0,00
5M NaCl	0,000	0,00
1M $MgCl_2$	0,000	0,00
2M Tris	0,026	2,34
0,1M EDTA	0,004	0,36
1M $(NH_4)_2SO_4$	0,000	0,00
99% Glicerol	0,012	1,08
1M 2 - Mercaptoetanol	0,004	0,36
1M Sucralose	0,013	1,17
95% de Etanol	0,000	0,00
Acetona	0,069	6,21
5% de Fenol	0,046	4,14
0,1% de Triton X-100	0,013	1,17
1% de Triton X-100	0,590	53,10
0,1% Dodecil Sulfato de Sódio	0,011	0,99
1% Dodecil Sulfato de Sódio	0,495	44,55
0,1% Hemosol	0,004	0,36
1% Hemosol	0,108	9,72

Figura 5.7 – Padrões de resposta do corante para ligação com várias proteínas (BRADFORD, 1976)

Um azul precipitado foi formado em solução e a sua absorbância foi medida a 595nm por meio de espectrometria do equipamento Lambda-11(Perkin Elmer). Os valores medidos de absorbância a 595nm são apresentados na Tabela 5.20 e foram usados para construir uma curva de calibração (Figura 5.8), que permite a determinação da concentração do coletor (Berol®867) nas soluções. As condições adotadas são: Temperatura = 21°C, força iônica = $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Ca}^{2+}] = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$; $[\text{Mg}^{2+}] = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ e pH = 10,6.

A Figura 5.8 mostra uma linha reta com um alto coeficiente de correlação ($R = 0,9843$), o método de análise foi considerado viável para ser utilizado para determinar concentração residual de coletor em solução aquosa. Como o método analítico (Método de Bradford) foi considerado como de confiança, esforços serão feitos para reproduzir as condições reais de flotação o quanto for possível, a fim de usar o método para medidas de tensão superficial em condições reais.

Tabela 5.20 – Absorbância de soluções de coletor a 595nm

Absorbância a 595nm	Concentração de Berol®867 (mg/dm ³)
0,005±0,003	10
0,016±0,003	25
0,042±0,002	50
0,066±0,001	100

Figura 5.8 Absorbância a 595nm versus a concentração de Berol®867
(fonte: autor)

Para estudar a interferência do amido na determinação do coletor residual (Berol ® 867) em soluções aquosas através do método de Bradford, os seguintes procedimentos foram realizados:

a) Preparação de uma solução contendo Ca^{2+} e Mg^{2+} em concentrações típicas que caracterizam a solução de flotação de Cajati (Tabela 5.14). Esta solução foi chamada de solução mãe;

b) Um volume de $4,73 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ de solução de amido (1%) foi adicionado a solução mãe. Desta forma, a concentração de amido na solução foi de $47,3 \text{ mg/dm}^3$;

c) NaOH foi adicionado ao sistema, de modo a definir $\text{pH} = 10,6$;

d) Diferentes volumes de Berol[®]867 (solução a 1% p/v) foram adicionados a solução mãe mais amido;

e) Para preparar as soluções que levam de 10 mg/dm^3 a 100 mg/dm^3 de coletor; um volume de $2,0 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$ de uma solução de corante foi acrescentada ao sistema;

f) Absorbância a 595 nm foi medida a 21°C , via espectrômetro Lambda 11.

5.6 Determinações da Concentração de Berol[®]867 em Condições Típicas de Flotação.

Na planta industrial de Cajati, a solução de flotação contém uma concentração considerável de cátions alcalinos terrosos (Tabela 5.18) e concentração residual de amido de milho mais coletor. A palavra concentração residual refere-se à concentração de reagentes de flotação depois de um tempo de condicionamento: 5 minutos para adsorção do amido e 2 minutos para adsorção do coletor na interface mineral / água.

O termo de concentração de equilíbrio não foi utilizado neste contexto, porque o comprimento de tempo usado para o condicionamento dos reagentes de flotação com o minério de fosfato não pode ser relativamente alto para que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico.

