



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE TENSOATIVOS NA FLOTAÇÃO DA APATITA EM
COLUNA**

Thessa Fuzaro Mendes

Uberlândia

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE TENSOATIVOS NA FLOTAÇÃO DA APATITA EM
COLUNA**

Thessa Fuzaro Mendes

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de processos Químicos.

Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo
Coorientador: André Carlos Silva

Uberlândia

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M538 2021	<p>Mendes, Thessa Fuzaro, 1989- Estudo da influência de tensoativos na flotação da apatita em coluna [recurso eletrônico] / Thessa Fuzaro Mendes. - 2021.</p> <p>Orientador: Marcos Antonio de Souza Barroso. Coorientador: André Carlos Silva. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.837 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Barroso, Marcos Antonio de Souza, 1961-, (Orient.). II. Silva, André Carlos, 1978-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica,
Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 02/2021, PPGEQ				
Data:	10 de fevereiro 2021	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	15:55
Matrícula do Discente:	11912EQU011				
Nome do Discente:	Thessa Fuzaro Mendes				
Título do Trabalho:	Estudo da influência de tensoativos na flotação da apatita em coluna				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Flotação da Apatita em Coluna				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Michelly dos Santos Oliveira - CEFET/Campus Araxá; Angelica da Silva Reis - FAMAT/UFU; Ricardo Corrêa de Santana - FEQUI/UFU; André Carlos Silva - Unidade Acadêmica de Engenharia/UFUCAT, coorientador e Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **André Carlos Silva, Usuário Externo**, em 10/02/2021, às 15:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/02/2021, às 15:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Michelly dos Santos Oliveira, Usuário Externo**, em 10/02/2021, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Correa de Santana, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/02/2021, às 16:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Angelica da Silva Reis, Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 11/02/2021, às 12:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2551964** e o código CRC **F77FB207**.

AGRADECIMENTOS

É com muita satisfação e alegria que escrevo essas palavras, em sinal de agradecimento e gratidão por mais uma etapa concluída.

Nessa caminhada nunca estive sozinha sempre contei com apoio e ajuda de pessoas que Deus colocou no meu caminho. Agradeço a Deus pela oportunidade por ter me guiado e guardado cada dia, meu coração é de gratidão ao senhor pela benção recebida.

Em especial agradeço ao meu esposo Diego que sempre esteve ao meu lado apoiando, dando suporte e sendo companheiro em todos os momentos.

Meu agradecimento a minha mãe pela força e incentivo para que eu pudesse chegar até aqui e por todas as orações, a minha irmã Thassia pelo apoio que sempre me deu. A todos os familiares e amigos que me incentivaram torceram por min, agradeço o carinho de cada um de vocês.

Quero agradecer ao meu Orientador Doutor Marcos Antônio Barrozo, pelo exemplo profissional, pelo apoio, aprendizado e experiência passados nesse tempo de convivência.

Agradeço também ao Coorientador Doutor André Carlos Silva por toda orientação e apoio recebidos para realização desse projeto.

Ao aluno de iniciação científica Vinicius pela oportunidade de compartilhar conhecimento e experiências, assim como uma grande ajuda nas medidas de bolhas.

Gostaria de agradecer em especial a amiga Angélica, colega de laboratório pela ajuda e por ter me passado seus conhecimentos na área de flotação e também a Ana Carolina, colega especial no laboratório de flotação. Agradeço todos meus colegas do laboratório de sistema particulados que de alguma forma sempre colaboraram comigo.

Sou grata ao meu programa de pós graduação (FEQ) Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), e meu suporte financeiro CNPQ sem o qual não poderia realizar esse projeto. E ao laboratório sistema de particulados onde tive a oportunidade para desenvolver meu trabalho.

Entrego a conclusão com a sensação de ter aproveitado a oportunidade e cumprido meu papel de cidadã para o crescimento de uma sociedade melhor.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	Minério fosfático	4
2.2.	Apatita	6
2.3.	Beneficiamento de minério fosfático	8
2.4.	Flotação.....	9
2.5.	Fundamentos e mecanismos da flotação.....	11
2.6.	Probabilidade de flotação.....	14
2.6.1.	Colisão.....	14
2.6.2.	Adesão.....	15
2.6.3.	Desprendimento	17
2.7.	Reagentes de flotação	18
2.7.1.	Coletores	18
2.7.2.	Depressores.....	19
2.7.3.	Reguladores de pH.....	20
2.7.4.	Espumantes	20
2.8.	Análise do efeito tensoativo.....	21
2.8.1.	Tensoativos aniônicos	22
2.8.2.	Tensoativos catiônicos	22
2.8.3.	Tensoativos não iônicos	22
2.8.4.	Tensoativos anfóteros	23
2.9.	Fenômenos interfaciais	23
2.9.1.	Interface.....	23
2.9.2.	Tensão superficial	24
2.9.3.	Coalescência	24
2.9.4.	Mecanismo de adesão	26
2.9.5.	Molhabilidade	28
2.9.6.	Dupla camada elétrica e potencial zeta.....	29
3.	METODOLOGIA.....	33
3.1.	Unidade experimental	33
3.2.	Medida do diâmetro de bolha.....	34

3.2.1. Filmagem direta	34
3.2.2. Análise das imagens	35
3.3. Sistema ar-água-tensoativo	35
3.3.1. Medida da tensão superficial	35
3.3.2. Determinação do tamanho de bolhas no sistema ar-água tensoativo	36
3.4. Sistema com minério.....	37
3.4.1. Procedimentos preliminares da operação da unidade	37
3.4.1.1. Reagentes.....	37
3.4.1.1.1. Saponificação do óleo de arroz	37
3.4.1.1.2. Gelatinização do fubá de milho	38
3.4.1.2. Caracterização do minério.....	38
3.4.1.3. Condicionamento do minério	40
3.4.2. Operação da coluna de flotação.....	40
3.4.3. Planejamento experimental	42
3.4.3.1. De acordo com a classe de tensoativo	42
3.4.3.2. Para cada um dos tensoativos.....	42
3.4.4. Caracterização das amostras dos produtos.....	43
3.4.5. Índice de resposta da flotação.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1. Sistema ar-água-tensoativo	45
4.1.1. Tensoativo Aniônico	46
4.1.2. Tensoativo Catiônico	47
4.1.3. Tensoativos Anfóteros	47
4.1.4. Tensoativos Não Iônicos	48
4.2. Sistema com minério.....	49
4.2.1. Caracterização da amostra de alimentação	49
4.2.2. Resultados da influência de tensoativos no sistema de flotação	50
4.2.2.1. Análise da classe de tensoativo	53
4.2.2.1.1. Aniônicos	54
4.2.2.1.2. Anfóteros	56
4.2.2.1.3. Não iônicos	59
4.2.2.2. Análise para cada tensoativo	62
4.2.2.2.1. PolyDADMAC	63
4.2.2.2.2. SDBS	66

4.2.2.2.3. LUPROMIN	69
4.2.2.2.4. TENSOATIVO-F	72
4.2.2.2.5. GENAGEN	75
4.2.2.2.6. PLURONIC F-127	79
4.2.2.2.7. TRITON X-100	82
4.3. Tamanho de bolhas no sistema com e sem minério	84
5. CONCLUSÃO	89
5.1. Sugestões de trabalhos futuros	89
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	90
ANEXO 1	99
ANEXO 2	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Linha do tempo de trabalhos sobre flotação de apatita do laboratório de sistemas particulados (FEQ/UFU). (Fonte: Autora, 2021)..	3
Figura 2.1 - Aumento relativo de fertilizantes no Brasil e no mundo. (Fonte: IPNI,2019).....	5
Figura 2.2 - Consumo de pentóxido de fósforo no Brazil. (Fonte: IPNI,2019)..	5
Figura 2.3 - Apatita (Fonte: Autora, 2021).....	6
Figura 2.4 - Esquema de uma coluna de flotação (FONTE: AQUINO et al.,2010).....	10
Figura 2.5 - Mecanismo de recuperação de partículas (Fonte: Capponi,2009 apud Santos 2010)	12
Figura 2.6 - Esquema da captura de uma partícula sólida por uma bolha de ar ascendente na flotação,juntamente com o filme líquido formado entre as mesmas durante a colisão/adesão. (Fonte: EGLERT,2008).	13
Figura 2.7 - Fenômeno de captura (colisão + adesão) de uma partícula dentro do raio crítico e trajetórias de partículas de tamanhos e densidades (1) não inercial, (2) Browniana, (3) fracamente inercial, (4) fortemente inercial, (5) linha de fluxo. (Fonte: CAPPONI,2005).....	15
Figura 2.8 – Fenômeno de captura bolha-partícula: (a) aproximação bolha-partícula; (b) colisão bolha-partícula; (c) indução – tempo de afinamento do filme líquido; (d) ruptura do filme líquido e formação do ângulo de contato (Fonte: TABOSA, 2007).....	17
Figura 2.9 – Esquema de uma molécula de tensoativo. (Fonte: Autora, 2021).....	21
Figura 2.10 - Fenômeno de coalescência entre duas bolhas (Fonte: Veras, 2010).	25
Figura 2.11 - Ângulo de contato (Fonte: MARTINS, 2009).....	28
Figura 2.12 - Modelo da dupla camada elétrica de Helmholtz-Perrin. (Fonte: NUNES, 2012).	30
Figura 2.13 - Modelo da dupla camada elétrica de Gouy-Chapmann. (Fonte: NUNES, 2012).	30
Figura 2.14 - Dupla camada elétrica por Stern-Gouy- Chapmann-Grahame (Fonte: SANTOS, 2010).	31
Figura 2.15 - Distribuição de potencial eletrostático pelo potencial da solução. (Fonte: SANTOS, 2010).	31
Figura 3.1 - Sistema da coluna de flotação. (Fonte: Autora, 2021).....	33
Figura 3.2 - Esquema sistema de flotação. (Fonte: Adaptado, REIS, 2015).....	34
Figura 3.3 - Tensiômetro (Fonte: Autora, 2021).	35
Figura 3.4 - Distribuição granulométrica fornecida pelo modelo RRB. (Fonte: REIS, 2019).	39

Figura 4.1 - Tensão superficial para cada um dos tensoativos. (Fonte: Autora, 2021).	45
Figura 4.2 - Diâmetro de Sauter para os tensoativos aniônicos. (Fonte: Autora, 2021).....	46
Figura 4.3 - Diâmetro de Sauter para o tensoativo catiônico. (Fonte: Autora, 2021).	47
Figura 4.4 - Diâmetro de Sauter para os tensoativos anfóteros. (Fonte: Autora, 2021).....	48
Figura 4.5 - Diâmetro de Sauter para os tensoativos não iônicos. (Fonte: Autora, 2021).....	48
Figura 4.6 - Desempenho de flotação sem tensoativo. (Fonte: Autora, 2021).	51
Figura 4.7 - Diagrama de especiação para o ácido oleico em função do pH. (Fonte: ANANTHAPADMANABHAN; SOMASUNDARAN, 1988).....	52
Figura 4.8 - Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de polyDADMAC. (Fonte: Autora, 2021).	64
Figura 4.9 - Comportamento da recuperação de apatita na presença do tensoativo polyDADMAC. (Fonte: Autora, 2021)..	65
Figura 4.10 - Comportamento do diâmetro de bolhas com o aumento da concentração de polyDADMAC. (Fonte: Autora, 2021).	66
Figura 4.11 - Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de SDBS. (Fonte: Autora, 2021)	68
Figura 4.12 - Comportamento da recuperação de apatita para diferentes concentrações de SDBS. (Fonte: Autora, 2021).....	68
Figura 4.13 - Comportamento da resposta diâmetro de bolhas com a variação da concentração de SDBS. (Fonte: Autora, 2021).	69
Figura 4.14 - Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de Lupromin. (Fonte: Autora, 2021).	70
Figura 4.15 - Comportamento do $D_{3,2}$ das bolhas com o aumento da concentração de Lupromin. (Fonte: Autora, 2021)..	71
Figura 4.16 - Comportamento da resposta recuperação de apatita com o aumento da concentração de Lupromin. (Fonte: Autora, 2021).....	72
Figura 4.17 - Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de tensoativo-F. (Fonte: Autora, 2021).	73
Figura 4.18 - Comportamento da recuperação de apatita com o aumento de tensoativo-F. (Fonte: Autora, 2021).....	74
Figura 4.19 – Comportamento do diâmetro de bolhas com o aumento da concentração de tensoativo-F. (Fonte: Autora,2021)..	75
Figura 4.20 – Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de Genagen. (Fonte: Autora, 2021)..	77

Figura 4.21 - Comportamento da recuperação de apatita com o aumento da concentração de Genagen. (Fonte: Autora, 2021).	77
Figura 4.22 - Comportamento do diâmetro de bolhas com o aumento da concentração de tensoativo Genagen. (Fonte: Autora, 2021).	78
Figura 4.23 - Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de Pluronic F-127. (Fonte: Autora).	81
Figura 4.24 - Comportamento da recuperação de apatita com o aumento da concentração de Pluronic F-127. (Fonte: Autora).	81
Figura 4.25 - Comportamento do diâmetro de bolhas com o aumento da concentração de Pluronic F-127. (Fonte: Autora, 2021).	82
Figura 4.26 - Comportamento do teor de P_2O_5 ao aumentar a concentração de tensoativo Triton X-100.	83
Figura 4.27 - Comportamento da recuperação de apatita ao aumentar a concentração de tensoativo Triton X-100	83
Figura 4.28 - Comportamento do diâmetro de bolhas ao aumentar a concentração de Triton X-100	84
Figura 4.29 - Distribuição de tamanho de bolhas no sistema sem minério para a concentração de tensoativo de 50ppm. (Fonte: Autora, 2021).	84
Figura 4.30 - Sistema ar-água-tensoativo-F (20ppm). (Fonte: Autora, 2021).	85
Figura 4.31 - Sistema com minério e tensoativo-F (20ppm e pH 11). (Fonte: Autora, 2021).	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Grupo da apatita	7
Tabela 3.1 - Condições operacionais do sistema ar-água- tensoativo	37
Tabela 3.2 - Condições operacionais na flotação em coluna.....	41
Tabela 3.3 - Planejamento experimental 2 ^k	42
Tabela 3.4 - Planejamento Experimental 1	42
Tabela 3.5 - Planejamento experimental 2	43
Tabela 4.1 - Caracterização dos tensoativos.....	45
Tabela 4.2 - Caracterização química das amostras de alimentação.....	49
Tabela 4.3 - Diâmetro médio de Sauter das bolhas para diferentes condições de flotação	51
Tabela 4.4 - Adimensionalização das variáveis.....	53
Tabela 4.5 - Resultados da influência da concentração e pH no desempenho da flotação de apatita para tensoativos aniônicos.	54
Tabela 4.6 - Efeitos no teor de P ₂ O ₅ para as variáveis significativas na flotação com tensoativo aniônicos.....	55
Tabela 4.7 - Efeitos significativos na recuperação de apatita para tensoativos aniônicos.	55
Tabela 4.8 - Efeitos das variáveis significativas para o diâmetro de bolha para tensoativos aniônicos.....	56
Tabela 4.9 - Resultados da influência da concentração e pH no desempenho da flotação de apatita para tensoativos anfóteros.....	57
Tabela 4.10 - Efeitos no teor de P ₂ O ₅ para as variáveis significativas na flotação com tensoativo anfóteros.	57
Tabela 4.11 - Efeitos significativos na recuperação de apatita para tensoativos anfóteros.....	58
Tabela 4.12 - Efeitos das variáveis significativas para o diâmetro de bolha para tensoativos anfóteros.	59
Tabela 4.13 - Resultados da influência da concentração e pH no desempenho da flotação de apatita para tensoativos não iônicos.	60
Tabela 4.14 - Efeitos no teor de P ₂ O ₅ para as variáveis significativas na flotação com tensoativo não iônicos.....	60
Tabela 4.15 - Efeitos significativos na recuperação de apatita para tensoativos não iônicos. .	61
Tabela 4.16 - Efeitos das variáveis significativas para o diâmetro de bolha para tensoativos não iônicos.....	61

Tabela 4.17 - Adimensionalização das variáveis.....	62
Tabela 4.18 - Desempenho de flotação ao adicionar polyDADMAC.....	63
Tabela 4.19 - Variáveis com efeitos significativos para o teor de P ₂ O ₅ para o tensoativo polyDADMAC.....	65
Tabela 4.20 - Desempenho de flotação ao adicionar SDBS.....	67
Tabela 4.21 - Variáveis com efeitos significativos para o teor de P ₂ O ₅ para o tensoativo SDBS.	67
Tabela 4.22 - Variáveis significativas referente ao diâmetro de bolha para o tensoativo SDBS.	69
Tabela 4.23 - Desempenho de flotação ao adicionar Lupromin.....	70
Tabela 4.24 - Variáveis com efeitos significativos para o teor de P ₂ O ₅ para o tensoativo Lupromin.....	71
Tabela 4.25 - Desempenho de flotação ao adicionar tensoativo-F.....	73
Tabela 4.26 - Variáveis com efeitos significativos para o teor de P ₂ O ₅ para o tensoativo-F...	74
Tabela 4.27 - Variáveis significativas referente ao diâmetro de bolha para o tensoativo-F.....	75
Tabela 4.28 - Desempenho de flotação ao adicionar Genagen.....	76
Tabela 4.29 - Variáveis significativas para o teor de P ₂ O ₅	76
Tabela 4.30 - Variáveis significativas para a recuperação de apatita ao adicionar Genagen.	77
Tabela 4.31 - Desempenho de flotação ao adicionar Pluronic F-127.....	79
Tabela 4.32 - Variáveis significativas para o teor de P ₂ O ₅	80
Tabela 4.33 - Variáveis significativas referente ao diâmetro de bolha para o tensoativo Pluronic F-127.....	80
Tabela 4.34 - Desempenho de flotação ao adicionar Triton X-100.....	82
Tabela 4.35 - Melhores condições alcançadas para cada um dos tensoativos.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS

CCC	Concetração Crítica de Coalescencia
CMC	Concentração Micelar Crítica
DCE	Dupla Camada Elétrica
DTB	Distribuição de Tamanho de Bolhas
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FRX	Espectrometria de Fluorescencia de Raios-X
LSP	Laboratório de Sistema Particulados
NUCBIO	Núcleo de Processos Biotecnológicos
PIH	Plano Interno de Helmontz
PEH	Plano Externo de Helmontz
PIE	Potencial Isoelétrico
UFU	Universidade Federal de Uberlândia

LISTA DE SÍMBOLOS

D_{32}	Diâmetro de Sauter médio
D_m	Diâmetro médio
d_i	Diâmetro da bolha i
h_c	Espessura crítica
K	Constante de taxa cinética
M_F	Massa de concentrado de minério
M_A	Massa de alimentação de minério
n_i	Número de bolhas com o diâmetro i
N	Número de bolhas
P_a	Probabilidade de adesão
P_c	Probabilidade de colisão
P_d	Probabilidade de desprendimento
P_f	Probabilidade de flotação
R	Recuperação de apatita
R^2	Parametro do modelo
R_∞	Recuperação máxima
t	Tempo
τ_c	Tempo de contato
τ_i	Tempo de indução
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
γ_{GS}	Tensão superficial interface gás-sólido
γ_{SL}	Tensão superficial interface sólido-líquido
γ_{LG}	Tensão superficial interface líquido-gás
X_F	Teor de óxido de cálcio no concentrado
X_A	Teor de óxido de cálcio na alimentação

RESUMO

A flotação em espuma de apatita é um processo baseado nas propriedades físico-químicas que diferenciam as espécies dos minerais presente no minério como um todo, em que cada mineral dispõe de uma característica química e estrutura cristalina exclusiva. A seletividade desse processo é fundamentada de acordo com o grau de hidrofobicidade da partícula em sua forma natural ou modificada pelo emprego de reagentes. Frequentemente, as partículas de minerais de interesse não possuem características hidrofóbicas. Entretanto, se forem condicionadas corretamente podem ter sua química de superfície modificada através da adição de reagentes com função de coletor, depressor, espumante e modulador. Por isso, a flotação acontece depois da etapa de condicionamento do minério, pois a base da operação é a formação do agregado bolha-partícula, que está associada com a química de superfície e o tamanho das espécies presentes no sistema. No que diz respeito aos tensoativos, eles são compostos bipolares constituídos de um grupo polar e uma cadeia hidrocarbônica. Esses compostos podem ser adicionados na flotação para melhorar a geração da camada de espuma acima da polpa, desse modo as partículas flotadas podem ser retiradas. A adição de tensoativos no processo de flotação tem como finalidade controlar o tamanho de bolha, produzindo bolhas menores e, conseqüentemente, aumentando a probabilidade de colisão bolha-partícula e proporcionando a estabilização da espuma. Perante a necessidade de aumentar a probabilidade de colisão bolha-partícula com o emprego de tensoativo e com isso aumentar a recuperação de apatita no processo de flotação, este trabalho tem objetivo de investigar a capacidade de sete tensoativos, de diferentes tipos, em reduzir o diâmetro de bolha e a tensão superficial no sistema ar-água-tensoativo, encontrar a concentração crítica de coalescência (CCC) de cada um deles e verificar a influência desses tensoativos no desempenho da flotação da apatita em coluna para o sistema com minério de granulometria intermediária ($D_{32} = 50,86\mu\text{m}$). Esta investigação será realizada, através da análise do diâmetro de bolha, teor de pentóxido de fósforo e recuperação de apatita. Para determinar o tamanho de bolhas geradas foi utilizado o método de filmagem direta e amostragem de bolhas para o sistema ar-água e ar-água-minério. Os resultados mostraram que todos tensoativos foram eficientes na redução da tensão superficial e do diâmetro de bolha, exceto o tensoativo catiônico. Foi possível encontrar a concentração crítica de coalescência para quase todos tensoativos utilizados. No sistema com minério, percebeu-se uma influência dos tensoativos nas várias respostas (teor de pentóxido de fósforo e recuperação de apatita), porém cada tensoativo possui um comportamento diferente. De maneira geral, o desempenho da flotação de minério na presença dos tensoativos analisados atingiram as

especificações de mercado (teor e recuperação acima de 30 e 60%, respectivamente) em pHs alcalinos, porém não foi satisfatório em pH ácido. O tensoativo que atingiu o melhor índice de resposta da flotação nas condições estudadas foi o tensoativo-F (anfótero), porém não foi o que proporcionou o menor tamanho de bolha. Ao analisar as melhores condições de flotação, o SDBS (aniônico) atingiu maior qualidade de produto flotado. Ficou evidente que a interação entre o coletor e o tensoativo durante o processo de flotação de minério não pode ser negligenciada, porém, faz-se necessário mais estudos para uma melhor compreensão dessa relação presente entre eles.

