Universidade Federal de Pernambuco

Centro de Tecnologia e Geociências

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral PPGEMinas - UFPE

A IMPORTÂNCIA DA ESCOLHA RACIONAL DO REAGENTE REGULADOR DE pH EM PROCESSOS ALCALINOS DE FLOTAÇÃO

Amanda Carvalho de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar

Recife, Dezembro 2016

A IMPORTÂNCIA DA ESCOLHA RACIONAL DO REAGENTE REGULADOR DE pH EM PROCESSOS ALCALINOS DE FLOTAÇÃO

Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEMinas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL
Área de concentração: Minerais Industriais

Amanda Carvalho de Oliveira

Recife, Dezembro de 2016

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

O48i Oliveira, Amanda Carvalho de.
A importância da escolha racional do reagente regulador de pH em processos alcalinos de flotação / Amanda Carvalho de Oliveira. - 2016.
78 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2016.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mineral. 2. Reguladores de pH. 3. Flotação de quartzo. 4. Flotação de dolomita. 5. Hidróxido de sódio. 6. Hidróxido de cálcio. 7. Carbonato de sódio. I. Baltar, Carlos Adolpho Magalhães. (Orientador). II. Título.

UFPE

623.35 CDD (22. ed.) BCTG/2017-85

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL

PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA

DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

AMANDA CARVALHO DE OLIVEIRA

A IMPORTÂNCIA DA ESCOLHA RACIONAL DO REAGENTE REGULADOR DE pH EM PROCESSOS ALCALINOS DE FLOTAÇÃO

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MINERAIS INDUSTRIAIS

Comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do Prof. Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar. Considera a aluna

AMANDA CARVALHO DE OLIVEIRA, Aprovada.

Recife, 7 de dezembro de 2016

Prof. Dr. CARLOS ADOLPHO MAGALHÃES BALTAR (DEMINAS/UFPE)
Orientador

Prof. Dr. DENILSON DA SILVA COSTA (Departamento de Engenharia de Minas e Meio Ambiente, UNIFESSPA)
Examinador Externo

Prof. Dr. ÁUREO OCTAVIO DEL-VECCHIO MACHADO (DEMINAS/UFPE)
Examinador Interno

Prof. Dr. JÚLIO CÉSAR DE SOUZA
Coordenador PPGEMinas/UFPE

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente aos meus pais, Antônio e Soraya, que com todo amor e paciência me ensinaram a lutar para chegar até aqui. Dedico também aos meus irmãos, Nathália e André, pelo carinho, incentivo e amizade e ao meu sobrinho Lorenzo, pela alegria de tê-lo.

AGRADECIMENTOS

A minha total gratidão a Deus por ter me ensinado a sonhar, por ter me conduzido ao Recife e pelo infinito amor e cuidado.

À minha família pelo amor e incentivo.

Agradeço em especial ao meu orientador, professor Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar, pela confiança e valiosa orientação, por cada conselho, incentivo, amizade, ensinamentos de vida e total assistência na elaboração deste trabalho.

Às empresas Armil Mineração do Nordeste (RN) e Mineração Florentino (PB) pelo fornecimento das amostras de dolomita e quartzo, respectivamente.

À querida professora Msc. Ailma Medeiros pelo auxílio na obtenção das amostras.

Ao professor Dr. Celso Pinto de Melo, por disponibilizar o Laboratório de Polímeros Não Convencionais/Departamento de Física - UFPE para as análises de potencial zeta e espectroscopia de infravermelho, e aos mestrandos Rubênia, Edson e Bruna pelo auxílio durante a realização das análises.

Ao professor Dr. Pedro Luiz Guzzo pelas análises de Difração de raios X.

Aos técnicos do laboratório de Análise de Minerais, Solos e Água (LAMSA) do Departamento de Engenharia Química - UFPE pelo auxílio durante às análises de condutividade.

Ao engenheiro Alexandro Uliana da Mineradora Samarco S. A. pelas informações fornecidas.

Aos professores, funcionários e colegas do curso de Pós-Graduação em Engenharia Mineral por todo ensinamento transmitido, assistência e experiência trocada.

À equipe do Grupo de Tecnologia Mineral pela convivência e auxílio constante. Em especial ao técnico Marcelo Gomes pela atenção e prontidão durante toda a fase de execução dos experimentos e ao mestrando Alan Tino pela valiosa amizade, companheirismo e por ter estado presente nos momentos em que mais precisei.

À querida arquiteta Rachel Cronemberger pela ajuda na elaboração das figuras e pela valiosa amizade.

Ao professor Dr. Denilson Costa pelo incentivo e encorajamento para que eu viesse fazer o mestrado.

Aos amigos Marcílio e Natasha por todo auxílio nas fases de inscrição no mestrado e realização das provas. Bem como, por terem me acolhido com tanto amor em minha vinda ao Recife.

Às queridas amigas Erlanda, Jesiele e Joyce que, mesmo de longe, contribuíram para tornar meus dias em Recife mais cheios de amor e vida.

Aos amigos que fiz em Recife e aos amigos mestrandos paraenses por todo carinho.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

O processo de flotação ocorre, predominante, em meio alcalino e o controle do pH se faz com a adição de reagentes reguladores. Os reguladores alcalinos mais utilizados são hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio, os quais dissociam liberando além da hidroxila, os íons Na^{+}, Ca^{2+} e CO_3^{2-} que podem influenciar o resultado da flotação. O trabalho teve por objetivo contribuir para uma escolha racional dos reguladores de pH, uma vez que na prática industrial a escolha costuma ser feita com base nos custos. Foi estudada a influência dos principais reguladores alcalinos na flotação de quartzo e dolomita. Medidas de potencial zeta, análises espectroscópicas na região do infravermelho e medidas de condutividade elétrica foram realizadas. Na flotação do quartzo com amina (50 g/t) até o limite de 10 ppm de íons Fe^{3+} na polpa, o tipo de regulador não afetou significativamente a flotabilidade. A partir da concentração de 10 ppm de íons férricos, a regulagem do pH com o carbonato de sódio apresentou as melhores condições de flotabilidade. O resultado foi explicado com base na precipitação dos íons Fe^{3+} com a formação de $Fe_2(CO_3)_{3(s)}$. Na flotação de dolomita com amina (100 g/t), uma recuperação de 86,5% foi obtida com o uso do hidróxido de cálcio em pH 12. Nessa faixa de pH a amina encontra-se na forma molecular e a superfície do mineral com excesso de cargas positivas. Dessa forma, sugere-se uma adsorção via interação química N-Ca e por ligações de hidrogênio. Na flotação da dolomita com oleato de sódio, o regulador carbonato de sódio é o mais indicado, pois o íon CO_3^{2-} precipita os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} dissociados do mineral.

PALAVRAS-CHAVE: Reguladores de pH. Flotação de quartzo. Flotação de dolomita. Hidróxido de sódio. Hidróxido de cálcio. Carbonato de sódio.

ABSTRACT

The flotation process occurs in alkaline medium and the pH control is done with the addition of regulatory reagents. The most used alkaline regulators are sodium hydroxide, calcium hydroxide and sodium carbonate, which dissociate, releasing, in addition to hydroxyl, Na^{+}, Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions, which can influence the flotation result. The aim of this work was to contribute to a rational choice of pH regulators, since that industrial practice the choice of the regulatory is usually made based on costs. In this case, was studied the influence of the main alkaline regulators on the quartz and dolomite flotation. Measurements of zeta potential, spectroscopic analyzes in the infrared region and measurements of electrical conductivity were performed. In the flotation of quartz with amine (50 g/t) up to the limit of 10 ppm of Fe^{3+} in the pulp, the type of regulator didn't affect significantly the floatability. From the concentration of 10 ppm of Fe^{3+}, pH regulation with sodium carbonate showed the best floatability conditions. The result was explained based on Fe^{3+} precipitation with formation of $Fe_2(CO_3)_3$. In the flotation of dolomite with amine (100 g/t), a recovery of 86,5% was obtained with the use of calcium hydroxide in pH 12. In this pH range the amine is in molecular form and the surface of the mineral with excess positive charges. In this way adsorption it occurred likely through chemical interaction N-Ca and hydrogen bonding. In the flotation of dolomite with sodium oleate, the sodium carbonate regulator is the most indicated because the CO_3^{2-} precipitates the Ca^{2+} and Mg^{2+} dissociated from the mineral.

KEYWORDS: pH regulators. Quartz flotation. Dolomite flotation. Sodium hydroxide. Calcium hydroxide. Sodium carbonate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da flotação em uma célula mecânica. Em detalhe é mostrado o agregado bolha-partícula. 16

Figura 2 - Representação da estrutura heteropolar e iônica do coletor (a) e o recobrimento do coletor na superfície mineral (b). 18

Figura 3 - Estrutura de uma molécula de ácido oleico. 21

Figura 4 - A hidratação da superfície do quartzo e os processos de protonação e desprotonação. 29

Figura 5 - Variação do potencial zeta da hematita e quartzo puros em função do pH (LOPES, 2009). 30

Figura 6 - Diagrama de distribuição de espécies para uma solução aquosa de oleato de potássio a $3x10^{-5}$ mol/L (adaptado de VIANA, ARAUJO e PERES, 2009). 32

Figura 7 - Diagrama de distribuição das espécies da dodecilamina (1×10^{-4} M) em função do pH (adaptado de LIU, FAN e FAN, 2015). 33

Figura 8 - Mecanismos de adsorção da amina na superfície do quartzo: espécies iônica (a), molecular (b), ionomolecular (c) e dímero (d). 34

Figura 9 - Influência do pH na adsorção do oleato de sódio (concentração de 100g/t) na superfície da barita (adaptado de BALTAR e ALMEIDA, 2002). 35

Figura 10 - Concentração de íons cálcio em solução, em função do pH, após 12h de condicionamento da calcita. O pH foi regulado com NaOH (adaptado de PUGH e STENIUS, 1985). 36

Figura 11 - Adsorção de espécies de cálcio na superfície do quartzo, em função do pH. A solução contém 100 ppm de Ca^{2+} (adaptado de FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003). 37

Figura 12 - Superfície do quartzo após o rompimento das ligações químicas. 38

Figura 13 – Efeito do pH na concentração das espécies iônicas da dolomita em uma suspensão aquosa (adaptado de CHEN e TAO, 2004). 40

Figura 14 - Amostra de dolomita conforme recebida (a), pilha cônica (b), preparação da pilha triangular (c) e quarteamento da pilha triangular (d). 43

Figura 15 - Célula mecânica de flotação. 45

Figura 16 - Medidor de potencial zeta utilizado para análise das amostras de quartzo e dolomita. 46

Figura 17 - Difratograma de raios X da amostra constituída predominantemente de quartzo. 47

LISTA DE FIGURAS

Figura 18 - Difratograma de raios X da amostra de dolomita. 48

Figura 19 - Distribuição granulométrica da amostra de quartzo. 48

Figura 20 - Distribuição granulométrica da amostra de dolomita. 49

Figura 21 - Variação do pH da água em função da concentração do regulador. 50

Figura 22 - Flotabilidade do quartzo com amina (50 g/t) em função do pH, modulado com hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio. 51

Figura 23 - Preço médio (FOB) de uma tonelada dos reguladores de pH (NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3) obtidos após consulta no site Alibaba.com, em agosto de 2016. 52

Figura 24 - Flotabilidade do quartzo com amina (50 g/t) em função da concentração de íons Fe^{3+}. Os testes foram realizados em pH 8. 54

Figura 25 - Influência do Fe^{3+} (20 ppm) no potencial zeta do quartzo em função do pH. O ajuste do pH foi feito com NaOH e Na_2CO_3. 55

Figura 26 - Flotabilidade do quartzo com amina (50 g/t) em função do pH na presença de 20 ppm de Fe^{3+}. 56

Figura 27 - Aumento percentual de condutividade em função da concentração de amina e do pH, regulado com NaOH. 57

Figura 28 - Flotabilidade da dolomita com amina (100 g/t) em função do pH, modulado com NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3. 58

Figura 29 - Efeito do pH, modulado por NaOH e $Ca(OH)_2$, no potencial zeta da dolomita. 59

Figura 30 - Mecanismos de adsorção da molécula de amina na superfície da dolomita com excesso de cargas negativas (a) e excesso de cargas positivas (b). 61

Figura 31 - Espectro de transmissão no infravermelho da dolomita natural e da dolomita após condicionamento com amina. 61

Figura 32 - Espectro de transmissão no infravermelho para adsorção de amina na dolomita em pH 12. 62

Figura 33 - Flotabilidade da dolomita com oleato em função do pH e do tipo de regulador (NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3). 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aminas utilizadas na flotação de minérios. 21

Tabela 2 - Consumo de reguladores de pH em algumas das principais plantas de flotação do Brasil. 25

Tabela 3 - Identificação dos principais equipamentos utilizados 42

Tabela 4 - Consumo e custo dos reguladores em função do pH para a flotação de quartzo 53

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 OBJETIVOS 14
2.1 OBJETIVO GERAL 14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 14

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15
3.1 A IMPORTÂNCIA DA FLOTAÇÃO 15
3.2 PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS 16
3.3 COLETOR 18
3.3.1 Amina 19
3.3.2 Oleato de sódio 21
3.4 pH 23
3.5 REGULADORES DE pH 24
3.5.1 Hidróxido de sódio 25
3.5.2 Hidróxido de Cálcio 26
3.5.3 Carbonato de Sódio 27
3.6 A INFLUENCIA DO pH NA FLOTAÇÃO 28
3.6.1 Carga elétrica superficial das partículas 28
3.6.2 Estado de dispersão das partículas 31
3.6.3 A ionização dos coletores 31
3.6.4 Ionização de espécies químicas dissolvidas na polpa 35
3.7 QUARTZO 37
3.8 DOLOMITA 39

4 EXPERIMENTAL 41
4.1 MATERIAIS 41
4.1.1 Amostras 41
4.1.2 Reagentes 41
4.1.3 Equipamentos 42
4.2 MÉTODOS 42
4.2.1 Preparação das alíquotas 42
4.2.2 Caracterização das amostras 44
4.2.3 Determinação da força dos reguladores 44
4.2.4 Flotação em bancada 44
4.2.5 Condutividade 45
4.2.6 Medidas de Potencial Zeta 46
4.2.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho 46

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 47
5.1 CARACTERIZAÇÃO 47
5.1.1 Difração de raios-X 47
5.1.2 Distribuição Granulométrica 48
5.2 DETERMINAÇÃO DA FORÇA DOS REGULADORES 49

5.3 FLOTAÇÃO 51
5.3.1 Quartzo 51
5.3.1.1 Flotação em água destilada 51
5.3.1.2 Flotação em água contaminada 54
5.3.2 Dolomita 58
5.3.2.1 Flotação catiônica 58
5.3.2.2 Flotação Aniônica 63
6 CONCLUSÕES 65
REFERÊNCIAS 67

1 INTRODUÇÃO

A flotação é uma técnica de concentração de minérios que explora as diferenças nas características de superfície das partículas minerais. Ao longo de mais de um século, a flotação tem mostrado versatilidade e eficiência, tornando-se a técnica de concentração de maior aplicação e importância (BALTAR, 2010). Na flotação são utilizados diversos reagentes químicos. Esses reagentes dividem-se em três classes: coletores, espumantes e modificadores. Os coletores têm a função de hidrofobizar a superfície dos minerais, contribuindo para a adesão entre partículas e bolhas. Os espumantes atuam na redução da tensão superficial, proporcionando maior estabilidade às bolhas de ar. Os modificadores, por sua vez, atuam melhorando a seletividade e/ou recuperação. Dentre os reagentes modificadores destacam-se os reguladores de pH.

Os reguladores de pH são reagentes inorgânicos que se dissociam liberando íons H^+ e OH^-, responsáveis pela modulação do pH. O controle do pH é umas das variáveis mais importantes que afetam a flotação. Isso ocorre devido à influência que exerce sobre a carga elétrica superficial das partículas, o estado de ionização e adsorção dos reagentes, a ionização das espécies químicas dissolvidas na polpa e o estado de dispersão das partículas finas (FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003; MONTE e PERES, 2010).

Em geral, a flotação ocorre em faixa de pH alcalina pelo fato da maioria dos coletores atuarem melhor nessas condições. Os reguladores alcalinos mais utilizados são: hidróxido de sódio (soda cáustica), hidróxido de cálcio e carbonato de sódio.

Os reguladores de pH são os reagentes de maior consumo em uma usina de flotação (FUERSTENAU e URBINA, 1987; PRASAD, 1992; BULATOVIC, 2007). Dados fornecidos por um engenheiro da Samarco Mineração S/A mostraram que o consumo diário de soda cáustica (concentração de 50% p/v) no ano de 2014 foi de 15 mil litros para tratar aproximadamente 178 mil toneladas de ROM. O grande consumo resulta em altos custos com esses reagentes, apesar do baixo valor unitário, o que torna o critério econômico um fator preponderante para a escolha do regulador de pH na prática industrial.

A escolha do regulador deve ser feita de forma consciente, considerando os efeitos relacionados às espécies químicas que não participam diretamente do aumento do pH e que podem interagir com os reagentes, minerais e íons dissolvidos, influenciando no resultado da flotação. Os reguladores NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3 liberam os íons Na^+, Ca^{2+} e Na^+, CO_3^{2-},

respectivamente. São raríssimos os artigos publicados que discutem, ao menos superficialmente, a influência da parte do reagente que não participa da modificação do pH.

Portanto, considerando que o tema não tem tido a atenção que merece e devido à sua importância para a indústria mineral brasileira, este trabalho teve por objetivo avaliar a influência dos principais reguladores alcalinos de pH na flotação, usando como modelo amostras constituídas predominantemente pelos minerais dolomita e quartzo, a fim de contribuir para uma escolha racional dos reguladores em sistemas de flotação de minerais semissolúveis e na flotação reversa de minério de ferro (flotação de quartzo).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Contribuir para uma escolha racional dos reguladores de pH na indústria mineral.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar a influência dos principais reguladores de pH alcalinos (NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3) na flotação de dolomita e quartzo.
- Investigar as principais implicações relacionadas com a presença, na polpa, da parte dos reguladores alcalinos que não participam diretamente do aumento de pH (Na^+, Ca^{2+} e CO_3^{2-}).
- Avaliar as interações químicas entre as espécies iônicas dissolvidas, a partir dos minerais, com as espécies adicionadas, pelo regulador, de modo a possibilitar uma racionalização na escolha do regulador para cada amostra estudada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A IMPORTÂNCIA DA FLOTAÇÃO

A flotação é uma técnica de concentração de minérios que explora as características de superfícies dos minerais. A primeira aplicação na indústria mineral se deu por volta de 1900 para o processamento de minérios de zinco, chumbo e prata e se expandiu ao longo dos anos, tornando-se, na atualidade, a principal técnica de concentração em termos de quantidade e variedade de minérios tratados (CLARK *et al*., 2006). Pearse (2005) estimou que pelo menos 2 bilhões de toneladas de minérios são tratados anualmente por flotação. Entretanto, considerando que a cada ano cresce a produção de bens minerais, a participação da flotação, atual, deve superar a cota de dois bilhões de toneladas anuais. No Brasil, concentram-se por flotação minérios de ferro, fosfato, grafita, magnesita, talco, sulfetos de cobre, sulfetos de chumbo-zinco, oxidados de zinco, níquel, ouro, nióbio, fluorita, carvão, feldspato, silvita e resíduos hidrometalúrgicos contendo prata (PERES e ARAÚJO, 2009).

A importância da flotação deve-se as vantagens quando comparada aos métodos físicos tradicionais de concentração - gravimétricos, magnéticos e eletrostáticos – os quais têm aplicação limitada porque dependem de considerável diferença nas propriedades físicas entre as espécies envolvidas e tornam-se ineficientes a medida que diminui o tamanho das partículas. A flotação, ao explorar as propriedades de superfície, tem potencial de uso para qualquer tipo de minério, sendo mais tolerante com relação a presença de finos e proporciona altos teores e recuperação, mesmo quando se trata de minérios complexos e de baixo teor (BALTAR, 2010). A importância da flotação se torna mais evidente a medida que cresce a demanda pelo processamento de minérios com baixo grau de liberação (finos) e com baixo teor (WILLS, 2006). De acordo com Oliveira (2007), no horizonte de algumas décadas, não existe um processo alternativo que substitua a flotação.

O avanço da flotação tem motivado o desenvolvimento de novos equipamentos, reagentes, rotas de processamentos, etc., sendo inúmeras as pesquisas relacionadas ao tema no Brasil e no mundo. Cases (2002) e Oliveira (2007) consideram que a indústria mineral não existiria como a conhecemos hoje sem o desenvolvimento da flotação.

3.2 PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

A flotação é usada para separar minerais por meio de adesão seletiva em bolhas de ar. A técnica consiste na dispersão de um fluxo de ar (na forma de bolhas) em uma polpa, formada por minerais, água e reagentes, em equipamentos denominados células de flotação. A concentração ocorre porque alguns minerais possuem características de superfícies afins à fase gasosa e podem se aderir às bolhas de ar; o conjunto bolha-partícula apresenta uma densidade aparente menor que a do meio aquoso e ascende até a superfície, onde é recolhido sob a forma de espuma. As espécies minerais que não têm afinidade pelo ar permanecem em suspensão envolvidas por moléculas de água. A Figura 1 ilustra o fenômeno da flotação em uma célula mecânica.