Minério de fosfato (200 g) foi misturado com água mãe 467mL (composição descrita na (Tabela 5.18), formando uma suspensão que contém 30% de sólidos (com base em peso). Um volume de $2,21 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ de uma solução de amido (1% p/v) foi vertida sobre a suspensão. Hidróxido de sódio foi adicionado

à suspensão com o objetivo de definir $\text{pH}=10,6$. Após o condicionamento da suspensão com o amido de milho, durante 5 minutos, o coletor (Berol[®]867) foi adicionado ao sistema e condicionado por 2 minutos. A concentração de coletor variou na gama de 10mg/dm^3 a 100mg/dm^3 . A temperatura foi mantida a 21°C . Um volume de $2,0 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$ de uma solução de corante foi adicionada a soluções contendo Berol[®]867, em concentrações de: 10mg/dm^3 a 100mg/dm^3 . Absorbância a 595nm foi medida por espectrometria de Lambda 11, os resultados obtidos serão apresentados no item 5.7.

5.7 A Influência de Amido nos Resultados Gerados pelo Método de Bradford

Soluções de coletor (Berol[®]867) em várias concentrações (de 10mg/dm^3 a 100mg/dm^3) foram preparadas com água contendo eletrólitos (Tabela 5.18) que caracterizam a solução de flotação da planta industrial de Cajati. Outras soluções de Berol[®] 867, que foram preparadas nas mesmas condições e que foi adicionado $4,73 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ de uma solução de amido (1% p/v). Absorbância a 595nm foi medida e os resultados estão apresentados na Figura 5.9.

Figura 5.9 – Influência do amido sobre a determinação da concentração do coletor (Berol®867) pelo método de Bradford (fonte: autor)

Como representado na Figura 5.9, a absorvância a 595nm em relação a concentração de coletor foi fortemente influenciada pela presença de amido (47,3mg/dm³). Por exemplo, na concentração de 50mg/dm³ de coletor, a absorvância na ausência de amido foi de 0,042, ao passo que era 0,120, quando o amido está presente na solução. As razões para esta diferença pode ser explicada pelo fato de que o amido tem proteínas na sua composição (GRACZA, 1965). Desta forma, é possível concluir que o amido interfere na determinação da concentração de coletor (Berol®867) pelo método de Bradford. Este fato deve ser levado em conta quando da curva de calibração (concentração x absorvância) é construída.

5.8 Determinação da concentração residual de Berol®867 sob condições típicas de flotação (presença de amido).

Seguindo as condições experimentais descritas na Seção 5, foi possível determinar a concentração residual de Berol®867 após a sua adsorção na

interface mineral / água. Desta forma, a concentração determinada pelo método de Bradford pode ser considerada como a concentração residual (Cr), do coletor na solução de flotação. Espécies de surfactantes que não adsorvem na interface mineral / água serão capazes de adsorver na interface água / ar e, assim, diminuir a magnitude da tensão superficial $\gamma_{L/G}$.

A diferença entre a concentração inicial de coletor (Ci) e a concentração residual de coletor (Cr) pode ser usada para calcular a quantidade de coletor que foi capaz de adsorver na interface mineral / água durante o período de tempo em que as espécies coletoras tinham a oportunidade para adsorver na superfície das partículas minerais. A Tabela 5.21 mostra a concentração de coletor antes (Ci) e depois (Cr) após dois minutos de condicionamento com minério de fosfato, de acordo com as condições experimentais descritas na Seção 5. Uma vez que o corpo de minério de Cajati contém um minério padrão (Minério de fosfato padrão-MFP), a informação do minério foi representada na Tabela 5.21 e Figura 5.10. Deve-se observar que a concentração inicial de coletor na solução de flotação real estava na faixa de 40-50 mg/dm³.