Palavras-chave: Flotação. Tamanho de bolha. Tensoativo. Apatita.

ABSTRACT

Froth flotation of apatite is a process based on the physico-chemical properties that differentiate the ore possessed species, which each ore has a unique chemical characteristic and crystalline structure. The selectivity of this process is based on the degree of hydrophobicity of the particle in its natural form or modified by adding reagents. The mineral particles of interest often lack hydrophobic characteristics. However, if properly conditioned, they might have their surface chemistry modified by adding reagents such as a collector, depressant, frother and pH modifier. For this reason, flotation takes place after the ore conditioning step to increase its selectivity, besides flotation is based in the bubble-particle aggregate formation combined with the surface chemistry and the size of the species contained on the system. With regard to surfactants, they are bipolar compounds consisting on a polar group and a hydrocarbon chain. These compounds are added in the flotation to generate a froth layer on the pulp, so the floated particles can be removed. The addition of surfactants in the flotation process aims to control the bubble size, producing smaller bubbles and, consequently, increasing the probability of bubble-particle collision and providing froth stabilization. In view of the need to increase the probability of bubble-particle collision with the use of a surfactant and thereby increase the recovery of apatite in the flotation process, this work aims to investigate the capacity of seven surfactants, of different types, in reducing the bubble diameter and surface tension in the air-water-surfactant system, finding the coalescence critical concentration (CCC) of each one and check the influence of these surfactants on the apatite flotation performance in column for the system with ore of intermediate granulometry ($D_{32} = 50,86\mu\text{m}$). This research will be carried out using the analysis of the bubble diameter, phosphorus pentoxide content and apatite recovery. To determine the size of bubbles generated, the method of direct filming and bubble sampling of the air-water and air-water-ore systems. The results showed that all surfactants were efficient in reducing surface tension and bubble diameters, except for the cationic surfactant. It was possible to find the coalescence critical concentration for almost all surfactants used. In the ore system, there was an influence of surfactants on the different responses (phosphorus pentoxide content and apatite recovery), however each surfactant has a different behavior. In general, the performance of ore flotation in the presence of these surfactant analysed reached market specifications (content and recovery above 30 and 60% respectively) in alkaline pH, although, the performance of ore flotation were not sufficient in acid pH. The surfactant that achieved the best index of flotation response in the studied conditions was surfactant-F (amphoteric), however, it was not the smallest bubble size. When

considering the best condition of flotation process, SDBS (anionic) achieved the best quality of flotation product. It was evident that the interaction between the collector and the surfactant during the ore flotation process may not be ignored, however, further studies are needed to better understand this relationship between them.

Keywords: Flotation. Bubble size. Surfactant. Apatite.

1.INTRODUÇÃO

Existem três elementos essenciais para a nutrição das plantas: nitrogênio, fósforo e potássio. Dentre eles, o Brasil possui, em suas reservas, maior quantidade de fósforo. Concomitantemente, a economia brasileira tem por base o mercado agrícola, motivo pelo qual o uso de fertilizantes fosfatados no solo tem aumentado (SILVA et al., 2018).

O mineral apatita é uma das fontes de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Aproximadamente 80% dos depósitos brasileiros de rocha fosfática são de origem ígnea ou magmática, possuindo uma elevada heterogeneidade em sua mineralogia, com baixo teor de apatita (entre 5 e 15% de P_2O_5), alto teor de carbonatos, vários minerais de ganga (minerais que não são de interesse) e requer um beneficiamento mais complexo e de maior custo (REIS et al., 2019; SANTANA, 2011).

A grande dificuldade do processo de beneficiamento é atingir as especificações de mercado, normalmente, um teor dentro da faixa de 30 a 33% de P_2O_5 , uma razão de CaO/P_2O_5 menor que 1,6, teor de Fe_2O_3 abaixo de 7% e teor de SiO_2 abaixo de 3%. Para alcançar estes teores é necessário um processo de beneficiamento rigoroso e com grandes perdas de pentóxido de fósforo. Por essa razão, existe a necessidade de melhorar o desenvolvimento de técnicas e/ou equipamentos que otimizem a etapa de beneficiamento (SANTANA et al., 2011).

O processo de separação entre a apatita e as impurezas da rocha fosfática resulta no aumento de teor de pentóxido de fósforo (P_2O_5), por isso tal processo é tão importante. Ele é constituído pelas etapas de britagem, moagem, separação magnética, classificação e, subsequentemente, passa pela operação de flotação, uma das etapas mais relevantes do beneficiamento (MARTINEZ-CARRILLO; URIBE-SALAS, 2008). Segundo Guimarães (1995) a flotação pode ser empregada para qualquer mineral desde que os reagentes e as condições operacionais estejam propícias para cada tipo de minério.

O processo de flotação é fundamentado de acordo com características que não são óbvias. Nesse processo, existe a formação de bolhas de ar no interior do equipamento e ocorre a separação feita numa suspensão previamente condicionada (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010). Logo, as partículas hidrofóbicas se aderem à superfície das bolhas formando agregados bolha-partículas que resultam em uma fase de espuma coletada no topo do equipamento. Em contrapartida, as partículas hidrofílicas permanecem em suspensão aquosa e são removidas na base do equipamento, como resíduo (REIS, 2019).

Se uma bolha é capaz de capturar um número suficiente de partículas a densidade do agregado bolha-partícula que é formado é menor do que a do fluido e, então, o agregado ascende

para a superfície. Porém, para que esse agregado seja seletivamente formado é necessário que as partículas do mineral de interesse possuam características hidrofóbicas. De acordo com Luz, Sampaio e França (2010), minerais naturalmente hidrofóbicos são escassos. Todavia, se outros minerais hidrofílicos forem condicionados satisfatoriamente, eles podem seletivamente apresentar propriedades hidrofóbicas e, por conseguinte, melhorar a taxa de recuperação do minério de interesse.

A interação bolha-partícula possui forte influência sob a eficiência e a seletividade da flotação. No processo de flotação ocorrem fenômenos que envolvem a hidrodinâmica e a cinética do sistema. Ele pode ser subdividido em três etapas: colisão, adesão e desprendimento. Dentre elas a adesão é a etapa mais importante (CHENG et al., 2017).

Com relação a etapa de adesão, ela pode ser compreendida em três fases: a primeira é o adelgaçamento, ou seja, o afinamento da película líquida até uma espessura crítica, entre a bolha e a partícula. Na segunda, o filme líquido se rompe e forma o contato trifásico. E na terceira, ocorre o deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio da linha trifásica formando o agregado bolha-partícula. Essa última etapa representa a restauração do equilíbrio e depende do ângulo de contato, do tipo de tensoativo e da rugosidade das partículas (SANTANA, 2011).

No que diz respeito aos tensoativos, eles são compostos bipolares constituídos de um grupo polar e uma cadeia hidrocarbônica. Esses compostos são adicionados na flotação para gerar uma camada de espuma acima da polpa, desse modo as partículas flotadas podem ser retiradas. Geralmente a parte hidrofílica é reconhecida pelo grupo OH^- e, a parte hidrofóbica é uma cadeia hidrocarbônica. Por causa da sua bipolaridade, o tensoativo adsorve na superfície da bolha de forma que a parte hidrofílica está orientada para a fase líquida e a hidrofóbica para a fase gasosa (FINCH et al., 2008).

A adição de tensoativos no processo de flotação tem como finalidade, controlar o tamanho de bolha, produzindo bolhas menores e aumentando, conseqüentemente, a probabilidade de colisão bolha-partícula, e proporcionando a estabilização da espuma (FINCH et al., 2008; SOBHY; TAO, 2013; SANTOS, 2014). Perante a necessidade de aumentar a probabilidade de colisão bolha-partícula, com o emprego de tensoativo, e, conseqüentemente, aumentar a recuperação de apatita no processo de flotação, tem-se uma motivação para investigar o efeito de diferentes tensoativos neste processo. Nota-se que, como mostrado pela Figura 1.1, os trabalhos anteriores do laboratório de sistemas particulados (FEQ/UFU) focaram em outras variáveis do sistema de flotação. Então, diante dessa necessidade, o trabalho presente foi proposto com intuito de compreender melhor a influência dos diferentes tipos de tensoativos no desempenho do processo de flotação.

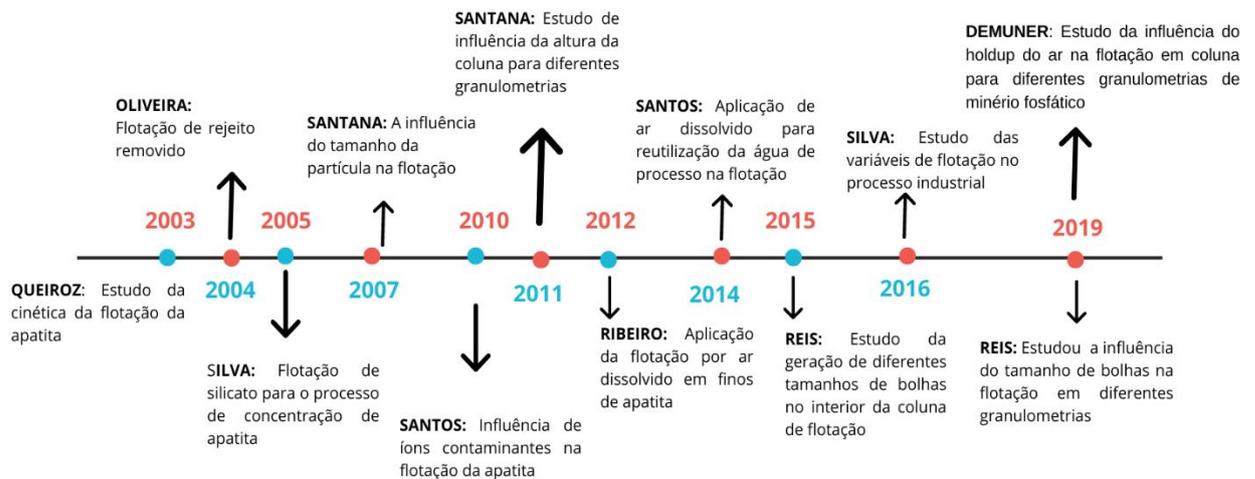


Figura 1.1 - Linha do tempo de trabalhos sobre flotação de apatita do laboratório de sistemas particulados (FEQ/UFU). (Fonte: Autora, 2021).

Este trabalho tem como objetivo global investigar a influência do tensoativo no diâmetro de bolhas e no desempenho da flotação de apatita em coluna, analisando as respostas recuperação de apatita e teor de P_2O_5 do flotado. Sendo assim, foi proposto os seguintes objetivos específicos:

- Para o sistema ar-água-tensoativo:
 - Analisar a capacidade dos tensoativos em reduzir a tensão superficial e o diâmetro de bolhas;
 - Encontrar a concentração crítica de coalescência para cada um dos tensoativos.
- Para o sistema com minério:
 - Analisar as melhores condições variando o tipo de tensoativo na flotação de apatita;
 - Verificar se existe uma interação no sistema apatita-coletor-tensoativo;
 - Investigar a capacidade dos tensoativos na redução do diâmetro de bolhas para o sistema com minério.

Estes objetivos foram elaborados, considerando a necessidade de otimização deste processo, que pode beneficiar as cadeias produtivas de fertilizantes fosfatados do nosso país, bem como uma economia de recursos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Minério fosfático

O elemento químico fósforo (de origem grega, *phosphorus*) significa “aquele que traz a luz”. Ele é encontrado em minerais, tais como a família de apatita que formam rochas fosfáticas. Por definição, mineral é todo composto inorgânico de composição química e características físicas bem definidas que pode ser encontrado na crosta terrestre (LUZ; LINS, 2010).

Fósforo é um elemento não-metálico, está presente no planeta terra de diversas maneiras, porém, é normalmente encontrado na forma de sais que são também conhecidos como fosfatos (SANTOS, 2010; SILVA, 2016).

O fósforo é o elemento responsável pelo desenvolvimento das raízes e é fundamental para que ocorra o processo de fotossíntese da planta. A escassez desse macronutriente pode ocasionar o subdesenvolvimento da planta e não há como substituí-lo por outro elemento (SANTANA, 2011 apud LAPIDO-LOUREIRO e MELAMED, 2006).

No mundo há cinco tipos de fosfatos: aproximadamente 75% são de origem sedimentar marinha, 15-20% de origem ígnea, metamórfica e intemperismo, e 2-3% de origem sedimentar biogenética. Depósitos sedimentares biogenéticos são formados por excrementos agregados de pássaros e morcegos guanos (ABOUZEID, 2008). Contudo, no Brasil 80% dos depósitos de fosfato são de origem ígnea, 18% de origem sedimentar e em torno de 2% de origem de depósitos de guano, logo, os depósitos carbonatíticos no Brasil é de jazidas ígneas (SANTOS, 2010; SILVA et al., 2018). Aproximadamente 95% da produção de rochas fosfáticas do mundo são consumidas pela indústria de fertilizantes (ABOUZEID, 2008).

De acordo com o *International Plant Nutrition Institute*, o Brasil é o terceiro maior exportador do setor agropecuário (IPNI, 2019). Essa alta produção se deve a maior utilização de fertilizantes, e é acarretada pelo crescimento demográfico mundial. A Figura 2.1 expõe o aumento relativo de consumo de fertilizantes no Brasil e no mundo no período entre 1950 e 2017 (IPNI, 2019). Como pode ser visto, o consumo de fertilizantes no Brasil cresceu a uma proporção cerca de 250 vezes maior do que no resto do mundo, fruto do crescimento do agronegócio brasileiro.

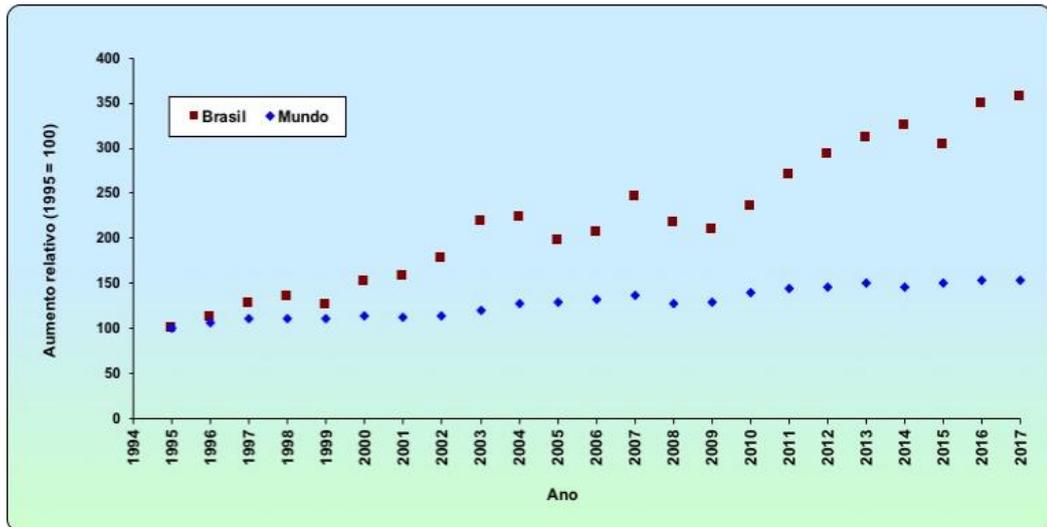


Figura 2.1 - Aumento relativo de fertilizantes no Brasil e no mundo. Fonte: IPNI (2019).

O consumo de fertilizantes fosfatados tem aumentado com intuito de ampliar a produtividade agrícola no Brasil. A Figura 2.2 mostra que o consumo de fertilizantes fosfatados no país, de 1950 a 2017, aumentou 5344,5 mil toneladas, um crescimento de cerca de 11188% (IPNI, 2019).



Figura 2.2 - Consumo de pentóxido de fósforo no Brasil. Fonte: IPNI (2019).

O Brasil tem investido na exploração de minérios fosfáticos para diminuir a dependência externa e suprir a demanda de fertilizantes fosfatados na agricultura brasileira. Entretanto, o país não se tornou autossuficiente, por essa razão é indispensável o estímulo de pesquisas para proporcionar melhor exploração das reservas de rochas fosfáticas brasileiras com finalidade de minimizar as importações de fertilizantes fosfatados.

2.2. Apatita

As rochas fosfáticas contêm o mineral apatita, a principal fonte de fósforo (Figura 2.3). Ele se origina de sais semi-solúveis; pertence ao sistema cristalográfico hexagonal; com clivagem imperfeita; dureza cinco (escala Mohs); densidade entre 3,1 e 3,2 g/cm³; brilho vítreo a subresinoso; e pode aparecer nas tonalidades azul, verde, castanho, violeta ou incolor (MARTINS, 2009; RAMOS, 2018).



Figura 2.3 – Apatita (Fonte: Autora, 2021)

A denominação apatita tem origem grega e significa “*decepção*”, por ser confundida com a turmalina ou o berilo. Esse vocábulo é uma forma genérica para se referir aos minerais fosfatados (GOUVEIA, 2008).

A apatita compreende um grande grupo de minerais, como pode ser visto na Tabela 2.1, e pode existir através de formações primária ou secundária. As primárias fazem parte do grupo de minerais de alta temperatura e são relacionadas com as de origem ígneas: fluorapatita, hidroxiapatita e cloroapatita. Vale ressaltar que as apatitas primárias podem se transformar em secundárias por meio de ataques físico-químicos. No entanto, as secundárias provêm de jazidas sedimentares e possuem características de carbonato-apatita e carbonato-fluorapatita (RAMOS, 2018).

Tabela 2.1 - Grupo da apatita.

MINERAL	COMPOSIÇÃO QUÍMICA
Fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Cloroapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Carbonatohidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$
Carbonatofluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$
Esvabita	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$
Turneaureita	$\text{Ca}_5[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_3\text{Cl}$
Johnbaumita	$\text{Ca}_5[(\text{AsO}_4)]_3\text{OH}$
Fermorita	$(\text{Ca}, \text{Sr})_5 (\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3 (\text{OH})$
Fluorcafita	$\text{Ca} (\text{Sr}, \text{Na}, \text{Ca},) (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3 (\text{PO}_4)_3\text{F}$
Estrôncioapatita	$(\text{Sr}, \text{Ca})_5 (\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Belovia – (Ce)	$\text{Sr}_3 \text{Na} (\text{Ce}, \text{La}) (\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Belovita – (La)	$\text{Sr}_3 \text{Na} (\text{La}, \text{Ce}) (\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Alforsita	$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Morelandita	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb})_5 (\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hedifana	$\text{Pb}_3\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Piromorfita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Mimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3 \text{Cl}$
Clinomimetita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3 \text{Cl}$
Vanadinita	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3 \text{Cl}$

Fonte: CHULA (2004)

Uma fórmula geral $\text{A}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Z}_2$, pode representar a apatita, em que A é um cátion alcalino (Ca, Pb, Sr, ETR, Na, Ba, Mg, Mn, Zn, Cd, Ag...), X é um ânion trivalente (P, Si, S, C, As, V,...) e Z um ânion monovalente (F, Cl, OH...). O seu arranjo depende dos processos geológicos sucedidos durante a formação dos depósitos que afetam sua estrutura mineralógica e sua compensação de cargas (CHULA, 2004).

Apatitas naturais mais comuns são as fluorapatitas, cloroapatitas e a hidroxiapatita, elas são identificadas através do ânion Z. O cátion presente frequentemente é o cálcio, no entanto, pode ocorrer substituição iônica ocasionando em estruturas mais complexas. Além disso, o ânion trivalente (PO_4^{3-}) pode também ser substituído (SANTANA, 2011).

Como a principal fonte dos depósitos brasileiros contendo apatita são de origem ígnea, e em virtude de inúmeras substituições que podem ocorrer neste minério, suas propriedades superficiais podem sofrer alterações significativas de um minério para o outro. Dado que as rochas são formadas por ambientes geológicos variados, a apatita possui uma elevada diversidade mineralógica, apresentando baixo teor de P_2O_5 (entre 5 e 15%), alto teor de

carbonatos e inúmeros minerais de ganga (contaminantes) (AVELAR, 2018; SILVA et al.; 2017)

Dada a grande variabilidade mineralógica, o maior desafio da indústria é atingir as especificações de mercado (teor de apatita entre 30 e 33%) após a etapa de beneficiamento, assim como aprimorar os métodos de concentração para torná-los mais eficiente (LIU; ZHANG; LI, 2019; SANTANA et al., 2011).

2.3. Beneficiamento de minério fosfático

São raros os minérios que podem ser empregados da maneira como estão dispostos na natureza, e os minérios fosfáticos não fazem parte desse grupo. A etapa de beneficiamento dos minerais de rochas fosfáticas tem por objetivo proporcionar uma aplicação satisfatória destes. Esse processo é constituído normalmente por uma sequência de operações unitárias com o intuito de separar as partículas minerais de interesse das partículas de ganga (LIU et al., 2020; CHAVES, 2012).

Misturas heterogêneas de sólidos geralmente necessitam de técnicas eficientes para separar seus constituintes através de suas características gravíticas, magnéticas, formato da partícula e carga elétrica, radioatividade ou propriedades superficiais. A escolha do método de separação adequado depende também do tamanho das partículas e suas propriedades físicas e físico-químicas (LEJA, 1982).

No caso das rochas fosfáticas, o fosfato lavrado passa inicialmente pela britagem, onde a rocha é liberada fisicamente em tamanhos menores e depois classificada por peneiras. Em seguida passa por moinhos que reduzem mais ainda o tamanho do minério até atingir a dimensão desejada que é classificada. Após essa etapa de liberação física, o material passa pela separação magnética onde a magnetita é retirada a úmido, depois é transferido para um tanque de armazenamento, onde é condicionado com reagentes e água (SILVA, 2016; SANTANA, 2011).

Imediatamente após o condicionamento, essa suspensão passa pela principal etapa do beneficiamento, a flotação. Nela, separa-se a apatita dos demais minerais de ganga. Esse processo visa concentrar o minério de baixo teor e mineralogia complexa. Depois disso, inicia-se o desaguamento, passando por um espessador, e em seguida pela secagem (SILVA, 2016). Ao final do beneficiamento da rocha fosfática espera-se que o teor de P_2O_5 seja superior a 30% (DEMUNER, 2019).

2.4. Flotação

Dentre as técnicas de concentração e/ou purificação de minério, a flotação em espuma é uma técnica largamente utilizada (REIS; BARROZO, 2016), ela é regida pelas propriedades interfaciais do sistema trifásico sólido-líquido-gás. Esse processo de separação é baseado na associação das propriedades química, físico-química e fenômenos físicos presentes no sistema que já passaram pela etapa de liberação (BULATOVIC, 2007).