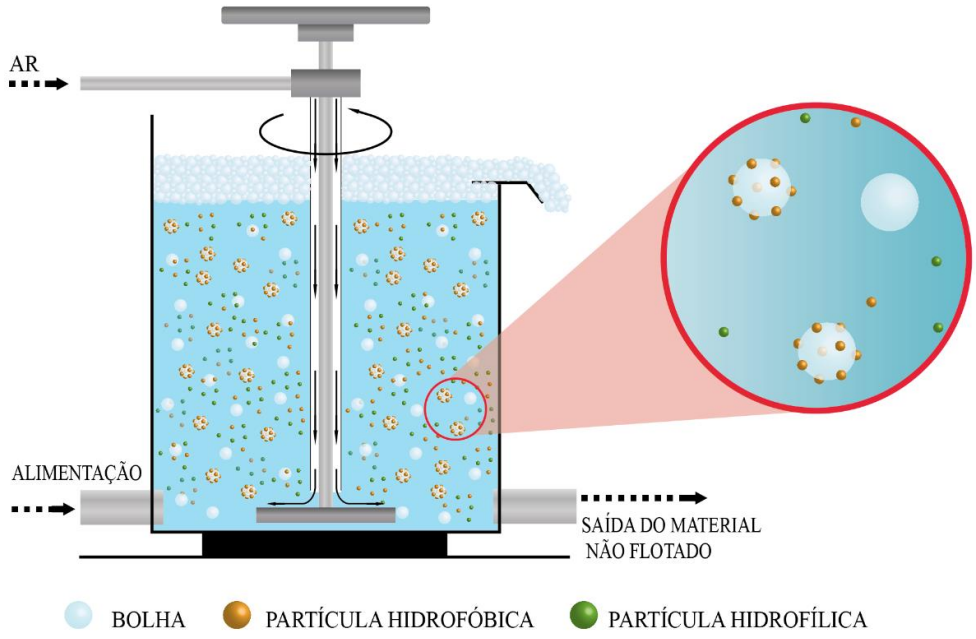

Figura 1 - Representação esquemática da flotação em uma célula mecânica. Em detalhe é mostrado o agregado bolha-partícula.

Na flotação estão envolvidos os três estados da matéria sólido, líquido e gás. A técnica de flotação faz uso das diferenças entre as energias livres das interfaces envolvidas: sólido/líquido, líquido/gás e sólido/gás. O termo interface é usado para designar uma fronteira

geométrica e bidimensional entre duas fases que se encontram em contato (MARTINS, 2009). A interface sólido/líquido é a região de contato entre a superfície mineral e a água. Uma bolha de gás aderida a uma partícula mineral exemplifica uma interface sólido/gás e a interface líquido/gás é representada por uma bolha imersa em meio aquoso.

A seletividade necessária à flotação se deve à diferença de polaridade nas superfícies dos minerais. Os minerais com superfície apolar possuem ligações químicas fracas – pouco energéticas – e são difíceis de se hidratar, como consequência são naturalmente hidrofóbicos e possuem afinidade pela fase gasosa, tais como talco, carvão, enxofre e grafita. Os minerais com características de superfície polar têm ligações químicas fortes (covalentes ou iônicas), exibem alta energia livre de superfície e, portanto, reagem fortemente com as moléculas da água. Os minerais com superfície polar são hidrofílicos e constituem a maioria dos grupos minerais: sulfetos, carbonatos, óxidos, silicatos e sais (CROZIER, 1992; WILLS, 2006; BALTAR, 2010). O conceito de hidrofobicidade e hidrofilicidade está relacionado com a umectabilidade ou "molhabilidade" de uma partícula pela água (CHAVES, LEAL FILHO e BRAGA, 2010).

A flotação é possível quando três etapas fundamentais e sucessivas ocorrem: colisão, adesão e transporte. A colisão está associada a hidrodinâmica do sistema e ocorre quando uma partícula se aproxima tanto de uma bolha que as interações físico-químicas, entre as partes, começam a operar. A adesão produz o agregado bolha-partícula e depende da hidrofobicidade da superfície das partículas e de fatores cinéticos. A maioria das superfícies minerais são hidrofílicas, porém o que permite a ampla aplicabilidade da técnica é a possibilidade de transformar superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas por meio do uso de reagentes coletores. A hidrofobicidade possibilita a adesão das partículas às bolhas, sendo que, quanto mais hidrofóbica é uma superfície mais intensas são as forças de adesão que asseguram a estabilidade do agregado bolha-partícula durante o transporte. O êxito da etapa de transporte requer que as bolhas permaneçam estáveis, para isso são usados reagentes que atuam na interface líquido-gás, chamados de espumantes. A seletividade e/ou recuperação da flotação pode ser melhorada com o uso de reagentes modificadores. Os modificadores são substâncias orgânicas ou inorgânicas que desempenham diferentes funções na flotação, destacando-se: ajuste do pH, favorecimento ou inibição da adsorção do coletor sobre um determinado mineral e dispersão de partículas finas (PERES e ARAÚJO, 2009; BALTAR, 2010; MONTE e PERES, 2010).

3.3 COLETOR

A principal função do coletor é tornar a superfície mineral hidrofóbica. Os coletores são surfatantes, ou seja, são agentes que atuam em interfaces devido à configuração heteropolar apresentada em sua molécula, constituída de uma parte inorgânica (polar) e outra orgânica (apolar). Na interface sólido-líquido, a parte polar do coletor interage com a superfície do sólido e a porção apolar é direcionada para a fase líquida, formando uma película hidrofóbica que impede a hidratação da superfície e possibilita a adesão da partícula à bolha de ar (FUERSTEANAU e SOMASUNDARAN, 2003; BALTAR, 2010). A Figura 2 apresenta a estrutura heteropolar de uma molécula e a película hidrofóbica formada após a adsorção do coletor na superfície do sólido.

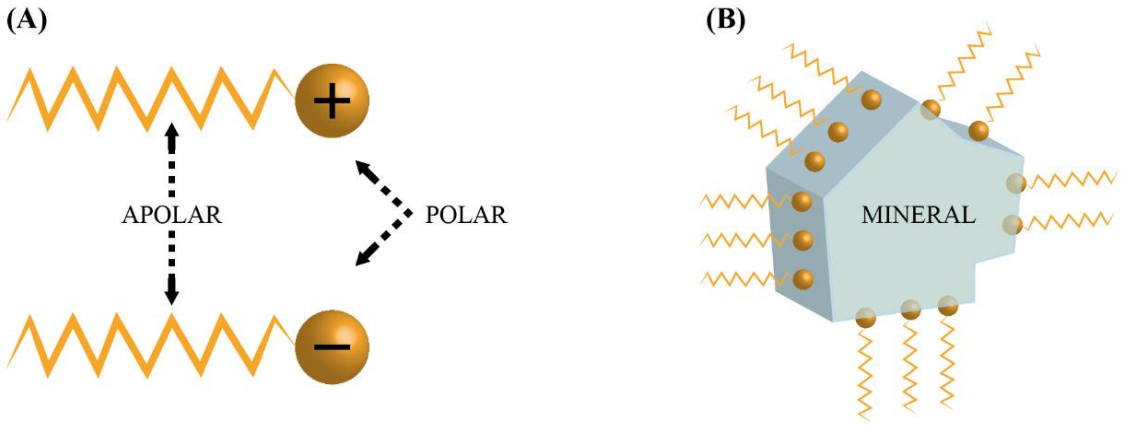

Figura 2 - Representação da estrutura heteropolar e iônica do coletor (a) e o recobrimento do coletor na superfície mineral (b).

A parte ativa da molécula do coletor, responsável pela adsorção na superfície do mineral, é formada por grupos funcionais diversos (ácido carboxílico, amina, etc.) e confere à molécula solubilidade em água. A polaridade dos grupamentos funcionais contribui para a solubilidade da molécula do coletor em água por meio da regra: polar interage com polar. Ao interagir com a água, o grupo ativo do coletor pode ser ionizado, possibilitando maior afinidade do coletor pela superfície mineral. Os coletores iônicos dividem-se em catiônicos e aniônicos e como exemplo têm-se, respectivamente, as aminas e o oleato de sódio.

O grupo apolar do coletor é formado por uma cadeia hidrocarbônica que pode ser alifática, cíclica ou mista, homogênea ou heterogênea, normal ou ramificada, saturada ou insaturada e com quantidade variável de carbonos (MARTINS, LOPES e ANDRADE, 2013). Os coletores com cadeia hidrocarbônica longa provocam maior hidrofobização na superfície. Contudo, à medida que se aumenta o tamanho da cadeia carbônica, diminuem a solubilidade e a concentração a partir da qual começa a formação de micelas (CMC) (BALTAR, 2010). Os coletores com cadeias hidrocarbônicas normais provocam um recobrimento mais hidrofóbico do que os de cadeia ramificada. Isso ocorre devido a maior superfície de contato que pode existir entre as cadeias, possibilitando maior interação do tipo cadeia-cadeia (GUEDES, 2012). A presença de insaturações provoca um aumento de solubilidade do coletor. Baltar (2010) explica que, para os coletores graxos, uma cadeia saturada mantém uma estrutura linear e como consequência têm maior facilidade de "empacotamento", com tendência ao estado sólido e maior dificuldade de solubilização. As cadeias carbônicas insaturadas, por sua vez, são curvas e mais fáceis de solubilizar em água. Uma das formas de diminuir o problema da baixa solubilidade do coletor é por meio da inserção de um grupo polar extra na cadeia hidrocarbônica (por exemplo, a adição do grupo éter em aminas), tornando-a heterogênea, o que possibilita maior interação com as moléculas da água.

A adsorção do coletor na superfície do mineral é dependente de vários fatores, dentre eles: carga de superfície, composição química do mineral, grupo funcional do coletor, carga elétrica do coletor, peso molecular do coletor, solubilidade do mineral, etc. (FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003). As principais interações que envolvem a adsorção dos coletores são atração eletrostática, ligação covalente, pontes de hidrogênio e ligações apolares entre o surfatante e o mineral, bem como à atração lateral entre as espécies adsorvidas via interação cadeia-cadeia (ao se concentrarem na superfície, as cadeias hidrocarbônicas podem interagir entre si por ligações de van der Waals, resultando em um recobrimento mais compacto e, portanto, mais hidrofóbico na superfície das partículas) (SOMASUNDARAN e RAMACHANDRAN, 1988).

3.3.1 Amina

As aminas são compostos nitrogenados que derivam da amônia (NH_3) por meio de substituições (parcial ou total) dos átomos de hidrogênio por radicais hidrocarbônicos. De

acordo com o número de substituições, as aminas classificam-se em primárias, secundárias, terciárias ou formam sais quaternários. Somente as aminas primárias têm sido utilizadas na flotação de minérios, apresentando radicais hidrocarbônicos de cadeia alifática e quantidade de carbonos variando entre 8 e 22 (NEDER e LEAL FILHO, 2005). Tal qual à amônia, as aminas comportam-se como bases em solução devido à presença de um par de elétrons desemparelhados no nitrogênio (tornando o átomo de nitrogênio um receptor de prótons), fornecendo às aminas propriedades iônicas. Em água as aminas são protonadas, em função do pH, dando origem ao radical catiônico e ao íon hidroxila (BALTAR, 2010). A Equação 1 mostra a protonação da amina em água (R é uma cadeia hidrocarbônica de tamanho variável).

$$RNH_{2\ (aq)} + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^- \qquad (1)$$

A adsorção da amina ocorre, predominantemente, por atração eletrostática entre o radical catiônico e a superfície de minerais com excesso de cargas negativas. A adsorção eletrostática não é específica, portanto, qualquer íon com carga positiva presente em solução pode competir com a amina pelos sítios negativos da superfície, diminuindo a possibilidade de adsorção do coletor (SCOTT e SMITH, 1992, 1993; BALTAR e CUNHA, 2002). Alguns estudos mostram que a adsorção da amina na superfície mineral também pode ocorrer por outros mecanismos. Vidyadhar, Rao e Chernyshova (2002) observaram que a amina pode interagir com a superfície do quartzo por meio de ligações de hidrogênio e Freeman *et al*. (2009) e Gao, Sun e Hu (2015) mostraram a existência de ligações químicas entre a amina molecular (RNH_2) e a superfície de minerais semissolúveis.

Em geral, as aminas são utilizadas na flotação de sais solúveis e oximinerais. As mais utilizadas são: aminas graxas, diaminas, eteraminas e eterdiaminas. As aminas graxas são aminas com cadeia hidrocarbônica longa, geralmente, com mais de doze carbonos na cadeia, e têm sido utilizadas na flotação de sais solúveis (PEARSE, 2005). Às diaminas e eteraminas são aminas com um grupamento polar extra, $NH(CH_2)_3$ e $O\text{-}(CH_2)_3$ respectivamente. Filipov, Severov e Filippova (2014) consideram que a adição de um segundo grupo polar aumenta a adsorção do reagente na superfície da partícula. As diaminas e eteraminas têm sido utilizadas na flotação reversa de minério de ferro (PEARSE, 2005). A Tabela 1 mostra a fórmula molecular dos diferentes tipos de amina.

Tabela 1 - Aminas utilizadas na flotação de minérios.

Coletor	Fórmula
Amina graxa	$R\text{-}NH_2$
Diamina	$R\text{-}NH(CH_2)_3.NH_2$
Eteramina	$R\text{-}O\text{-}(CH_2)_3.NH_2$
Eterdiamina	$R\text{-}O\text{-}(CH_2)_3.NH(CH_2)_3.NH_2$

Fonte: PRASAD (1992), PEARSE (2005) e BALTAR (2010).

As aminas de alto peso molecular são insolúveis em água. Contudo, devido ao seu caráter básico, podem ser convertidas em sais solúveis pela reação com ácidos, geralmente, acético ou clorídrico (MAGALHÃES e LIMA, 2001; PEARSE, 2005).

3.3.2 Oleato de sódio

Os ácidos carboxílicos são ácidos provenientes de óleos e gorduras de origem vegetal e animal que possuem um grupo carboxílico (COOH) ligado a uma cadeia hidrocarbônica. Os ácidos carboxílicos utilizados na flotação apresentam cadeia hidrocarbônica longa e por isso são chamados de ácidos graxos. Esses ácidos diferenciam-se entre si pela quantidade de carbonos na cadeia e pela presença de ligações insaturadas. O ácido carboxílico com 17 carbonos e um grau insaturação entre os carbonos 9 e 10 é o ácido oleico, ácido graxo mais utilizado como coletor (BALTAR, 2010). A Figura 3 apresenta a fórmula condensada linear do ácido oleico.

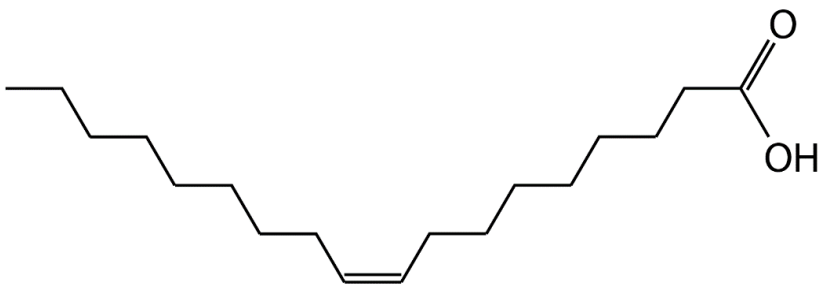

Figura 3 - Estrutura de uma molécula de ácido oleico.

O ácido oleico possui baixa solubilidade em água, consequência da longa cadeia hidrocarbônica, por esse motivo é utilizado na forma de sal. O sal de ácido graxo é obtido após a reação de saponificação com uma base forte. Quando a base é o hidróxido de sódio, o sal formado é o oleato de sódio que em água se dissocia e libera o ânion carboxílico coletor ($RCOO^-$) e o cátion Na^+, conforme se observa na Equação 2 (PEARSE, 2005).

$$RCOONa \rightleftharpoons RCOO^- + Na^+ \quad (2)$$

A adsorção do ânion carboxílico é predominantemente de natureza química, uma vez que na faixa de pH onde as espécies do coletor estão dissociadas (pH alcalino) a maioria dos minerais encontra-se com excesso de cargas negativas, o que inviabiliza a atração eletrostática entre o ânion coletor e a superfície. A interação química com a superfície ocorre principalmente pela afinidade que o ânion carboxílico apresenta com os metais alcalinos terrosos (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} e Sr^{2+}), com os quais forma sais insolúveis, e com os metais de transição (Fe^{2+}) (GLEMBOTSKII, KLASSEN e PLAKSIN, 1972; BALTAR, 2010). A principal utilização do oleato ocorre em plantas de flotação de minérios fosfático, fluorita e, em menor escala, na flotação direta de óxidos de ferro (em minérios de ferro com baixo teor) (PEARSE, 2005).

A adsorção do oleato na superfície de minerais semissolúveis como a dolomita ocorre por meio de ligação na superfície (quimissorção) e precipitação na interface sólido/líquido (RAO e FOSSBERG, 1991). A quimissorção ocorre quando há uma interação direta entre o ânion coletor e os sítios ativos (Ca^{2+} e Mg^{2+}) da superfície, formando a monocamada de recobrimento do coletor. A precipitação na interface sólido/líquido ocorre imediatamente após os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} deixarem a rede cristalina do mineral. Na região de interface, os ânions do coletor encontram os cátions e formam precipitados (oleato de cálcio ou magnésio) que são responsáveis pela hidrofobização, após ter sido formada a monocamada. Somasundaran e Zhang (2000) estudaram a adsorção do oleato na dolomita e observaram que até a concentração de 1×10^{-4} $mol.L^{-1}$ do coletor a adsorção ocorre na superfície (quimissorção). A partir da concentração de 1×10^{-4} $mol.L^{-1}$, os produtos de solubilidade do oleato de cálcio e de magnésio são atingidos na região da interface sólido/líquido, sugerindo a precipitação.

Os coletores carboxílicos formam precipitados na polpa de flotação quando são utilizados em sistemas que apresentam altas concentrações de cátions alcalinos terrosos. A

formação de precipitados resulta na baixa disponibilidade do ânion coletor para hidrofobizar às superfícies minerais (BALTAR, 2010).

3.4 pH

Toda solução aquosa contém íons hidrogênio (H^+) e hidroxila (OH^-), os quais podem ser provenientes da dissolução de espécies ou da autoionização da molécula da água. Essa última ocorre segundo a Equação 3 (GUTIERREZ, 1958; LEE, 1999).

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \quad (3)$$

A concentração das espécies H^+ e OH^- presentes em água pura, a 25 °C, é expressa pela Equação 4, na qual "K_w" é o produto iônico da água (GUTIERREZ, 1958; LEE, 1999).

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14}\ mol.L^{-1} \quad (4)$$

Os íons H^+ e OH^- coexistem em água pura nas concentrações de 10^{-7} $mol.L^{-1}$. De acordo com Arrhenius, os ácidos são substâncias que quando adicionadas à água provocam aumento na concentração dos íons hidrogênio e, consequentemente, diminuem a concentração de íons hidroxila. Por outro lado, as substâncias químicas que provocam um aumento na concentração de íons OH^- recebem o nome de bases. Outras definições para o que se convencionou chamar de ácido e base foram propostas por Brönsted-Lowry, Lewis, etc. (LEE, 1999).

A concentração dos íons H^+ e OH^- é de ordem de grandeza baixa, dessa forma, convencionou-se representá-los em uma escala logarítmica denominada de escala de pH, em que o termo pH é a abreviação de "Potencial Hidrogeniônico". O pH é o logaritmo negativo da concentração dos íons hidrogênio (Equação 5). Assim, uma unidade de pH é equivalente a uma mudança de dez vezes na concentração dos íons H^+ (LEE, 1999).

$$pH = - \log [H^+] \quad (5)$$

O pH fornece uma medida de intensidade das condições ácidas e alcalinas de um meio líquido. Os valores menores que 7 na escala correspondem a um meio ácido, o valor 7 é considerado o pH neutro e os valores acima de 7 correspondem ao pH básico ou alcalino. O ajuste do pH de um meio é realizado por adição de ácidos e bases.

3.5 REGULADORES DE pH

Os reguladores de pH são reagentes inorgânicos utilizados para controlar o pH por meio da liberação de íons H^+ ou OH^- na polpa de flotação. Os reguladores mais utilizados são: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, hidróxidos de cálcio e de sódio, carbonato de sódio e amônia (PRASAD, 1992; FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003; PEARSE, 2005; CHAVES, LEAL FILHO e BRAGA, 2010).

Na flotação, o pH é uma variável operacional que pode alterar a carga superficial das partículas, otimizar a ação dos reagentes, modificar a concentração de íons solúveis na polpa, entre outros. Para cada combinação mineral-reagente existe um pH ótimo para proporcionar maior seletividade e/ou recuperação.

Em geral, a faixa de pH alcalina possibilita melhor atuação da maioria dos coletores, sendo, portanto, a mais utilizada (KLASSEN e MOKROUSOV, 1963; BULATOVIC, 2007). No Brasil, a flotação alcalina ocorre em plantas de minérios de cobre, ferro, fosfato, zinco, magnesita, ouro, fluorita, etc. Os álcalis usados para o ajuste do pH dividem-se em dois grupos: os reagentes que contêm grupos hidroxilas e os que formam hidroxilas como resultado de hidrólise. Os reguladores alcalinos mais usados são: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3).

Os diferentes álcalis afetam o pH do meio com intensidades diferentes. As bases fortes, que se dissociam completamente em solução, apresentam maior poder de modulação, uma vez que liberam para o meio uma maior quantidade de íons hidroxila. Para se atingir valores de pH mais alcalinos, as bases fortes são utilizadas em menores dosagens quando comparadas às que provocam alterações mais fracas.

Ao se dissociarem em água, os reguladores liberam para a solução espécies químicas, além dos íons hidroxila, que não participam diretamente do aumento do pH e que podem interagir com os coletores, minerais e íons dissolvidos, interferindo no resultado da flotação. Os reguladores NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3 liberam os íons Na^+, Ca^{2+} e CO_3^{2-}.