Tabela 5.21 - Concentração inicial versus residual de Berol[®]867 depois de dois minutos de condicionamento com minério de fosfato padrão

Concentração inicial (mg/dm ³)	Concentração residual(mg/dm ³)
	Minério de fosfato padrão
36,4	9,2
43,7	10,5
50,9	11,3
70,0	12,9
140,0	29,3

Figura 5.10 - Concentração inicial versus residual de coletor (Berol[®]867) em solução de flotação preparada com minério de fosfato padrão (fonte: autor)

Como mostrado na Tabela 5.21 e Figura 5.11, a concentração residual de coletor (C_r) em solução de flotação aumenta à medida que a concentração inicial de coletor (C_i) aumenta. Além disso, porque C_r informa a quantidade existente de agente tensioativo na solução de flotação que está disponível para adsorver na interface ar / solução e, assim, diminuir a amplitude da tensão superficial γ_{LG} , é razoável supor que as medições futuras de γ_{LG} na planta industrial não irão sofrer interferência do tipo de minério que irá alimentar a planta.

5.9 Medidas de γ_{LG} sob condições típicas de flotação (na presença de amido).

As medições de γ_{LG} foram realizadas via MPMB versus MPW, de acordo com as condições experimentais descritas na Seção 5. Os resultados estão descritos na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 - Valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos via Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB) *versus* Método da Placa de Wilhelmy (MPW) a 21°C, intervalo de bolha (BI=50s); valores de Berol residual

Concentração Residual de coletor em solução (mg/dm ³)	Variáveis do Instrumento		$\gamma_{L/G}$ (mNm ⁻¹)		
	BI (*) (s)	SA (**) (s)	MBPM	WPM	Δ
9,2	49,01	48,96	62,3±0,2	38,0±0,1	24,3
10,5	48,60	48,56	60,6±0,3	36,6±0,2	24,0
11,3	48,30	48,25	59,9±0,2	36,5±0,2	23,4
12,9	46,10	46,06	55,7±0,3	35,2±0,1	20,5

Como mostrado na Tabela 5.22, sob condições típicas de flotação, a diferença (Δ) de valores de $\gamma_{L/G}$, que são medidos por meio de MPMB *versus* MPW permanecem no intervalo de 20-24 mNm⁻¹. De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.11, os valores de $\gamma_{L/G}$ medidos através MBPM estão relacionados com os valores reais de $\gamma_{L/G}$ (obtido via WPM) por uma linha reta representada pela Equação 5.3.

$$\gamma_2 = 0,391\gamma_1 + 13,287 \quad (\text{Equação 5.3})$$

Onde:

γ_2 = Tensão superficial medida pelo Método da Placa de Wilhelmy (MPW).

γ_1 = Tensão superficial medida pelo Método da Pressão Máxima de Bolha(MPMB);

Figura 5.11 - Relação entre γ_{LG} medido através MPMB versus MPW sob concentração de coletor residual de 9 mg/dm³ < Cr < 13 mg/dm³ e condições típicas de flotação da planta industrial de Cajati (fonte: autor)

5.10 Medidas exploratórias na usina de Cajati

Medições exploratórias de tensão superficial na planta de flotação de fosfato de Cajati-SP foram realizadas, considerando-se como ponto de coleta a alimentação da flotação (que é composta pelo overflow do tanque mais a carga circulante).

5.10.1 Descrição do trabalho realizado

(a) Tensiômetro Krüss (Placa de Wilhelmy) foi calibrada com água destilada (na universidade geralmente usamos água de grau analítico) à temperatura ambiente (24.5-26.0°C). Como o equipamento é muito sensível, ele foi instalado em um ambiente que propiciasse condições adequadas e seguras;

(b) Tensiômetro IP 6000 (método da pressão máxima de bolha) foi instalado em um ambiente, onde havia disponibilidade de linha de fluxo de ar sob pressão (obrigatório para realizar medições). O IP 6000 foi calibrado por meio

de duas soluções de coletor de tensão superficial conhecida (anteriormente medido pelo tensiômetro Krüss);