Na etapa de cominuição quando ocorre a ruptura tanto da estrutura quanto das ligações químicas tem-se o aparecimento de uma nova área com vasta energia livre, conseqüentemente convertendo-a em superfícies polares. Por outro lado, quando ocorre a ruptura de ligações fracas (forças de Van der Waals), a superfície do sólido se torna apolar por apresentar pouca energia livre. Pelo fato de manifestarem um dipolo permanente, os minerais são originalmente hidrofílicos (apresentam características polares) ou hidrofóbicos (apresentam características apolares) (VERAS, 2010).

A definição de hidrofobicidade de uma partícula é correlacionada com a “molhabilidade” dela pela água. Partículas hidrofílicas possuem maior afinidade pela água por compartilharem ligações em busca de diminuir os níveis de energia livre. Por outro lado, as partículas hidrofóbicas possuem baixa energia livre, ou seja, possuem maior afinidade com o ar ao invés da água. Desta forma ambas tentam estabilizar suas tensões superficiais nas interfaces sólido-líquido ou líquido-gás (SILVA, 2016; VERAS, 2010).

Como a estrutura cristalina de cada minério é exclusiva, a seletividade desse processo se deve a diferença do grau de hidrofobicidade da partícula em sua forma natural ou modificada pelo emprego de reagentes (DEMUNER, 2019). Em geral, os minerais não são hidrofóbicos em sua forma natural, eles possuem forças iônicas na superfície, sendo assim são mais atraídos pela água. Porém, se forem condicionados satisfatoriamente, os minerais podem ser hidrofobizados pela adição de reagentes, criando uma condição mais favorável para ocorrer a adesão entre a superfície do minério e a bolha de ar. (KUPKA; RUDOLPH, 2017; BULATOVIC, 2007).

Durante o condicionamento, os reagentes são adicionados ao minério em um tanque sob constante agitação, a fim de que o minério desejado e a ganga se tornem, respectivamente, mais hidrofóbicos e hidrofílicos. Ao adicionar um reagente com ação depressora, as partículas de ganga são deprimidas por possuírem características hidrofílicas. Por outro lado, as partículas de minério desejado são hidrofobizadas pela adição de um coletor, favorecendo a formação do agregado partícula-bolha (REIS, 2019).

De todos os equipamentos de flotação, os predominantes são células mecânicas e colunas de flotação. As células mecânicas são tanques retangulares contendo um impelidor em seu ponto central que agita a polpa e a mantém em suspensão. Além disso, a produção das bolhas de ar proporciona um melhor contato partícula-bolha. Cada célula mecânica é formada por um tanque criado para ser alimentado por uma polpa continuamente em uma de suas faces e descarregado pelo lado oposto. Ela é caracterizada por possuir regime hidrodinâmico turbulento, alta cinética de flotação e elevada razão gás-líquido, porém sua manutenção é complicada e é necessário uma área horizontal maior para sua implementação. Estudos mostram que existem alternativas mais eficientes do que as células mecânicas convencionais, porém a célula mecânica é o equipamento que ainda domina o mercado (SILVA, 2016, SANTOS, 2010).

Possuindo eficiência superior as células mecânicas, as colunas de flotação foram desenvolvidas com intuito de aprimorar o processo. As colunas de flotação possuem características distintas das células, tais como geometria, condições hidrodinâmicas de baixa turbulência, conseguem gerar bolhas de menor diâmetro, possuem água de lavagem e são conhecidas por atingirem uma taxa de recuperação superior aos outros equipamentos. Diversas implantações industriais de flotação em coluna têm sido realizadas com êxito. (REIS et al., 2019; PENNA et al, 2003). A Figura 2.4 mostra um esquema da coluna de flotação.

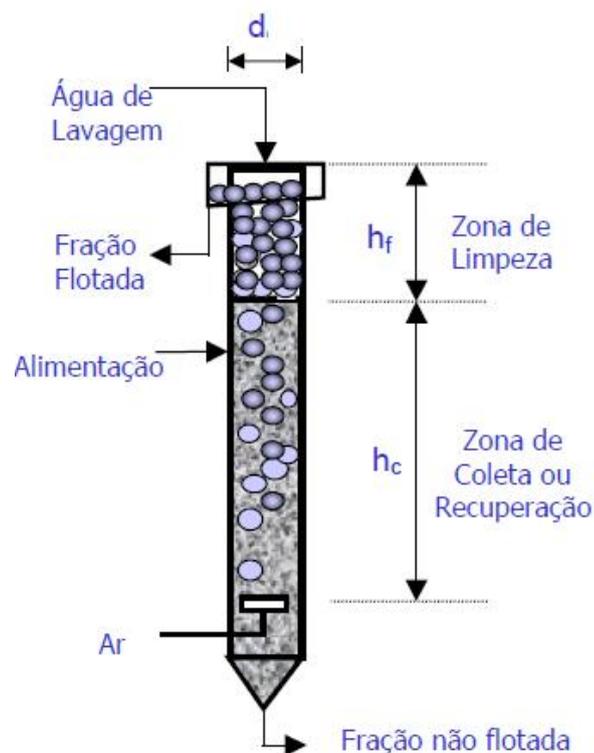


Figura 2.4 - Esquema de uma coluna de flotação (FONTE: AQUINO et al.,2010).

Como pode ser visto na Figura 2.4, a coluna de flotação é dividida em duas zonas: de coleta e de limpeza. A polpa é alimentada normalmente em uma posição equivalente a 2/3 da altura da coluna em fluxo descendente (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014). A zona de coleta, promove o contato contracorrente entre as partículas provenientes da alimentação e das bolhas de ar ascendente geradas pelo aerador na base da coluna. As partículas hidrofóbicas formam o agregado bolha-partícula e são transportadas até a zona de limpeza, contendo uma camada de espuma. As partículas hidrofílicas que não formam o agregado bolha-partícula são retiradas da coluna pela parte inferior, compreendida como fração não flotada (rejeito) (AQUINO et al., 2010).

Na parte superior do equipamento existem dispersores que injetam água de lavagem no processo, o objetivo é retirar as partículas hidrofílicas que foram arrastadas pelo fluxo ascendente das bolhas mineralizadas e estabilizar a espuma. A parte residual da água de lavagem que flui pela camada de espuma é conhecido como *bias* (REIS, 2019). O processo de flotação em coluna é influenciado por diversas variáveis como: granulometria, hidrofobicidade, grau de liberação, vazão de ar, vazão de água de lavagem, *hold up* do ar, altura da camada de espuma, bias, tempo de residência, tamanho de bolha e percentagem dos sólidos. A fração flotada (constituída, em sua maioria, por partículas hidrofóbicas) é coletada no topo da coluna (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014; SANTANA, 2011).

A eficiência do processo de flotação em espuma está diretamente relacionada com o tamanho de partículas e bolhas empregadas no sistema. Uma distribuição de bolhas maiores pode colaborar com o desprendimento do agregado bolha-partícula e arraste. Por outro lado, uma distribuição do tamanho de bolhas menores, com regime hidrodinâmico menos turbulento possível, proporcionará uma maior ocorrência da flotação verdadeira e diminuição de arraste (REIS; BARROZO, 2016; DEMUNER, 2019).

Apesar de ser um equipamento de fácil operação, a coluna de flotação possui uma fluidodinâmica complexa por se tratar de um processo multifásico. Logo, estudos têm sido realizados para melhor compreensão do desempenho dessa operação (REIS, 2019).

2.5. Fundamentos e mecanismos da flotação

O processo de flotação abrange três fases (sólida, líquida e gás), diante disso é um procedimento complexo por integrar vários fenômenos físico-químicos como também subprocessos que ainda não são totalmente compreendidos. A interação partícula-bolha é o principal fator no processo de flotação, por isso é importante conhecer os subprocessos

existentes para atingir uma melhor recuperação do minério desejado (SANTOS, 2010; BRABCOVÁ et al., 2014). Os principais subprocessos são:

- Flotação verdadeira compreendido pela colisão e adesão seletiva das partículas com as bolhas de ar;
- Arraste hidrodinâmico (*entrainment*) de partículas até a zona de espuma;
- Aprisionamento físico (*entrapment*) de partículas entre os agregados bolha-partícula;

Dentre eles o mais importante é a adesão de partículas às bolhas de ar, pois a maior quantidade de partículas recuperadas é devido ao mecanismo de adesão. Apesar da flotação verdadeira ser o mecanismo prevalecente na separação entre o minério desejado e a ganga, a eficácia do processo está vinculada também tanto ao arraste hidrodinâmico quanto ao aprisionamento físico do sistema (REIS, 2019).

A flotação verdadeira é constituída por três etapas: colisão da partícula com a bolha, adesão da partícula à bolha formando um agregado e manutenção do agregado partícula-bolha com estabilidade. A seletividade química do processo se dá apenas pela etapa de adesão do agregado. Em contrapartida, o aprisionamento mecânico (partículas finas ficam presas dentro de um aglomerado de partículas mais grossas e bolhas), o recobrimento superficial (partículas são revestidas por partículas finas resultantes de forças intermoleculares), assim como, o arraste hidráulico não são seletivos, podendo ocasionar um abaixamento no teor do concentrado (BRABCOVÁ et al., 2014; SANTANA, 2011). A Figura 2.5, demonstra como ocorre os mecanismos de recuperação de partículas.

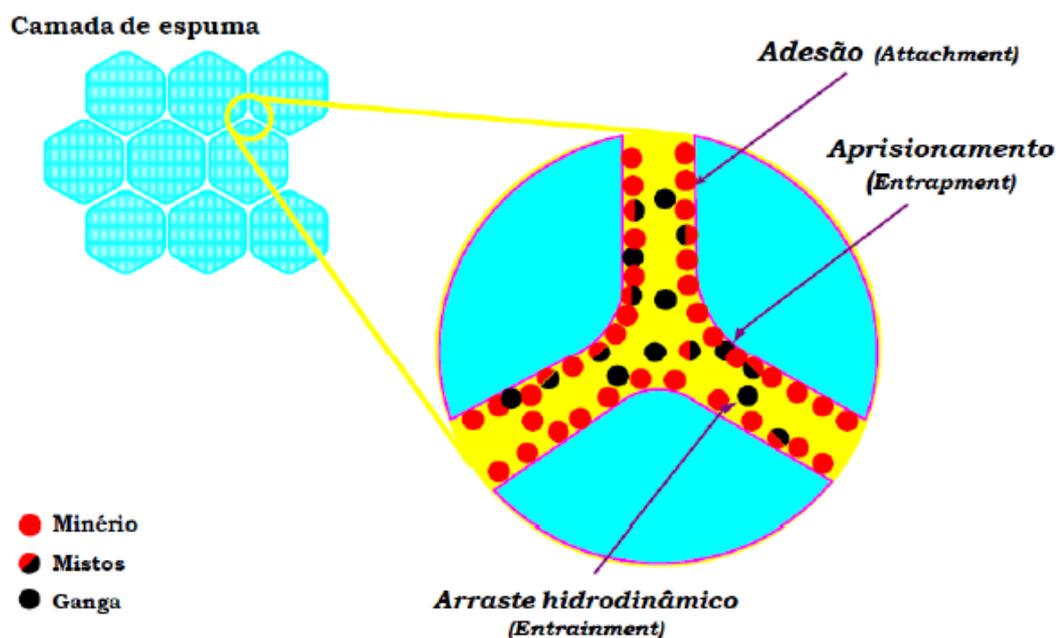


Figura 2.5 Mecanismo de recuperação de partículas (Fonte: Capponi, 2009 apud Santos 2010)

Ao longo do processo de flotação sucedem fenômenos envolvendo a hidrodinâmica e a cinética do sistema, tais como: o movimento de bolhas e partículas e a energia mínima de colisão para destruir a camada líquida de água, dentre outros. Todavia, mesmo que sejam favoráveis os critérios termodinâmicos relacionados as interações hidrofóbicas entre bolhas e partículas, existe a possibilidade de não acontecer a flotação. Para que ela ocorra é imprescindível que a cinética e a hidrodinâmica do sistema também sejam atendidas. Logo, as partículas devem colidir com as bolhas, o filme de separação na interface bolha-partícula deve então ser o mais fino possível e romper-se durante o tempo de colisão, possibilitando a formação do agregado bolha-partícula. Esse agregado deve ser consideravelmente resistente e estável para conservar-se durante a flotação até que a espuma seja removida. (SANTOS, 2010; MONTE; PERES, 2010).

A captura de uma partícula por uma bolha de ar em ascensão resulta na formação de um filme líquido entre elas durante a colisão/adesão, como pode ser visto na Figura 2.6 (ENGLERT, 2008). Uma maneira de verificar se esses parâmetros foram atingidos é através da probabilidade de flotação.

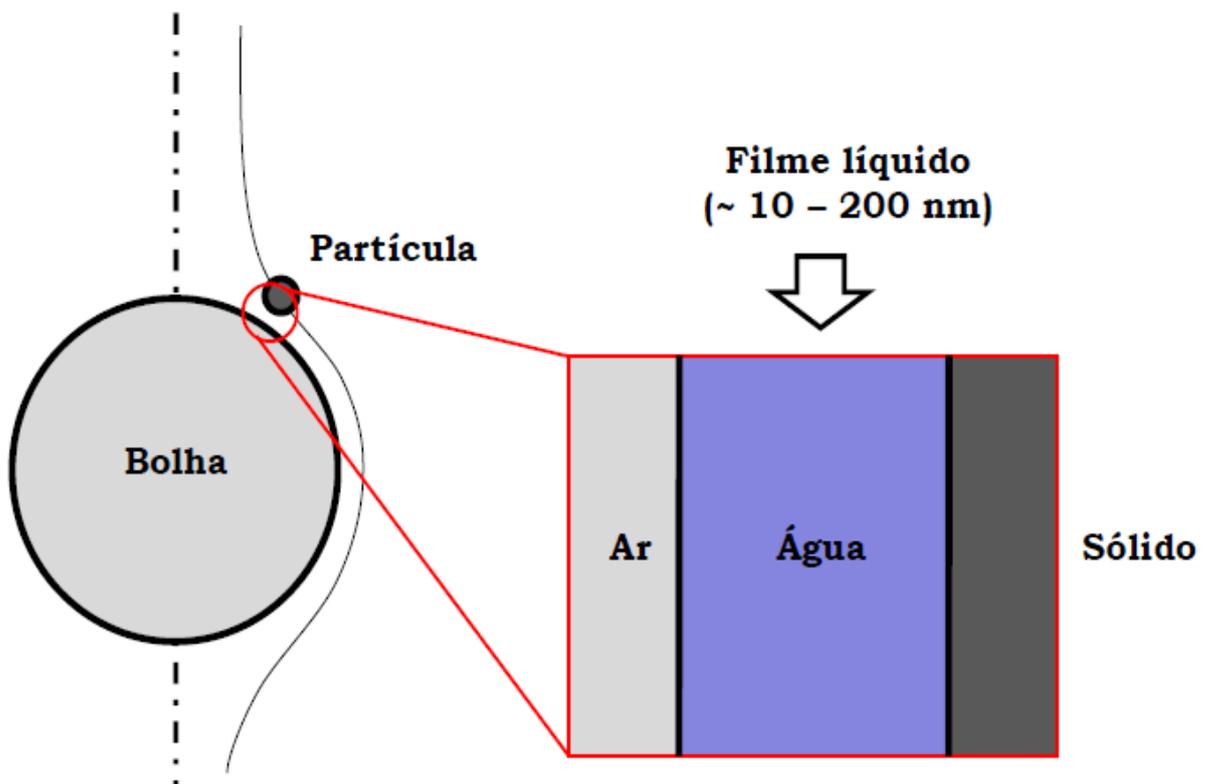


Figura 2.6 - - Esquema da captura de uma partícula sólida por uma bolha de ar ascendente na flotação, juntamente com o filme líquido formado entre as mesmas durante a colisão/adesão. (Fonte: EGLERT,2008).

2.6. Probabilidade de flotação

A interação bolha-partícula é o foco central da flotação em espuma. Por essa razão o controle seletivo pode ser representado pela probabilidade de flotação (P_f). Esta é o produto entre as probabilidades de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolha de ar (P_a), de colisão bolha-partícula (P_c), e de desprendimento (P_d), como pode ser expresso pela equação (2.1) (CHENG et al., 2017; WANG et al., 2016; BALTAR, 2010), onde o termo $(1 - P_d)$ é a probabilidade de formar o agregado bolha-partícula estável.

$$P_f = P_a P_c (1 - P_d) \quad (2.1)$$

2.6.1. Colisão

Primeira etapa do mecanismo de flotação, a colisão acontece quando uma partícula se aproxima de uma bolha através do escoamento líquido e movimento relativo entre elas. Essa aproximação deve ocorrer a uma distância suficiente para que se inicie as interações físico-químicas entre elas, e é influenciada por: tamanho de partícula e de bolha, densidade da partícula e do líquido. A colisão também é afetada pelos fatores hidrodinâmicos, como viscosidade do líquido, força de cisalhamento entre o líquido e a partícula, força de atração gravitacional, inércia, quantidade de movimento das partículas grossas, movimento browniano das partículas finas, turbulência e outros. Por não ser seletiva, a colisão não interfere diretamente no teor, entretanto na recuperação seu efeito é significativo (BRABCOVÁ et al., 2014; REIS, 2015; BALTAR, 2010).

A colisão entre a bolha e a partícula só acontece a partir de uma determinada quantidade de movimento, que aumenta de acordo com a velocidade de agitação, o tamanho e a densidade das partículas. A probabilidade de colisão é diretamente proporcional a turbulência e tamanho de partículas e inversamente proporcional ao tamanho das bolhas (BALTAR, 2010). Logo, partículas mais densas, bem como as de tamanho intermediário e grossas possuem forças de atração mais efetivas para colidir com as bolhas (REIS, 2015).

As trajetórias possíveis em torno de uma bolha em ascensão são mostradas na Figura 2.7.

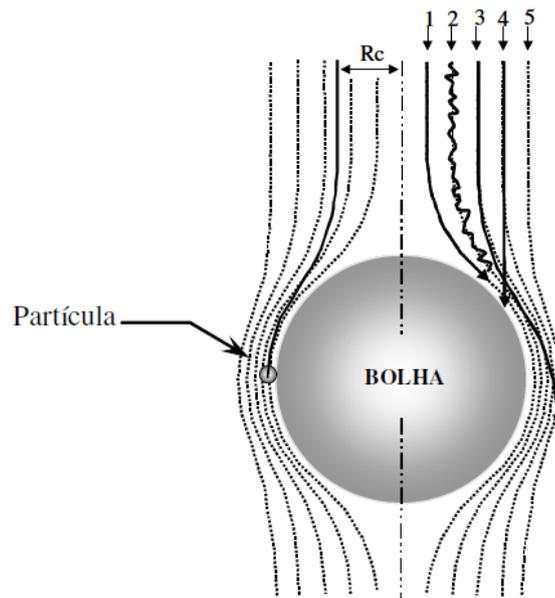


Figura 2.7 - Fenômeno de captura (colisão + adesão) de uma partícula dentro do raio crítico e trajetórias de partículas de tamanhos e densidades (1) não inercial, (2) Browniana, (3) fracamente inercial, (4) fortemente inercial, (5) linha de fluxo. (Fonte: CAPPONI,2005).

No caso em que a partícula é pequena e/ou sua densidade é próxima da densidade do líquido, essa prosseguirá nas linhas de fluxo ao redor da bolha (trajetória 1), ou a colisão acontecerá via mecanismo de interceptação. Por outro lado, se a partícula for coloidal, o movimento Browniano pode sobrepor-se a trajetória (trajetória 2). No caso de os efeitos inerciais começarem a agir, a partícula desvia levemente da trajetória definida pelas linhas de fluxo (trajetória 3). Em caso de partículas intermediárias ou grossas, e/ou mais densas, por possuírem inércia capaz de vencer as linhas de fluxo conseguem então colidir com a superfície da bolha através do impacto direto, isso é conhecido como colisão inercial (trajetória 4). E por fim, a linha de fluxo crítica é quando uma partícula se movimenta por si mesma, e apenas tangencia sem colidir com a superfície da bolha (trajetória 5). Deduz-se que todas as partículas que se encontram dentro do raio crítico (R_c) colidirão com a bolha (CAPPONI, 2005).

O mecanismo de colisão é influenciado principalmente pelos fatores físicos e hidrodinâmicos. Contudo, a hidrofobicidade da partícula não interfere na probabilidade de colisão (SANTANA, 2011).

2.6.2. Adesão

Adesão é o mais significativo dos mecanismos de flotação. Considerando que a maioria dos minerais são naturalmente hidrofílicos, somente partículas hidrofobizadas são capazes de

aderir a bolha de ar e flotarem. A adesão é fortemente afetada pelas propriedades de superfície como sua composição e a adsorção de coletor na área superficial. Assim que a bolha de ar colida com a partícula, essa partícula escorrega pela superfície da bolha por um filme líquido e permanece por um tempo limitado. Esse mecanismo só ocorrerá se a força resultante entre a superfície do mineral e a bolha de ar for de caráter atrativo. Entretanto, nem todas as partículas e bolhas ao colidirem formam o agregado e flotam (CHENG et al., 2017; CAPPONI, 2005; NUNES, 2015).

O caráter da força resultante é determinado pela hidrofobicidade da superfície da partícula, o que depende da mineralogia, dos reagentes e da condição da polpa. Além disso, as forças superficiais afetam diretamente a probabilidade de adesão e está diretamente relacionada com a seletividade do processo (BALTAR, 2010; MONTE; PERES, 2010).

Além desses critérios termodinâmicos, a adesão também depende de critérios cinéticos (fatores baseados na hidrodinâmica do sistema), tais como: o tempo de contato entre a bolhas e a partícula deve ser superior ao tempo de indução, a ruptura desse filme líquido e o deslocamento do filme hidratado das interfaces sólido-líquido e líquido-ar. O mecanismo de adesão compreende os seguintes estágios (TABOSA, 2007; REIS, 2015; WANG et al., 2016):

- a) Indução – tempo de permanência assim que a partícula colide com a bolha e inicia-se a adesão. Essa etapa ocorre em milissegundos e é totalmente e dependente do ângulo de contato, das forças interfaciais (sobreposição de duplas camadas elétricas nas interfaces líquido-gás e líquido-sólido), e energia de colisão. Ela também é conhecida como etapa de adelgaçamento (*thinning*) em que o filme líquido entre a bolha e a partícula existe até atingir uma espessura crítica e ocorrer a ruptura do filme líquido, logo, tem-se a formação de um contato trifásico;
- b) Deslocamento do filme até atingir o equilíbrio - ocorre enquanto as linhas trifásicas estão se expandindo até a formação do agregado bolha-partícula. Esse tempo de deslocamento depende do tamanho de partícula, tipo de tensoativo e da rugosidade da partícula mineral.