Os reguladores de pH são os reagentes de maior consumo na flotação (FUERSTENAU e URBINA, 1987; PRASAD,1992; BULATOVIC, 2007). O grande consumo resulta em altos gastos com esses reagentes, apesar de apresentarem baixo custo unitário. Fuerstenau e Urbina (1987) relatam que somente o consumo de energia supera os gastos com reguladores de pH em

uma usina de flotação. Chaves, Leal Filho e Braga (2010) consideram que o critério econômico torna-se um fator preponderante na escolha do reagente regulador de pH. A Tabela 2 mostra a dosagem dos reguladores utilizados em algumas usinas de flotação no Brasil.

Tabela 2 - Consumo de reguladores de pH em algumas das principais plantas de flotação do Brasil.

Planta	**Regulador de pH**		**Fonte**
	Tipo	**Consumo (g/t)**	
Ferro – CSN	NaOH	151	PEREIRA, 2004
Fluorita – Nitro Química	Na_2CO_3	1200	SAMPAIO *et al*., 2001
Fosfato-Araxá	NaOH	1800	SCHNELLRATH *et al*., 2001
Cobre- Caraíba	$Ca(OH)_2$	400	REZENDE, 2009
Galena- Morro Agudo	Na_2CO_3	244	BIAVA e REZENDE, 2009
Esfalerita - Morro Agudo	$Ca(OH)_2$	1955	BIAVA e REZENDE, 2009
Ouro – Rio Paracatu	$Ca(OH)_2$	220	LINS e MONTE, 2009

3.5.1 Hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio, conhecido como soda cáustica (do latim *causticus* – queimar), é uma base forte com alto poder corrosivo. A fabricação do hidróxido de sódio ocorre, majoritariamente, por métodos eletrolíticos utilizando solução saturada de cloreto de sódio (DUDENHOV *et al*., 1980; BULATOVIC, 2007; BALTAR, 2010).

Em água, o hidróxido de sódio se dissocia liberando íons hidroxila, responsáveis pela modulação do pH, e íons sódio, conforme pode ser observado na Equação 6.

$$NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons Na^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} \quad (6)$$

Alguns autores relatam que a soda cáustica é o reagente com maior poder de alteração do pH (BULATOVIC, 2007; BALTAR, 2010). Dessa forma, o NaOH é utilizado em sistemas de flotação que necessitam atingir elevados valores de pH como, por exemplo, na flotação de fosfato (pH de 11,5) e na flotação de minério de ferro (pH de 10,5) (SAMPAIO, LUZ e LINS, 2001).

O hidróxido de sódio comercial é fornecido, geralmente, como solução a 50% p/v. As empresas *Braskem* e *Dow* Brasil são as maiores produtoras nacionais desse reagente (ABICLOR, 2015).

3.5.2 Hidróxido de Cálcio

O hidróxido de cálcio é obtido pela decomposição térmica do calcário (Equação 7), à temperatura que varia de 1100-1300°C, seguido de processos de hidratação (Equação 8) (BULATOVIC, 2007; BALTAR, 2010).

$$CaCO_3 + \text{calor} \rightleftharpoons CaO + CO_2 \quad (7)$$

$$CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + \text{calor} \quad (8)$$

Em água, o hidróxido de cálcio se dissocia de acordo com a Equação 9, liberando íons hidroxila e cálcio. Na indústria mineral, o hidróxido de cálcio é o álcali mais utilizado, uma vez que pode desempenhar funções diversas, das quais destacam-se: regulador de pH, depressor e coagulante (KLASSEN e MOKROUSOV, 1963; PEARSE, 2005).

$$Ca(OH)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}{}_{(aq)} + 2\,(OH)^{-}{}_{(aq)} \quad (9)$$

O íon Ca^{2+} é multivalente, sendo assim, quando liberado pela dissolução do hidróxido de cálcio pode atuar como coagulante, comprimindo a dupla camada elétrica em torno da superfície dos minerais (CRUZ, 2015).

A presença do íon Ca^{2+} em solução alcalina possibilita a formação de íons complexos. O primeiro hidroxicomplexo resultante da hidrólise do cálcio ($CaOH^+$) é o mais importante porque, sendo também um cátion, pode ser atraído por superfícies minerais com cargas negativas, onde se adsorve. A Equação 10 mostra a formação do hidroxicomplexo de cálcio (DIFEO, RAO e FINCH, 2004).

$$Ca^{2+}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)} \rightleftharpoons CaOH^{+} \quad (10)$$

Gibson e Kelebek (2014) investigaram a flotação de sulfetos de cobre e níquel, em pH 10 com o uso dos reguladores hidróxido de cálcio e carbonato de sódio. As melhores recuperações foram obtidas com a utilização do carbonato de sódio. Os resultados foram explicados com base no efeito deletério que os íons Ca^{2+} liberados pelo regulador provocam ao

adsorver na superfície dos minerais, levando à depressão. Isso ocorre porque o íon coletor (xantato) forma sais solúveis ao interagir com os cátions Ca^{2+} adsorvidos na superfície. Liu e Zhang (2000) também constataram o efeito depressor provocado pela adsorção de íons Ca^{2+}, resultantes da dissolução do hidróxido de cálcio, na flotação da calcopirita com xantato.

Na flotação de sulfetos de cobre, o hidróxido de cálcio é um depressor eficaz para a pirita. Shu-Juan e Zhi-Gang (2014) observaram a influência do tipo de regulador de pH na flotação de sulfetos de cobre e chumbo. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o hidróxido de cálcio que, pela ação depressora sobre a pirita, possibilitou concentrados com maior teor.

No Brasil, o hidróxido de cálcio é utilizado, predominantemente, em usinas de flotação de cobre, ouro e zinco (SAMPAIO, LUZ e LINS, 2001).

3.5.3 Carbonato de Sódio

O carbonato de sódio, também conhecido como barrilha, é um regulador alcalino utilizado para ajustes discretos no pH (BULATOVIC, 2007). Os principais métodos de produção do carbonato de sódio são pelo processamento do mineral trona ($Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$) e pelo processo químico Solvay (MIRANDA, 1989; OZDEMIR, 2010). Em solução aquosa, o carbonato de sódio se dissocia conforme a Equação 11:

$$Na_2CO_{3\,(s)} \rightleftharpoons 2\ Na^+_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \qquad (11)$$

O aumento do pH é provocado pela reação de hidrólise dos íons CO_3^{2-} e HCO_3^-, os quais capturam o íon H^+ da molécula de água, liberando o ânion OH^- para o meio (Equações 12 e 13).

$$CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{\,(l)} \rightleftharpoons HCO_3^-{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \qquad (12)$$

$$HCO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{\,(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3\,(aq)} + OH^-{}_{(aq)} \qquad (13)$$

Não há produção de carbonato de sódio no Brasil, o que leva à necessidade de total importação do produto. No ano de 2015, o Brasil importou 1,2 milhões de toneladas de carbonato de sódio para uso industrial (ALICEWEB, 2016).

O carbonato de sódio pode mitigar os efeitos deletérios de espécies catiônicas dissolvidas na polpa de flotação por meio da precipitação (formação de carbonatos) (KLASSEN e MOKROUSOV, 1963).

Valdiviezo e Oliveira (1991) realizaram medidas de potencial zeta e ângulo de contato em uma fluorita, utilizando *tall oil* (80 mg/L) e os reguladores carbonato de sódio e hidróxido de sódio. As medidas de ângulo de contato da fluorita condicionada com *tall oil* e Na_2CO_3 foram maiores que às produzidas com o uso do NaOH. O aumento do ângulo de contato resulta em aumento da hidrofobicidade na superfície. Os autores atribuíram esse aumento à ação dos íons CO_3^{2-} que estariam precipitando os cátions Ca^{2+}, os quais resultam da dissolução da fluorita e provocam um consumo improdutivo do coletor. A formação dos precipitados possibilitou maior adsorção do coletor aniônico na superfície do mineral.

Castro, Hoces e Borrego (1998) compararam a eficiência dos reguladores Na_2CO_3 e NaOH na flotação de minério de celestita com oleato de sódio em pH igual a 10,5. O uso do carbonato de sódio aumentou a recuperação em 32 % e o teor em 1,2 % comparado ao hidróxido de sódio. Para os autores, os íons carbonatos atuam precipitando os íons Ca^{2+} solúveis, provenientes da dissolução da gipsita (mineral de ganga), que estariam consumindo o coletor e prejudicando o resultado da flotação.

3.6 A INFLUÊNCIA DO pH NA FLOTAÇÃO

O pH tem um papel fundamental na flotação porque influencia na formação da carga elétrica de diversos minerais, na ionização e adsorção dos reagentes, na ionização das espécies químicas dissolvidas na polpa e no estado de dispersão das partículas finas (FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003; CHAVES, LEAL FILHO e BRAGA, 2010; MONTE e PERES, 2010; BALTAR, 2010).

3.6.1 Carga elétrica superficial das partículas

A superfície de um mineral hidrofílico interage espontaneamente com as moléculas de água, tornando-se hidratada. Em seguida, os sítios hidratados podem ser protonados ou

desprotonados, em função da concentração dos íons H^+ e OH^- em solução, originando superfícies com excesso de cargas positivas ou negativas. A protonação é favorecida em meio ácido e ocorre quando o próton H^+ liga-se à superfície. Em meio alcalino, predominam as reações de desprotonação. Os mecanismos de protonação e desprotonação ocorrem porque os íons H^+ e OH^- são íons determinantes de potencial (IDP) para muitos minerais (principalmente para os minerais do grupo dos óxidos e dos silicatos) e, por esse motivo, têm a liberdade de se movimentar da fase líquida para a fase sólida e vice-versa (LASKOWSKI, 1993; CASES, 2002; FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003). A Figura 4 apresenta o mecanismo de hidratação e os processos de protonação e desprotonação na superfície do quartzo.

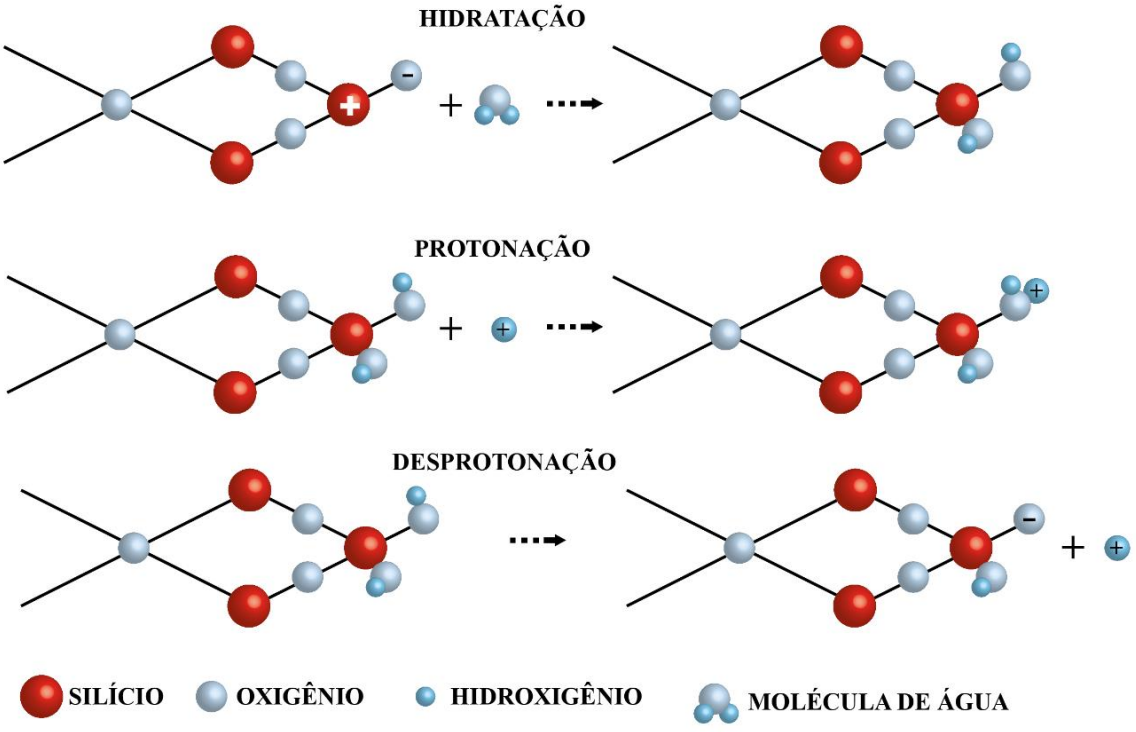

Figura 4 - A hidratação da superfície do quartzo e os processos de protonação e desprotonação.

Uma forma indireta de determinar a carga elétrica das partículas é por medidas de potencial zeta com o uso de técnicas eletrocinéticas como, por exemplo, a de mobilidade eletroforética. Nessa, o valor do potencial zeta expressa o quão rápido uma partícula se move em uma suspensão quando submetida a um campo elétrico. A movimentação ocorre porque as partículas estão carregadas (positivamente ou negativamente) e ao se aplicar um potencial

elétrico à suspensão, as partículas com carga elétrica vão se mover na direção do eletrodo de carga contrária, tão mais rapidamente quanto maior a sua carga elétrica (ALVES JÚNIOR e BALDO, 2014). Quando o potencial zeta de um mineral é zero pode significar que, na superfície não há excesso de cargas, dessa forma o mineral está em seu ponto de carga zero (PCZ), ou que todos os contra-íons (íons atraídos para a superfície como consequência do excesso de cargas) estão na camada de Stern e, por isso, não geram potencial, assim o mineral encontra-se em seu ponto isoelétrico (PIE).

É comum analisar o potencial zeta como função do pH. A carga superficial e/ou o potencial zeta tornam-se mais negativos à medida que o pH aumenta e mais positivos à medida que o pH diminui, consequência dos mecanismos de protonação e desprotonação da superfície hidratada. A adsorção de íons na superfície mineral provoca alterações no potencial zeta e, quando esses íons são determinantes de potencial ou específicos podem alterar o PIE dos minerais.

A Figura 5 mostra as curvas de potencial zeta, dos minerais quartzo e hematita, obtidas por Lopes (2009). O quartzo apresentou ponto isoelétrico em pH 1,8 e a hematita em pH 7,5. Observa-se o aumento do potencial negativo das superfícies com o aumento do pH, a partir do PIE, e o aumento do potencial positivo das superfícies à medida que o pH diminui, para valores de pH abaixo do PIE (FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003; FUERSTENAU e PRADIP, 2005).

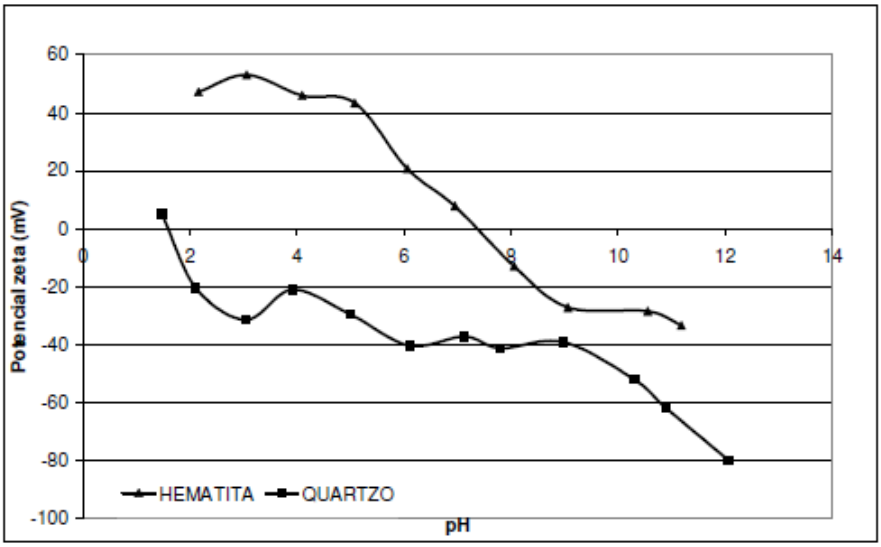

Figura 5 - Variação do potencial zeta da hematita e quartzo puros em função do pH (LOPES, 2009).

3.6.2 Estado de dispersão das partículas

O estado de dispersão de partículas finas em uma polpa pode ser manipulado por meio do controle do pH. Conforme explicado na seção anterior, os íons H^+ e OH^- atuam na formação da carga elétrica superficial das partículas. As partículas carregadas com cargas de mesmo sinal são repelidas eletrostaticamente. A ação das forças repulsivas é o que provoca a dispersão das partículas no meio, conforme explica a teoria de DLVO (uma dispersão é estável quando a energia potencial de interações repulsivas –eletrostáticas- é maior que a energia potencial de interações atrativas – van der Waals). Em geral, a dispersão ocorre em pH alcalino, no qual as partículas encontram-se com excesso de cargas negativas (BALTAR, 2010).

A dispersão das partículas é necessária para a eficiência da deslamagem – retirada de partículas finas da polpa. As partículas finas tendem a agregar-se ou a recobrir as partículas grossas (fenômeno conhecido como *slimes coating)*, dificultando a deslamagem. Na flotação, a presença de partículas finas é indesejável devido a uma série de problemas que podem causar, destacando-se o alto consumo de reagentes e redução do teor do concentrado (BALTAR, 2010).

Totou *et al*. (2011) estudaram a influência do tipo de dispersante na eficiência da deslamagem que antecede a flotação de minério de ferro itabirítico. Os autores concluíram que a melhor dispersão foi obtida com o uso do hidróxido de sódio em pH 9,5. Lima, Peres e Marques (2012) estudaram a dispersão de diferentes composições de minério de ferro itabirítico em função do pH, regulado com NaOH. Os resultados obtidos indicaram que, para valores de pH acima de 8, não se observa significativo aumento na dispersão.

3.6.3 A ionização dos coletores

Os coletores são, em geral, ácidos e bases orgânicos que apresentam propriedades de eletrólitos fracos, ou seja, ionizam-se parcialmente em solução (LASKOWSKI, 1993). A variação do pH induz à ionização e à dissociação dos coletores, determinando a distribuição das espécies (iônica, molecular e ionomolecular) no sistema (PEARSE, 2005; VIANA, ARAUJO e PERES, 2009; MONTE e PERES, 2010). O ácido oleico, por exemplo, dissocia-se em meio alcalino (Equação 14). Mas, em meio ácido, à medida que o pH diminui as espécies iônicas são protonadas, retornando à forma molecular (RCOOH). As aminas, por sua vez, ionizam-se em

faixa de pH ácida à levemente alcalina e à medida que a alcalinidade do meio aumenta, o cátion é desprotonado, provocando o aumento da espécie molecular (Equação 15).

$$RCOOH + OH^- \rightleftharpoons RCOO^- + H_2O \quad (14)$$

$$RNH_3^+ + OH^- \rightleftharpoons RNH_2 + H_2O \quad (15)$$

As espécies produzidas pela ionização dos coletores em função do pH podem ser observadas por meio de diagramas de distribuição. As Figuras 6 e 7 apresentam os diagramas de distribuição das espécies do oleato de potássio (3×10^{-5} M) e da dodecilamina (1×10^{-4} M), respectivamente.

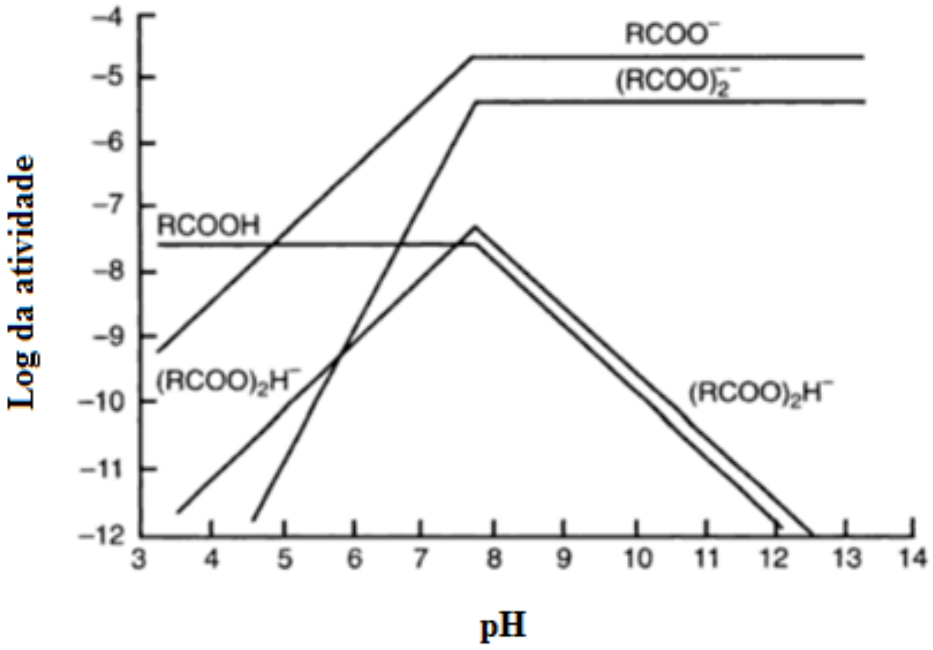

Figura 6 - Diagrama de distribuição de espécies para uma solução aquosa de oleato de potássio a $3x10^{-5}$ mol/L (adaptado de VIANA, ARAUJO e PERES, 2009).

Observa-se na Figura 6 que em faixa de pH levemente ácida à levemente alcalina ocorre a máxima associação entre as espécies iônica e molecular, resultando na maior atividade dos complexos ionomoleculares $(RCOO)_2H^-$. Em faixa de pH alcalina, os dímeros $(RCOO)_2^{2-}$, formados pela associação das espécies iônicas, exibem atividade máxima.