(c) As amostras da polpa de flotação foram tomadas no interior da planta e enviadas para as devidas providências, onde foram submetidas à filtração. O bolo foi disposto na caixa de areia, enquanto a água filtrada foi homogeneizada num copo e dividida em duas porções: a porção 1 foi enviada para a sala onde estava o tensiômetro Krüss e submetida a medições de tensão superficial e a parte 2 foi submetida a medições utilizando-se do tensiômetro IP6000. A temperatura do ambiente onde estava o tensiômetro Krüss foi sistematicamente menor do que a temperatura na sala onde se encontrava o tensiômetro IP-6000. Os resultados estão representados na Figura 5.12 mostrado a seguir:

Figura 5.12 - Valores da tensão superficial medidas pelo Método da Pressão Máxima de Bolha *versus* Placa de Wilhelmy (24,5°C – 26,3°C) (fonte: autor).

Tabela 5.23 – Valores de tensão superficial após condicionamento com o coletor Berol®867.

Tensão Superficial após condicionamento com o coletor			
Temperatura (°C)	Tensiômetro Kruss (mNm ⁻¹)	IP 6000 (mNm ⁻¹)	Diferença (mNm ⁻¹)
25,0 – 25,6	34,9	34,0	- 0,9
25,5 – 26,3	35,1	34,7	- 0,4
24,5 – 26,3	34,2	35,3	1,1
26,0 – 26,1	n.d.	n.d.	n.d.

Tabela 5.24 – Valores de tensão superficial na alimentação da flotação.

Tensão Superficial na Alimentação da Flotação			
Temperatura (°C)	Tensiômetro Kruss (mNm ⁻¹)	IP 6000 (mNm ⁻¹)	Diferença (mNm ⁻¹)
25,0 – 25,6	34,3	34,9	0,6
25,5 - 26,3	35,8	35,6	-0,2
24,5 – 26,3	36,8	37,4	0,6
26,0 – 26,1	36,5	36,1	-0,4

Tabela 5.25 – Valores de tensão superficial na alimentação da flotação + carga circulante.

Tensão Superficial na Alimentação da Flotação + carga circulante			
Temperatura (°C)	Tensiômetro Kruss (mNm ⁻¹)	IP 6000 (mNm ⁻¹)	Diferença (mNm ⁻¹)
25,0 – 25,0	36,3	37,4	1,1
24,9 – 25,0	37,1	36,9	-0,2
24,7 – 25,3	38,5	38,0	-0,5
25,0 – 25,5	38,1	37,5	-0,6
24,8 – 25,9	38,3	37,8	-0,5
24,8 – 25,6	37,7	37,6	-0,1

Os resultados acima descritos denotam uma diferença de valores de tensão superficial entre os dois métodos definidos no intervalo de $\pm 1 \text{ mNm}^{-1}$, na qual se deve principalmente a calibração do equipamento IP 6000, através dos valores de tensão superficial obtidos na placa de Wilhelmy para uma determinada concentração de coletor, como por exemplo, concentração do coletor Berol[®] 867 (5mg/L), o valor obtido é definido como o valor de entrada da calibração do equipamento IP 6000, como sendo o valor de alta tensão superficial; contudo para uma concentração do coletor Berol[®] 867 de (150mg/L), o valor obtido é definido como o valor de entrada da calibração do equipamento IP 6000, como sendo o valor de baixa tensão superficial. Desta forma o equipamento IP 6000 foi calibrado em condições reais de flotação, através dos valores padrão obtidos pela Placa de Wilhelmy.

6 CONCLUSÕES

Os testes de flotação realizados com minério de fosfato padrão(MFP) sob condições experimentais (amido de milho = 130 g / t, Berol[®] 867 = 100 g / t, pH = 10,6), recomendado pela equipe da usina de Cajati – SP, mostrou um desempenho bom, sendo que estes parâmetros inicialmente foram utilizados para medidas de tensão superficial utilizando-se a placa de Wilhelmy para posterior comparação com as medidas de tensão superficial através do Método da Pressão Máxima de bolha (MPMB).