A Figura 2.8 mostra como acontece o fenômeno de captura bolha-partícula desde a colisão delas até a formação do agregado.

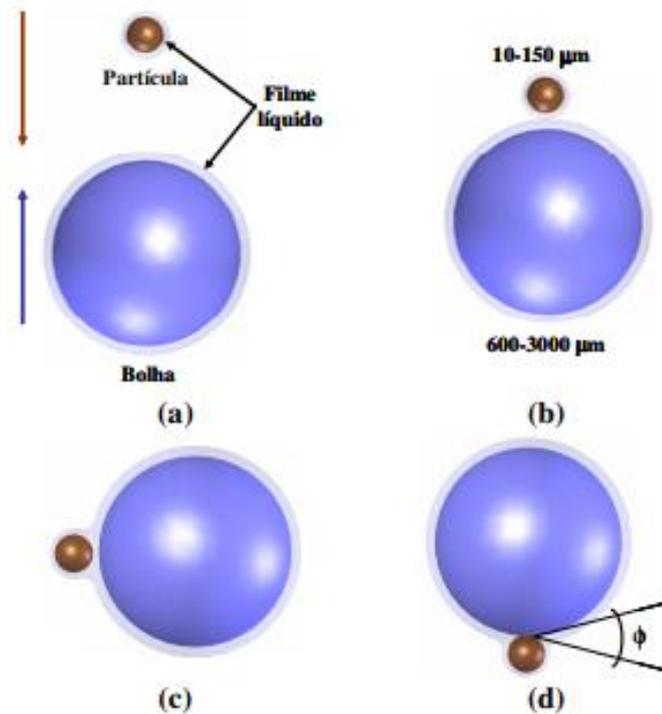


Figura 2.8 - Fenômeno de captura bolha-partícula: (a) aproximação bolha-partícula; (b) colisão bolha-partícula; (c) indução – tempo de afinamento do filme líquido; (d) ruptura do filme líquido e formação do ângulo de contato (Fonte: TABOSA, 2007).

2.6.3. Desprendimento

A probabilidade de desprendimento – terceiro mecanismo de flotação - está relacionada com forças gravitacionais, forças de turbulência e oscilações das bolhas (CHENG et al., 2017). Além disso, o transporte do agregado estável bolha-partícula está diretamente relacionado com a ascensão e recuperação dele, desde que não ocorra o desprendimento. Desse modo, existem dois fatores físicos e termodinâmicos que influenciam na eficiência do processo, e são concernentes à resistência ao cisalhamento provocado pelas partículas e ao fenômeno de ruptura do agregado (REIS, 2019; BALTAR, 2010).

O desprendimento na fase espuma sucede pela substituição das partículas já coletadas por partículas mais hidrofóbicas ou pela lavagem das menos hidrofóbicas. Além disso, as bolhas mineralizadas tendem a coalescência, resultando em baixa área superficial específica, isso causa o desprendimento do agregado e as partículas que antes estavam aderidas na superfície da bolha voltam a zona de polpa ou permanecem na espuma sofrendo arraste hidrodinâmico (WANG et al., 2016; DEMUNER, 2019).

Segundo BALTAR (2010), para não ocorrer o desprendimento do agregado bolha-partícula o empuxo presente deve ser maior que o peso da partícula. Sendo assim, a probabilidade de

desprendimento aumenta com o tamanho da partícula por apresentar grande inercia (CHENG et al., 2017).

Dado o exposto, conhecer tais mecanismos é imprescindível para alcançar os teores desejados no processo de flotação em espuma. Outro fator a ser considerado são os reagentes adicionados nessa operação unitária.

2.7. Reagentes de flotação

Os reagentes empregados no processo de flotação em espuma são capazes de modificar as propriedades superficiais dos minérios. Por isso, Bulatovic (2007) considera a escolha de reagentes específicos para a flotação como a etapa mais importante. Pois, esses reagentes podem aumentar a hidrofobicidade do minério de interesse e melhorar a seletividade do processo ao serem escolhidos adequadamente. Permitindo assim, uma separação mais eficiente deste (ZHANG et al., 2020).

Por se tratar de uma etapa essencial, diversos estudos focados nos tipos, dosagens e tempo de contato desses reagentes têm sido elaborados. Visto que existe uma grande variabilidade mineralógica, é fundamental um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos e da influência desses reagentes nessa etapa de beneficiamento mineral para o aprimoramento da flotação. Deve-se considerar ainda que cada minério possui um grupo de reagentes mais apropriado para atingir uma flotação mais favorável (RAMOS, 2018; SANTANA, 2011; DEMUNER, 2019). Os reagentes de flotação podem ser classificados de acordo com sua função. Sendo assim, eles são divididos em coletores, depressores, reguladores e espumantes.

2.7.1. Coletores

Coletores abrangem um grupo de compostos orgânicos que se diferem pela sua função ou composição química. A função principal de um coletor de fosfato é aumentar a seletividade do mineral desejado através da modificação de suas propriedades de superfície tornando-o hidrofóbico. Eles possuem uma parte polar e outra não polar (BULATOVIC, 2007).

A fração polar pode ser constituída por diversas funções e a fração molecular (apolar), geralmente é uma cadeia orgânica de comprimento variável. As moléculas do coletor se dispõem na interface sólido-gás em que a fração molecular possui afinidade pela fase gasosa,

enquanto a fração polar possui maior atração pelo sólido (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018).

Em sistemas em que agentes coletores são adicionados, devido a maior hidrofobicidade tem-se um maior ângulo de contato entre a superfície do mineral e a bolha de ar, sendo assim, assegurando as características hidrofóbicas das superfícies minerais e melhorando as condições de flotação (SANTANA, 2011; CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018).

Os coletores são diferenciados pela carga iônica presente, podendo ser catiônicos ou aniônicos em concordância com a carga positiva ou negativa do grupo polar presente, respectivamente. Os aniônicos são constituídos pelos sulfidrílicos ou oxidrílicos, enquanto os catiônicos são constituídos pelas aminas e seus sais (SILVA et al., 2017). Os ácidos carboxílicos fazem parte da classe dos oxidrílicos que possuem ácidos graxos, esses são largamente utilizados para a flotação de fosfatos no Brasil (DEMUNER, 2019).

Ácidos graxos com comprimentos de 8 a 18 carbonos são vastamente utilizados como coletores na flotação de minerais fosfatados, como a apatita. Os óleos naturais como o *tall oil*, óleo de arroz, óleo de soja, óleo de mamona, entre outros, são utilizados como coletores industriais. Muitos coletores são misturas de ácidos graxos, o que influencia a efetividade da flotação. Esse tipo de coletor é aplicado em meio alcalino ou saponificados. Coletores da empresa Cariant como o Flotisor e o Flotigam são derivados de ácidos graxos naturais ou de síntese (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018). Estudos mostram que a combinação de coletores sintéticos com óleos amplia suas funções coletoras ou sua seletividade.

2.7.2. Depressores

O depressor é o primeiro reagente adicionado durante a etapa de condicionamento do fosfato. Ele modifica a superfície dos minerais de ganga tornando-as mais hidrofílicas (ou impedindo a posterior ação do coletor sobre sua superfície) e, por conseguinte, intensificando a seletividade do processo de flotação (CARNEIRO, et al., 2019).

Os depressores podem ser compostos orgânicos como: amido, dextrina, tanino e outros. Também podem ser compostos inorgânicos, tais como: silicato de sódio, sulfeto de sódio, dicromato de potássio e cianeto de sódio. Dentre eles o mais utilizado no Brasil, na flotação de apatita, é o amido de milho gelatinizado (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2018; NUNES, 2015; DEMUNER, 2019).

2.7.3. Reguladores de pH

Os reguladores de pH atuam na quantidade de íons H^+ e OH^- presentes na polpa, conseqüentemente eles induzem as cargas elétricas dos minerais podendo beneficiar tanto a interação do coletor com o mineral desejado quanto do depressor com o mineral de ganga, repercutindo em uma melhor recuperação seletiva. (BULATOVIC, 2007).

O pH da polpa mineral é uma variável muito significativa, pois ele atua no potencial zeta dos minerais, na dissociação de coletores e depressores, assim como na adsorção de cátions e ânions em diferentes minerais (DEMUNER, 2019). Soluções de ácido sulfúrico, ácido nítrico, hidróxido de sódio e carbonato de sódio são exemplos de reguladores de pH. Na flotação de apatita em meio alcalino é usualmente empregado o hidróxido de sódio (NUNES, 2015).

2.7.4. Espumantes

Os espumantes são substâncias tensoativas formadas por moléculas heteropolares capazes de formar espuma e diminuir a tensão superficial da interface líquido-gás na flotação. Essas moléculas possuem um grupo polar (OH, COOH, C=O, OSO₂ e SO₂OH), além de uma cadeia hidrocarbônica. Logo, o grupo polar e a cadeia apolar são atraídas pelas fases líquida e gasosa respectivamente (BULATOVIC, 2007; BALTAR, 2010).

Geralmente os tensoativos não iônicos são mais utilizados como espumantes na flotação de minério, eles são responsáveis por estabilizarem a espuma (BOURNIVAL; ATA; JAMESON, 2017). Além disso, os espumantes possuem propriedades muito semelhantes aos coletores, a distinção é pela funcionalidade do grupo polar. Enquanto o grupo polar dos coletores adsorve preferencialmente na superfície do mineral, os espumantes, por outro lado, possuem um radical liofílico favorecendo a sua atração pela água (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2018).

Os tensoativos interagem tanto na zona de polpa quanto na zona de espuma. Pois, ao serem atraídos pela fase líquida, diminuem a tensão superficial dela e, conseqüentemente, o tamanho das bolhas. Por isso o fenômeno de coalescência é “retardado”. O aumento na resistência do filme líquido da espuma torna as bolhas mais dispersas e estáveis (BOURNIVAL; ATA; JAMESON, 2017; RAMOS, 2018). Como mostrado por Li et al. (2011), a adição de espumantes afeta significativamente a distribuição do tamanho de bolhas. Estes autores observaram que ao aumentar a concentração do espumante TRITON X-100, adicionado no sistema ar-água, o diâmetro de Sauter diminuiu consideravelmente. Por conseguinte, as moléculas de espumante adsorveram na superfície das bolhas, tornando-as mais estáveis. Essas

bolhas recobertas pelo tensoativo TRITON X-100 geraram forças repulsivas entre as superfícies das bolhas de ar, impedindo o fenômeno de coalescência (LI et al. 2011).

O comportamento do espumante pode ser induzido, dependendo do pH da polpa e do grau de ionização do tensoativo (RAMOS, 2018). As características de espumantes intensificam-se com o aumento da cadeia carbônica, até oito carbonos. Porém, acima de oito carbonos, a solubilidade diminui e, conseqüentemente, suas propriedades espumantes também. Normalmente, escolhe-se espumantes que não possuam interação com a superfície mineral e, assim, não competem com o coletor. Por essa razão, espumantes carboxílicos e amínicos não são muito empregados na flotação em espuma (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2018). Um bom espumante não pode conter propriedades coletoras; deve gerar bolhas estáveis, porém que colapsem na descarga; ele deve ser inativo às variações de pH e presença de sais dissolvidos, além de ser economicamente viável (BALTAR, 2010). Essa diferença entre possuir propriedades coletoras (podendo ser também espumante), ou possuindo apenas propriedades espumantes (não apresentando características coletoras) é o que define o papel do tensoativo no processo de flotação (CHAVES; FILHO; BRAGA, 2018).

2.8. Análise do efeito tensoativo

Tensoativos são também conhecidos como surfactantes, este nome é uma abreviação da frase “agente ativo de superfície” (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003). Isto é, são compostos que reduzem a tensão superficial entre um sólido e um líquido, ou entre dois líquidos. Eles são de cargas variáveis (catiônico, aniônico, não iônico ou anfóteros), sua estrutura é formada por uma cabeça hidrofílica (polar) e uma cauda hidrofóbica (apolar) ao mesmo tempo (GOMES, 2017). Geralmente, este composto é representado por uma figura de uma barra, simbolizando a parte apolar da molécula, e um círculo caracterizando a parte polar (Figura 2.9).



Figura 2.9 - Esquema de uma molécula de tensoativo. (Fonte: Autora, 2021).

A seção apolar de um tensoativo, frequentemente, procede de uma cadeia carbônica. Mesmo os átomos de carbono sendo mais eletronegativos que os átomos de hidrogênio não existe a formação de carga eletrostática. Entretanto, átomos com concentrações de cargas (positivas ou negativas) atribuem a formação de um polo na seção polar da molécula (DALVIN, 2011).

Os tensoativos podem ser classificados em aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfóteros, de acordo com suas cargas em pH neutro (BOURNIVAL; ATA; JAMESON, 2017). O tipo de tensoativo utilizado no processo de flotação dependerá das propriedades dos minerais desejados.

2.8.1. Tensoativos aniônicos

Os surfactantes aniônicos possuem um grupo hidrofílico que é carregado negativamente (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003). Esse tipo de tensoativo sofre dissociação de suas cargas em água e geralmente contém átomos de oxigênio em sua parte polar da molécula. Como esses átomos possuem alta eletronegatividade, então os átomos de carbono e hidrogênio são atraídos por eles, produzindo um aumento da polaridade. Essa propriedade aumenta a solubilidade do tensoativo em água, ou seja, quanto maior a concentração de cargas maior será a solubilidade (BOURNIVAL; ATA; JAMESON, 2017; DALTIM, 2011). Exemplos de tensoativos aniônicos são: *sodium dodecylbenzene sulfonate* (SDBS) da empresa SIGMA ALDRICH, Lupromin (sulfossuccinato de sódio) da empresa BASF (GOMES, 2017; GONTIJO, 2017).

2.8.2. Tensoativos catiônicos

Analogamente aos surfactantes aniônicos, os catiônicos são constituídos por uma cadeia carbônica referente a seção apolar da molécula e uma seção polar. Entretanto, sua polaridade é originada por cargas positivas que se dissociam em presença de água e eles são menos solúveis em água (BUTT; GRAF; KAPPL, 2003). De acordo com Daltin (2011), o número de tensoativos catiônicos no mercado é reduzido. Além disso, geralmente sua estrutura possui um nitrogênio quaternário originado de amins primárias ou secundárias. Um exemplo é o tensoativo Poly diallyldimethylammonium chloride, (PolyDADMAC MMW) produzido pela empresa SIGMA ALDRICH (GOMES, 2017).

2.8.3. Tensoativos não iônicos

Os tensoativos não iônicos são aqueles que não possuem cargas verdadeiras, eles são conhecidos como neutros, pois não ionizam em solução aquosa (BOURNIVAL; ATA; JAMESON, 2017). Suas cargas estão espalhadas por diversos átomos de oxigênio dispersos por

uma cadeia carbônica, possuindo o grupo hidroxila na forma de álcool ou glicol. Esse tipo de tensoativo é frequentemente utilizado como espumante na flotação de minério visto que normalmente não adsorvem na superfície do mineral (BALTAR, 2010). Os tensoativos Pluronic-F127 (Polyethylene glycol- block-poly propylene glycol-block-poly ethylene glycol) e o TRITON X-100 (Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether) fabricados pela SIGMA ARDRICH são exemplos de não iônicos (GOMES, 2017).

2.8.4. Tensoativos anfóteros

Esse tipo de tensoativo age como se fosse um aniônico ou catiônico, conforme o pH da solução em que esse é inserido. Em meios alcalinos, a alta concentração de hidroxila neutraliza as cargas positivas e, conseqüentemente, os tensoativos anfóteros se comportam como se fossem surfactantes aniônicos. Equitativamente, em meios ácidos eles se comportam como tensoativos catiônicos. Uma propriedade importante é que mesmo misturados à tensoativos aniônicos ou catiônicos, eles não se neutralizam (DALVIN, 2011). O tensoativo Genagen da fabricante Clariant é um exemplo de anfótero utilizado como espumante na flotação do mineral apatita (REIS, et al., 2019).

2.9. Fenômenos interfaciais

2.9.1. Interface

Fase é uma região que possui tanto composição química quanto propriedades físicas e mecânicas uniformes. Quando duas fases não miscíveis se encontram, tem-se uma camada fina chamada de interface. Essa fina camada possui propriedades físicas e químicas distintas das outras fases constituintes. As propriedades físicas e químicas no meio da fase são determinadas pela estrutura eletrônica dos átomos que as constituem e pelas superfícies entre os átomos e moléculas de cada fase, e elas podem ser estudadas por experimentos macroscópicos. Todavia, o estudo das interfaces é mais complexo por ser uma camada muito fina (da ordem de grandeza de 1 nm) (RAO, 2004). É nessa região de interface que os fenômenos de tensão superficial e coalescência de bolhas ocorrem durante a flotação de minério (BALTAR, 2010).

2.9.2. Tensão superficial

A energia livre por unidade de área é conhecida como tensão superficial. Ela é caracterizada pelo desequilíbrio das forças de coesão entre as moléculas do seio do líquido e da superfície. Dentro do líquido as moléculas estão submetidas à força atrativa de coesão direcionada para o interior de um líquido e perpendicular à superfície. Dessa maneira, as moléculas no seio líquido possuem forças atrativas em todas as direções entre si, por isso sua resultante é nula. As moléculas da superfície, por outro lado, possuem uma força resultante diferente de zero, gerando assim a tensão superficial (SANTOS, 2010).

Métodos distintos são utilizados para medir a tensão superficial, dentre eles os mais utilizados são o método Du Nouy (tensiômetro de anel) e o método da gota pendente (mede-se a tensão através de uma imagem digital referente ao diâmetro e comprimento da gota formada) (DALTIM, 2011).

A tensão superficial de um sistema pode ser modificada pela adição de algum componente, por exemplo, os tensoativos que proporcionam uma forte diminuição da tensão superficial mesmo em baixas concentrações (BALTAR, 2010). Essa variação da tensão superficial age pontualmente sob o sistema (REIS, 2015).

Quanto mais concentrada a solução de tensoativo empregado, menor será a tensão superficial. No entanto, ao atingir a concentração micelar crítica (CMC), a tensão superficial se mantém constante mesmo com o aumento da concentração de tensoativo. Em casos de soluções com concentração de tensoativo acima da CMC, o excesso de tensoativo apenas forma micelas no seio das soluções respectivas (DALTIM, 2011). Para o processo de flotação em espuma, geralmente é utilizada uma concentração de tensoativo abaixo da CMC.

2.9.3. Coalescência

Durante o processo de flotação, o escoamento contra-corrente provoca a colisão entre bolhas e partículas. Ao se aproximarem as bolhas coalescem, ou seja, duas ou mais bolhas colidem e se unem formando uma nova bolha com diâmetro maior que os anteriores como resultado da pressão interna ser maior na bolha de menor diâmetro. Essa diferença de pressão interna permite a ocorrência de tal fenômeno, como pode ser visto na Figura 2.10 (VERAS, 2010).

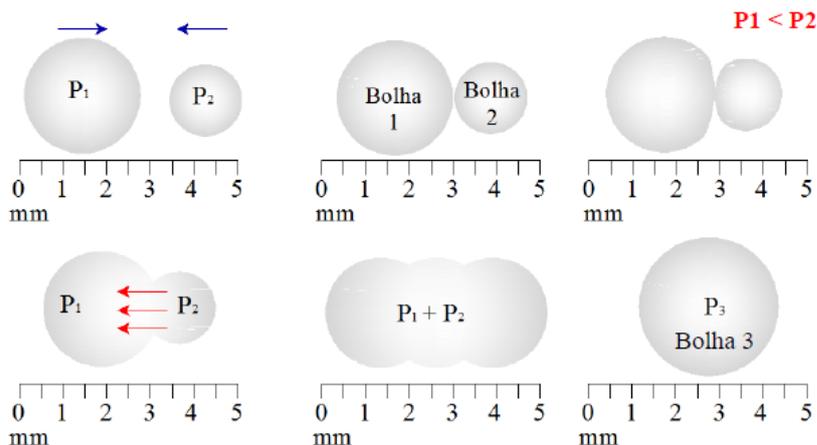


Figura 2.10 - Fenômeno de coalescência entre duas bolhas (Fonte: Veras, 2010).

Como o aerador da coluna produz bolhas de tamanhos distintos, elas ao se deslocarem ascendentemente na coluna, sob turbulência, colidem umas com as outras e coalescem. Quando o tensoativo é adicionado, o efeito de coalescência é reduzido, pois ao diminuir a tensão superficial, dependendo da concentração, as bolhas produzidas são mais uniformes e menores que as geradas sem tensoativo. Isso inibe a coalescência e teoricamente melhora a recuperação do minério desejado. Sendo assim, o tensoativo age como espumante minimizando os fenômenos de coalescência e gerando camadas de espumas mais estáveis (BALTAR, 2010; TAGGART, 1945 apud VERAS, 2010).

O tamanho de bolha reflete significativamente na eficiência do processo de flotação e na formação de espuma. Uma vez que o agregado bolha-partícula alcança a zona de espuma, as bolhas estáveis começam a possuir formatos mais regulares e esféricos devido à aglomeração das bolhas tanto na zona de polpa quanto na zona de espuma. É possível que algumas bolhas sofram coalescência, causando o desprendimento do agregado bolha-partícula. Porém, é compreendido que espumas mais estáveis são formadas através de bolhas estáveis menores. Essa estabilidade da espuma é definida por condições termodinâmicas de acordo com a interação repulsiva de forças eletrostáticas e as forças atrativas de Van der Waals, pois a adição de tensoativo diminui a espessura da camada aquosa hidratante existente entre duas monocamadas que adsorveram o tensoativo (ALDRICH; FENG, 2000; FARAJZADEH et al, 2008).

A adição de uma pequena quantidade de tensoativo, no sistema, tem-se como resultado uma diminuição do tamanho de bolhas e redução do fenômeno de coalescência. Bolhas pequenas são geralmente desejáveis, visto que melhoram a cinética de flotação. Entretanto, não é tão simples assim, pois bolhas menores tendem a favorecer o arraste hidrodinâmico,

diminuindo o teor do minério desejado na recuperação (BOURNIVAL; ATA; JAMESON, 2017).