Na Figura 7, observa-se que, para a dodecilamina, complexos ionomoleculares ($RNH_2.RNH_3^+$) exibem atividade máxima em pH = 10,5 e o dímero iônico $(RNH_3)_2^{2+}$ exibe maior atividade em toda a faixa de pH ácido até o pH 9,0. As moléculas neutras (RNH_2) começam a precipitar em pH igual a 10,0. Acima desse pH, a concentração das espécies coletoras (iônicas) RNH_3^+ e $RNH_2.RNH_3^+$ diminuem.

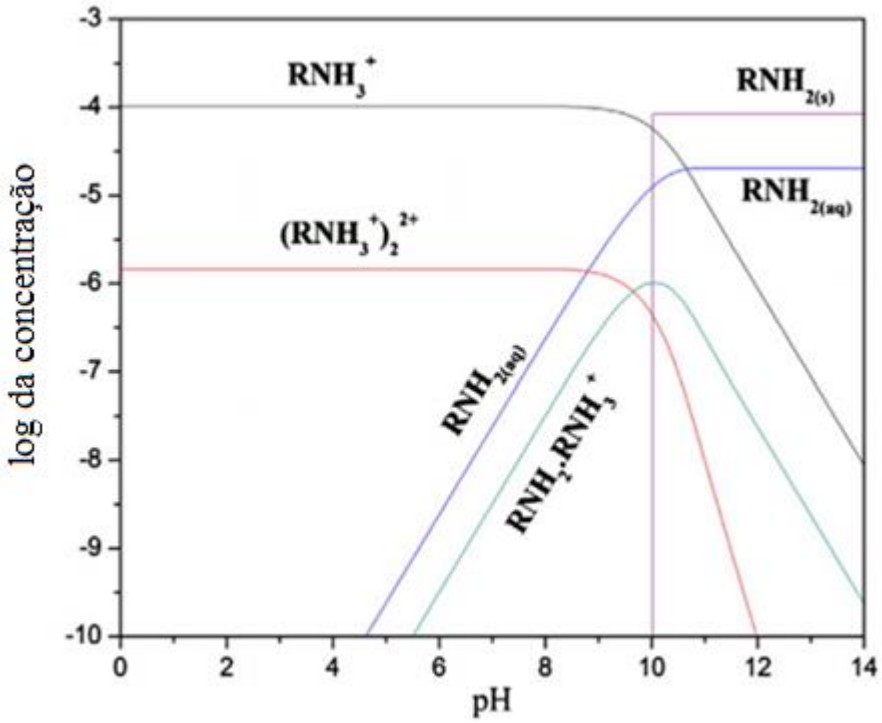

Figura 7 - Diagrama de distribuição das espécies da dodecilamina (1 x 10^{-4} M) em função do pH (adaptado de LIU, FAN e FAN, 2015).

A ionização do coletor provocada pela modulação do pH é importante porque a maneira como o coletor se apresenta influencia na adsorção (FUERSTENAU e HAN, 2002). Como espécie iônica simples, o coletor pode se adsorver de forma química, física, por precipitados, etc., recobrindo a superfície em uma monocamada. A forma molecular, na maioria dos casos, adsorve-se fisicamente por meio de interações de van der Waals ou hidrofóbicas, após a formação da primeira camada. As espécies moleculares podem "alongar" a cadeia hidrocarbônica formada na monocamada ou se co-adsorver entre os coletores iônicos, uma vez que não estão sujeitas a repulsão eletrostática entre as cabeças polares do coletor. A espécie ionomolecular se adsorve pelo sítio iônico, expondo a parte molecular do complexo. Os dímeros são associações entre duas espécies iônicas de coletor que têm a porção iônica exposta nas

extremidades. Esses complexos reduzem a hidrofobicidade do recobrimento na superfície e formam hemimicelas. A Figura 8 apresenta, de forma esquemática, a adsorção da amina na superfície do quartzo por meio das espécies iônica, molecular, ionomolecular e dímero.

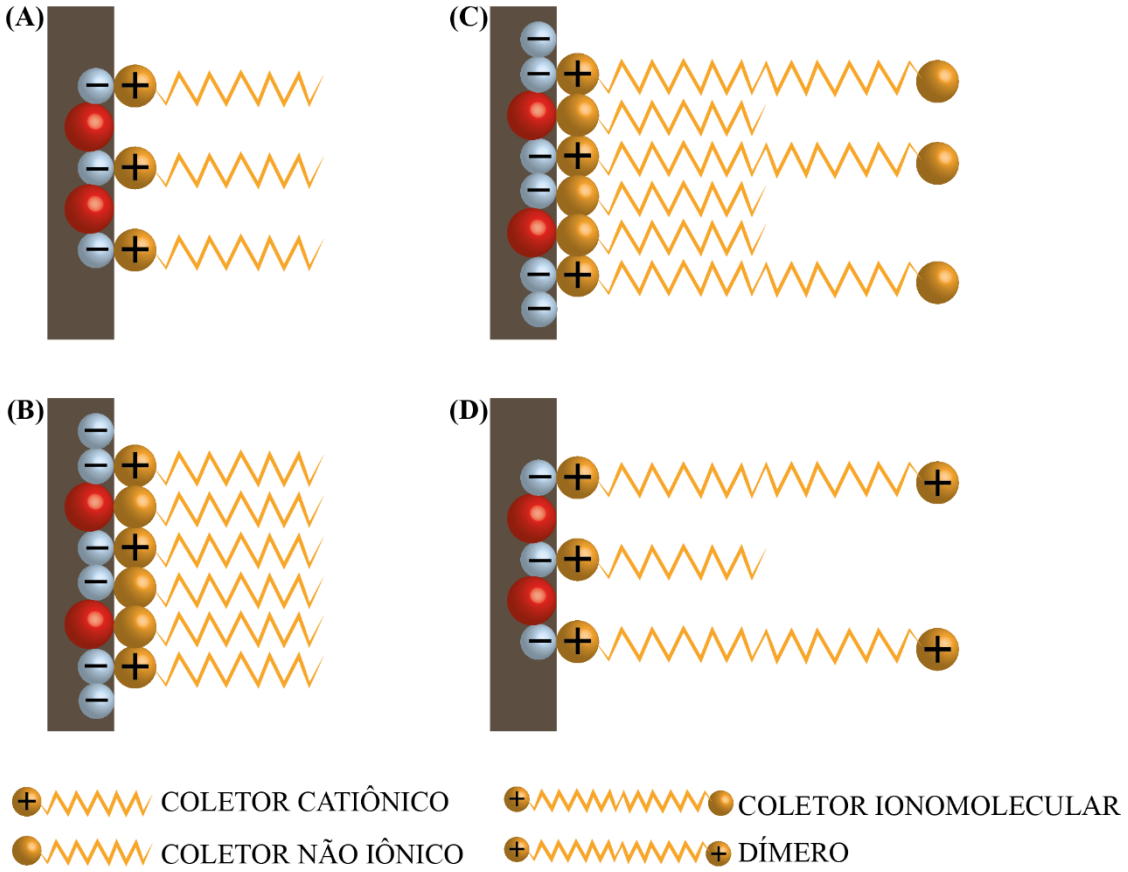

Figura 8 - Mecanismos de adsorção da amina na superfície do quartzo: espécies iônica (a), molecular (b), ionomolecular (c) e dímero (d).

Os coletores catiônicos dependem do pH do meio de forma muito mais intensa que os coletores aniônicos devido ao mecanismo de adsorção eletrostática. Assim, o valor do pH deve favorecer a ionização do coletor e a manutenção do excesso de carga negativa na superfície da partícula.

Baltar e Almeida (2002) estudaram a influência do pH na adsorção de moléculas de oleato de sódio sobre a superfície da barita. A Figura 9 mostra as curvas de potencial zeta obtidas a partir da barita natural e da barita condicionada com oleato de sódio em função do pH. Os autores observaram o aumento da carga negativa da superfície como consequência de

maior adsorção do coletor à medida que o pH se tornava mais alcalino. Isso ocorre devido à predominância das espécies ionizadas do reagente.

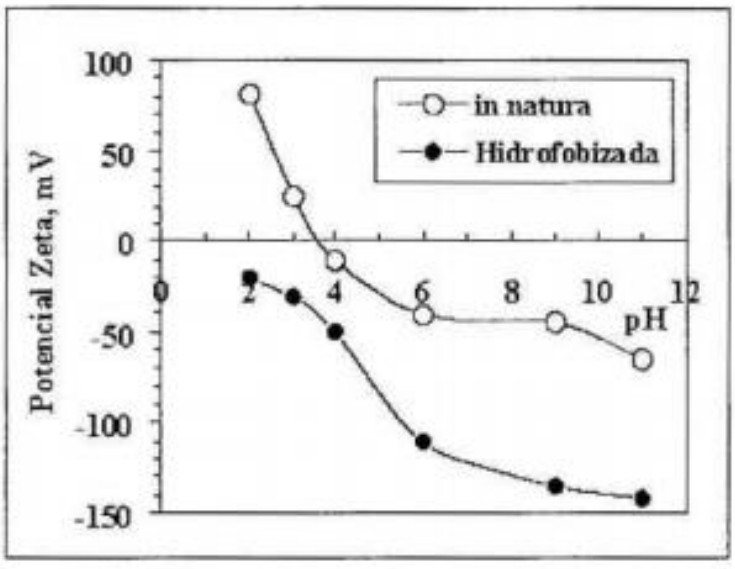

Figura 9 - Influência do pH na adsorção do oleato de sódio (concentração de 100g/t) na superfície da barita (adaptado de BALTAR e ALMEIDA, 2002).

3.6.4 Ionização de espécies químicas dissolvidas na polpa

A polpa de flotação contém diversas espécies químicas dissolvidas que podem ser provenientes da água de processo, do desgaste da carga moedora dos equipamentos de moagem, da dissolução dos minerais, da dissociação dos reagentes, etc. Esses íons podem interagir com a superfície dos minerais, com os reagentes e com outros íons, atuando como íons competidores, íons ativadores, formando precipitados com os coletores e/ou com outros íons presentes no sistema, culminando em uma alteração no resultado da flotação (GLEMBOTSKII, KLASSEN, PLAKSIN, 1972; BULATOVIC, 2007).

Quando íons solúveis apresentam um efeito adverso na flotação, o ajuste do pH pode ser uma alternativa para diminuição ou eliminação desses íons na polpa. A Equação 15 mostra a formação do hidróxido de ferro (precipitado) após a interação do sulfato de ferro com o hidróxido de cálcio (regulador alcalino de pH) (BULATOVIC, 2007).

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3\ Ca(OH)_2 \rightleftharpoons 2\ Fe(OH)_{3\,(s)} + 3\ CaSO_{4(aq)} \qquad (15)$$

A Figura 10 mostra a influência do pH na concentração de íons Ca^{2+} em solução. Observa-se que o aumento do pH reduz a concentração dos cátions. Isso sugere que os íons hidroxila (OH^-) estão interagindo com o Ca^{2+}, formando o precipitado $Ca(OH)_{2(s)}$ (GLEMBOTSKII, KLASSEN e PLAKSIN, 1972; BULATOVIC, 2007).

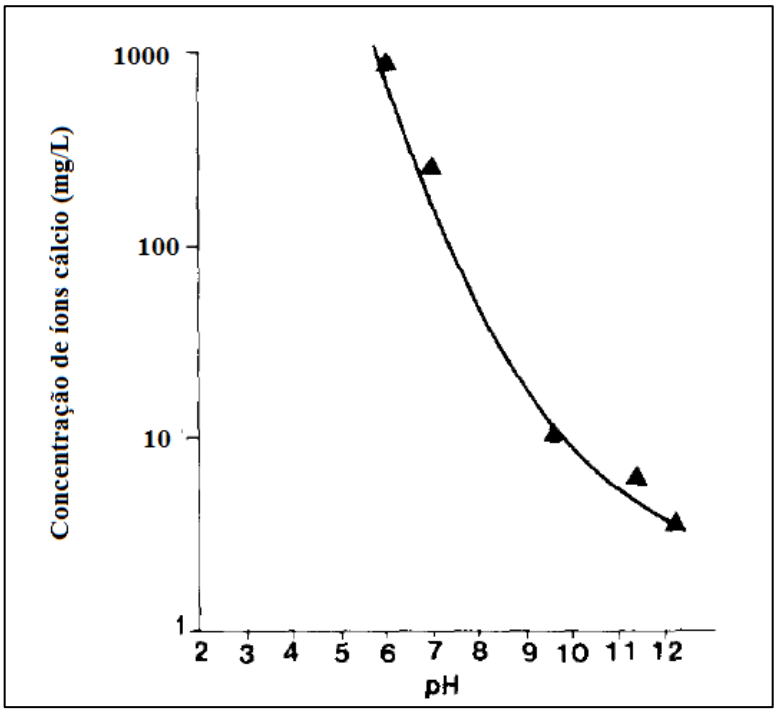

Figura 10 - Concentração de íons cálcio em solução, em função do pH, após 12h de condicionamento da calcita. O pH foi regulado com NaOH (adaptado de PUGH e STENIUS, 1985).

Pugh e Stenius (1985) obtiveram os melhores resultados de flotação da calcita com oleato de sódio em valores de pH extremamente alcalino, sugerindo que a precipitação dos íons Ca^{2+} em solução possibilitou uma maior adsorção do coletor na superfície do mineral.

O controle do pH em polpas contendo íons dissolvidos pode induzir à formação de hidroxicomplexos. A importância dos íons complexos, tais como $CaOH^+$ e $MgOH^+$, é devida a alta atividade que exercem na superfície dos minerais, podendo ativá-los, e por favorecer a adsorção de determinados reagentes (os depressores, por exemplo).

Fuerstenau e Somasundaran (2003) observaram que a maior adsorção de íons cálcio na superfície do quartzo ocorre em faixas de pH onde predominam os íons complexos $CaOH^+$. A Figura 11 mostra a curva de adsorção das espécies de cálcio, na superfície do quartzo, em função do pH.

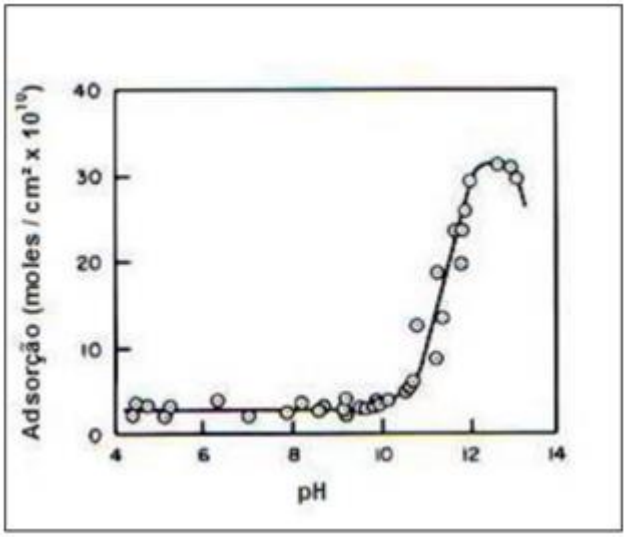

Figura 11 - Adsorção de espécies de cálcio na superfície do quartzo, em função do pH. A solução contém 100 ppm de Ca^{2+} (adaptado de FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003).

Em minerais levemente solúveis, o cátion metálico pode deixar a superfície, ser hidrolisado em solução e readsorver à superfície. Para James e Healy (1972) *apud* Fuerstenau e Somasundaran, 2003, a energia livre eletrostática para adsorção de um hidroxicomplexo é mais favorável do que a do íon solvatado, o que explica a alta atividade de superfície dos hidroxicomplexos.

Liu *et al*. (2015) observaram que a elevação do pH influencia na formação de hidroxicomplexos e na precipitação de espécies dissolvidas, favorecendo a flotação.

3.7 QUARTZO

A fase estável da sílica (SiO_2) à temperatura ambiente, conhecida como quartzo, é o segundo mineral mais abundante da crosta terrestre. A composição do quartzo é de 46,7% de

silício e 53,3% de oxigênio e suas propriedades físicas são: brilho vítreo, fratura conchoidal, hábito prismático, cor, geralmente, incolor ou branco, densidade específica de 2,65 (g/cm^3) e dureza de 7 na escala de *Mohs*. O quartzo é um mineral que suporta vários processos intempéricos, uma vez que possui natureza inerte e insolúvel. O quartzo está presente na composição de rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares (DANA e HURLBUT JUNIOR, 1976).

O quartzo pertence ao sistema cristalino trigonal. Os átomos de silício são coordenados tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio e os tetraedros formados têm sempre dois vértices em comum. Ao sofrer o processo de moagem, as ligações covalentes Si-O são rompidas resultando em sítios (Si^+ e O^-) ativos na superfície (LIU, FAN e FAN, 2015; ALVES JÚNIOR e BALDO, 2014). A Figura 12 mostra a ruptura das ligações químicas do quartzo e os sítios iônicos originados.

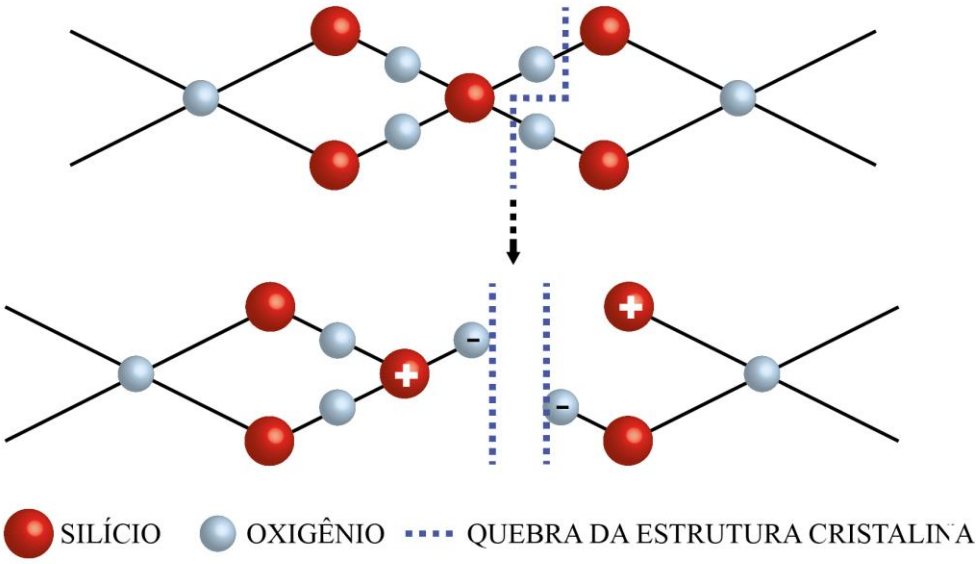

Figura 12 - Superfície do quartzo após o rompimento das ligações químicas.

Em contato com a água, os sítios iônicos são neutralizados pelas espécies H^+ e OH^-, de acordo com o modelo de hidratação tradicional de óxidos e silicatos, conforme se observou na Figura 4. O ponto isoelétrico (PIE) de quartzo ocorre em valor de pH entre 1,8 e 3,0 (FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003; LOPES, 2009; LIU, FAN e FAN, 2015). Em pH > PIE a superfície do mineral está carregada negativamente e em pH < PIE a superfície do quartzo está carregada positivamente.

O quartzo é o principal mineral de ganga encontrado nos minérios de ferro. Os depósitos de ferro de maior ocorrência/distribuição e aproveitamento econômico no mundo são as Formações Ferríferas Bandadas, constituídas por finos leitos paralelos de sílica na forma de *chert* ou de sílica cristalizada na forma de quartzo, alternando com camadas de minerais de ferro (hematita, magnetita, martita, etc.). Além do quartzo, vários silicatos portadores de ferro como anfibólios, micas e piroxênios, assim como carbonatos, feldspatos e argilas constituem os minerais de ganga (HOUOT, 1983; FILIPPOV, SEVEROV e FILIPPOVA, 2014).

A flotação catiônica reversa do quartzo é a técnica mais importante de concentração de minério de ferro. Utilizam-se aminas, geralmente eteraminas, como coletor de quartzo e amido de milho gelatinizado como depressor de minerais de ferro. O pH da flotação costuma estar entre 10,0 e 10,5; havendo necessidade de deslamagem dos finos. Antes do uso das aminas, a flotação reversa do quartzo era feita com uso de ácidos graxos, precedido pela ativação do mineral por um sal de cálcio, geralmente cloreto de cálcio (HOUOT, 1983; ARAUJO, VIANA e PERES, 2005; FILIPPOV, SEVEROV e FILIPPOVA, 2014).

3.8 DOLOMITA

A dolomita é um carbonato de cálcio e magnésio [$Ca,Mg(CO_3)_2$] com composição química de 30,4 % de CaO, 21,7% de MgO e 47,9% de CO_2. O mineral apresenta densidade igual a 2,85 (g/cm^3) e ocorre, principalmente, em calcários e mármores dolomíticos (DANA e HURLBUT JUNIOR, 1976).

A dolomita é um mineral do tipo sal e por esse motivo apresenta natureza moderadamente solúvel, resultando na dissolução dos íons Mg^{2+}, Ca^{2+} e CO_3^{2-} em meio aquoso (Equação 16). A dissolução tem efeito significativo na flotação porque determina a composição química da fase aquosa e a carga superficial da dolomita (FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003; GENCE e OZBAY, 2006).

$$CaMg(CO_3)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\,CO_3^{2-} \qquad (16)$$

A dissolução da dolomita em meio aquoso produz um aumento de pH. Isso ocorre devido a liberação de ânions carbonatos. Os carbonatos ao interagirem com a água liberam para o meio os íons OH^-, tornando a suspensão básica (conforme se observou nas equações 12 e 13).