As medições de tensão superficial realizadas na solução oriunda da polpa de flotação pelo tensiômetro IP6000 baseiam-se no Método da Pressão Máxima de Bolha (MPMB), mostrou-se adequado para líquidos puros, mas não para soluções aquosas contendo surfactantes. Por conseguinte, os valores de $\gamma_{L/G}$ obtidos por MPMB apresentaram-se superiores aos gerados pelo Método com Wilhelmy (MPW), sendo considerada adequada para soluções contendo tensioativos, mas não suficientemente robusta para aplicações industriais *in-situ*.

Foi possível concluir que aumentando-se o intervalo de bolha (BI) de 5s a 50s, Δ diminuiu de um patamar de 35-38 mNm^{-1} (BI = 5s) para um patamar de 7-9 mNm^{-1} (BI = 50s). Esta nova condição (BI = 50s e $25\text{mg/dm}^3 \leq C \leq 150$

mg/dm³) usados para medir $\gamma_{L/G}$ permite que o uso de uma expressão, a (Equação 5.2) foi determinada $\gamma_2 = 1,0361\gamma_1 - 9,6976$) para converter valores de $\gamma_{L/G}$ medidos pelo tensiômetro IP6000 (γ_1) a valores mais reais de $\gamma_{L/G}$ gerados pelo MPW (γ_2). No entanto, a expressão não pode ser aplicada aos valores de $\gamma_{L/G}$ medidos em planta industrial, porque foi construído com os dados obtidos a partir de soluções que não se assemelham a condições típicas de flotação, com a presença de amido (40-60 mg/dm³) e concentração real de coletor.

A busca de um método confiável e reprodutível para determinar o surfactante (Berol[®]867), a concentração em solução e a sua aplicação eficaz para caracterizar uma condição de flotação típica foi um dos objetivos deste trabalho. O uso do método de Bradford para a determinação da concentração de Berol[®]867 em solução de flotação mostrou-se viável e reprodutível. A partir da utilização deste método, obtivemos bons resultados que permitiram a determinação de um típico intervalo de concentração de coletor (9-13mg/dm³) em sistemas reais de flotação porque representa a concentração residual (Cr), do colector em solução após a sua adsorção para a interface mineral / água. A magnitude de Cr (9mg/dm³ < Cr < 13 mg/dm³) corresponde ao valor atual do coletor em solução que está disponível para adsorver a interface gás / líquido. Para converter os valores de $\gamma_{L/G}$ gerados pelo MPMB (γ_1) para valores mais reais fornecidos pelo MPW (γ_2), a seguinte expressão: (Equação 5.3) foi determinada: $\gamma_2 = 0,391\gamma_1 + 13,287$. Como a (Equação 5.3), foi construída usando valores de $\gamma_{L/G}$ que foram obtidos sob as condições experimentais que representam verdadeiramente um circuito industrial de flotação, ela pode ser utilizada para converter os valores de $\gamma_{L/G}$ gerados pelo MPMB para valores reais de $\gamma_{L/G}$ produzidos por MPW.

Testes exploratórios realizados na Usina de Cajati demonstraram que realizando-se a calibração do tensiômetro IP6000, com concentrações elevadas do coletor Berol[®]867 para valores de baixa tensão superficial e baixas concentrações de coletor Berol[®]867 para valores de alta tensão superficial; os resultados de variação entre as leituras de tensão superficial do Método da Pressão Máxima de Bolha e do Método da placa de Whilhemy,

ficaram no patamar de 1mNm^{-1} , sendo viável desta forma, a realização de trabalhos posteriores adotando-se esta metodologia para leituras diretas de tensão superficial no tensiômetro IP6000.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Continuidade de mais testes no circuito de flotação na usina de Cajati;
- Colocar em linha de produção o tensiômetro IP-6000 PC, para determinação on line da concentração do coletor e ajuste imediato;
- Testar em outros circuitos industriais.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABB RESEARCH LTD. Axel Kramer; Julio Danin Lobo; Laurindo de Salles Leal Filho; Sebastian Gaulocher; Marisa Martins. *Froth Flotation Control*. BR 11152194-4 – 2113, 21.03.2011.