O tamanho de bolhas é afetado pela concentração de tensoativo empregada no sistema, em que o diâmetro de bolha tende a diminuir até atingir a concentração crítica de coalescência (CCC). Acima da CCC, esse diâmetro não se altera independentemente do aumento da concentração de tensoativo, e a coalescência é prevenida (BRAGA, et al., 2015). Cho e Laskowski (2002), mostram em seu trabalho que a CCC pode ser determinada por método gráfico, dado pelo diâmetro médio de Sauter em função da concentração de tensoativo.

Veras (2010), encontrou a CCC para os espumantes MIBC, α -Terpineol e éter glicol. O MIBC apresentou maior capacidade de diminuição de tamanho de bolhas e atingiu a CCC em uma concentração mais baixa do que dos outros. Além disso, o MIBC possuiu um caráter espumante mais acentuado, espuma mais estável e, conseqüentemente, prevenindo de forma mais eficiente o fenômeno de coalescência do que os outros espumantes estudados pelo autor para o sistema água-tensoativo. Além disso, quando os tensoativos foram utilizados na microflotação, foi observado as mesmas características do que no sistema água-tensoativo.

Braga et al. (2015), determinaram tanto a CMC quanto a CCC para os tensoativos Mibcol, Flotigam EDA e Flotanol D25. Eles afirmam que os tensoativos que atingiram menor CCC apresentaram caráter espumante mais acentuado, alcançando diâmetro mínimo de bolhas em concentrações menores. Dentre eles, o Mibcol se destacou, seguido do Flotigam EDA e, por último, o Flotanol D25. Os autores também comprovaram que as dosagens utilizadas na prática industrial são abaixo dos valores da CMC, pois para o Flotigam EDA o valor da CCC foi dez vezes menor do que o da CMC.

2.9.4. Mecanismo de adesão

Segundo Baltar (2010), a partícula mineral só aderirá a bolha se forem satisfeitos os requisitos cinético e termodinâmico do sistema, são eles:

a) Requisito cinético:

Quando a partícula se aproxima da bolha, existe uma película de água entre as fases sólida e gasosa. Nesse momento, a superfície da bolha é deformada e a partícula desliza sobre essa película por um tempo determinado. O intervalo de tempo entre a etapa de colisão e o deslizamento da partícula sobre a superfície da bolha é denominado de tempo de contato (τ_c). Durante o deslizamento da partícula na superfície da bolha ocorre o afinamento da película de

água e a ruptura dessa película quando a espessura crítica (h_c) é alcançada, esses dois estágios sucedem-se durante o tempo de indução (τ_i). As condições hidrodinâmicas interferem na velocidade de escoamento do líquido, ao passo que a espessura crítica de ruptura é afetada pelas condições termodinâmicas do sistema. Portanto, a etapa de adesão só é efetiva se o tempo de contato for maior ou igual ao de indução. A probabilidade de adesão pode ser predita através da Equação (2.2). Ela se torna menos seletiva quando partículas finas se aderem nas bolhas de forma mais espontânea, sendo assim o tempo de contato para partículas finas é maior (BALTAR, 2010; ULIANA, 2017).

$$P_a = \frac{\tau_c}{\tau_i} \quad (2.2)$$

A probabilidade de adesão (P_a) é afetada pelo tamanho de bolha, pois quanto maior a bolha, maior velocidade de movimento, reduzindo assim o tempo de contato. Em contrapartida, por possuírem mais superfície, deslizam com um tempo de contato maior. Yoon e Luttrell (1989) apud Baltar (2010), perceberam que a probabilidade de adesão aumenta com o tamanho das bolhas até aproximadamente bolhas de 350 micrômetros. Entretanto, acima desse valor, bolhas maiores reduzem a probabilidade de adesão. Para um processo de batelada e mistura perfeita, o modelo cinético pode ser apresentado como de primeira ordem (Equação 2.3) (BALTAR, 2010).

$$R = R_\infty - e^{-kt} \quad (2.3)$$

Em que R é a recuperação mineral em um dado tempo, R_∞ é a recuperação máxima num tempo infinito e k é a constante da taxa cinética (SANTANA, 2011).

b) Requisito termodinâmico:

A adesão de uma partícula mineral a uma bolha de ar origina uma interface gás-sólido, substituindo as interfaces sólido-líquido e líquido-gás existente antes da colisão partícula-bolha. Como esse processo deve ser espontâneo, então a energia livre do sistema tem que ser reduzida. A variação da energia livre (ΔG) pode ser expressa pela equação de Dupré (Equação 2.4):

$$\Delta G = \gamma_{GS} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2.4)$$

Em que: γ_{GS} , γ_{SL} , γ_{LG} são as tensões superficiais nas interfaces gás-sólido, sólido-líquido e líquido-gás, respectivamente.

A tensão superficial só pode ser medida na interface líquido-gás. Entretanto Young e Dupré calcularam a energia livre do sistema através de combinações de equilíbrio de uma bolha de ar e a superfície do mineral. Pois, quando a bolha é atraída pela superfície plana do mineral, essa pode admitir formatos variados de acordo com a afinidade entre o sólido e o líquido. Sendo

assim, em caso de superfícies hidrofóbicas, o contato interfacial é menor. Alternativamente, em superfícies hidrofílicas a gota se espalha pelo sólido, refletindo a molhabilidade da superfície, gerando um ângulo de contato que decorre da natureza das três interfaces, como mostrado na Figura 2.11 (BALTAR, 2010).

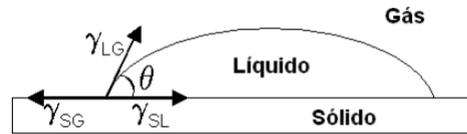


Figura 2.11 - Ângulo de contato (Fonte: MARTINS, 2009).

Como o ângulo de contato se origina pelo ponto tríplice das três fases de interface, ao modificar as propriedades físico-químicas das fases, altera-se esse ângulo de contato podendo melhorar a flotabilidade do mineral desejado. Além disso, ele representa o grau de afinidade do mineral pelo ar, ou seja, o quanto o mineral é hidrofóbico para o respectivo sistema (VERAS, 2010). A condição de equilíbrio trifásico é expressa pela equação de Young (Equação 2.5) (SANTOS, 2016).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.5)$$

Em que θ é o ângulo de contato.

Combinando as equações de Young e Dupré gera-se a equação de Young-Dupré (Equação 2.6) que possibilita a determinação da energia livre. Essa medida do ângulo de contato permite uma melhor compreensão de fenômenos como adsorção, flotação, adesão e outros (VERAS, 2010).

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1) \quad (2.6)$$

Pode-se dizer que o ângulo de contato é a medida da molhabilidade de um sólido por um líquido.

2.9.5. Molhabilidade

O vocábulo molhabilidade é empregado para descrever o quanto uma gota de líquido se espalha pela superfície de um sólido, em outras palavras, molhando-a (MARTINS, 2009). Pois, quanto maior for a tensão superficial de um composto, mais esféricas são suas gotas, resultando em uma molhabilidade pequena. Esse fenômeno pode ser explicado pelas moléculas sofrerem uma atração intensa entre si, mantendo-se assim mais unidas (DALTIM, 2011).

Por outro lado, no caso de compostos de baixa tensão superficial, o líquido tende a se espalhar melhor sobre a superfície sólida em configuração de lente. Essa lente desenvolve um certo ângulo de contato juntamente com a superfície sólida, sendo que ele é essencialmente dependente da tensão superficial do líquido, como mostrado na Figura 2.11 da seção anterior (DALTIM, 2011).

Como o processo de flotação abrange as três fases: sólido, líquido e gás, a molhabilidade é aplicada pelo deslocamento de ar por água sobre a superfície sólida do mineral. O sólido é hidrofílico quando este é molhado completamente pela água, e hidrofóbico quando a água o molha apenas parcialmente (LEJA, 1982).

Termodinamicamente a molhabilidade depende das energias livres das três interfaces: sólido-gás (γ_{SG}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-gás (γ_{LG}). Quanto menor a tensão superficial do líquido, menor será o ângulo de contato, contudo maior será a área da superfície sólida molhada. Dessa forma, o sólido estará completamente molhado se o ângulo for zero ou parcialmente molhado se o ângulo for de valor finito (MARTINS, 2009).

2.9.6. Dupla camada elétrica e potencial zeta

A polpa mineral possui excesso de cargas superficiais, elas são dependentes das características dos minerais depois de condicionados. Quando as partículas entram em contato com a água acontece um rearranjo das cargas da rede cristalina como também dos íons presente em solução. Os íons determinadores de potencial são responsáveis por essa reorganização dos íons e conseguem determinar a carga de superfície do sólido. Essas cargas superficiais atraem os íons de cargas opostas (contra-íons), gerando uma nuvem eletrônica em suas proximidades (RAMOS, 2018; BALTAR, 2010).

Esse fenômeno é o que origina a dupla camada elétrica (DCE). Esta é compreendida por duas camadas, a interna e a externa. Na primeira ocorre a adsorção específica ou a adsorção eletrostática (não específica) e na segunda os íons sujeitos a neutralização estão dispersos de modo que a concentração diminui com o seu afastamento da superfície da partícula. A DCE é eletricamente neutra, porém das duas camadas que a constitui, cada uma possui um excesso de cargas positivas ou negativas (SANTOS, 2016; NUNES, 2012).

O primeiro modelo de DCE foi proposto por Helmholtz, uma distribuição linear do excesso de cargas de um metal ou eletrodo formando uma superfície carregada que atrai íons de cargas opostas linearmente instalados (Figura 2.12) (NUNES, 2012).

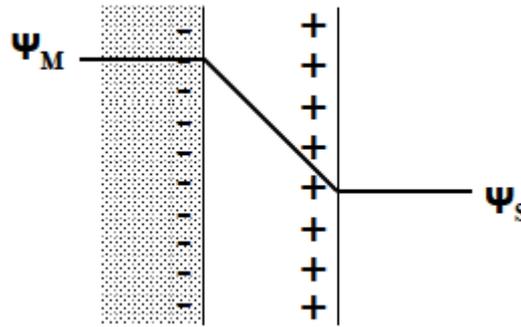


Figura 2.12 - Modelo da dupla camada elétrica de Helmholtz-Perrin. (Fonte: NUNES, 2012).

Por ser um modelo muito básico, Gouy e Chapman desenvolveram um novo modelo. A superfície é supostamente plana e impermeável com cargas uniformemente distribuídas conforme a distribuição de Boltzmann. Nessa configuração o potencial cai de maneira exponencial da superfície da partícula até o seio da solução onde por convenção o potencial é igual a zero (Figura 2.13) (NUNES, 2012).

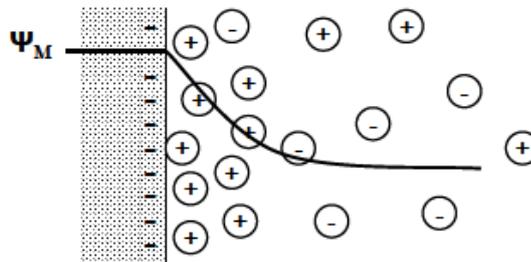


Figura 2.13 - Modelo da dupla camada elétrica de Gouy-Chapmann. (Fonte: NUNES, 2012).

Posteriormente, Stern combinou os dois modelos propostos e considerou as cargas como finitas que poderiam se adsorver por forças de caráter eletrostático. Subdividiu a camada de Stern em duas, caracterizando os dois planos: plano interno de Helmholtz (PIH) que passa pelo centro dos íons desidratados e adsorvidos, e o plano externo de Helmholtz (PEH), onde estão adsorvidos os contra-íons hidratados (SANTOS, 2016).

Conseqüentemente, o modelo de Stern-Gouy-Shapmann-Grahame é o que melhor descreve a dupla camada elétrica em sistemas minerais, considerando a influência de eletrólitos na carga superficial das partículas na atualidade (Figura 2.14). O movimento concernente da solução e do sólido eletricamente carregado rompe a DCE devido o plano cisalhante. Sendo possível medir experimentalmente o potencial zeta (potencial eletrostático) (SANTOS, 2010; NUNES, 2012).

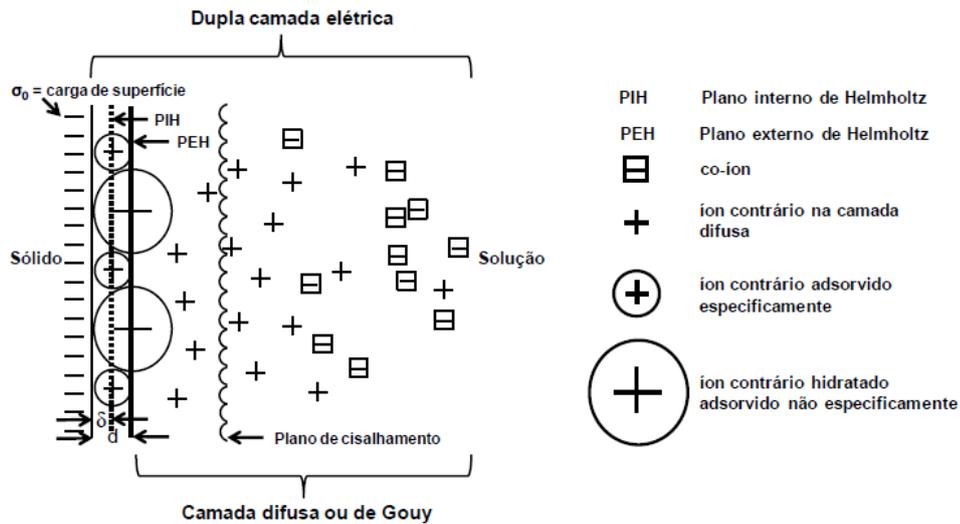


Figura 2.14 -Dupla camada elétrica por Stern-Gouy- Chapmann-Grahame (Fonte: SANTOS, 2010).

A Figura 2.15 mostra a distribuição do potencial zeta ou potencial eletrostático. Ele é medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando eles se movimentam e existe um campo elétrico. O potencial zeta dos minerais pode ser medido por diversos métodos, mas o mais empregado é o método por eletroforese. A determinação do potencial zeta colabora para uma melhor compreensão dos mecanismos de adsorção dos reagentes, como os coletores e tensoativos, na superfície dos minerais (SANTOS, 2010).

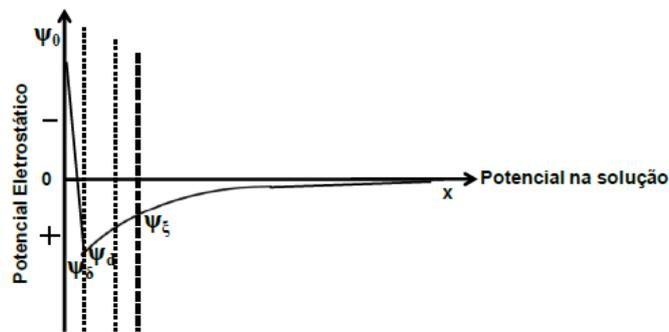


Figura 2.15 - Distribuição de potencial eletrostático pelo potencial da solução. (Fonte: SANTOS, 2010).

Conhecer o potencial zeta facilita no entendimento do processo de flotação de minerais, porque ele pode indicar se o tipo de tensoativo interfere nas cargas de superfície do minério. Como o potencial de superfície não pode ser medido diretamente, as variações de potencial zeta refletem nas alterações de potencial de superficiais das espécies iônicas dos íons determinantes de potencial (SANTOS, 2016). O sinal e sua intensidade derivam das espécies determinadoras de potencial e elas são influenciadas pelo pH (RAMOS, 2018).

A condição em que o potencial zeta se anula é conhecido como ponto isoelétrico (PIE) e corresponde ao ponto de carga zero (SANTOS, 2016). Nesse ponto a concentração de cargas

opostas são as mesmas e por isso resulta em carga próxima de zero. O PIE e a carga zero se diferenciam quando existe adsorção específica ou compartilhamento de elétrons (HANNA; SOMADUNDARAN, 1976 apud RAMOS, 2018).

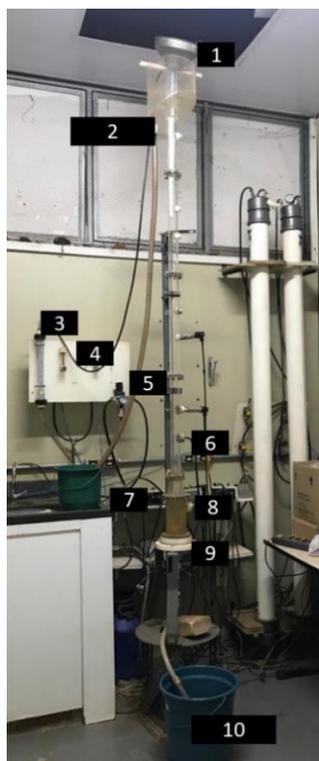
No caso da fluorapatita, os íons determinantes de potencial são: Ca^{2+} , CaOH^+ , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , F^- , H^+ , e OH^- . Eles afetam significativamente o potencial zeta, e depois de adicionar os reagentes que adsorveram no mineral, então, quanto mais distante o valor do potencial estiver do PIE, então mais favorável ocorrerá a flotação desse minério. Ao analisar o potencial da fluorapatita pura e depois com os reagentes, pode-se escolher os reagentes e as condições do processo mais adequadas (SANTOS, 2010; RAMOS, 2018).

3. METODOLOGIA

3.1. Unidade experimental

Os experimentos na coluna de flotação foram realizados em uma unidade experimental já implantada no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. A Figura 3.1, mostra a unidade utilizada, ela é constituída de uma coluna de flotação em acrílico segmentada em 3 seções. A primeira é a parte cilíndrica com 150 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro, a segunda, com formato troncocônica de 9,5 cm de altura, e a última de formato cilíndrico com 12 cm de altura e 10 cm de diâmetro. No topo da coluna existia um modulo de recolhimento de espuma (2), que posteriormente era transferida para um reservatório. Na base da coluna dispunha de um aerador interno (9) e rígido para a geração de bolhas, ele consistia em um meio poroso cônico, que era alimentado por uma linha de ar comprimido (5) e controlado pelo rotâmetro de ar (4).

Durante os experimentos, tensoativos eram adicionados através de um ponto de alimentação (8), assim como a recirculação (6) por uma bomba peristáltica com controle de vazão de tensoativo e recirculação respectivamente (7). A água de lavagem era alimentada no topo da coluna (1) também por uma bomba peristáltica (7) com vazão de água controlada por um rotâmetro (3). E ao final, o rejeito era coletado (10).



- 1- Alimentação de água e polpa
- 2- Zona de coleta de flotado
- 3- Rotâmetro de água de lavagem
- 4- Rotâmetro de ar
- 5- Linha de ar comprimido
- 6- Recirculação
- 7- Bombas peristálticas (alimentação da água de lavagem e do tensoativo e recirculação)
- 8- Alimentação de tensoativo
- 9- Aerador
- 10- Recipiente para coleta de rejeito

Figure 3.1- Sistema da coluna de flotação. (Fonte: Autora, 2021).

3.2. Medida do diâmetro de bolha

3.2.1. Filmagem direta

Os diâmetros das bolhas geradas na coluna de flotação foram obtidos através de técnica de análise de imagens por filmagem direta. As bolhas geradas no interior da coluna eram filmadas em estado dinâmico por uma câmera de alta velocidade (até 2 mil quadros por segundo) da marca Fastec modelo IL5, posicionada paralelamente a coluna como ilustrado na Figura 3.2.

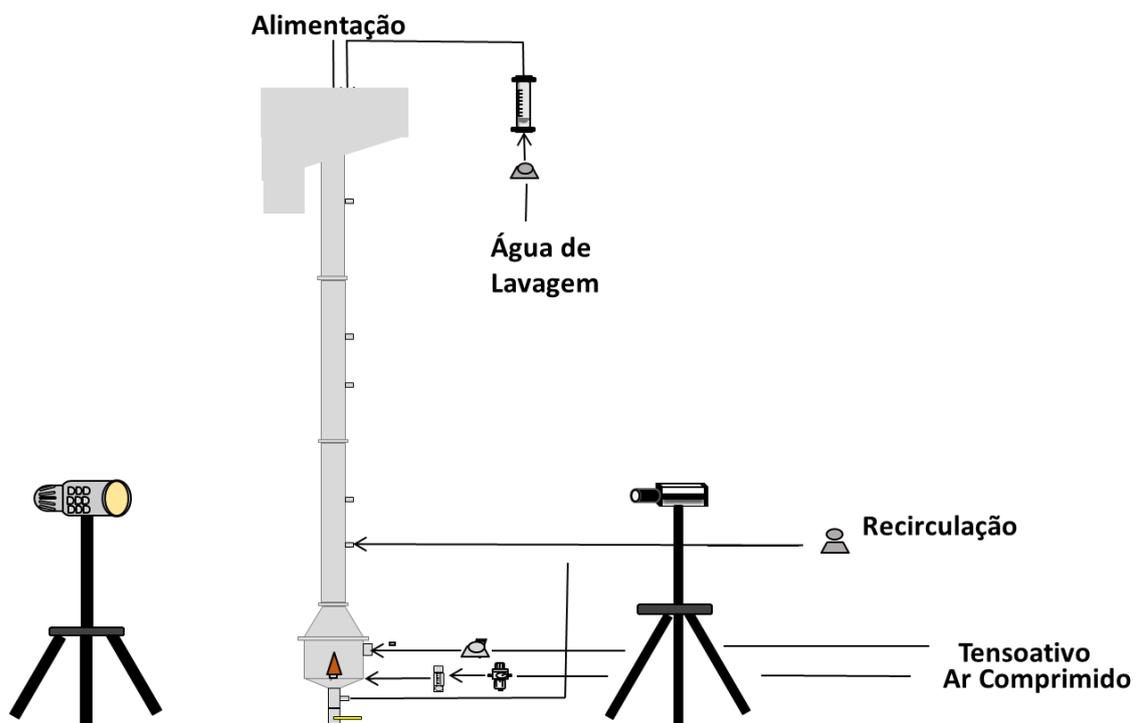


Figura 3.2 - Esquema sistema de flotação. (Fonte: Adaptado, REIS, 2015).

A metodologia empregada foi a mesma utilizada por Reis (2015) e Reis (2019), as filmagens sucederam com 1000 quadros por segundo para sua gravação. Esse sistema foi conectado a um computador com uma placa de vídeo e o *software* da própria câmera permitia salvar as gravações em formato de fotos e/ou vídeos.

Como a imagem sofre distorção pela refração da luz passando pela coluna cilíndrica em acrílico, foi empregado um fator de correção filmando esferas com diâmetros conhecidos. A razão entre o diâmetro real pelo diâmetro atestado no interior da coluna (depois medido por meio das imagens geradas) permitiu a reparação dessa distorção gerada.