Os íons Ca^{2+}, Mg^{2+} e CO_3^{2-} são transferidos continuamente para a solução até que se atinja o equilíbrio químico do sistema. Em solução, esses íons podem ser hidrolisados, em função do pH, resultando nas espécies iônicas $CaOH^+$, $MgOH^+$, $MgHCO_3^+$, $CaHCO_3^+$ e HCO_3. Chen e Tao (2004) elaboraram o diagrama de distribuição das espécies dissolvidas da dolomita em sistema aberto (interferência do CO_2), em função do pH, mostrado na Figura 13.

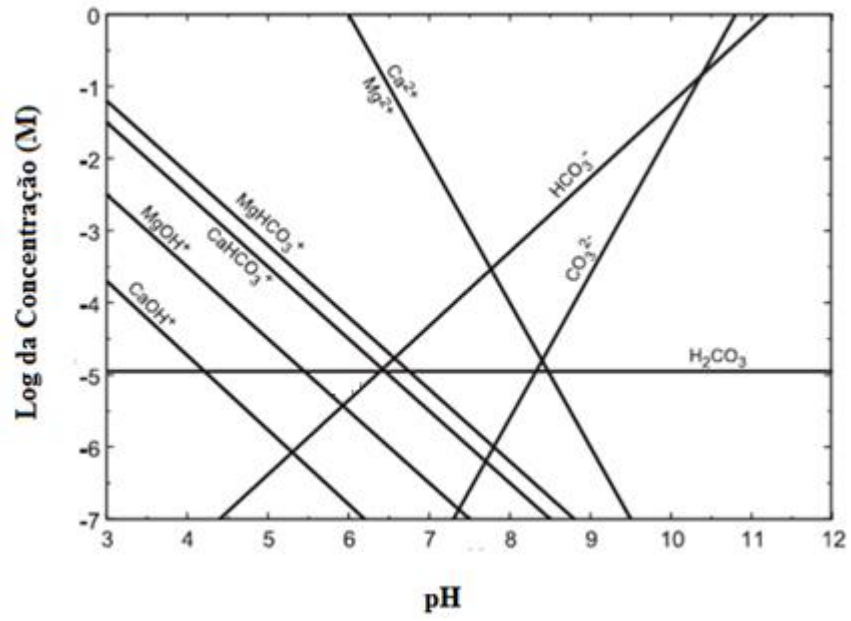

Figura 13 – Efeito do pH na concentração das espécies iônicas da dolomita em uma suspensão aquosa (adaptado de CHEN e TAO, 2004).

Na superfície do mineral, as espécies $MgOH^+$, $CaOH^+$ e HCO_3^- resultantes dos processos de hidratação também são influenciadas pelo pH. Quando a concentração dos cátions $MgOH^+$ e $CaOH^+$ se iguala à dos ânions HCO_3^-, a dolomita encontra-se em seu PCZ e PIE. Gence e Ozbay (2006) observaram o ponto isoelétrico da dolomita em pH igual a 6,3; mesmo valor encontrado por Chen e Tao (2004). Dessa forma, em valores de pH acima de 6,3 a carga superficial da dolomita é negativa, podendo então ocorrer flotação do mineral através do uso de coletores catiônicos (aminas e seus sais). A presença de íons alcalinos terrosos na composição química do mineral possibilita a flotação por meio do uso de coletores aniônicos, como o oleato de sódio. A flotação de dolomita ocorre nas plantas de minério fosfático, de nióbio, entre outros, onde a dolomita constitui um mineral de ganga.

4 EXPERIMENTAL

As atividades experimentais foram desenvolvidas, predominantemente, nos laboratórios do Grupo de Tecnologia Mineral da Universidade Federal de Pernambuco (GTM-UFPE). No Laboratório de Polímeros não Convencionais do Departamento de Física da UFPE foram realizadas medidas de potencial zeta e análises espectroscópicas na região do infravermelho (FTIR) e no Laboratório de Análise de Minerais, Solos e Água (LAMSA) do Departamento de Engenharia Química (UFPE) foram feitas as medidas de condutividade.

4. 1 MATERIAIS

4.1.1 Amostras

Amostras de dolomita e quartzo foram utilizadas no trabalho experimental. A dolomita foi fornecida pela empresa ARMIL Mineração Ltda, localizada em Parelhas/RN, e a amostra de quartzo foi fornecida pela empresa Mineração Florentino, localizada no município de Pedra Lavrada/PB. As amostras foram recebidas em granulometria inferior a 150 µm (100 malhas).

4.1.2 Reagentes

Os seguintes coletores foram utilizados nos testes de flotação: Tomamine M73 (diamina comercial) da marca *Air Products* Brasil e oleato de sódio, preparado no laboratório. O oleato de sódio foi obtido através da saponificação do ácido oleico (marca Nuclear) com o hidróxido de sódio (Química Moderna) na proporção (em massa) de 5/1.

Foram utilizados como reguladores de pH o hidróxido de sódio, o hidróxido de cálcio e o carbonato de sódio anidro, todos produzidos pela Química Moderna e de grau analítico.

Utilizou-se como fonte de íons Fe^{3+} o sulfato de ferro [$Fe_2(SO_4)_3$. H_2O], da Dinâmica – Química Contemporânea Ltda, grau químico.

4.1.3 Equipamentos

A Tabela 3 apresenta os principais equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 3 - Identificação dos principais equipamentos utilizados

Equipamento	Modelo	Marca/Fabricante
Célula Mecânica de Flotação	CFB-1000-EEPNBA	CDC
Peneirador vibratório	PV-08	CIMAQ
Série Tyler de peneiras	-	Bertel
pHmetro de bancada	Q400AS	Quimis
Condutivímetro	MC226	Mettler-Toledo
Difratômetro de raios-X	D2 Phaser	Bruker
Zetasizer	Nano- ZS90	Malvern
Espectrômetro de absorção IV	IRTracer-100	Shimadzu
Granulômetro a laser	Mastersize 2000	Malvern
Balança analítica	AY220	Marte
Balança	AS2000C	Marte
Agitador magnético	752	Fisatom
Agitador mecânico	-	IKA Eurostar
Filtro a vácuo	-	Denver
Mufla	KK-260	Linn High Therm

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das alíquotas

As alíquotas de dolomita e quartzo foram preparadas, separadamente, por meio de peneiramento a úmido, secagem, homogeneização e quarteamento.

O objetivo do peneiramento a úmido, em peneiras da série Tyler, foi ajustar a granulometria das amostras para os testes de flotação em bancada. Foram utilizadas as peneiras

com aberturas de 100 e 400 malhas para obtenção de partículas nas faixas de tamanhos entre 150 µm e 38 µm.

A homogeneização foi realizada por formação de pilhas cônica e triangular, conforme apresentado na Figura 14. A pilha triangular foi segmentada em quatro partes iguais por meio de três cortes, dos quais foram retiradas três amostras (*head samples)*, de 500 gramas cada, para a caracterização do material. Cada segmento da pilha foi quarteado, com o auxílio de um separador do tipo Jones, até a obtenção de alíquotas de 500 gramas.

Figura 14 - Amostra de dolomita conforme recebida (a), pilha cônica (b), preparação da pilha triangular (c) e quarteamento da pilha triangular (d).

4.2.2 Caracterização das amostras

A identificação das fases cristalinas das amostras de dolomita e quartzo foi feita por difratometria de raios-X, utilizando o difratômetro da *Bruker* e detector *Bruker-Lynxeye*, operando com 300 W (30 kV e 10 mA), irradiação Cu-Kα_1 (λ= 1,5406 Å), 2θ = 4-80°, fenda primária 0,4 mm, passo do goniômetro 0,0202 °/s, e tempo de contagem por passo de 1 segundo. Para a indexação das amostras utilizou-se o aplicativo *Bruker EVA* com o banco de dados COD (REV 89244 2013.10.11). Utilizou-se o método de *Rietveld* para a quantificação das fases cristalinas.

As análises granulométricas das amostras foram realizadas utilizando peneiras da série Tyler, com aberturas de 106 µm, 75 µm, 53 µm, 44 µm e 38 µm, da marca Bertel. A amostra foi submetida a um peneiramento a úmido, em vibrador suspenso, durante 5 minutos. As frações obtidas foram secadas e pesadas para a determinação do percentual retido em cada malha. O material passante na peneira de 400 malhas (abaixo de 38 µm) foi analisado no medidor de tamanho de partículas da *Malvern*.

4.2.3 Determinação da força dos reguladores

Avaliou-se a força dos reguladores de pH através da relação “Concentração x Variação de pH” em água. Nesse experimento foi usada uma água mineral comercial pelo fato da mesma ter um pH 5,2 – inferior ao da água destilada, pH 6,5 – o que proporcionou maior campo de análise para a variação do pH.

4.2.4 Flotação em bancada

Os testes de flotação ocorreram em uma célula mecânica CDC com dispositivo para coleta automática de material flotado, o qual permite uma padronização da coleta. A realização dos ensaios seguiu os seguintes procedimentos: em uma cuba de 6 L foram adicionados 4,5 L de água destilada e 500 g de amostra, resultando em uma polpa com 10% de sólidos, a qual foi dispersada durante 5 minutos sob a agitação de 1500 rpm. Em seguida, mantendo-se a agitação, media-se o pH da polpa e na sequência era feito o ajuste para o valor desejado por meio da

adição dos reguladores NaOH, $Ca(OH)_2$ ou Na_2CO_3. Com o pH ajustado, adicionava-se o coletor. O condicionamento foi de 1 minuto para os testes com amina e de 5 minutos para os testes com oleato de sódio. A flotação foi iniciada após a injeção de ar por 8 minutos nos testes com o coletor catiônico e por 6 minutos com o coletor aniônico, tempo suficiente para total remoção da espuma. Por fim, os produtos flotado e não flotado seguiam para filtragem a vácuo e secagem em mufla (sob a temperatura de 100 °C). A Figura 15 mostra a célula mecânica de flotação usada neste trabalho.

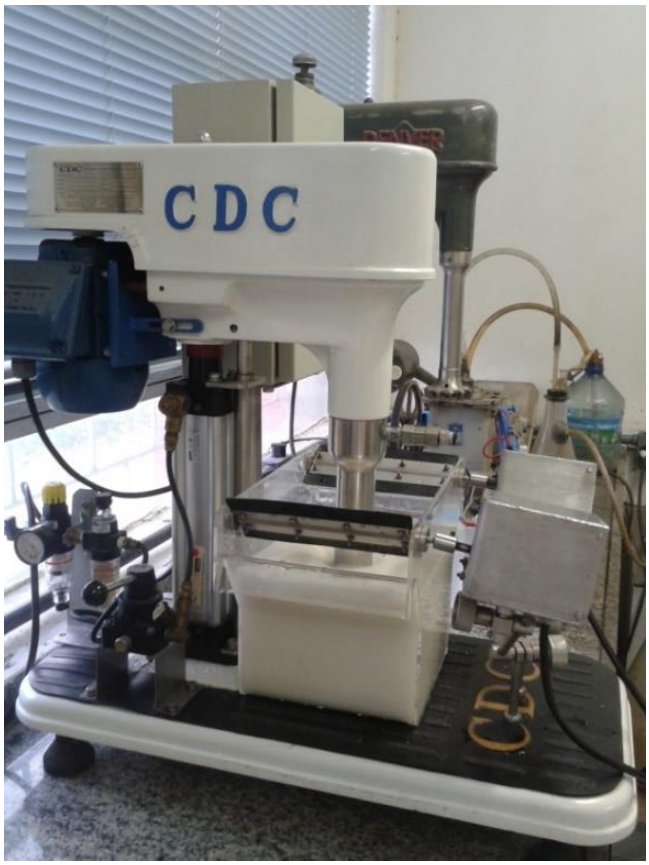

Figura 15 - Célula mecânica de flotação.

4.2.5 Condutividade

Foram realizadas medidas de condutividade elétrica em soluções aquosas na presença e na ausência de amina, em função do pH. As concentrações de amina foram de 12 mg/L e 24 mg/L e o pH foi modulado com NaOH em 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

4.2.6 Medidas de Potencial Zeta

Determinou-se o potencial zeta da dolomita e do quartzo utilizando o zetâmetro da Malvern, apresentado na Figura 16, o qual utiliza a técnica de mobilidade eletroforética para medição. As medidas foram feitas em polpa, contendo amostras com granulometria abaixo de 38 µm e água destilada, com porcentagem de sólidos de 0,1% em massa. A polpa foi inserida na cubeta de análise em volume de 800 µL. Determinou-se a variação do potencial zeta em função do pH, usando-se NaOH ou $Ca(OH)_2$ nos testes com a dolomita e NaOH ou Na_2CO_3 nos testes com quartzo. Na amostra de quartzo, também foram realizadas medidas com a adição de íons férricos. As análises foram feitas em duplicata e o resultado final foi tomado a partir da média aritmética das leituras.

Figura 16 - Medidor de potencial zeta utilizado para análise das amostras de quartzo e dolomita.

4.2.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformadas de Fourrier foram obtidos pela técnica de transmissão em pastilhas de KBr, entre os comprimentos de onda 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1}. Cada espectro é a média de 32 varreduras com resolução de 2 cm^{-1}. O KBr foi seco em estufa por duas horas em temperatura de 60 °C e colocado em dessecador. Depois de esfriar, foram misturados 0,5 mg de dolomita com 50 mg de KBr. A mistura foi homogeneizada em almofariz e prensada a 2 toneladas para a produção das pastilhas. As amostras analisadas foram de dolomita natural e de dolomita condicionada com amina em pH 12 (regulado com $Ca(OH)_2$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das amostras de quartzo e de dolomita foi realizada por meio de análise de difração de raios X (DRX) e determinação da distribuição granulométrica.

5.1.1 Difração de raios-X

No difratograma da Figura 17 é possível observar que a amostra contém as fases dos minerais albita, anortita, muscovita e quartzo. Esse último constitui 93% da amostra, conforme a quantificação pelo método de *Rietveld.*

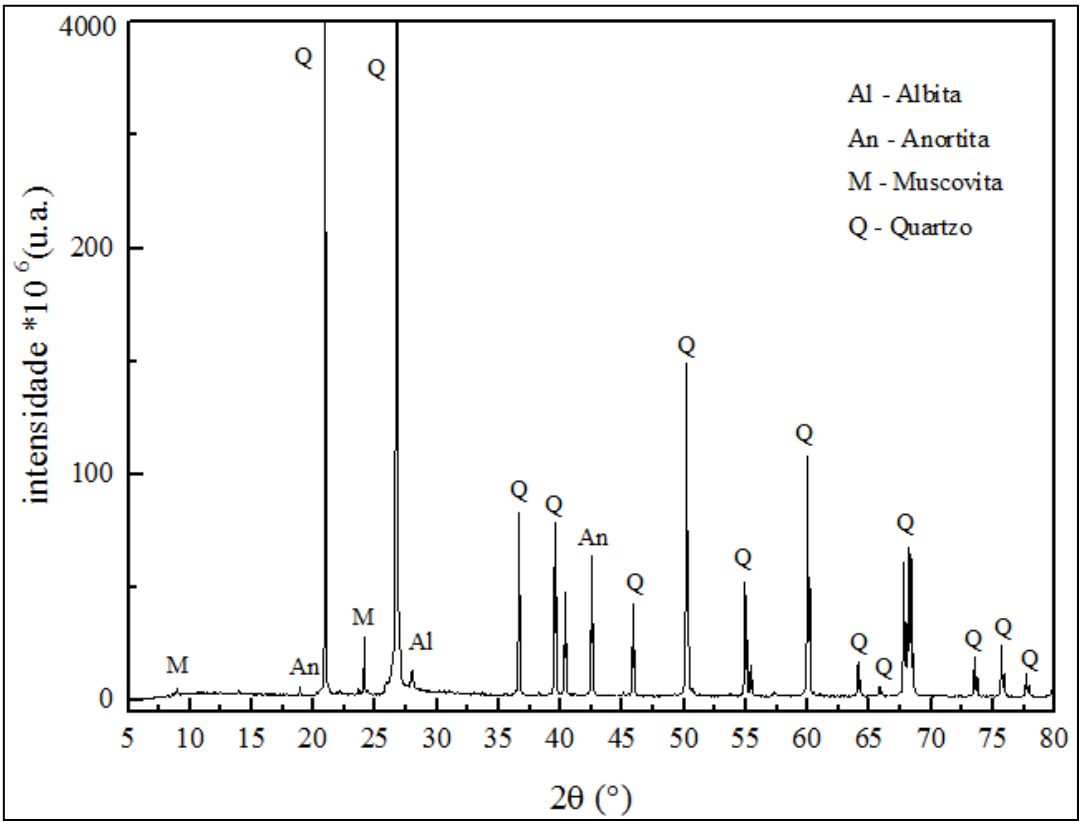

Figura 17 - Difratograma de raios X da amostra constituída predominantemente de quartzo.

A Figura 18 mostra o difratograma da amostra de dolomita. As fases mineralógicas componentes da amostra são calcita, dolomita, hornblenda, muscovita, quartzo e caulinita. Os minerais acessórios representaram menos de 10% da massa total.

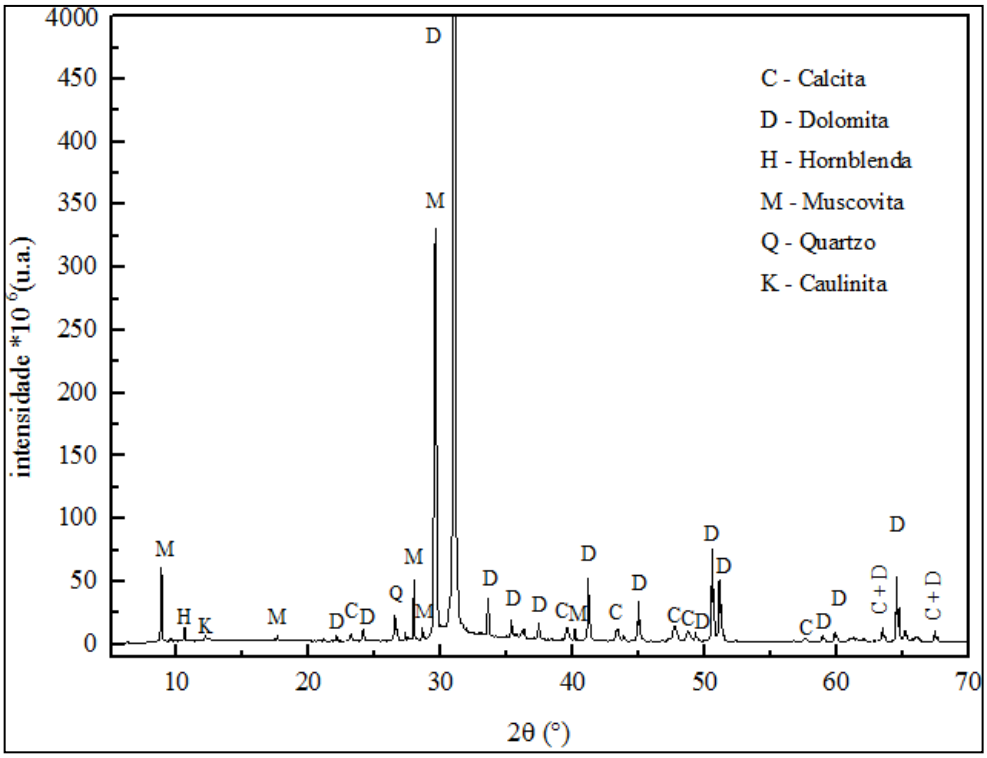

Figura 18 - Difratograma de raios X da amostra de dolomita.

5.1.2 Distribuição Granulométrica

A curva de distribuição granulométrica do quartzo é apresentada na Figura 19. A amostra é composta predominantemente por partículas com granulometria abaixo de 100 µm e possui 20% de finos (-38 µm).

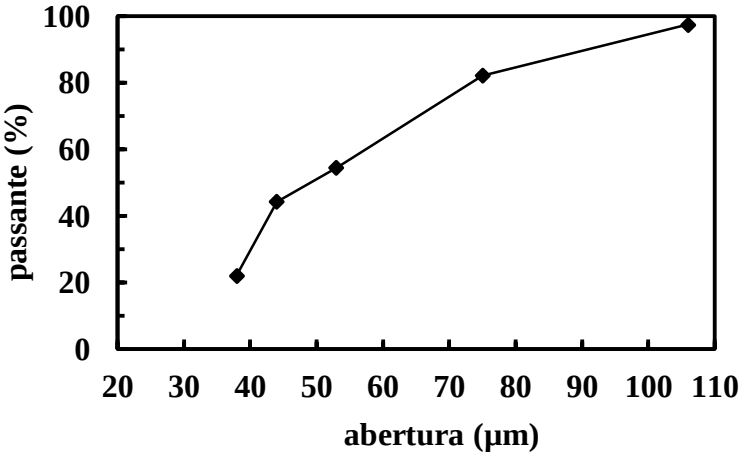

Figura 19 - Distribuição granulométrica da amostra de quartzo.

A distribuição granulométrica da amostra de dolomita é apresentada na Figura 20. Observa-se que mais de 80% (em peso) das partículas possuem granulometria inferior a 100 µm. A amostra possui aproximadamente 6% de material com tamanho de partícula menor que 38 µm.