ABOUZEID, A.M. (2008). Physical and thermal treatment of phosphate ores – an overview. *International Journal of Mineral Processing*, 85, p. 59-84.

ALVAREZ, J.M; AMIRFAZLI, A; NEUMANN, A.W (1999), "Automation of the axisymmetric drop shape analysis-diameter for contact angle measurements", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 156 163-176.

BRADFORD, M.M. (1976) A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72, pp. 248-254.

BRUMATTI, M.; SANT'AGOSTINO, L.M. (2010). Applied mineralogy supporting silicates removal from apatite ore at Cajati Mine São Paulo, in: Zhang, P., Swager, K., Leal Filho, L.S., El-Shall, H.,(Eds), *Beneficiation of phosphates: technology advance and adoption*, SME, Littleton, pp. 241-249.

CHRISTENSEN, T.C., TEICHMANN, A.F., JANULE, V.P. (1995). Surface tension measurement in a pressurized environment, *United States Patent* 6085577.

COMLEY, B.A., HARRIS, P.J., BRADSHAW, D.J., HARRIS, M.C. (2002). Frother characterization using dynamic surface tension measurements, *Int. J. Miner. Process*, 64, pp. 81-100.

Diretrizes para apresentação de dissertações e teses da USP: documento eletrônico e impresso. Universidade de São Paulo Sistema Integrado de Bibliotecas – SIBi/USP

DRZYMALA, J. (1994) Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 50:143-185

EUSTATHOPOULOS, N; SOBCZAK, N; PASSERONE, A; NOGI, K (2005) "Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature", *J. Mater. Sci.* 40 2271-2280.

FAINERMAN, V.B.; KAZAKOV, V.N.; LYLYK, S.V.; MAKIEVSKI, A.V.; MILLER, R. (2004). Dynamic surface tension measurements of surfactant solutions using the maximum bubble pressure method – limits of applicability, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 250, p.97-102.

FAINERMAN, V.B.; MILLER, R.; JOOS, P. (1994), The measurement of dynamic surface tension by the maximum bubble pressure method. *Colloid & Polymer Science*, 272, pp. 731-739.

FINKELSTEIN, N.P. (1989) Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors. *Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy. Section C*, v.8, pp157-78.

FOWKES, F.M. (1964) Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*, 56:40-52.

FOX, H.W.; HARE, E.F.; ZISMAN, W.A. (1955). Wetting properties of organic liquids on high energy surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 59:1097-1106.

FOX, H.W.; ZISMAN, W.A. (1950) The spreading of liquids on low energy surfaces I: polytetrafluoroethylene. *Journal of Colloid Science*, 5:514-531.

GAULOCHER, S.; GALLESTEY, E.; LINDVALL, H. (2008) Advanced process control of a froth flotation circuit. *Vth International Mineral Processing Seminar* (proceedings). Procemin2008, Santiago-Chile, p. 327-337.

GRACZA, R. (1965) Minor constituents of starch. In: Whistler, R.L.; Paschall, E.F. *Starch: Chemistry and Technology*, volume I, Academic Press, New York, pp. 105-131.

HENCHIRI, A.A. (1993). Contribution to carbonates-phosphate separation by flotation technique. In: El Shall, H.; Moudgil, B.; M.; Wiegel, R. *Beneficiation of phosphates: Advances in research and practice*. SME, Littleton, p. 226-230.

HUNTER, R.J. (1987) *Foundations of Colloid Science*, volume I. Oxford Science Publications, Oxford, page 309.

JANULE, V.P. (2005). The dynamics of surface tension. *European Coatings Journal*, No.7-8, p.24-27

JOWETT, A. (1980) Formation and disruption of particle-bubble aggregates in Flotation. *International Symposium on Fine Particles*, proceedings, Las Vegas. AIME, New York, pp. 720-754

KRAMER, A.; GAULOCHE, S.; MARTINS, M.; LEAL FILHO, L.S. (2011). *Surface tension measurement for optimization of flotation control*. Proceedings of the International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry. Office Cherifien des Phosphat, Marrakech, pp. 42-43.