3.2.2. Análise das imagens

As imagens geradas foram tratadas através do software *ImageJ*, o qual permitiu mensurar a área e o diâmetro das bolhas filmadas. Esse tratamento foi possível mediante uma calibração prévia convertendo pixels para milímetros, empregando um padrão de tamanho conhecido.

O diâmetro medido era o diâmetro da esfera com mesma área projetada, logo, foram realizadas aproximadamente 500 medidas de bolhas para cada experimento.

Através da distribuição de tamanhos de bolhas (DTB) geradas foi possível obter o diâmetro médio aritmético e o diâmetro médio de *Sauter* ($D_{3,2}$), como mostrados nas Equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

$$D_m = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N} \quad (3.1)$$

$$D_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2} \quad (3.2)$$

Em que, D_m é o diâmetro médio, $D_{3,2}$ é o diâmetro de Sauter, N é o número de bolhas medidas, d_i é o diâmetro da bolha i e n_i o número de bolhas com diâmetro d_i . Com base nesses dados foi possível analisar a influência no diâmetro de bolhas geradas pela adição de diferentes tensoativos nos sistemas.

3.3. Sistema ar-água-tensoativo

3.3.1. Medida da tensão superficial

Os ensaios para determinação de tensão superficial dos tensoativos utilizados foram realizados no Laboratório NUCBIO da Universidade Federal de Uberlândia. O tensiômetro utilizado foi da marca Krüss, modelo K6 como mostrado na Figura 3.3.

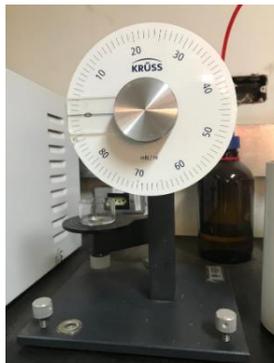


Figura 3.3 – Tensiômetro. (Fonte: Autora, 2021).

As soluções de reagentes foram preparadas no momento do experimento, proporcionando a minimização de possíveis erros de leitura. Primeiramente, foram realizadas as medidas da tensão superficial do álcool etílico como um padrão e foi encontrado um fator de correção da razão da tensão superficial do álcool etílico ideal (22,6 mN/m) pela medida real no tensiômetro. Sendo assim, o fator de correção foi aplicado nos valores das medidas realizadas.

Durante essa etapa foram preparadas soluções com concentrações de 5, 10, 20, 30, 40, 50 ppm para cada tensoativo. As medidas foram efetuadas em triplicatas e a média aritmética foi calculada. Os tensoativos utilizados foram: Genagen (anfótero), PolyDADMAC (catiônico), Tensoativo-F (anfótero, empresa não permitiu divulgação), Lupromin (aniônico), SDBS (aniônico), Pluronic-F127 (não iônico) e Triton-X100 (não iônico).

3.3.2. Determinação do tamanho de bolhas no sistema ar-água-tensoativo

Nessa etapa do trabalho o objetivo era identificar como os diferentes tensoativos influenciavam na DTB do sistema ar-água-tensoativo. Por isso, as variáveis manipuladas foram o tipo e a concentração de tensoativos utilizados. As soluções utilizadas foram as mesmas soluções preparadas para medir a tensão superficial. Então, inicialmente a coluna era enchida de água para ajuste das vazões de ar, recirculação de líquido e tensoativo. Nesse momento a bomba de tensoativo era ajustada apenas com água da torneira. Em seguida, desligava-se as bombas de recirculação e de tensoativo, porém, a vazão de ar era mantida constante.

Depois de ajustar a coluna nas condições operacionais, ligavam-se as bombas de recirculação e de tensoativo - agora com a solução de tensoativo desejada. Imediatamente após ligar as bombas, o cronômetro era acionado. Após 10 min, a câmera era acionada e fazia-se a filmagem direta. Esse tempo de operação na coluna de flotação foi definido baseado nos estudos de REIS (2015).

As condições operacionais da coluna, foram escolhidas de acordo com a melhor condição para partículas intermediária de minério, conforme os resultados obtidos por Reis (2019). Como a intenção era utilizar as condições no sistema com minério, então utilizou-se a mesma condição para o sistema ar-água-tensoativo que são mostradas na Tabela 3.1, sendo que elas eram mantidas constantes durante todo o experimento.

Posteriormente, a coluna era esvaziada e lavada para o próximo experimento. A resposta analisada para esse sistema foi a distribuição de tamanho de bolha (DTB) para cada condição aplicada. Logo, a DTB foi representada por meio dos diâmetros calculados: diâmetro médio aritmético e diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$) das bolhas (Equações 3.1 e 3.2). Em seguida, foi

gerado um gráfico do $D_{3,2}$ das bolhas pela concentração da solução de tensoativo para encontrar a concentração crítica de coalescência das bolhas (CCC). Quando o tamanho de bolha permanecia invariante com o aumento da concentração, considerava-se atingido a CCC.

Tabela 3.1 - Condições operacionais do sistema ar-água- tensoativo

Condição Operacional	Quantidade
Pressão na linha de ar	3 bar
Vazão alimentação de tensoativo	50 mL/min
Vazão de recirculação	0,5 L/min
Vazão de ar	80 L/h

Fonte: Autora, 2021.

3.4. Sistema com minério

3.4.1. Procedimentos preliminares da operação da unidade

3.4.1.1. Reagentes

Os reagentes de flotação promovem a modificação seletiva na superfície dos minerais em razão da manipulação química da polpa, afetando nas propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas dela. Portanto, os reagentes utilizados nos ensaios de flotação foram:

- Coletor: óleo de arroz saponificado;
- Depressor: fubá de milho gelatinizado;
- Reguladores de pH: solução de hidróxido de sódio 10% e solução de ácido clorídrico 1 M.
- Espumante: PolyDADMAC, SDBS, Tensoativo-F, Pluronic F-127, Genagen, Lupromin e Triton X-100.

3.4.1.1.1. Saponificação do óleo de arroz

O coletor era preparado mediante a reação de saponificação do óleo de arroz, a mesma empregada por REIS (2019). Inicialmente foram pesados 5g de óleo de soja em um béquer, sempre era verificado a presença de sedimentos. Se o óleo de arroz contivesse sedimentos, ele era submetido a um aquecimento até 60°C. Em seguida, em um béquer pesava-se 7,85g de água de processo e em um outro béquer era pesado 180g de água de processo para diluição. Posteriormente, 7,15g de solução de NaOH 10% eram pesados.

Ajustava-se a hélice do agitador mecânico no béquer contendo óleo de arroz que era colocado sobre um tripé com manta de amianto. Misturava-se os 7,15g de NaOH nos 7,85g de água de processo e o béquer também era colocado sobre a tela de amianto, mas sem o agitador. Imediatamente eram introduzidos termômetros no béquer contendo óleo de soja e no béquer contendo água e solução de NaOH, ambos eram aquecidos com bico de Bunsen até atingir 65°C. Nessa temperatura, uma solução de água e NaOH era adicionada ao béquer contendo óleo de arroz. Essa mistura era rapidamente aquecida até atingir 70°C e mantendo-se a temperatura constante sob agitação de 1200 rpm durante 15 min. Passando esse tempo, retirava-se a mistura da chama e os 180g de água de diluição eram adicionados mantendo a agitação por mais 10 min. Assim, a concentração final do coletor era de 2,5%.

3.4.1.1.2. Gelatinização do fubá de milho

O depressor foi preparado através da gelatinização do fubá de milho de acordo com Reis (2019). Primeiramente, eram pesados 5g de fubá de milho, 45g de água de processo, 104,16g de água de processo em outro béquer e 12,5g de solução de NaOH 10%.

Misturava-se as 45g de água de processo no fubá de milho e a dissolução era realizada com auxílio de um agitador mecânico IKA Labortechnik RW 20, na rotação mínima por 3 min. Em seguida, adicionava-se os 12,5g de solução de NaOH 10% sob agitação de 1462 rpm durante 10 min. Por fim, adicionava-se os 104,16g de água mantendo a agitação de 1614 rpm por mais 10 min. A concentração final do depressor era de 3% em massa.

3.4.1.2. Caracterização do Minério

O minério fosfático empregado no trabalho era originado do complexo cabonalítico do Barreiro em Araxá-MG, atualmente propriedade da Mosaic Fertilizantes. As amostras de minério fosfático fornecidos pela empresa correspondiam à alimentação do circuito de grossos da coluna de flotação de apatita. O material foi seco, homogeneizado e quarteado previamente o envio das amostras para o Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

As amostras passaram por um peneiramento por via úmida o qual permitiu a obtenção de novas frações granulométricas. Essas partículas foram caracterizadas e classificadas como

partículas grossas, intermediárias e finas. No trabalho presente foi utilizado o minério de granulometria intermediária também utilizado por Reis (2019).

A medida da distribuição de tamanho da partícula foi realizada por meio da técnica de difração de raios *laser*, utilizando o equipamento analisador de tamanho de partícula *Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001*[®] da FEQUI/UFU. O modelo de distribuição de tamanho de partícula que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo *Rosin-Rammler-Bennett* (RRB), dado pela Equação 3.3.

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{d_{63,2}} \right)^n \right] \quad (3.3)$$

No modelo, d_p é o diâmetro da esfera de igual volume que as partículas, X é a fração acumulativa, $d_{63,2}$ e n os parâmetros estimados, cujos valores foram $87,63 \mu\text{m}$ e $1,83$, respectivamente ($r^2=0,9984$). O diâmetro médio de Sauter para o minério intermediário foi de $50,86 \mu\text{m}$. A curva correspondente aos ajustes adquiridos para as frações granulométricas fina, intermediária e grossa é mostrada pela Figura 3.4.

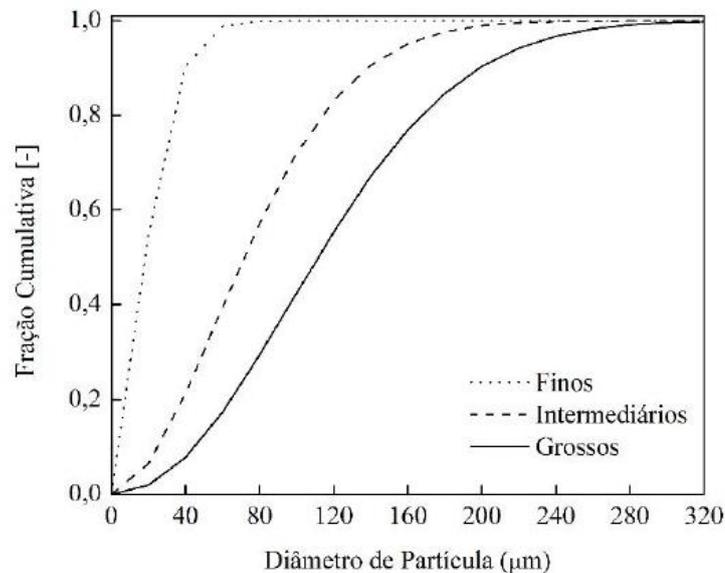


Figure 3.4 - Distribuição granulométrica fornecida pelo modelo RRB. (Fonte: REIS, 2019).

Os ensaios de flotação foram executados após o condicionamento da polpa de minério, em regime batelada com intuito de obter um concentrado de apatita. Com base na massa de concentrado resultante da flotação era determinado o teor de P_2O_5 do concentrado e a recuperação metalúrgica do processo.

3.4.1.3. Condicionamento do minério

O condicionamento de minério é uma etapa que antecede à alimentação da coluna de flotação, com intuito de otimizar o contato entre as partículas minerais e os reagentes químicos, possibilitando uma melhor hidrofobicidade da apatita e mantendo a ganga hidrofílica. Durante o condicionamento, a princípio adicionava-se o depressor, pois, ele tinha finalidade de adsorver-se seletivamente na superfície dos principais minerais de ganga, tornando-os mais hidrofílicos. Sendo assim, as afinidades entre os minerais de ganga e o coletor eram reduzidas, já que o coletor possui propriedades superficiais hidrofóbicas.

Posteriormente, adicionava-se o coletor que era adsorvido na superfície da apatita, tornando-a hidrofóbica. A hidrofobicidade da apatita melhorava a etapa de adesão entre a bolha de ar e a partícula mineral, potencializando uma coleta seletiva no processo de flotação. No decorrer do condicionamento o pH era ajustado e mantido segundo o planejamento estabelecido.

O minério era condicionado de acordo com o procedimento descrito por Santana (2011). Inicialmente, foram separados 227 mL de água de torneira em um béquer, 1726 mL de água de torneira em outro béquer e 200 mL de água de torneira em uma pisseta. Pesou-se 340g de minério, 4,9g de coletor e 1,13g de depressor. Em uma bureta colocava-se solução de NaOH 10% ou solução de HCl 1M, conforme o pH pretendido no planejamento experimental. O minério era adicionado em um béquer de 4L de plástico, a hélice do agitador IKA Labortechnik RW20 era ajustada no béquer. Na sequência, era adicionado os 227mL de água de torneira no béquer com minério sob agitação de 1614 rpm. O pH era ajustado e monitorado por 5 min.

Em seguida, o depressor era adicionado à suspensão, enxaguando o béquer com água da pisseta para diminuir a perda de reagente. A agitação era mantida por mais 5 min e o pH também era monitorado. Logo após, adicionava-se o coletor, enxaguando o béquer com a água da pisseta e a polpa era mantida sob agitação e ajustava-se o pH desejado por mais 5 min. Posteriormente, acrescentava-se os 1726 mL de água de torneira e aumentava-se a agitação para 2000 rpm ajustando o pH se necessário. Dessa forma, a polpa era imediatamente alimentada na coluna de flotação.

3.4.2. Operação da coluna de flotação

Previamente a etapa de condicionamento de minério, a coluna era enchida com água para ajuste das vazões de ar, água de lavagem, recirculação e tensoativo. Subsequentemente,

desligava-se as bombas de alimentação de água de lavagem, recirculação e tensoativo, a vazão de ar mantinha-se constante. Na sequência, a coluna era esvaziada e a válvula de descarga do rejeito era fechada. Então, os recipientes de coleta de concentrado (flotado) e rejeito eram devidamente identificados e posicionados em seus respectivos lugares.

Em seguida, iniciava-se o condicionamento de minério e imediatamente ao final do condicionamento as bombas peristálticas de alimentação de recirculação, água de lavagem e tensoativo eram ligadas. Instantaneamente a polpa era alimentada no topo da coluna de flotação com auxílio de um funil e lavados com o restante da água de torneira remanescente da pisseta certificando que não houvesse perda de massa.

As vazões eram conferidas e monitoradas durante o experimento através dos rotâmetros específicos, assim como era iniciada a filmagem direta do experimento. Quando a interface polpa-espuma atingia o topo da coluna, a válvula de descarga de rejeito era rapidamente aberta e a câmara desligada.

Em seguida, a coluna era lavada com água de torneira e realizava-se a coleta do concentrado e do rejeito. As condições operacionais da coluna que eram mantidas constantes durante todo o processo de flotação podem ser vistas na Tabela 3.2. Estas condições foram estabelecidas baseada nos resultados do histórico de trabalhos de flotação de apatita em coluna realizada pela FEQ/UFU e a melhor condição para o minério fosfático de granulometria intermediária encontrada por Reis (2019).

Tabela 3.2 Condições operacionais na flotação em coluna

Condição Operacional	Quantidade
Massa de minério	340 g
Porcentagem de sólidos do condicionamento	60%
Porcentagem de sólidos na coluna	13,68%
Tempo de condicionamento	5 minutos para cada reagente
Vazão de água de lavagem	0,15 L/min
Pressão na linha de ar	3 bar
Vazão alimentação de tensoativo	50 mL/min
Vazão de recirculação	0,5 L/min
Vazão de ar	80 L/h
Concentração de coletor	360 g/t
Concentração de depressor	100 g/t

Fonte: Autora, 2021.

3.4.3. Planejamento experimental

3.4.3.1. De acordo com a classe de tensoativo

Foi realizado um planejamento experimental 2^k , sendo $K=3$, variando o pH em 9 e 11, a concentração em CCC e $\frac{1}{4}$ CCC e o tipo de tensoativo para cada classe aniônicos, anfóteros e não iônicos, como é apresentado pela Tabela 3.3. Essa análise teve como objetivo analisar se o mesma classe de tensoativo possui comportamentos iguais ou distintos estatisticamente ao analisar as respostas teor de P_2O_5 , recuperação de apatita e diâmetro de bolhas.

Tabela 3.3 Planejamento Experimental 2^k

pH	Ct (ppm)	Tensoativo
9	$\frac{1}{4}$ CCC	Tensoativo 1
9	CCC	Tensoativo 1
11	$\frac{1}{4}$ CCC	Tensoativo 2
11	CCC	Tensoativo 2

Fonte: Autora, 2021.

3.4.3.2. Para cada um dos tensoativos

Nessa etapa do trabalho foi realizada a flotação de apatita para os diferentes tipos de tensoativos em concentrações e pH variados conforme o planejamento experimental proposto.

Para os tensoativos PolyDADMAC, SDBS, Pluronic-F127 e Tensoativo-F, foi realizado um planejamento experimental variando pH em 5, 9 e 11 e as concentrações foram CCC e valores menores como a metade e $\frac{1}{4}$ CCC para cada um dos tensoativos. A Tabela 3.4, mostra o planejamento experimental 1 utilizado.

Tabela 3.4 - Planejamento experimental 1

pH	Ct (ppm)
5	$\frac{1}{4}$ CCC
5	$\frac{1}{2}$ CCC
5	CCC
9	$\frac{1}{4}$ CCC
9	$\frac{1}{2}$ CCC
9	CCC
11	$\frac{1}{4}$ CCC
11	$\frac{1}{2}$ CCC
11	CCC

Fonte: Autora, 2021.

Entretanto, para os tensoativos Lupromin, Triton-X100 e Genagen realizou-se um planejamento experimental em que se variou o pH em 9 e 11, e a concentração em CCC e $\frac{1}{4}$ CCC. O total foi de 4 experimentos para cada um desses tensoativos (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 Planejamento Experimental 2

pH	Ct (ppm)
9	$\frac{1}{4}$ CCC
9	CCC
11	$\frac{1}{4}$ CCC
11	CCC

Fonte: Autora, 2021.

As condições de flotação foram as mesmas para todos os experimentos, variando apenas o pH e concentração para cada um dos tensoativos separadamente, como mostrado na Tabela 3.6.1 da seção anterior.

3.4.4. Caracterização das amostras dos produtos

Ao fim de cada ensaio de flotação, eram realizadas as medidas de tamanho de bolhas. Além disso, tanto o concentrado quanto o rejeito permaneciam em repouso por 24 h, sedimentando. Em seguida, o excesso de água presente era cuidadosamente retirado e todo o material restante era transferido para cápsulas de porcelana previamente pesadas e identificadas. Logo após, as cápsulas contendo concentrado e rejeito eram levadas à estufa na temperatura de $105 \pm 0,3$ °C por 24 h. Subsequentemente, todo material era retirado da estufa e resfriado à temperatura ambiente. Decorrido esse tempo, as cápsulas eram pesadas para a determinação da massa tanto do concentrado quanto do rejeito. Esse processo era feito pela diferença de massa entre a cápsula de porcelana mais o produto seco e a cápsula de porcelana vazia. Posteriormente, o material era colocado em sacos plásticos devidamente identificados.

Sendo assim, para a determinação da composição química das amostras foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX), sendo as pérolas obtidas pelo método de fusão das amostras de minério. Para a fabricação dessas pérolas de minério foi empregado o mesmo procedimento para cada experimento realizado.

Primeiramente foram pesados 1g do concentrado de minério e 8g de tetraborato de lítio (fundente), os quais foram misturados e transferidos para o cadinho de platina no equipamento Vulcan. Ligava-se o aparelho e abria apenas as estações de chama que seriam utilizadas. A

pressão de oxigênio era mantida entre 2 e 3 bar e a pressão de ar comprimido entre 5 e 6 bar. Então, o equipamento era ligado e escolhido o programa. Iniciado o programa escolhido o equipamento realizava todo o procedimento e as pérolas eram formadas. Por fim, era verificado se as pérolas resultantes estavam perfeitas. Em caso negativo, o processo era refeito. Depois das pérolas já formadas, o teor de P_2O_5 era obtido empregando espectrometria de fluorescência de raio-X, (S8 Tiger, Bruker), no Laboratório Multiusuário da FEQ/UFU.

A recuperação de apatita da massa flotada (R) para cada ensaio era obtida por meio da Equação 3.3.

$$R = \frac{M_F x_F}{M_A x_A} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Em que, M_F e M_A são massa de concentrado e massa de alimentação de minério respectivamente. x_F é o teor de óxido de cálcio no concentrado e x_A é o teor de óxido de cálcio na alimentação (SANTANA, 2011; REIS 2019).

Foi considerado o teor de óxido de cálcio para efetuar o cálculo da recuperação de apatita, visto que o coletor utilizado adsorve na superfície dos íons Ca^+ , coletando de forma indireta o fósforo presente no mineral de apatita $[Ca_5(PO_4)_3F]$. Pois, segundo estudos geológicos efetuados na jazida do complexo Barreiro em Araxá, MG, existe uma relação entre o teor de apatita do minério e a quantidade dos demais mineirais de cálcio que constitui o corpo mineral. Essa relação é dada através da Equação 3.4 (SANTOS, 2010).

$$\text{Teor de apatita} = \frac{\text{Teor de CaO}}{1,356} \quad (3.4)$$

3.4.5. Índice de resposta da flotação

Para analisar qual era a melhor condição entre os testes de flotação, foi criado o índice de resposta da flotação, em que analisou-se o aumento nas respostas de teor de P_2O_5 e de recuperação de apatita. Pelo fato da resposta recuperação de apatita ser mais importante que o teor de P_2O_5 no processo de flotação rougher, então foi utilizado peso um para o teor de fósforo e o dobro para a recuperação de apatita. Esse índice é obtido através da Equação 3.5.

$$\text{Índice de resposta da flotação} = \frac{\text{Teor de } P_2O_5}{30} + 2 \cdot \left(\frac{\text{Recuperação de apatita}}{60} \right) \quad (3.5)$$

Para valores de teor de P_2O_5 abaixo de 30%, assim como recuperação de apatita abaixo de 60%, valores de referência de mercado, foi atribuído um índice de resposta de flotação igual a zero.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Sistema ar-água-tensoativo

Os tensoativos são moléculas heteropolares de cargas distintas (aniônicos, catiônicos, anfóteros ou não iônicos), sua estrutura é formada por uma cabeça hidrofílica e uma calda hidrofóbica. A Tabela 4.1 apresenta os sete tensoativos que foram empregados com caráter espumantes nesse trabalho, relacionando o seu tipo e a respectiva CCC determinada pela análise das Figuras 4.2 a 4.5. Os valores do diâmetro médio e do diâmetro médio de Sauter para cada um dos tensoativos estão expostos no Anexo 1.