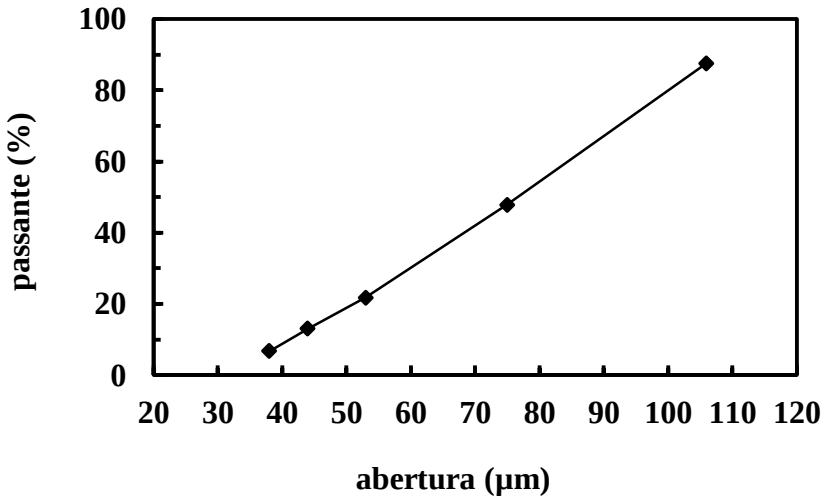

Figura 20 - Distribuição granulométrica da amostra de dolomita.

5.2 DETERMINAÇÃO DA FORÇA DOS REGULADORES

A Figura 21 mostra a força (ou poder de alteração do pH) dos reguladores em água. Observa-se que os hidróxidos de sódio e de cálcio produzem as alterações mais bruscas no pH para cada concentração do regulador. Na concentração de 30 mg/L os valores de pH foram de 9,5; 10,0 e 6,9 para os respectivos NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3. A medida que a concentração aumenta, os hidróxidos mantêm comportamentos parecidos e atingem, para todas as concentrações, valores de pH maiores do que os obtidos pelo carbonato de sódio, o qual promove uma alteração discreta.

Até o pH 9,5 são observadas alterações mais expressivas no pH para uma diferença pequena na dosagem dos reguladores. Em valores de pH acima de 9,5, dosagens muito altas são necessárias para se produzir maiores alterações no pH.

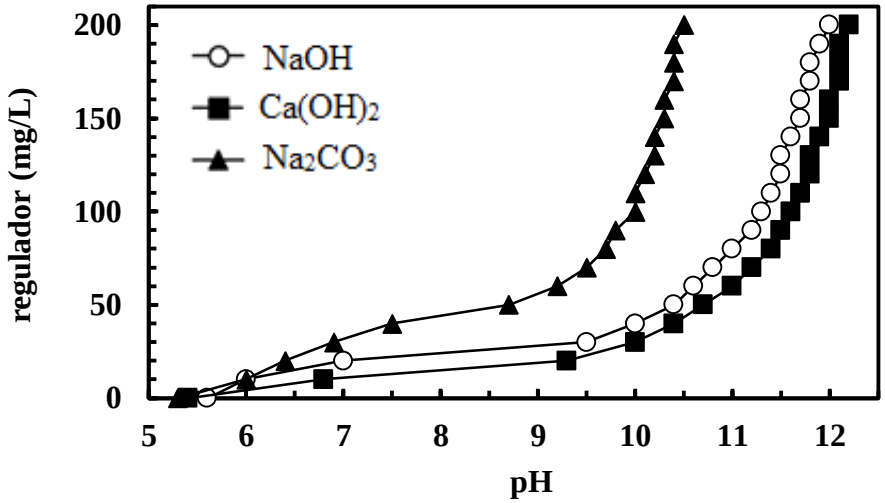

Figura 21 - Variação do pH da água em função da concentração do regulador.

A variação do pH em concentrações de regulador superior a 200 mg/L também foi estudada. O carbonato de sódio chamou a atenção porque não ultrapassou o pH 11, mesmo com concentrações da ordem de 5000 mg/L. Bulatovic (2007) não recomenda a utilização do carbonato de sódio para ajuste de pH acima de 10,5.

Os álcalis podem ser agrupados em dois tipos: os que contêm grupos hidroxilas e os que formam hidroxilas como resultado de hidrólise. Os hidróxidos de sódio e de cálcio pertencem ao primeiro grupo, dissociando-se em água e liberando para a solução 1 mol e 2 mols de hidroxila (OH^-), respectivamente. O carbonato de sódio, por sua vez, pertence ao segundo tipo. A hidrólise total do ânion carbonato produz dois mols de OH^- e ácido carbônico (H_2CO_3). O ácido carbônico é um ácido instável e se decompõe em CO_2 e H_2O. O $CO_{2(aq)}$ pode interagir com a água, conforme a Equação 17, liberando o íon H^+ que reage com um ânion OH^-, já liberado anteriormente, formando uma molécula de água (Equação 18) e diminuindo, portanto, a disponibilidade de hidroxilas para a elevação do pH (DIFEO, RAO e FINCH, 2004). Por esse motivo, o carbonato de sódio é um regulador que produz alterações discretas no pH, tornando-se adequado para os ajustes mais precisos.

$$CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} \quad (17)$$

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} \quad (18)$$

5.3 FLOTAÇÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados dos testes de flotação realizados com as amostras de quartzo e dolomita.

5.3.1 Quartzo

O quartzo (SiO_2) em suspensão aquosa produz um meio levemente ácido (ALVES JÚNIOR e BALDO, 2014). Neste trabalho, uma polpa de sílica com 10% de sólidos em água destilada apresentou pH igual a 6,0.

5.3.1.1 Flotação em água destilada

A Figura 22 apresenta a flotabilidade do quartzo, em função do pH e do tipo de regulador, com amina (50 g/t). Observa-se que na faixa de pH entre 6 e 9 a flotabilidade do quartzo foi superior a 90% para todos os reguladores testados. A partir do pH 9, a flotabilidade diminuiu consideravelmente. A queda na flotabilidade ocorre devido ao aumento da espécie molecular do coletor à medida que o pH se torna mais alcalino.

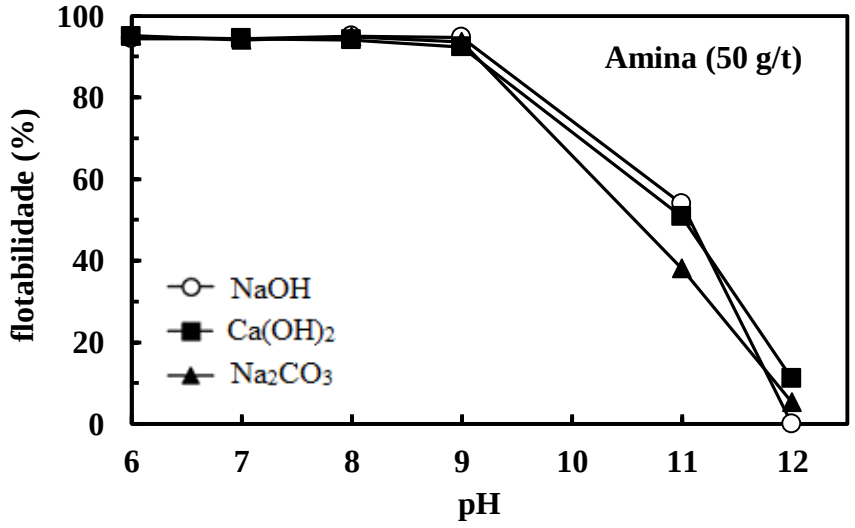

Figura 22 - Flotabilidade do quartzo com amina (50 g/t) em função do pH, modulado com hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio.

A mudança do tipo de regulador não provocou diferença significativa na flotabilidade do quartzo. Dessa forma, não há implicações técnicas importantes provocadas pelas espécies iônicas liberadas pelos diferentes reguladores e a escolha deve ser baseada no custo.

A Figura 23 apresenta o preço dos reagentes no mercado internacional de acordo valores consultados no dia 10/08/2016 no site Alibaba, fornecedor chinês de diversos produtos químicos para uso industrial. Os preços são referentes às mercadorias retiradas no local de fabricação (*Free on Board* – FOB). Observa-se que o hidróxido de sódio é o regulador de maior custo, sendo, aproximadamente, 60% mais caro que o hidróxido de cálcio e o carbonato de sódio.

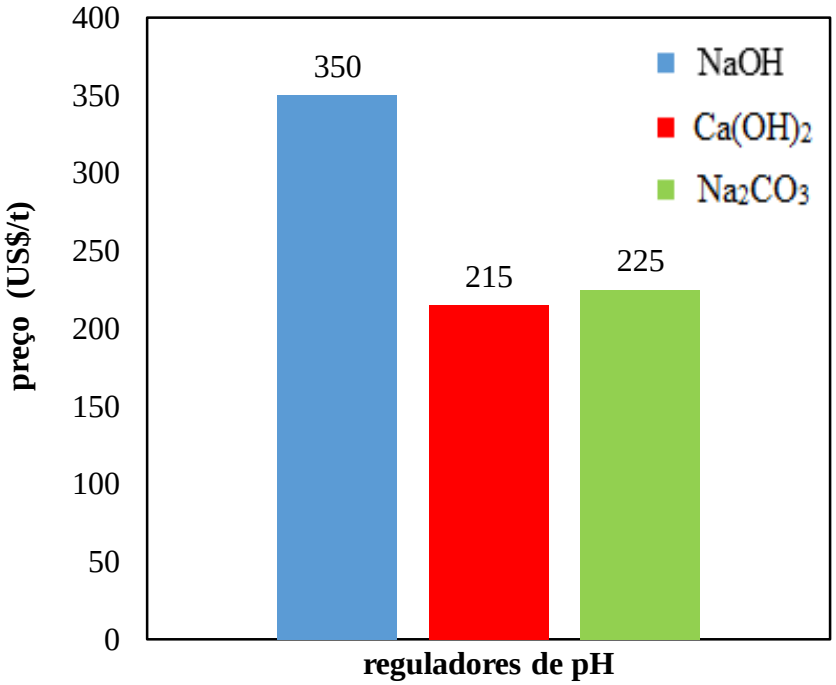

Figura 23 - Preço médio (FOB) de uma tonelada dos reguladores de pH (NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3) obtidos após consulta no site Alibaba.com, em agosto de 2016.

A Tabela 4 foi elaborada considerando os preços apresentados na Figura 23 e o consumo dos reguladores, para se atingir os valores de pH desejados, na flotação de quartzo (Figura 22).

Tabela 4 - Consumo e custo dos reguladores em função do pH para a flotação de quartzo.

	NaOH		**$Ca(OH)_2$**		**Na_2CO_3**	
pH	**Consumo (g/t)**	**10^{-3} US$/t**	**Consumo (g/t)**	**10^{-3} US$/t**	**Consumo (g/t)**	**10^{-3} US$/t**
7	10	3,5	10	2,2	26	5,9
8	18	6,3	14	3,0	42	9,5
9	32	11,2	22	4,7	68	15,3
11	240	84,0	200	43,0	1200	270,0
12	1000	350,0	800	172,0	32000	7200,0

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4, o hidróxido de cálcio é o regulador de menor consumo e menor custo. Isso se deve à maior força de modulação quando comparado aos demais reguladores (Figura 21) e ao menor preço unitário desse regulador no mercado (Figura 23).

O carbonato de sódio, por sua vez, é o regulador que necessita de maiores dosagens (regulador com menor poder de alteração) e, portanto, resulta em maior consumo e custo. O hidróxido de sódio, mesmo se tratando do regulador de pH mais caro, não demandou dosagens tão altas quando comparado ao Na_2CO_3, por isso, manteve-se como a segunda opção de regulador em termos de custos.

Portanto, pelo fato de não existir diferença no desempenho técnico entre os reguladores na flotação de quartzo em água limpa, o hidróxido de cálcio é o regulador mais indicado porque apresenta o menor custo. Para se ajustar o pH da polpa para 8, por exemplo, o custo com hidróxido de cálcio é 110% e 217% menor do que com o hidróxido de sódio e o carbonato de sódio, respectivamente.

Aplicando os dados da Tabela 3 para a produção de uma empresa fictícia de porte equivalente à da empresa Mineradora Samarco S/A que, no ano de 2014, concentrou por flotação reversa 64 milhões de toneladas de ROM (*Run of Mine*) de minério de ferro (dado obtido junto à empresa), observa-se que o custo anual do regulador para ajustar o pH para o valor 11 seria de US$ 5.376.000,00; US$ 2.752.000,00 e US$ 17.280.000,00 para o NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3, respectivamente.

5.3.1.2 Flotação em água contaminada

Testes de flotação adicionando íons de ferro à polpa foram realizados simulando uma situação mais próxima da prática industrial para a flotação reversa de minério de ferro. A Figura 24 apresenta a flotabilidade do quartzo em função da concentração de íons Fe^{3+} na polpa. Utilizou-se amina na dosagem de 50 g/t e o pH foi mantido em 8.

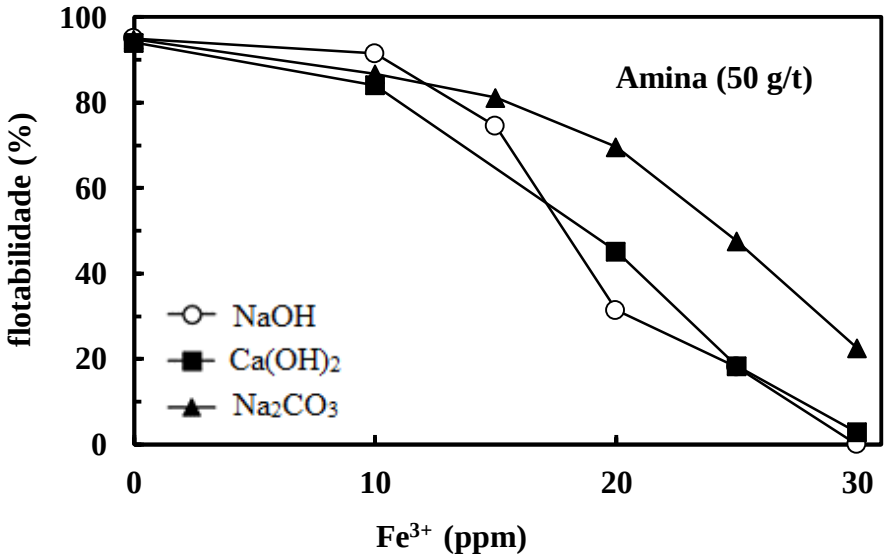

Figura 24 - Flotabilidade do quartzo com amina (50 g/t) em função da concentração de íons Fe^{3+}. Os testes foram realizados em pH 8.

Com base nos resultados da Figura 24 é possível observar que até a concentração de 10 ppm, a presença de Fe^{3+}não afeta significativamente a flotabilidade do quartzo para qualquer um dos reguladores usados. A partir da concentração de 10 ppm, fica evidente o efeito depressor provocado pelo Fe^{3+}. À medida que a concentração de Fe^{3+} aumenta, a recuperação de quartzo diminui para os três reguladores. Isso ocorre porque os cátions dissolvidos na polpa competem com o coletor pelos sítios superficiais do mineral, devido ao fato da adsorção ser de natureza eletrostática (BALTAR, 2010). Nas concentrações entre 10 ppm e 30 ppm, os testes realizados com carbonato de sódio apresentaram a menor queda de flotabilidade. Isso provavelmente acontece porque os íons carbonatos (CO_3^{2-}) provocam a precipitação dos íons Fe^{3+}, formando carbonato de ferro (Equação 19). A eliminação do íon competidor favorece a adsorção da amina nos sítios negativos da superfície do quartzo.

$$Fe^{3+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons Fe_2(CO_3)_{3(s)} \quad (19)$$

Scott e Smith (1992, 1993) e Baltar e Cunha (2002) estudaram a flotação de silicatos com amina na presença de eletrólitos (Na^+, Ca^{2+} e K^+). Os autores observaram que houve queda na recuperação provocada pela competição dos cátions com o coletor pelos sítios ativos da superfície.

Foram realizadas medidas de potencial zeta no quartzo em função do pH, na presença e na ausência de Fe^{3+} (Figura 25). A curva de potencial zeta do quartzo com hidróxido de sódio, na ausência de Fe^{3+}, mostra que em pH 6 (natural) o mineral apresenta carga superficial negativa. O aumento do pH eleva a densidade de carga negativa na superfície, pelo fato dos íons OH^- serem íons determinantes de potencial para esse mineral. Na presença de íons férricos, há diminuição da carga negativa da superfície que passa de -42,2 mV para as proximidades do ponto isoelétrico, confirmando a adsorção dos cátions na superfície do mineral. Comparando-se as curvas obtidas com hidróxido de sódio e carbonato de sódio na presença de Fe^{3+}, observa-se que o uso do Na_2CO_3 resultou em maior carga negativa para uma ampla faixa de pH, indicando que a precipitação dos íons férricos pelos íons carbonatos reduziu a adsorção do íon Fe^{3+} na superfície, o que sugere uma maior disponibilidade de sítios para a adsorção do coletor. Isso explica a maior flotabilidade do quartzo quando se usa o Na_2CO_3 como regulador (Figura 24).

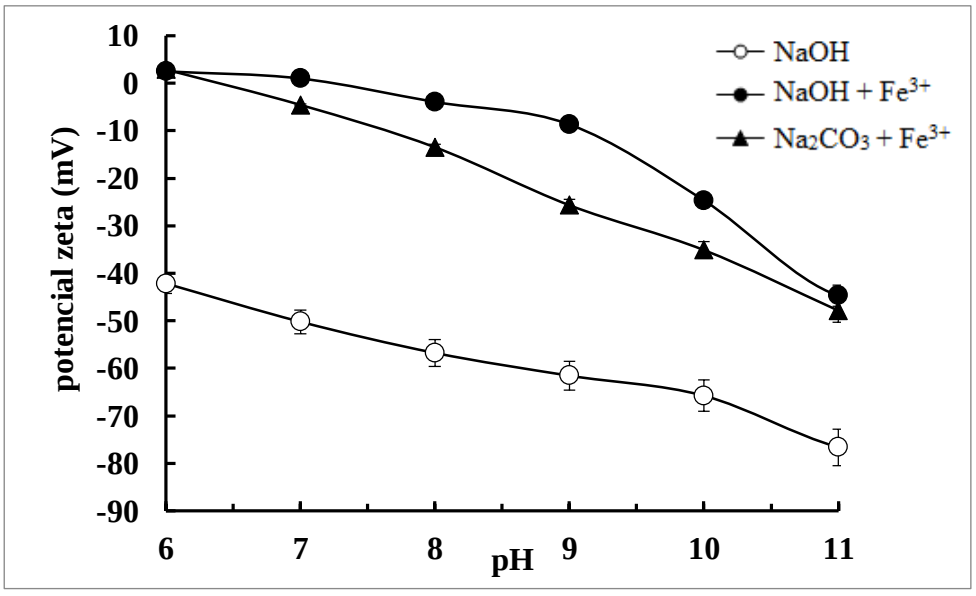

Figura 25 - Influência do Fe^{3+} (20 ppm) no potencial zeta do quartzo em função do pH. O ajuste do pH foi feito com NaOH e Na_2CO_3.

A Figura 26 mostra a flotabilidade do quartzo em função do pH e do tipo de regulador na presença de íons Fe^{3+}. Foi mantida a concentração de íons férricos em 20 ppm pelo fato das maiores diferenças de flotabilidade entre os três reguladores ter ocorrido nessa concentração (Figura 24).

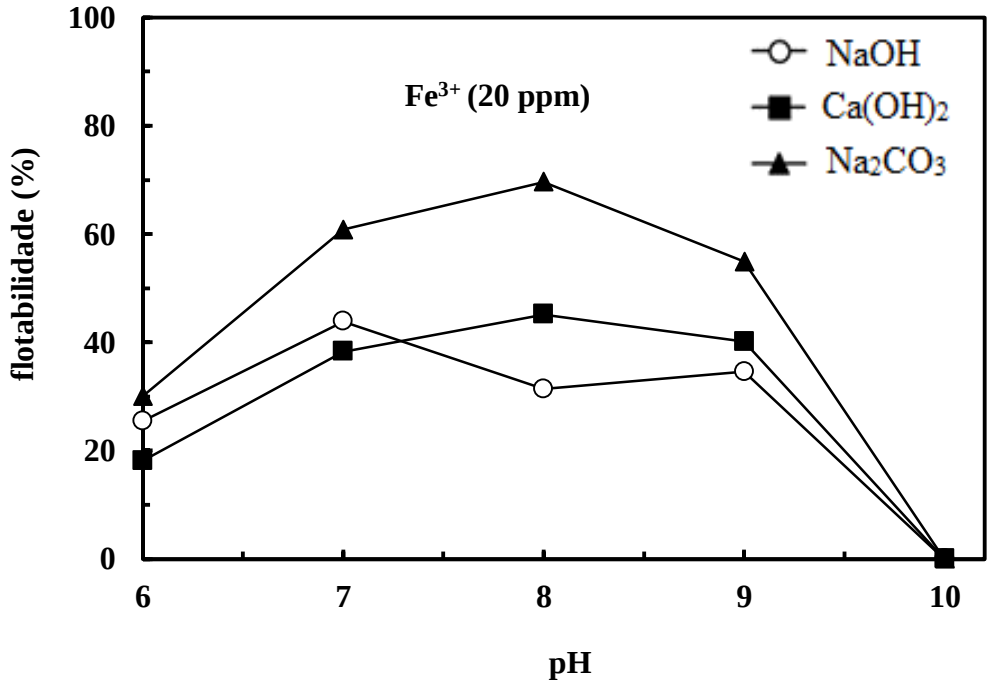

Figura 26 - Flotabilidade do quartzo com amina (50 g/t) em função do pH na presença de 20 ppm de Fe^{3+}.