KRAMER, A.; GAULOCHE, S.; MARTINS, M.; LEAL FILHO, L.S. (2012). Surface tension measurements for optimization of flotation control. *Procedia Engineering*, 46, pp. 111-118.

LEAL FILHO, L.S. (2000) *Flotação de oximinerais: teoria e prática voltada à solução de problemas brasileiros*. Resenha apresentada à banca de exame de professor titular. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 191 pp.

LEAL FILHO, L.S. (2002). Activation and depression of silicates during anionic flotation of igneous apatites. In: Zhang, P.; El-Shall, H.; Somasundaran, P.; Stana, R. *Beneficiation of Phosphates: Fundamentals and Technology*. SME, Littleton, pp.55-65.

LEJA, J. (1982) *Surface chemistry of froth flotation*. Plenum Press, New York, 758p.

LUZ, AP; RIBEIRO,S; PANDOLFELLI, VC (2008). Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica* 54: 174-183.

MARTINS, M.; LEAL FILHO, L.S.; PAREKH, B.K. (2009) Surface tension of flotation solution and its influence on the selectivity of the separation between apatite and gangue minerals. *Minerals & Metallurgical Processing*, 26, p.79-84.

OZCAN, O. (1992) Classification of minerals according to their critical surface tension of wetting values. *International Journal of Mineral Processing*, 34:191-204.

PAREKH, B.K.; APLAN, F.F. (1985) The critical surface tension of wetting of minerals coated with collectors. In: *International Mineral Processing Congress*, 15, vol. 2, Cannes-France, BRGM, pp.3-15.

PINA, K.A.; SIQUEIRA, N.F.; LEAL FILHO, L.S. (2011). Development of a system of flotation reagents for the xenolith ore of Cajati-SP. AMIRA P-260E Project, 1st Report, May of 2011.

PUGH, R.J. (2001). Dynamic surface tension measurement in mineral flotation and de-inking flotation systems and the development of the on line dynamic surface tension detector (DSTD), *Minerals Engineering*, 14, pp. 1019-1031.

RALSTON, J.; FORNASIERO, D.; HAYES, R. (1999). Bubble-particle attachment and detachment in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 56:133-164.

ROSEN, J.M. (1989). *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, New York, pp. 240-275.

SCHRODER, H. (1986) Untersuchungen zur adsorption von anpholyttensiden und deren mischungen mit einem nichtionogenen, polar-unpolaren tensid auf apatit und scheelit. Doctoral thesis, Universitat Clausthal, 89p.

SCHULZE, H.J. (1984) *Physico-chemical elementary processes in Flotation*. Elsevier, Amsterdam, 348p.

SHAW, D.J. (1975) Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. Trad. J.H. Maar. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

SCHUEMANN, D. (2009). Controlled Cleaning by Measuring Surfactant Concentration, *Metal Finishing*, 107, pp. 25-30.

SILVERSTEIN, T. P.(1993). Polarity, miscibility and surface tension of liquids, *J. Chem. Edu.*70, 253.

SILVERSTEIN R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. (1991) Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos 5ª ed., LTC.

SOBCZAK, N; SINGH, M; ASTHANA, R (2006) "High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - some methodological issues", *Current Opinion Solid State Mater. Sci.* 9 241-253.

URBINA, R.H. (2003). Recent developments and advances in formulations and applications of chemical reagents in froth flotation. *Mineral Processing & Extractive Metall. Review.*, 24, p.139-182.

YARAR, B.; KAOMA, J (1984). Estimation of the critical surface tension of wetting of hydrophobic solids by flotation. *Colloids and Surfaces*, 11:429-436.

YIANATOS, J.B. (2003) Design, *Modeling and Control of Flotation Equipment*. Proceedings: XXII International Mineral Processing Congress, 3 October 2003, Cape Town, South Africa.

ZAIA, D.A.M. (1998) Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. *Química Nova*, vol. 21, no. 6, pp. 787-793.

ZISMAN, W.A. (1964) Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. *Advances in Chemistry Series*, 43:1-51.