Tabela 4.1 - Caracterização dos tensoativos

Tipo	Tensoativo	CCC [ppm]
Aniônico	SDBS	60
	Lupromin	40
Catiônico	PolyDADMAC MMW	5
Anfótero	Tensoativo-F	40
	Genagen	40
Não iônico	Pluronic F-127	30
	Triton X-100	50

Fonte: Autora, 2021.

A Figura 4.1 mostra o comportamento de cada um dos tensoativos submetidos à medidas da tensão superficial para as concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 ppm. O objetivo foi analisar e quantificar a diminuição da tensão superficial com o aumento da concentração das soluções para cada um dos tensoativos.

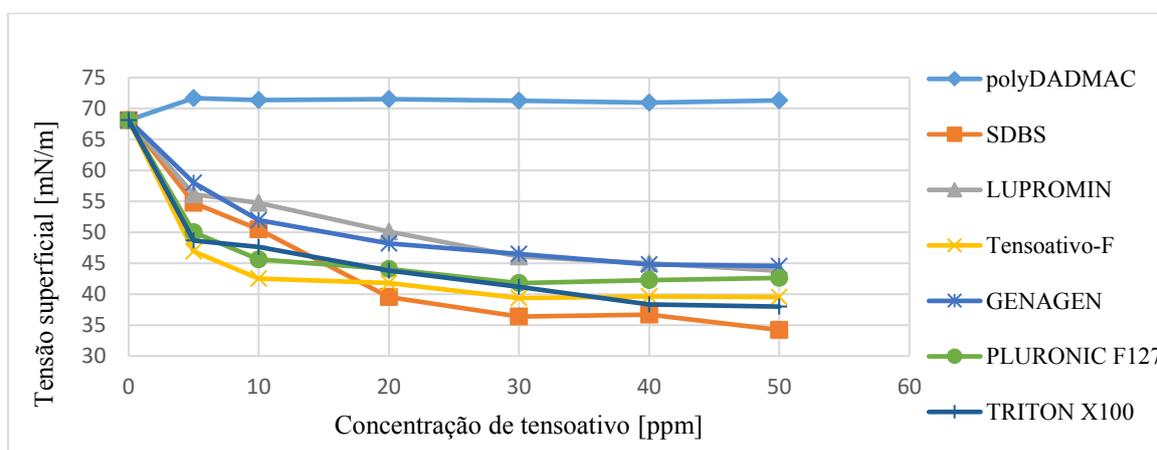


Figura 4.1 - Tensão superficial para cada um dos tensoativos. (Fonte: Autora, 2021)

Os resultados confirmam que praticamente todos os tensoativos utilizados foram capazes de reduzir a tensão superficial com o aumento da concentração das soluções, exceto o tensoativo catiônico (polyDADMAC) que manteve a tensão superficial independente da concentração da solução. A seguir é apresentado a sequência (da maior para menor) da diminuição da tensão superficial: SDBS < Triton X-100 < Tensoativo-F < Pluronic F-127 < Lupromin < Genagen < PolyDADMAC.

4.1.1. Tensoativo Aniônico

Ao analisar a tensão superficial dos tensoativos aniônicos percebe-se que o SDBS atinge uma tensão superficial menor do que o Lupromin. A Figura 4.2 mostra a relação do diâmetro de Sauter das bolhas nos sistema ar-água com a concentração dos tensoativos aniônicos. Observa-se que o diâmetro de Sauter das bolhas para o SDBS diminui continuamente com o aumento concentração da solução de tensoativo empregada. Entretanto, o Lupromin possui um comportamento diferente, o tamanho do $D_{3,2}$ das bolhas diminui linearmente até atingir a concentração de 40ppm, porém a partir deste valor o valor de $D_{3,2}$ se manteve constante. Sendo assim, pode-se considerar que a CCC foi atingida para o Lupromin, mas não para o SDBS. Neste trabalho, foi utilizada a concentração de 60 ppm para o SDBS como um indicativo da CCC.

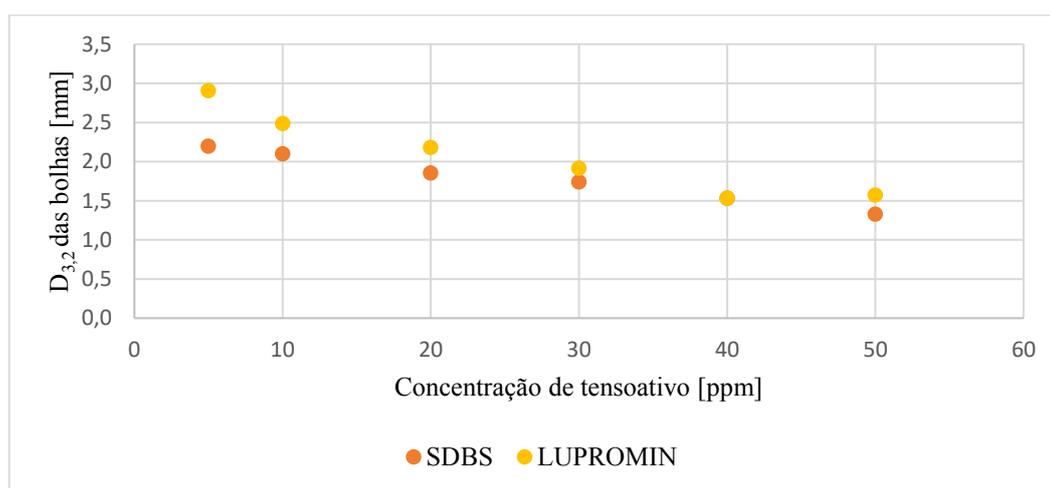


Figura 4.2- Diâmetro de Sauter para os tensoativos aniônicos. (Fonte: Autora, 2021).

Ao analisar o diâmetro de bolha e a tensão superficial, observou-se o esperado de que o SDBS formasse bolhas menores do que o Lupromin visto que o mesmo apresentou uma tensão superficial menor quando comparadas nas mesmas concentrações.

4.1.2. Tensoativo Catiônico

A Figura 4.1 mostra que a tensão superficial do polyDADMAC não é sensível a variação de concentração na faixa analisada. A Figura 4.3, apresenta a confirmação desse comportamento através das medidas de $D_{3,2}$ das bolhas para o sistema ar-água em função da concentração da solução de tensoativo, pois o tamanho de bolha também não possui uma variação significativa em diferentes concentrações. O polyDADMAC não possui caráter espumante, como observado durante os testes, o que pode não ser interessante para um sistema de flotação. Além disso, por apresentar maiores tensões superficiais, o tamanho das bolhas na presença de polyDADMAC foram os maiores dentre todos os tensoativos utilizados. Como os íons desse tensoativo e o dipolo da molécula de água interagem por íons-dipolo que são mais forte do que as ligações de hidrogênio, isso explica o aumento da tensão superficial.

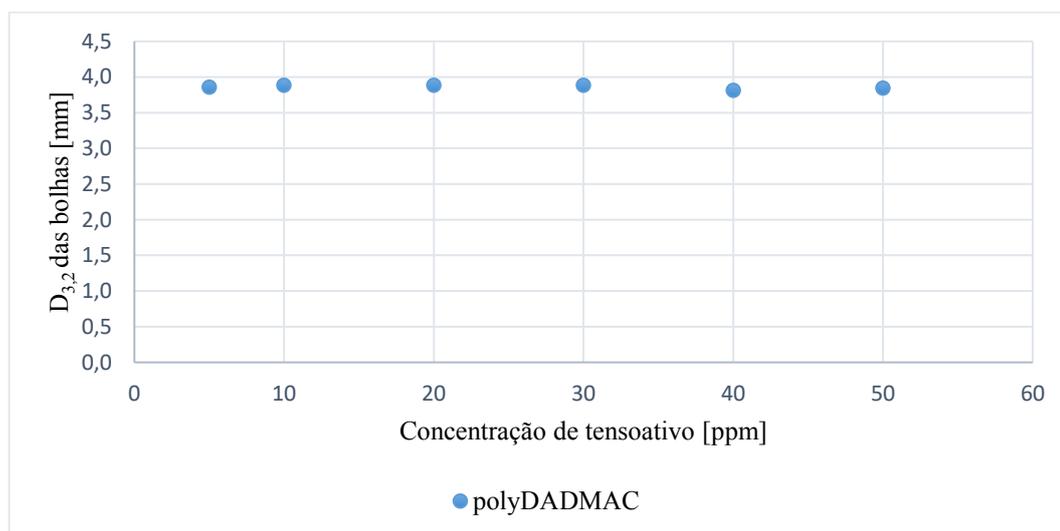


Figure 4.3 - Diâmetro de Sauter para o tensoativo catiônico. (Fonte: Autora, 2021).

4.1.3. Tensoativos Anfóteros

A Figura 4.4 mostra o comportamento do $D_{3,2}$ das bolhas mediante o aumento de concentração dos tensoativos anfóteros. Como pode ser visto o comportamento de ambos os tensoativos é muito semelhante. O diâmetro médio de Sauter das bolhas diminui linearmente até atingir a concentração de 40ppm, quando se mantém constante tanto para o tensoativo-F quanto para o Genagen. Como o $D_{3,2}$ das bolhas possui uma variação insignificante, nota-se que a CCC foi atingida em torno de 40ppm. Embora os tensoativos possuíssem diferentes tensões superficiais, eles apresentaram comportamento semelhante, bem como seus tamanhos de bolhas.

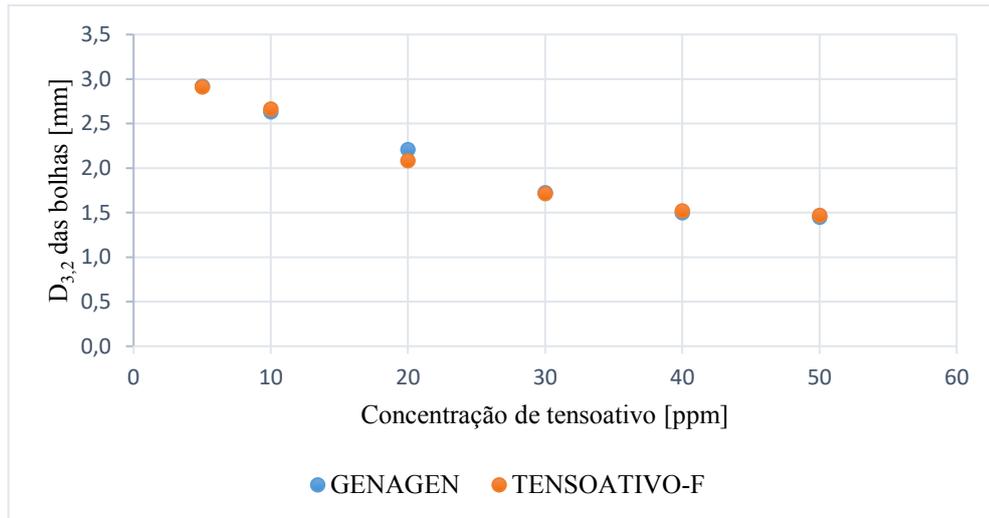


Figure 4.4 - Diâmetro de Sauter para os tensoativos anfóteros. (Fonte: Autora, 2021).

4.1.4. Tensoativos Não Iônicos

A Figura 4.5 apresenta a contínua diminuição do $D_{3,2}$ das bolhas no sistema ar-água-tensoativo em função do aumento de concentração de solução de Triton X-100, ou seja, não foi possível alcançar a CCC na faixa de concentração investigada. Contudo, para o Pluronic-F127, o $D_{3,2}$ das bolhas diminui até atingir a concentração de 30ppm e depois praticamente se mantém constante, certificando que atingiu a concentração crítica de coalescência. Assim, como a tensão superficial do Triton X-100 era ligeiramente menor que do Pluronic-F127, o tamanho de bolha procedeu da mesma maneira. Neste trabalho foi utilizada concentração de 50ppm para o Triton X-100 para representar a CCC.

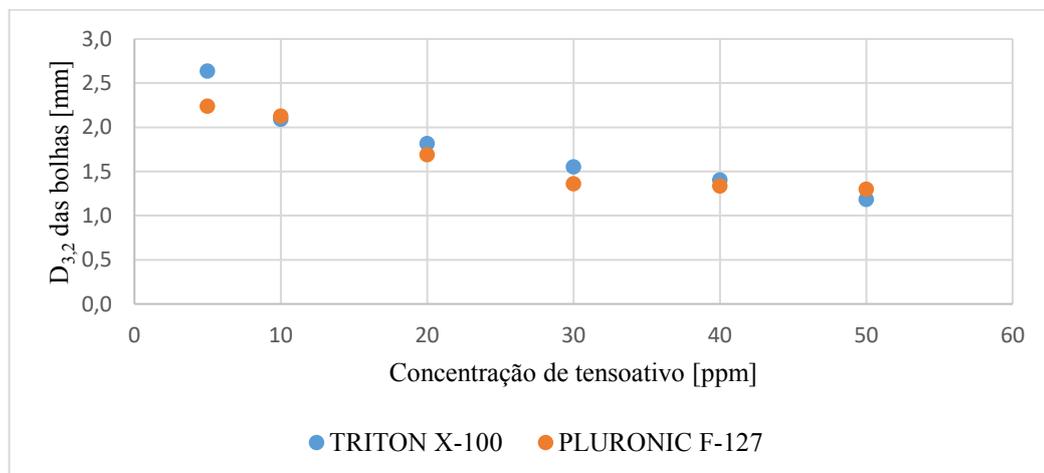


Figura 4.5 – Diâmetro de Sauter para os tensoativos não iônicos. (Fonte: Autora, 2021).

4.2. Sistema com minério

4.2.1. Caracterização da amostra de alimentação

A caracterização granulométrica foi realizada por REIS (2019). As amostras de rocha fosfática utilizadas nesse trabalho foram de tamanho de partícula intermediário com diâmetro médio de Sauter de 50,86 μm , como mostrado na seção 3.4.1.2. Essas amostras de alimentação foram submetidas a caracterização química empregando o método de fluorescência de raios-X no Laboratório de Multiusuário da FEQ/UFU. A Tabela 4.2, apresenta a composição química e seus respectivos teores.

Tabela 4.2 - Caracterização química das amostras de alimentação

Composição Química	Teor [%]
CaO	27,57
Fe ₂ O ₃	24,45
P₂O₅	20,66
SiO ₂	12,44
TiO ₂	8,41
BaO	2,74
Br	1,56
Al ₂ O ₃	1,27
SO ₃	0,79
SrO	0,72
MgO	0,69
MnO	0,46
Nb ₂ O ₅	0,35
ZrO ₂	0,33
La ₂ O ₃	0,18
Cr ₂ O ₃	0,07
ZnO	0,05
Y ₂ O ₃	0,04
ThO ₂	0,03
NiO	0,03
CuO	0,03

Fonte: Autora, 2021.

Como pode ser visto na Tabela 4.2 pentóxido de fósforo está abaixo das especificações de mercado (30 a 33%, no mínimo), e a relação entre o óxido de cálcio e o pentóxido de fósforo é de 1,33 podendo assim ser utilizada a recuperação baseada no óxido de cálcio como apresentado na Equação 3.4 da seção 3.4.4. Além disso, os minerais de ganga que aparecem em maior proporção são os óxidos férrico e de silício.

4.2.2. Resultados da influência de tensoativos no sistema de flotação da apatita

Os ensaios de flotação foram realizados conforme as Tabelas 3.3 a 3.5. Os resultados obtidos de teor de P_2O_5 e recuperação de apatita, assim como o diâmetro de bolha, para cada um dos experimentos variando os tensoativos, a concentração de tensoativo adicionada ao sistema e o valor do pH, foram analisados por meio do *software* STATISTICA. Os valores de recuperação em função do teor de P_2O_5 foram calculados e estão expostos no Anexo 2 para cada um dos tensoativos, porém o trabalho presente levou em consideração a recuperação de apatita como mostrado na metodologia.

Primeiramente foi realizado um planejamento fatorial de dois níveis para investigar se o comportamento dos tensoativos de mesmo tipo era similar, e em seguida foi aplicado o método regressão múltipla para cada um dos tensoativos com objetivo de quantificar os efeitos das variáveis nos resultados de flotação.

Para analisar qual era o melhor teste foi calculado um índice de resposta da flotação, dado pela Equação 3.5 da seção 3.4.5. Foi atribuído o dobro do peso para a recuperação de apatita quando comparado ao teor de fósforo. Pois, como descrito por Chaves, Leal Filho e Braga (2018), atingir valores de teor e recuperação desejados em apenas uma etapa não é muito fácil. Por isso é realizada uma etapa de flotação rougher, em que se obtém uma recuperação mais elevada do concentrado, entretanto possuindo um teor menor. Em seguida esse concentrado passa por uma flotação cleaner com objetivo de atingir maiores teores de fósforo do que na etapa anterior. No presente trabalho foi realizada apenas a flotação rougher, logo, o objetivo é atingir valores de recuperação de apatita mais altos com um teor de fósforo não muito baixos. E por essa razão atribuiu-se o dobro do peso para a resposta recuperação de apatita.

Com intenção de analisar o comportamento do sistema de flotação da apatita em coluna na presença de tensoativo, foram realizados experimentos sem adição deles. A Figura 4.6, mostra os resultados de teor de P_2O_5 e recuperação de apatita para os testes sem tensoativos. A variação do diâmetro médio de Sauter das bolhas é apresentada na Tabela 4.3, referente aos

mesmos testes variando o pH. A flotação efetuada em pH ácido resultou nos piores valores de teor e recuperação. Isso pode ser explicado porque o coletor utilizado na flotação era um ácido graxo saponificado. A fórmula química genérica para o ácido graxo é R-COOH, em solução aquosa ele pode sofrer ionização segundo a Equação 4.1.

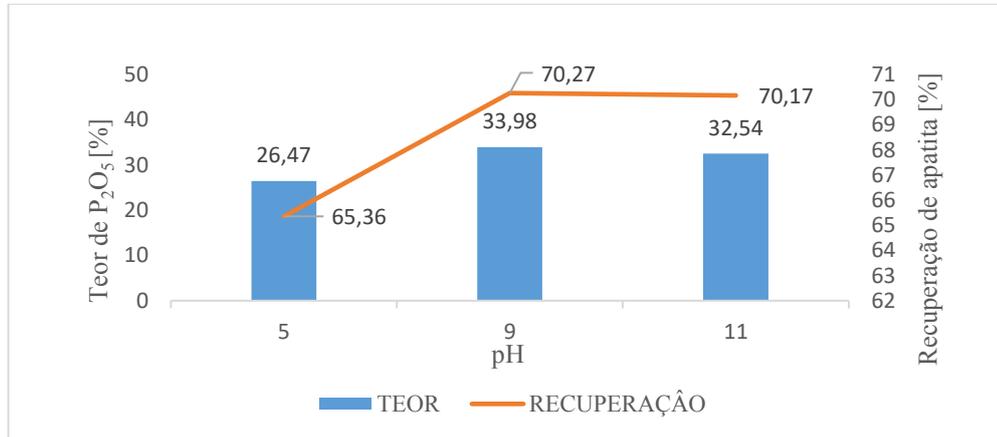


Figura 4.6 - Desempenho de flotação sem tensoativo. (Fonte: Autora, 2021).

Tabela 4.3 - Diâmetro de Sauter médio das bolhas para diferentes condições de flotação.

pH	D ₃₂ [mm]
5	1,81
9	1,31
11	1,13

Fonte: Autora, 2021.

Segundo Baltar (2010), a ionização do óleo de arroz saponificado utilizado como coletor é dependente do pH e dificilmente ocorre em pHs ácidos pelo fato de existir excesso de carga superficial positiva, resultando na reação entre o íon carboxílico e o íon hidrônio, isto é, o coletor retorna a sua estrutura molecular, como pode ser visto no diagrama de especiação na Figura 4.7. Em pH ácido o coletor não sofre ionização, e como consequência, o coletor adsorve fisicamente na superfície do mineral, sendo esta, uma adsorção fraca e, por isso, o ângulo de contato é baixo, e a formação de espuma é insuficiente para atingir teor e recuperação de apatita desejados (CAO et al., 2015). Nessa condição, a disponibilidade de íons coletor é menor e então não tem uma cobertura suficiente, logo, tem-se uma redução na recuperação. Além disso, obteve-se o maior diâmetro de Sauter das bolhas de ar (D₃₂=1,81mm) e, por isso, a espuma é mais instável do que nas outras condições estudadas.

Para pHs alcalinos, tanto o teor quanto a recuperação estão dentro das especificações de mercado. A melhor condição de flotação sem tensoativo foi para o pH 9, atingindo

aproximadamente 34% de teor de P_2O_5 , e 70,27 de recuperação de apatita. Como mostrado por Mata (2019), o coletor em meio alcalino e aquoso sofre ionização, formando monômero oleato (R^-) e seu dímero (R_2^{2-}). Nessa condição, como a apatita e o coletor possuem cargas negativas tem-se uma adsorção química entre eles e, conseqüentemente, um maior ângulo de contato. Como tem-se um pico dos compostos ionomoleculares (R_2H^-), então a flotação é favorecida por minimizar a repulsão entre os íons, pois esses compostos ionomoleculares estão entre esses íons.

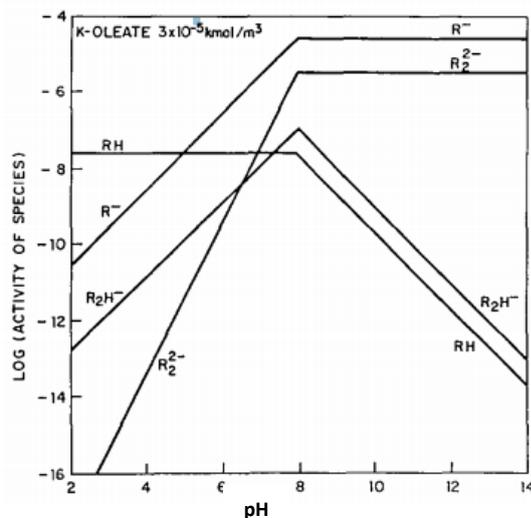


Figura 4.7 - Diagrama de especiação para o ácido oleico em função do pH. (Fonte: ANANTHAPADMANABHAN; SOMASUNDARAN, 1988).