Na Figura 26 é possível observar que houve um aumento na flotabilidade em faixa de pH entre 6 e 8. Esse aumento foi mais expressivo com o uso do carbonato de sódio. Nessa faixa de pH, ocorre um aumento da carga superficial negativa do mineral (Figura 25) e as espécies coletoras predominam na forma iônica (Figura 7), o que resulta em maiores interações eletrostáticas entre a superfície e o íon coletor. De acordo com Baltar (2010), em sistemas que utilizam amina a condição de máxima flotabilidade é obtida em pH levemente alcalino.

Na faixa de pH entre 8 e 9, observa-se uma diminuição discreta na flotabilidade. Em meio alcalino, à medida que se eleva o pH aumentam às desprotonações da amina, provocando, consequentemente, à diminuição da espécie RNH_3^+ que atua como coletor principal. Em pH 10 não ocorre flotação do quartzo.

Foram realizadas medidas de condutividade em soluções para investigar a diminuição da espécie iônica da amina com o aumento do pH. A Figura 27 mostra o aumento percentual da condutividade de duas soluções de amina, sob concentrações distintas, em relação a da água destilada, como função do pH. A água destilada usada nos testes apresentou pH 6,0 e condutividade de 2,61 µS/cm.

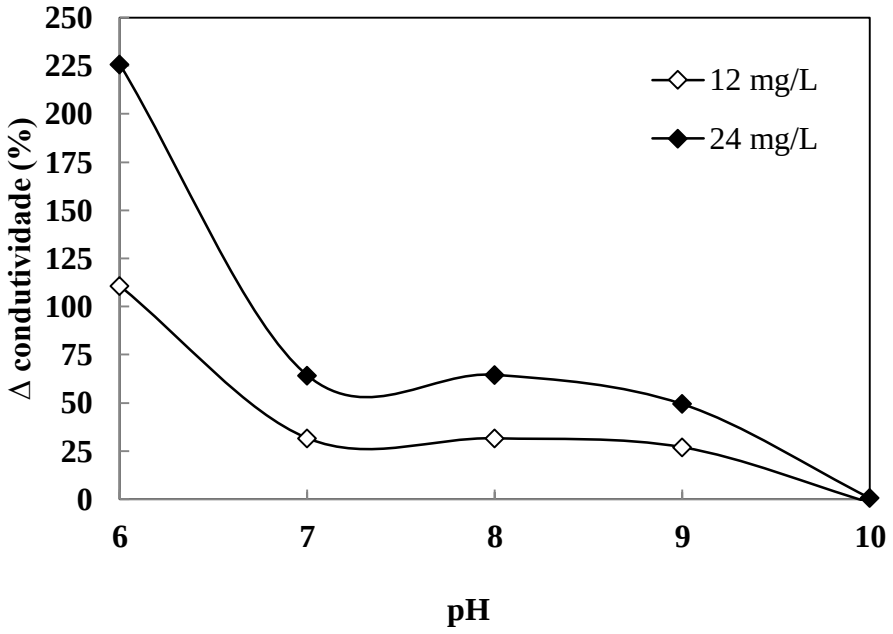

Figura 27 - Aumento percentual de condutividade em função da concentração de amina e do pH, regulado com NaOH.

Em pH 6 as soluções de amina com 12 mg/L e 24 mg/L apresentaram, respectivamente, 110,7% e 225,7 % a mais de eletrólitos que a água destilada, o que sugere que nesse pH a amina predomina na forma iônica. À medida que o pH aumenta, a diferença na concentração de eletrólitos diminui e, praticamente, se iguala em pH 10 (0,6% na solução a 12 mg/L e 0% na solução com 24 mg/L), consequência da diminuição das espécies iônicas e aumento das espécies neutras. Isso confirma que a concentração da espécie iônica (RNH_3^+) diminui com o aumento do pH e que em pH 10 toda a amina se encontra na forma molecular (RNH_2), explicando os resultados da Figura 26 que indicaram não haver flotação em pH 10.

Portanto, na presença de cátions competidores, o carbonato de sódio tem o melhor desempenho técnico, proporcionando um aumento considerável na flotação do quartzo quando

comparado com os demais reguladores testados. Sendo assim, o fator custo não deve ser o único critério avaliado.

5.3.2 Dolomita

A dolomita dispersa na água provoca aumento no pH devido à liberação de íons hidroxila. Neste trabalho, uma polpa de dolomita com 10% de sólidos, em água destilada, apresenta pH igual a 9,7.

5.3.2.1 Flotação catiônica

A Figura 28 apresenta a flotabilidade da dolomita em função do pH e do tipo de regulador. A amina (100 g/t) foi utilizada como coletor.

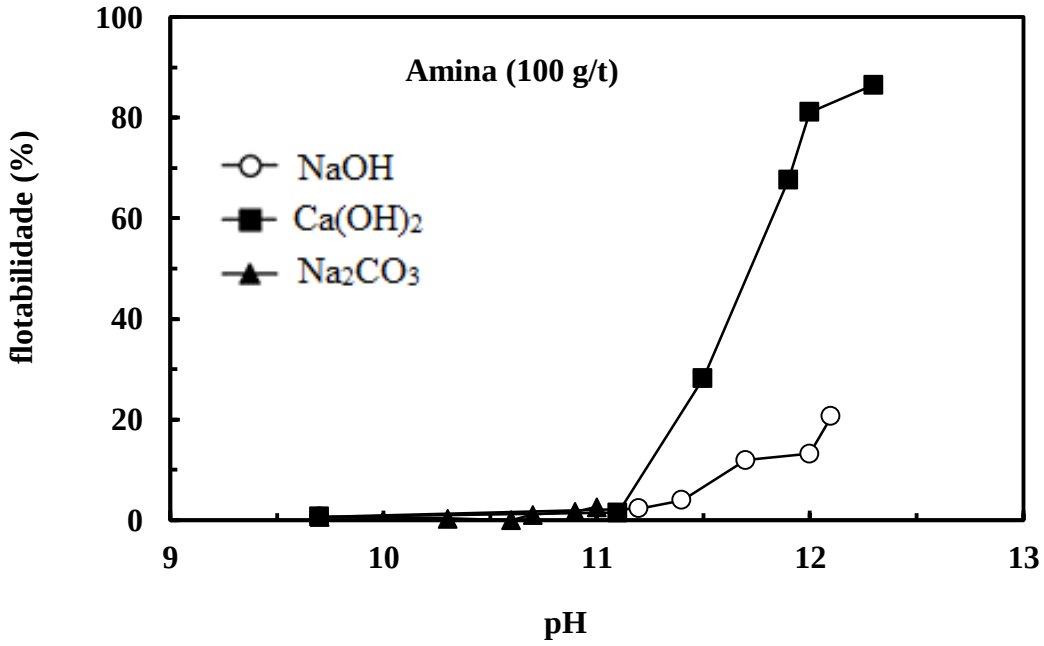

Figura 28 - Flotabilidade da dolomita com amina (100 g/t) em função do pH, modulado com NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3.

Observa-se que não há flotação para faixa de pH entre 9,7 e 11,2 independentemente do regulador utilizado. A partir do pH 11,2 inicia a flotação da dolomita com hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio. O carbonato de sódio, regulador de menor força, não atingiu valores de pH

superiores a 11,0 mesmo com 250 mg/L, a maior concentração estudada. O uso do hidróxido de sódio possibilitou recuperações baixas, com máxima de 21% em pH 12,1. As melhores condições de flotação foram obtidas com o uso do hidróxido de cálcio que em pH 12,3 provocou uma recuperação de 86,5%.

Foram realizadas medidas de potencial zeta em função do pH e do tipo de regulador na superfície da dolomita. Os resultados são apresentados na Figura 29.

Na curva de potencial zeta da suspensão de dolomita, a qual teve o pH regulado com hidróxido de sódio, observa-se o aumento da carga negativa da superfície que vai de -11 mV para -28 mV em pH 11. A partir desse pH, a carga negativa da superfície diminui em concordância com o trabalho de Chen e Tao (2004) e Gence e Ozbay (2006), que atribuíram esse comportamento à formação de hidróxidos de cálcio ($Ca(OH)_2$) e de magnésio ($Mg(OH)_2$) superficiais quando o mineral é submetido a ambientes de extrema alcalinidade. Analisando a curva do potencial zeta da dolomita com hidróxido de cálcio, observa-se que o aumento do pH diminui a carga negativa da superfície até valores de pH maiores que 11,5. Em pH 12, a superfície apresenta excesso de cargas positivas (potencial zeta igual a 6,5 mV). O uso do hidróxido de cálcio libera na suspensão íons Ca^{2+} que são íons determinadores de potencial para a dolomita e, portanto, podem migrar da solução para a superfície do mineral provocando a reversão de carga.

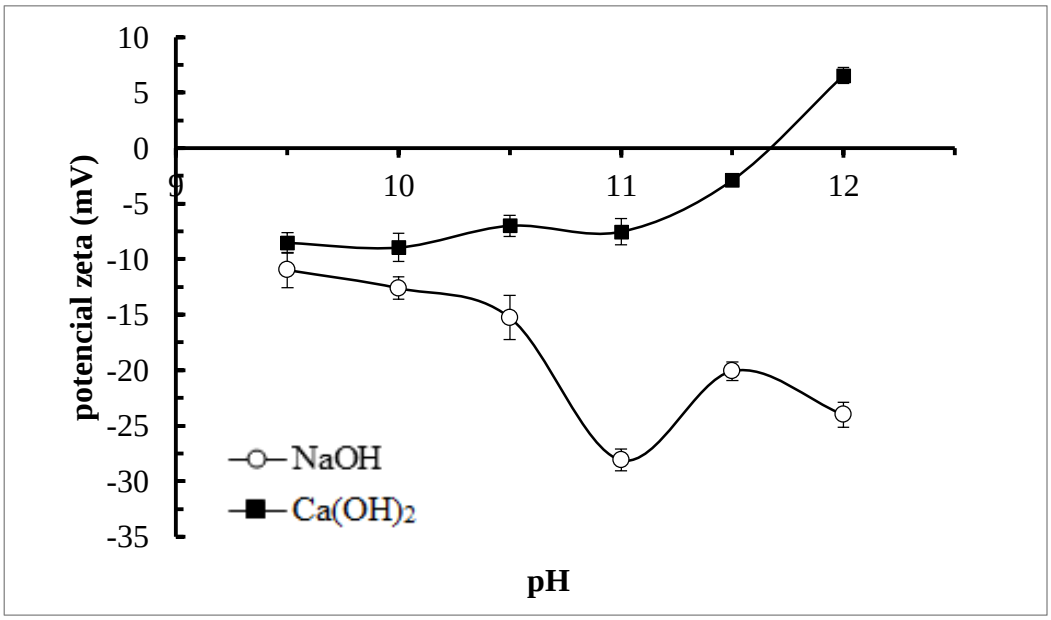

Figura 29 - Efeito do pH, modulado por NaOH e $Ca(OH)_2$, no potencial zeta da dolomita.

Analisando conjuntamente os resultados apresentados nas figuras 28 e 29 é possível observar que, a flotação com o hidróxido de sódio só ocorreu em valores de pH a partir dos quais houve a formação de hidróxidos metálicos na superfície e, as maiores recuperações ocorreram com o uso do regulador $Ca(OH)_2$ em pH a partir de 12, no qual a dolomita apresenta excesso de cargas positivas. Nesse pH, a amina encontra-se, predominantemente, na forma molecular o que descartada a possibilidade de uma interação eletrostática entre o coletor e a superfície do mineral, havendo, portanto, outro mecanismo que promova à adsorção da amina na superfície da dolomita.

Freeman *et al*. (2009) e Gao, Sun e Hu (2015) investigaram os mecanismos de adsorção da amina molecular na superfície de minerais que contêm Ca^{2+}. Os autores verificaram, por meio de simulação dinâmica molecular, que a adsorção de espécies não iônicas do coletor pode ocorrer através de ligação química entre o nitrogênio da molécula do coletor e o cálcio da superfície e/ou por ligação de hidrogênio entre um hidrogênio do grupo NH_2 e o oxigênio da superfície mineral. Freeman *et al*. (2009) estudaram também a adsorção da amina molecular na superfície da magnesita. Os pesquisadores constataram que a adsorção química entre o nitrogênio da amina e o magnésio da superfície não ocorre devido à forte hidratação dos íons de magnésio. No entanto, ocorre adsorção da amina molecular por meio de ligações de hidrogênio.

Considerando o exposto acima, sugere-se que a flotação da dolomita tenha ocorrido devido à adsorção da amina molecular (RNH_2) na superfície da dolomita através de ligações de hidrogênio (entre o hidrogênio do coletor e o oxigênio da superfície) e/ou por ligações químicas entre o átomo de nitrogênio do coletor e o cálcio da superfície. Sugere-se que a presença de hidróxidos metálicos na superfície tenha proporcionado as interações por ligações de hidrogênio com o coletor, por esse motivo a flotação com hidróxido de sódio só ocorre a partir do momento em que os hidróxidos metálicos são formados. O uso do hidróxido de cálcio aumenta a disponibilidade de Ca^{2+} na superfície, resultando em maior possibilidade de ligações do tipo N-Ca e, consequentemente, maior hidrofobicidade e flotabilidade. A Figura 30 mostra o modelo proposto para a adsorção de moléculas neutras de amina na superfície da dolomita em sistemas que utilizam hidróxido de sódio (superfície carregada negativamente) e hidróxido de cálcio (com a superfície carregada positivamente).

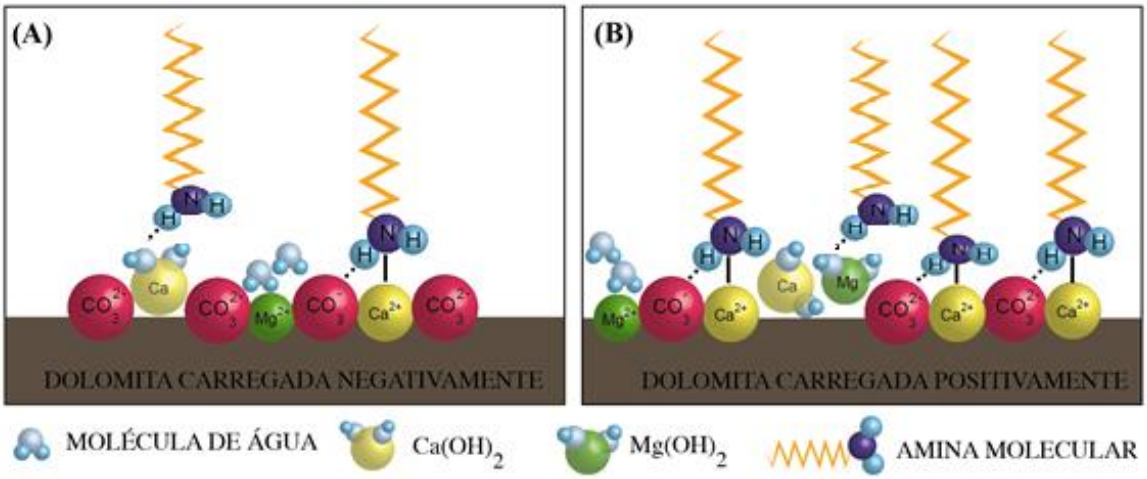

Figura 30 - Mecanismos de adsorção da molécula de amina na superfície da dolomita com excesso de cargas negativas (a) e excesso de cargas positivas (b).

Foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) a fim de verificar as possíveis ligações químicas do processo de adsorção da amina na dolomita em pH 12 (regulado com $Ca(OH)_2$). Na Figura 31 se observa os espectros IV da dolomita natural e da dolomita condicionada com amina. A análise possibilitou uma avaliação qualitativa entre os espectros.

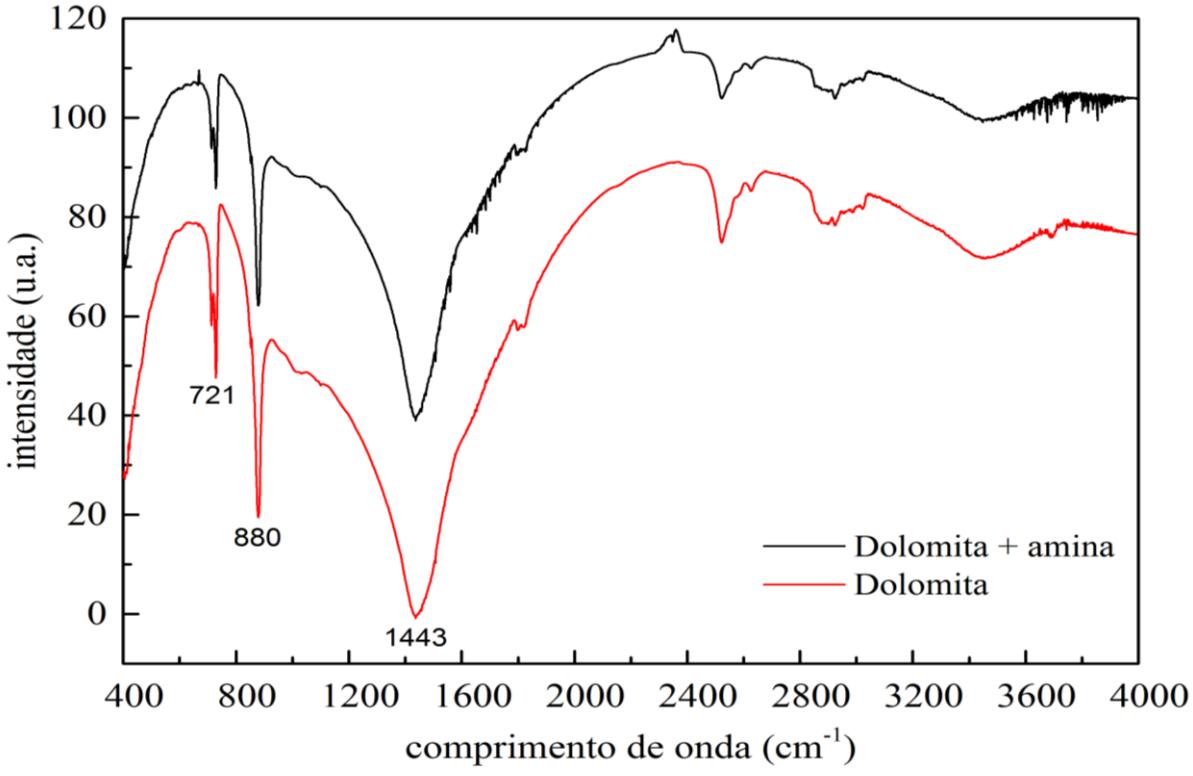

Figura 31 - Espectro de transmissão no infravermelho da dolomita natural e da dolomita após condicionamento com amina.

No espectro da dolomita natural, as bandas características estão em: 721 cm^{-1}, 880 cm^{-1} e 1443 cm^{-1}. Encontram-se, também, as bandas 3026 cm^{-1}, 2981 cm^{-1}, 2626 cm^{-1}, 2523 cm^{-1}, 1800 cm^{-1}, 1788 cm^{-1} que de acordo com Ji *et al.* (2009) estão associadas às vibrações das ligações químicas da dolomita. Comparando os dois espectros observa-se uma diferença existente entre as bandas 1400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}. A Figura 32 apresenta essa região do espectro em destaque.

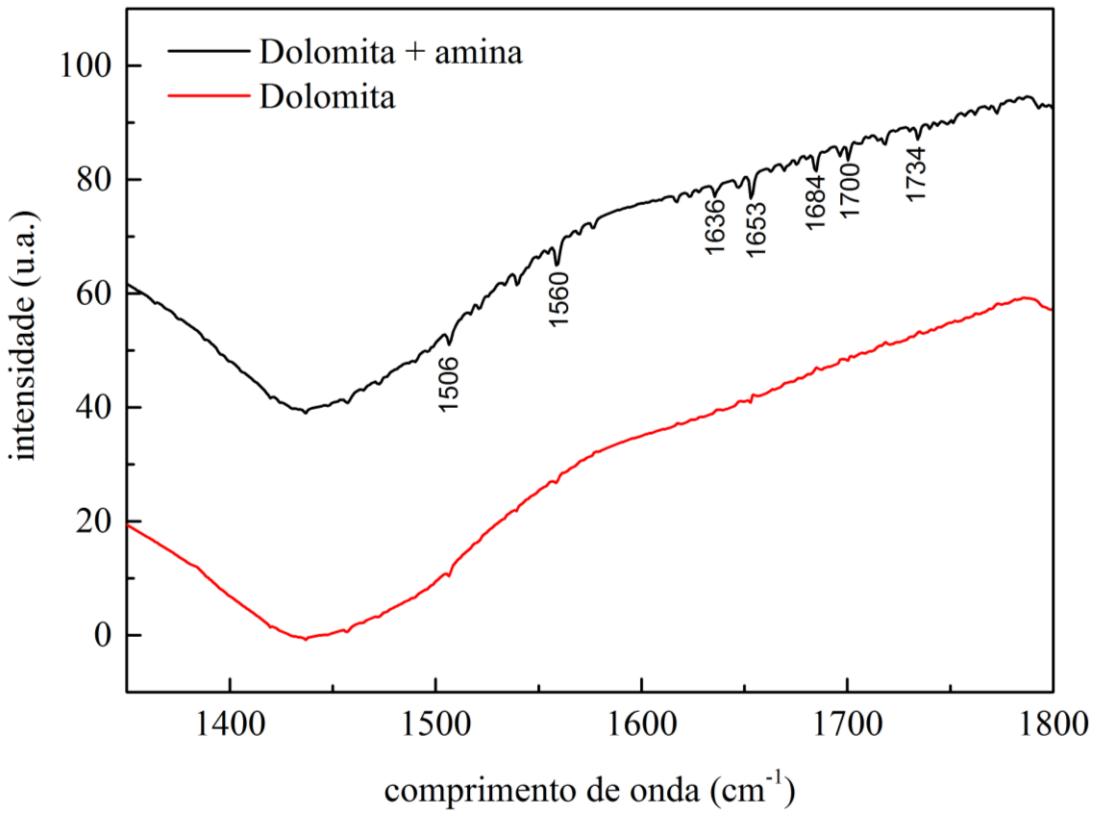

Figura 32 - Espectro de transmissão no infravermelho para adsorção de amina na dolomita em pH 12.

Em conformidade com Lima, Brandão e Peres (2005), a vibração da banda NH_2 ocorre em 1636 e 1653 cm^{-1}. As bandas em 1653 e 1560 cm^{-1} também são relacionadas às vibrações das ligações características da amina por Vidyadhar, Rao e Chernyshova (2002). Outras bandas características da amina não são observadas devido a sobreposição com as bandas de vibração da água e da dolomita.

Portanto, as análises de espectroscopia de IV reforçaram a ideia de que a amina se adsorveu na superfície da dolomita por meio de ligações químicas.

5.3.2.2 Flotação Aniônica

A Figura 33 mostra a flotabilidade da dolomita em função do pH e do tipo de regulador. Utilizou-se o oleato de sódio como coletor. Observa-se que o aumento da alcalinidade provoca maiores recuperações para os três reguladores estudados. Isso ocorre porque o aumento do pH possibilita maior dissociação do oleato, conforme observado no diagrama de distribuição das espécies na figura 6. As maiores recuperações (73%) foram obtidas com o carbonato de sódio em pH 11,1 e com o hidróxido de sódio em pH 12,2. O hidróxido de cálcio, por sua vez, manteve a flotabilidade, aproximadamente, estável na faixa de pH entre 11,0 e 12,1 e atingiu máxima recuperação de 56,5% em pH 12,4.

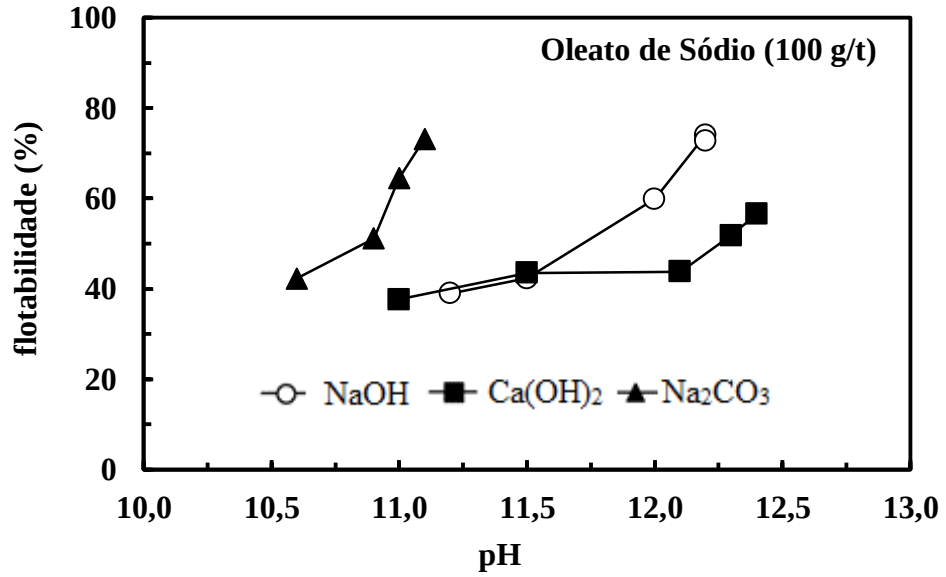

Figura 33 - Flotabilidade da dolomita com oleato em função do pH e do tipo de regulador (NaOH, $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3).

A dissolução da dolomita tem grande influência na flotação com coletor carboxílico. Pugh e Stenius (1985) observaram que a dissolução de minerais levemente solúveis afeta o resultado da flotação com oleato de sódio. Conforme Chen e Tao (2004), a dolomita libera os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+}, aproximadamente, na mesma proporção. Esses cátions em solução podem interagir com o oleato de sódio e formar precipitados insolúveis que diminuem a disponibilidade dos ânions coletores para se adsorver no mineral.

O uso do carbonato de sódio consumiu os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} solúveis, formando os precipitados $CaCO_{3(s)}$ e $MgCO_{3(s)}$. A remoção de parte desses íons deletérios diminui o consumo improdutivo do coletor. Esse fato foi observado por Valdiviezo e Oliveira (1991) que estudaram a influência do carbonato de sódio na flotação de mineral semissolúvel (fluorita) e concluíram que a utilização desse regulador promove a precipitação de cátions oriundos da dissolução do mineral.

O hidróxido de cálcio aumenta a concentração de Ca^{2+} na polpa, aumentando o consumo improdutivo do coletor. Isso explica a flotabilidade praticamente constante da dolomita. Em valores de pH mais alcalinos (12,3 e 12,4) a flotabilidade é maior porque os íons solúveis (Ca^{2+} e Mg^{2+}) provavelmente são precipitados como hidróxidos metálicos, $Ca(OH)_{2(s)}$ e $Mg(OH)_{2(s)}$. A formação dos hidróxidos metálicos também justifica as maiores flotabilidades com hidróxido de sódio em pH 12,0 e 12,2.

Portanto, na flotação da dolomita com o coletor aniônico, o carbonato de sódio apresenta o melhor desempenho técnico para menores pH. Dessa forma, o custo dos reguladores não deve ser o único critério avaliado na escolha do reagente.

6 CONCLUSÕES

Até o limite de 10 ppm de íons Fe^{3+} na polpa, o tipo de regulador não influencia significativamente o resultado da flotação de quartzo com amina (50 g/t). Por esse motivo, a escolha do regulador deve ser feita em função do custo. O hidróxido de cálcio apresentou o menor consumo e tem o menor custo unitário. O custo com o hidróxido de cálcio para ajustar o pH de 6 para 8 é 110% e 217% menor do que o custo com o hidróxido de sódio e o carbonato de sódio, respectivamente.

A partir da concentração de 10 ppm de íons Fe^{3+}, o tipo de regulador tem influência no resultado da flotação. Os íons férricos atuam como competidores com a amina pelos sítios negativos da superfície do quartzo. As melhores recuperações foram obtidas com o carbonato de sódio. Isso ocorre porque, provavelmente, os íons carbonatos precipitaram os íons Fe^{3+} com a formação de $Fe_2(CO_3)_{3(s)}$, o que reduziu a adsorção do íon Fe^{3+} na superfície, resultando numa maior disponibilidade de sítios para a adsorção do coletor. Nesse caso, o fator custo não deve ser o único critério avaliado para a escolha do regulador.

A dolomita dispersa em solução aquosa provocou o aumento do pH para 9,7. Isso ocorre devido à dissolução do mineral que forma o íon HCO_3^- e libera a hidroxila (OH^-).

A flotação da dolomita com amina ocorre a partir do pH 11,0. Nesse pH, a amina está predominantemente na forma molecular, o que inviabiliza a adsorção eletrostática do coletor. Sendo assim, foram sugeridas duas possibilidades de adsorção baseadas em ligação de hidrogênio e reação química. A amina na forma molecular (RNH_2) pode interagir com a superfície da dolomita por meio de ligações de hidrogênio entre o hidrogênio da amina e o oxigênio da superfície e/ou por meio de reação química entre o nitrogênio do coletor e o íon Ca^{2+} da superfície (ligação N-Ca).

A maior flotabilidade da dolomita foi obtida com o hidróxido de cálcio. A dissociação do regulador aumenta a concentração de íons Ca^{2+} na superfície e, consequentemente, a possibilidade de interação com as moléculas neutras de amina. As análises de espectroscopia na região do infravermelho mostraram bandas de adsorção da amina em 1636 cm^{-1}, 1653 cm^{-1} e 1560 cm^{-1}, reforçando a hipótese de adsorção química. Dessa forma, o uso do hidróxido de cálcio traz vantagens técnicas e econômicas para a flotação da dolomita com amina.

Na flotação de dolomita com oleato de sódio, os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} resultantes da dissolução do mineral formam precipitados com o ânion carboxílico, provocando um consumo improdutivo do coletor. O carbonato de sódio foi o regulador que apresentou a melhor flotabilidade para menores valores de pH. Isso ocorreu porque os íons carbonatos precipitaram os íons Ca^{2+} e Mg^{2+}. Nessa situação, a escolha do regulador não leva em consideração apenas o fator custo.

REFERÊNCIAS

ABICLOR. **Relatório anual: indústria brasileira de álcalis, cloro e derivados**. Disponível em: http://www.abiclor.com.br/wp-content/uploads/2013/07/Relato%CC%81rio-anual-2015.pdf. Acesso em: 27 de set. 2016.

ALIBABA. **Preços soda cáustica, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio.** Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com>. Acesso em: 10 ago. 2016.

ALICEWEB. **Sistema de análise das informações de comércio exterior.** Disponível em: <: http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>. Acesso em: 10 set. 2016.

ALVES JÚNIOR, J.; BALDO, J. B. The behavior of zeta potential of silica suspensions. **Njgc,** [s.l.], Inc: Scientific Research Publishing, v. 04, n. 02. p. 29-37, 2014.

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

BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minérios**. 2. ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2010. 232p.

BALTAR, C. A. M.; ALMEIDA, A. B. L. **Influência de uma agregação hidrofóbica prévia na flotação de finos de barita**. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife, 2002. p. 595-602.

BALTAR, C. A. M.; CUNHA, A. S. F. **Influência de espécies catiônicas na flotação de feldspato com amina**. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Recife, 2002. p. 234-240.

BIAVA, A. A. R.; REZENDE, F. E. O. Flotação de zinco e chumbo na Votorantim Metais. In: CHAVES, A. P. (Ed). **Teoria e pratica do tratamento de minérios:** A flotação no Brasil. 2. ed. São Paulo: Signus Editora, 2009. p. 219-246.

BULATOVIC, S. M. Modifying reagents. In: BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents.** Canada: Elsevier Science & Technology Books, 2007. Cap. 4. p. 53-79.

CASES, J. M. Natural minerals and divided solids: methodology for understanding surface phenomena related to industrial uses and environmental problems. **Comptes Rendus Geoscience,** [s.l.], v. 334, n. 9, p. 585-596. 2002.

CASTRO, F. H. B.; HOCES, M. C.; BORREGO, A. G. The effect of pH modifier on the flotation of celestite with sodium oleate and sodium metasilicate. **Minerals Engineering,** [s.l.], v. 11, n. 10, p. 989-992, 1998.

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S. L.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, A.B; SAMPAIO, J. A; FRANÇA, S. C. A. (Eds). In: **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 463-468.

CHEN, G.; TAO, D. Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite. **International Journal of Minerals Engineering**, v. 74. p. 343-357, 2004.

CLARK, M. E.; BRAKE., I; HULS, B.J.; SMITH, B. E.; YU, M. Creating value through application of flotation science and technology. **Minerals Engineering,** [s.l.], v. 19, n. 6-8, p.758-765, 2006.

CROZIER, R. D. Flotation Fundamentals. In: **Flotation**: theory, reagentes and ore testing. New York: Pergamon Press, Inc. 1992. p. 5-10.

CRUZ, N.; PENG, Y.; WIGHTMAN, E.; XU, N. The interaction of pH modifiers with kaolinite in copper–gold flotation. **Minerals Engineering,** [s.l.], v. 84, p.27-33, 2015.

DANA, J. D.; HURLBUT JUNIOR, C. S. **Manual de Mineralogia.** São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 1976. 2 v. 642p.

DIFEO, A.; RAO, S. R.; FINCH, J. A. Interpretation of high base consumption in the flotation of gypsum-containing ores. **Minerals Engineering**, v. 17. p. 557-559, 2004.

DUDENHOV, S. V. et al. Reactivos inorgânicos como reguladores de flotación. In: **Fundamentos de la teoria y la prática de empleo de reactivos de flotación**. Tradução OKÚLIK, D. URSS: MIR, 1980. p. 75-103.

FILIPPOV, L.O.; SEVEROV, V.V.; FILIPPOVA, I. V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. **International Journal of Mineral Processing,** [s.l.], v. 127, p.62-69, 2014.

FREEMAN, C. L. et al. Interactions of Organic Molecules with Calcite and Magnesite Surfaces. **J. Phys. Chem. C,** [s.l.], v. 113, n. 9, p.3666-3673, 2009.

FUERSTENAU, D. W.; URBINA, R. H. Flotation Fundamentals. In: SOMASUNDARAN, P.; MOUDGIL, B. M. **Reagents in mineral Technology.** New York: Marcel Dekker, 1987. Cap. 1. p. 1-36.

FUERSTENAU, M. C.; HAN, K. N. Metal–Surfactant precipitation and adsorption in froth flotation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 256, n. 1, p.175-182, 2002.

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science,** [s.l.], v. 114-115, p.9-26, 2005.

FUERSTENAU, M. C; SOMASUNDARAN, P. Flotation. In: FUERSTEANAU, M. C; HAN, K. N. **Principles of mineral processing**. Colorado (USA): SME, 2003. p. 245-306.

GAO, Z.; SUN, W.; HU, Y. New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: an adsorption model. **Minerals Engineering**, v. 79. p. 54-61, 2015.

GENCE, N.; OZBAY, N. pH dependence of electrokinetic behavior of dolomite and magnesite in aqueous electrolyte solutions. **Applied Surface Science**, p. 8057-806, 2006.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S. Sensitivity of pentlandite flotation in complex sulfide ores towards pH control by lime versus soda ash: Effect on ore type. **International Journal of Mineral Processing,** [s.l.], v. 127, p.44-51, 2014.

GLEMBOTSKII, V. A; KLASSEN, V.I; PLAKSIN, I.N. **Flotation**. New York: Primary Sources, 1972. 633p.

GUEDES, T. S. **Estudo sobre coletores na flotação catiônica reversa de minérios de ferro itabiríticos.** 2012. 80 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Recursos Minerais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <http://www.ceermin.demin.ufmg.br/monografias/7.PDF>. Acesso em: 10 nov. 2016

GUTIERREZ, E. F. M. Acidez o basicidad de la emulsion de flotacion. In: **Preparacion mecânica de minerales y carbones**. Madrid: Editorial Dossant, S. A, 1958. p. 354-358.

HOUOT, R. Beneficiation of iron ore by flotation: Review of industrial and potential applications. **International Journal of Mineral Processing,** [s.l.], v. 10, n. 3, p.183-204, 1983.

JAMES, R. O; HEALY, T. W. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface, 1972 *apud* FUERSTENAU, M. C; SOMASUNDARAN, P. Flotation. In: FUERSTEANAU, M. C; HAN, K. N. **Principles of mineral processing**. Colorado (USA): SME, 2003. p. 245-306.

JI, J.; GE, Y.; BALSAM, W.; DAMUTH, J. E.; CHEN, J. Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. **Marine Geology,** [s.l.], v. 258, n. 1-4, p. 60-68, 2009.

KLASSEN, V. I.; MOKROUSOV, V. A. Regulating agents. In: **An Introduction to the Theory of flotation**. London: Butter worths, 1963. p. 289–347.

LASKOWSKI, J. S. Electrokinetic measurements in aqueous Solutions of weak electrolyte type surfactants. **Journal of Colloid And Interface Science,** [s.l.], v. 159, n. 2, p.349-353, 1993.

LEE, J. D. O hidrogênio e os hidretos. In: **Química inorgânica não tão concisa.** Tradução da 5ª edição inglesa: TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ROCHA, R. C. São Paulo: Blucher, 1999. p. 122-138.

LIMA, N. P.; PERES, A. E. C.; MARQUES, M. L. S. Effect of slimes on iron ores flotation. **International Journal of Mining Processing,** [s.l.], v. 1, n. 2, p.43-46, 2012.

LIMA, R. M. F.; BRANDAO, P. R. G.; PERES, A. E. C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. **Minerals Engineering,** [s.l.], v. 18, n. 2, p.267-273, 2005.

LINS, F. A. F.; MONTE, M. B. M. Flotação de ouro. In: CHAVES, A. P. (Ed). **Teoria e pratica do tratamento de minérios:** A flotação no Brasil. 2. ed. São Paulo: Signus Editora, 2009. p. 145-178.

LIU, A.; FAN, J. C.; FAN, M. Q. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (0 0 1) surface in the aqueous solution. **International Journal of Mineral Processing,** [s.l.], v. 134, p.1-10, 2015.

LIU, Q.; ZHANG, Y. Effect of calcium ions and citric acid on the flotation separation of chalcopyrite from galena using dextrin. **Minerals Engineering,** [s.l.], v. 13, n. 13, p.1405-1416, 2000.

LIU, W. et al. The effects of Ca(II) and Mg(II) ions on the flotation of spodumene using NaOL. **Minerals Engineering,** [s.l.], v. 79, p.40-46, 2015.

LOPES, G M. **Flotação direta de minério de ferro.** 2009. 175 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia de Minas, Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

MAGALHÃES, M. P.; LIMA, R. M. F. **A influência do grau de neutralização de aminas na flotação inversa de minério de ferro**. In: XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Rio de Janeiro, 2001. p. 131-134.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Química Nova,** Salvador, v. 36, n. 8, p.1248-1255, 2013.

MARTINS, M. **Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação.** 120f. Tese (Doutorado). Curso da Escola Politécnica, Engenharia Mineral, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MIRANDA, C. F. A propósito do carbonato de sódio. **Boletim Sociedade Portuguesa de Química**, v. 37. p. 31-35. 1989.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, A.B; SAMPAIO, J. A; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios.** 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 397-461.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. S. **O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros.** XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Natal/RN, 2005. p. 395-404.

OLIVEIRA, J. F. Flotação. In: FERNANDES, F. R. C; MATOS, G. M. M; CASTILHOS, Z. C; LUZ, A. B. **Tendências tecnológicas Brasil 2015**: geociências e tecnologia mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. p. 133-156.

OZDEMIR, O.; JAIN, A.; GUPTA, V.; WANG, X.; MILLER, J. D. Evaluation of flotation technology for the trona industry. **Minerals Engineering,** [s.l.], v. 23, n. 1, p.1-9, 2010.

PEARSE, M. J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 18. p. 139-149, 2005.

PEREIRA, S. R. N. **O uso de óleos apolares na flotação catiônica reversa de um minério de ferro.** 256f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Tecnologia Mineral, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

PERES, A. E. C.; ARAÚJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A. P (Ed). **Teoria e prática do tratamento de minérios**: a flotação no Brasil. São Paulo: Signus Editora, 2009. p. 1-29.

PRASAD, M. S. Reagents in the mineral industry: recent trends and applications. **Minerals Engineering,** [s.l.], v. 5, n. 3-5, p.279-294, 1992.

PUGH, R.; STENIUS, P. Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. **International Journal of Mineral Processing,** [s.l.], v. 15, n. 3, p.193-218, 1985.

RAO, K. H.; FORSSBERG, K. S. E. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation. **Minerals Engineering,** [s.l.], v. 4, n. 7-11, p.879-890, 1991.

REZENDE, F. E. O. Flotação de cobre na mineração Caraíba S.A. In: CHAVES, A. P. (Ed). **Teoria e pratica do tratamento de minérios:** A flotação no Brasil. 2. ed. São Paulo: Signus Editora, 2009. p. 179-198.

SAMPAIO, J. A. et al. Fluorira-Nitro Química. In: SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. p. 49-60.

SAMPAIO, J. A; LUZ, A. B; LINS, F. F. **Usina de beneficiamento de minérios do Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. 398 p.

SCHNELLRATH, J. et al. Fosfato-Serrana/Mina Araxá. In: SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. p. 347-362.

SCOTT, J. L.; SMITH, R. W. Ionic strength effects in diamine flotation of quartz and magnetite. **Minerals Engineering**, v. 5. p. 1287-1294, 1992.

SCOTT, J. L.; SMITH, R. W. Calcium ion effects in amine flotation of quartz and magnetite. **Minerals Engineering**, v. 6. p. 1245-1255, 1993.

SHU-JUAN, D.; ZHI-GANG, H. Flotation experiment research on a polymetallic sulfide ore of Cu, Pb, and Zn in Shanxi province. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research,** Coden (USA), v. 4, n. 6, p.121-127, 2014.

SOMASUNDARAN, P.; RAMACHANDRAN, R. Surfactants in flotation. In: Surfactants in Chemical/Process Engineering, WASAN, D. T.; GINN, M. E.; SHAH, D.O. (Eds). Marcel Dekker: New York, 1988.

SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. Flotation: reagent adsorption on phosphates. **Encyclopedia of Separation Science,** [s.l.], p.1562-1572, 2000.

TOTOU, A. R. et al. Efeito da dispersão em polpas de minérios itabiríticos. **Rem: Revista Escola de Minas,** [s.l.], v. 64, n. 2, p.227-232, 2011.

VALDIVIEZO, E. V.; OLIVEIRA, J. F. **The influence of sodium carbonate and sodium silicate on the floatability of fluorite**. In: Congresso Internacional de Tratamento de Minérios. Lima/Peru, 1991.

VIANA, P. R. M.; ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. Princípios da flotação de silicatos. In: CHAVES, A. P (Ed). **Teoria e prática do tratamento de minérios**: A flotação no Brasil. São Paulo: Signus Editora, 2009. p. 281-353.

VIDYADHAR, A.; RAO, K. H.; CHERNYSHOVA, I. V. Mechanisms of Amine–Quartz Interaction in the Absence and Presence of Alcohols Studied by Spectroscopic Methods. **Journal of Colloid and Interface Science,** [s.l.], v. 256, n. 1, p.59-72, 2002.

WILLS, B. A. Froth Flotation. In: **Mineral Processing Technology:** an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. 7. ed. Sydney: BH, 2006. p. 267-344.