Entretanto, elevando o pH para 11 percebe-se uma diminuição no teor e praticamente mantém a recuperação. Esse comportamento de decréscimo na flotabilidade de apatita a partir de pHs acima de 10 se deve ao fato da apatita se tornar menos hidrofóbica, diminuindo assim o ângulo de contato. Nessa condição, tem-se uma predominância dos dímeros que são constituídos por dois íons de ácido graxo no sentido inverso. Quando há adsorção na superfície da apatita, a parte polar estará voltada para a solução, isso explica a diminuição do ângulo de contato e a diminuição da flotação verdadeira, visto que tem-se uma diminuição dos compostos ionomoleculares (MATA, 2019; CAO et al., 2015). Como a recuperação de apatita se mantém quando comparada com pH 9, percebe-se que mesmo não acontecendo uma adsorção satisfatória ocorreu arraste hidrodinâmico, visto que nessa condição tem-se o menor diâmetro de bolhas ($D_{3,2} = 1,13\text{mm}$), permitindo assim, que a espuma se torne mais estável.

De maneira geral a distribuição do tamanho de bolhas para cada uma das condições estudadas foi analisada por meio do diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$), que sofreu uma redução com o aumento do pH (Tabela 4.4). Isso explica a baixa estabilidade da espuma durante a flotação em pH 5, pois em pH ácido não aconteceu uma adsorção satisfatória, assim como a

distribuição do tamanho de bolhas eram maiores e não favoreceu a flotação verdadeira. Por outro lado, em pH 11, a espuma era mais estável e a distribuição do tamanho de bolhas era menor e, com isso, não favorecia o fenômeno de coalescência de bolhas. Logo, mesmo com o decréscimo da flotação verdadeira o arraste hidrodinâmico era beneficiado, permitindo assim, a manutenção da recuperação de apatita, porém não superou o comportamento satisfatório no processo de flotação como para a condição de pH 9. Essa estabilidade da espuma é causada pela resistência do filme líquido da espuma ampliada, o que proporciona uma dispersão das bolhas (BOURNIVAL; ATA; JAMESON, 2017, RAMOS, 2018).

Em todo caso, a melhor condição para a flotação de apatita foi para uma estabilidade intermediária da espuma, pois nessa condição, em pH=9, a estabilidade da espuma era suficiente para proporcionar a flotação verdadeira, de tal forma que diminuiu o fenômeno de coalescência das bolhas, proporcionou uma adsorção satisfatória do coletor e como a estabilidade não era extrema, então não favoreceu tanto o arraste hidrodinâmico ($D_{3,2} = 1,31\text{mm}$), indo ao encontro a teoria proposta de idealidade das propriedades da espuma para atingir uma flotação satisfatória, conforme descrito por Baltar (2010). Além disso, os resultados mostram a influência da força iônica da solução na estabilização da espuma por repulsão da dupla camada elétrica quando analisado o diâmetro de Sauter das bolhas em pH 9 e 11.

4.2.2.1. Análise da classe de tensoativo

Inicialmente, para verificar se existia um comportamento similar entre os tensoativos de mesma classe, foi elaborado um teste de hipótese em que: H_0 os efeitos dos tensoativos são semelhantes; e, H_1 os efeitos dos tensoativos são diferentes (nível de significância de 10%). Isto posto, foi efetuada uma análise a partir de um planejamento fatorial de 2 níveis e 3 variáveis: concentração (x_1), pH (x_2) e tipo de tensoativo (x_3). Nessa análise foi utilizada a adimensionalização como mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Adimensionalização das variáveis

Variável	Codificação	Níveis
Concentração de tensoativo	x_1	$-1 = \frac{CCC}{4}$ $+1 = CCC$
pH	x_2	$-1 = 9$ $+1 = 11$
Tipo de tensoativo	x_3	$-1 = \textit{tensoativo 1}$ $+1 = \textit{tensoativo 2}$

Fonte: Autora, 2021.

4.2.2.1.1. Aniônicos

A Tabela 4.5, apresenta os dados utilizados na flotação de apatita na comparação dos tensoativos aniônicos (SDBS e Lupromin) com intuito de analisar o comportamento deles através dos valores de teor de P_2O_5 , recuperação de apatita e $D_{3,2}$ das bolhas. De maneira geral, a flotação com os dois tensoativos aniônicos apresentaram teor e recuperação acima dos valores desejáveis pelo mercado (30 e 60%, respectivamente), além da adição de tensoativo ter diminuído consideravelmente o $D_{3,2}$ quando comparado com a flotação de apatita sem tensoativo. Os melhores resultados de acordo com o índice de resposta da flotação foram os testes F17 para o SDBS e F47 para o Lupromin. Ambos os tensoativos atingiram melhor desempenho no maior pH porém em concentrações distintas, mas o Lupromin atingiu um índice de resposta superior ao do SDBS nessas condições analisadas. Como foi constatado anteriormente, essa condição seria a melhor para que ocorresse o arraste hidrodinâmico e consequentemente atingiram os maiores valores de recuperação de apatita. Porém, ao analisar a qualidade do produto flotado, percebe-se que a flotação verdadeira foi favorecida em pH 9, pois nessa condição se obteve os melhores resultados para o teor de P_2O_5 .

Tabela 4.5- Resultados da influência da concentração e pH no desempenho da flotação de apatita para tensoativos aniônicos.

Teste	Ct [ppm]	pH	Tipo	Teor P_2O_5 [%]	Recuperação Apatita [%]	$D_{3,2}$ [mm]	Índice de resposta da flotação
F28	15 = ¼ CCC	9	SDBS	34,58	66,21	0,81	3,36
F8	60 = CCC	9	SDBS	33,63	65,28	0,81	3,30
F29	15 = ¼ CCC	11	SDBS	32,10	65,24	0,75	3,24
F17	60 = CCC	11	SDBS	33,03	69,74	0,82	3,43
F46	10 = ¼ CCC	9	Lupromin	33,87	69,46	0,98	3,44
F25	40 = CCC	9	Lupromin	33,76	70,05	0,98	3,46
F47	10 = ¼ CCC	11	Lupromin	32,57	74,73	0,89	3,58
F26	40 = CCC	11	Lupromin	32,46	71,29	0,96	3,46

Fonte: Autora, 2021.

A Tabela 4.6 mostra os efeitos e o p-valor para o coeficiente linear e os parâmetros relacionados as variáveis significativas para a resposta teor de P_2O_5 do flotado ($R^2=0,89$). Logo, observa-se que os dois tensoativos aniônicos tiveram comportamento semelhante na flotação

da apatita em coluna, pois a variável tipo de tensoativo (x_3) nem suas interações foram significativas. A variável que apresentou o maior efeito foi o pH e sua interação com a concentração do tensoativo. Além disso, como ambos tensoativos possuem cargas superficiais negativas, assim como a apatita e o coletor utilizado no sistema de flotação, então foi observado um efeito significativo no teor de P_2O_5 pelas variáveis pH e a interação concentração de tensoativo-pH.

Tabela 4.6 - Efeitos no teor de P_2O_5 para as variáveis significativas na flotação com tensoativo aniônicos.

Variáveis	Efeito	p-valor
Coefficiente linear	33,250	0,000
x_2	-1,420	0,002
x_1x_2	0,470	0,099

Fonte: Autora, 2021.

O comportamento da recuperação de apatita foi diferente do teor, conforme pode ser observado na Tabela 4.7 ($R^2= 0,83$). O Lupromin possuiu claramente melhores resultados de recuperação do que o SDBS (Tabela 4.5), e isso pode ser explicado pelo fato da CCC do Lupromin ser mais baixa, logo sua espuma é mais estável favorecendo o arraste hidrodinâmico. A Tabela 4.7 mostra que a variável tipo de tensoativo (x_3) é significativa. Como consequência, pode-se afirmar que os efeitos dos tensoativos SDBS e Lupromin são diferentes estatisticamente para a recuperação de apatita.

Tabela 4.7 - Efeitos significativos na recuperação de apatita para tensoativos aniônicos.

Variáveis	Efeito	p-valor
Coefficiente linear	69,001	0,000
x_2	2,498	0,118
x_3	4,765	0,019
x_1x_3	-1,604	0,271

Fonte: Autora, 2021.

Para a distribuição do tamanho de bolhas, pode-se afirmar que o SDBS atingiu tamanho de bolhas menores quando comparado com o Lupromin (Tabela 4.5). De todos os experimentos, o F29 apresentou menor tamanho de bolha, mas atingiu menor teor, devido a variação do pH. Bolhas menores, normalmente melhoram a cinética de flotação, por aumentarem a probabilidade de colisão e de adesão devido a diminuição da velocidade de ascensão (BOURNIVAL; ATA; JAMESON, 2017). Além disso, as variáveis: concentração (x_1), pH

(x_2), tipo de tensoativo (x_3) e as interações x_1x_2 e x_2x_3 são significativas estatisticamente ($R^2 = 0,999$) (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Efeitos das variáveis significativas para o diâmetro de bolha para tensoativos aniônicos.

Variáveis	Efeito	p-valor
Coefficiente linear	0,874	0,000
x₁	0,034	0,001
x₂	-0,038	0,001
x₃	0,155	0,000
x₁x₂	0,041	0,000
x₂x₃	-0,014	0,007

Fonte: Autora, 2021.

Em outras palavras, para o tamanho de bolhas, os tensoativos não são estatisticamente iguais e essas variáveis afetam diretamente no $D_{3,2}$ das bolhas. Ao analisar a estabilidade da espuma, que está relacionada com o $D_{3,2}$, percebe-se que, mesmo que o Lupromin possua tamanho de bolhas superiores, a estabilidade da espuma é maior por possuir a CCC mais baixa do que do SDBS. Como mostrado anteriormente, espumantes mais potentes atingem um valor de CCC mais baixo e conseqüentemente uma maior estabilidade da espuma, pois isso é uma característica por possuírem superfícies mais ativas (CHO; LASKOWSKI, 2002). Essa instabilidade da espuma explica a razão do teor de apatita ser sempre um pouco mais elevado quando foi utilizado o tensoativo SDBS, pois acarreta maior drenagem de partículas arrastadas hidraulicamente.

4.2.2.1.2. Anfóteros

A tendência do desempenho da flotação de apatita mediante a adição de tensoativo anfótero é mostrada na Tabela 4.9. Os melhores resultados foram nos testes F40 para o tensoativo-F e F22 para o Genagen, ambos possuem melhor performance em condições distintas. Comparando os melhores testes, nessa condição o tensoativo-F seria mais vantajoso, pois ele atinge um índice de resposta da flotação maior do que o Genagen e, por ser em concentração de tensoativo e pH inferiores, então teria um gasto menor de reagente. Entretanto, todas as condições atingiram valores de teor e recuperação desejados (acima de 30 e 60%

respectivamente), exceto o teste F19, além de terem sido eficientes na redução do diâmetro de bolhas quando adicionados no sistema de flotação.

Tabela 4.9 - Resultados da influência da concentração e pH no desempenho da flotação de apatita para tensoativos anfóteros.

Teste	Ct [ppm]	pH	Tipo	Teor P ₂ O ₅ [%]	Recuperação Apatita [%]	D _{3,2} [mm]	Índice de resposta da flotação
F40	10 = ¼ CCC	9	Tensoativo-F	33,68	73,27	0,74	3,57
F4	40 = CCC	9	Tensoativo-F	32,82	70,83	0,76	3,45
F41	10= ¼ CCC	11	Tensoativo-F	32,55	70,86	0,74	3,45
F19	40= CCC	11	Tensoativo-F	32,57	59,40	0,73	0
F44	10= ¼ CCC	9	Genagen	33,34	68,57	0,78	3,40
F21	40 = CCC	9	Genagen	32,23	66,44	0,75	3,29
F45	10 = ¼ CCC	11	Genagen	33,28	71,07	0,84	3,48
F22	40 = CCC	11	Genagen	32,37	74,41	0,66	3,56

Fonte: Autora, 2021.

Como pode ser visto o teor não possui uma flutuação expressiva nos experimentos com os tensoativos anfóteros (Tabela 4.9). Ao analisar os efeitos calculados (Tabela 4.10 com R² de 0,88), a partir dos resultados do planejamento fatorial 2^K, é constatado que a concentração de tensoativo afeta significativamente no teor de P₂O₅. Isso pode ser explicado pelo fato de que, em concentrações mais altas desse reagente a flotação já iniciava com uma espuma muito estável e, repentinamente, ela desaparecia. Como ambos tensoativos em pH básico não possuem afinidade pelo mineral de apatita (FRANÇOSO, 2021), então eles podem ter influenciado muito mais na estabilidade da espuma do que nas propriedades superficiais do minério de apatita.

Tabela 4.10 - Efeitos no teor de P₂O₅ para as variáveis significativas na flotação com tensoativo anfóteros.

Variáveis	Efeito	p-valor
Coefficiente linear	32,855	0,000
x ₁	-0,715	0,034
x ₂	-0,325	0,191
x ₁ x ₃	-0,295	0,224
x ₂ x ₃	0,365	0,155

Fonte: Autora, 2021.

Conclui-se também pelos resultados da Tabela 4.10, que para a resposta teor de P_2O_5 , os tensoativos-F e Genagen são estatisticamente iguais (p-valores maiores que 0,10 para essas variáveis isoladas ou na forma de interação). Além disso, esses tensoativos não foram estatisticamente sensíveis às variações de pH testados, para a resposta teor de fósforo (p-valores maiores que 0,10 para essas variáveis isoladas ou na forma de interação).

Observa-se na Tabela 4.9, que, para o tensoativo-F, a recuperação praticamente se manteve para os testes F4 e F41. Atingindo o valor de recuperação mais elevada (73,27 %) no teste F40, isso pode ter ocorrido pela flotação verdadeira ser mais intensa nessas circunstâncias, fato corroborado pelo maior teor (33,68 %), assim como a presença do arraste hidrodinâmico, também nesse experimento. Entretanto, a recuperação utilizando Genagen foi mais afetada, pois o aumento do pH repercutiu no aumento de recuperação. Essa variação utilizando os dois tensoativos pode ser verificada no cálculo dos efeitos apresentado na Tabela 4.11 em que a recuperação de apatita foi influenciada significativamente pelo pH e por suas interações, inclusive com o tipo de tensoativo ($R^2=0,84$). Além disso, pode-se perceber que em pH 11 ocorreu o arraste hidrodinâmico mais acentuado do que em pH 9, para o Genagen, pois comparando testes com mesma concentração, nota-se que os teores são iguais e as recuperações maiores quando se aumenta o valor do pH. Logo, mesmo afetando pouco o teor, ao variar o tensoativo utilizado, influenciou significativamente na recuperação de apatita (por meio da interação com o pH), conseqüentemente, eles possuem comportamento diferentes mesmo sendo de mesma classe.

Tabela 4.11 - Efeitos significativos na recuperação de apatita para tensoativos anfóteros.

Variáveis	Efeito	p-valor
Coefficiente linear	70,766	0,000
x₂	1,977	0,096
x₁x₂	1,930	0,102
x₂x₃	3,257	0,023

Fonte: Autora, 2021.

Para o tamanho de bolhas, a Tabela 4.12 mostra que apenas os efeitos da concentração do tensoativo (x_1) e das interações concentração-pH e concentração-tipo de tensoativo (x_1x_2 e x_1x_3 respectivamente), foram significativas ($R^2=0,85$). De forma geral, o tamanho de bolhas para o tensoativo-F não possui uma variação expressiva, enquanto para o Genagen, a melhor condição de flotação atingiu o menor $D_{3,2}$ das bolhas (Tabela 4.9). Como a interação x_1x_2 é significativa, deve ter afetado na estabilidade da espuma e, por isso, nessa condição de maior

estabilidade das bolhas favoreceu o arraste hidrodinâmico. Ao analisar o teor de flotado, foi observado que o maior teor de P_2O_5 atingido (33,34%) para o Genagen, foi um tamanho intermediário de bolhas, concordando com a teoria da estabilidade da espuma. Pois, segundo Baltar (2010) a estabilidade da espuma deve ser apenas o suficiente para garantir que tenha a remoção das partículas hidrofóbicas e um excesso de estabilidade provoca o arraste hidrodinâmico e aprisionamento físico de partículas de ganga. Por mais que o tipo de tensoativo isolado não afeta no diâmetro de bolha, a interação x_1x_3 afeta, então eles não podem ser considerados estatisticamente iguais para esta resposta.

Tabela 4.12 - Efeitos das variáveis significativas para o diâmetro de bolha para tensoativos anfóteros.

Variáveis	Efeito	p-valor
Coefficiente linear	0,748	0,000
x1	-0,052	0,047
x1x2	-0,045	0,071
x1x3	-0,056	0,038

Fonte: Autora, 2021.

4.2.2.1.3. Não iônicos

A Tabela 4.13 mostra os resultados do desempenho da flotação na presença de tensoativos não iônicos. Para o Pluronic F-127 o teste F6 foi o melhor resultado, considerando o maior índice de resposta da flotação, além de apresentar o maior valor para a recuperação de apatita. Por outro lado, para o Triton X-100, o melhor resultado foi obtido no teste F49. Observa-se também que a melhor condição do Triton X-100 supera a melhor condição do Pluronic F-127, quando é analisada a qualidade do produto flotado por meio do teor de P_2O_5 , entretanto, analisando o índice de resposta de flotação e a recuperação de apatita, a melhor condição do Pluronic-F-127 supera a do Triton X-100.

Para ambos os tensoativos em pH 9, ao aumentar a concentração dos reagentes o teor de fósforo diminuiu, porém em pH 11 ocorreu o oposto. No entanto, ao manter a concentração em $\frac{1}{4}$ CCC, para todos os testes observou-se uma diminuição no teor com o aumento de pH, enquanto na concentração CCC fixa, o aumento de pH resultou em um aumento no teor de P_2O_5 .

Tabela 4.13 – Resultados da influência da concentração e pH no desempenho da flotação de apatita para tensoativos não iônicos.

Teste	Ct [ppm]	pH	Tipo	Teor P ₂ O ₅ [%]	Recuperação Apatita [%]	D _{3,2} [mm]	Índice de resposta da flotação
F32	7,5 = ¼ CCC	9	Pluronic	34,55	61,54	0,78	3,20
F6	30 = CCC	9	Pluronic	30,33	74,71	0,71	3,50
F33	7,5 = ¼ CCC	11	Pluronic	32,89	68,56	0,84	3,38
F18	30 = CCC	11	Pluronic	33,08	68,47	0,68	3,39
F48	12,5 = ¼ CCC	9	Triton	32,40	64,10	0,78	3,22
F23	50 = CCC	9	Triton	31,84	69,51	0,77	3,38
F49	12,5 = ¼ CCC	11	Triton	33,39	70,63	0,83	3,47
F24	50 = CCC	11	Triton	33,78	67,85	0,83	3,39

Fonte: Autora, 2021.

Ao analisar os resultados do teor de P₂O₅ para a flotação realizada com os tensoativos não iônicos, observa-se uma grande flutuação dos dados, por isso quando foi calculado os efeitos estatísticos do planejamento fatorial de dois níveis e três variáveis para o Pluronic F-127 e Triton X-100, nenhuma das variáveis foram significativas ($R^2=0,87$), como mostrado na Tabela 4.14. Diante disso, os efeitos dos tensoativos não iônicos podem ser considerados estatisticamente iguais.

Tabela 4.14 - Efeitos no teor de P₂O₅ para as variáveis significativas na flotação com tensoativo não iônicos.

Variáveis	Efeito	p-valor
Coefficiente linear	32,783	0,008
x ₁	-1,050	0,439
x ₂	1,005	0,452
x ₃	0,140	0,898
x ₁ x ₂	1,340	0,365
x ₁ x ₃	0,965	0,465
x ₂ x ₃	0,460	0,689

Fonte: Autora, 2021.

A Tabela 4.15 apresenta os resultados dos efeitos para a recuperação de apatita, em que verifica-se que a concentração de tensoativo e as interações entre concentração e pH, assim como concentração e tipo de tensoativo possuem efeitos significativos ($R^2= 0,91$). Logo, os

efeitos dos tensoativos Pluronic F-127 e Triton X-100 não são estatisticamente iguais para a recuperação de apatita. Porque, mesmo que a variável tipo de tensoativo não seja significativa de maneira isolada, a interação entre tipo de tensoativo e concentração afeta significativamente na recuperação da apatita.

Tabela 4.15 - Efeitos significativos na recuperação de apatita para tensoativos não iônicos.

Variáveis	Efeito	p-valor
Coefficiente linear	68,171	0,000
x₁	3,929	0,022
x₁x₂	-5,359	0,008
x₁x₃	-2,614	0,074

Fonte: Autora, 2021.

Foi observado na realização dos experimentos de flotação que ao ser adicionado o tensoativo Triton X-100 na concentração de $\frac{1}{4}$ CCC, a espuma repentinamente acabava. Esse comportamento explica os valores mais baixos de recuperação de apatita quando a flotação ocorreu em pH 9 (Tabela 4.13), pois nesse pH observou-se também valores menores de teor de P_2O_5 , que pode ter indicado a presença de arraste hidrodinâmico e como a flotação foi muito rápida, a drenagem não teve tempo suficiente de ocorrer.

Para a resposta tamanho de bolhas, percebeu-se que não existiu uma variação expressiva dos dados obtidos (Tabela 4.13). Por isso ao analisar os efeitos das variáveis x_1 , x_2 e x_3 , assim como suas interações, apresentados na Tabela 4.16, nenhuma delas foram estatisticamente significativas para o $D_{3,2}$ das bolhas ($R^2=0,822$).

Tabela 4.16 - Efeitos das variáveis significativas para o diâmetro de bolha para tensoativos não iônicos.

Variáveis	Efeito	p-valor
Coefficiente linear	0,766	0,0230
x_1	-0,035	0,640
x_2	0,062	0,464
x_3	0,076	0,400
x_1x_2	-0,0490	0,539
x_1x_3	0,030	0,685
x_2x_3	-0,003	0,965

Fonte: Autora, 2021.

Entretanto, observa-se na Tabela 4.13 que diâmetros de bolha menores, em geral levaram a maiores recuperação e menor teor de P_2O_5 , o que condiz com o esperado, pois a maior estabilidade da espuma causa arraste hidrodinâmico. Ao analisar o aumento de pH, mantendo a concentração de tensoativo constante, existe um pequeno aumento do diâmetro quando é utilizado o Triton X-100, entretanto para o Pluronic F-127 o comportamento não é o mesmo para ambas as concentrações. Como o Triton X-100 possui uma CCC mais elevada do que do Pluronic F-127, percebeu-se uma maior estabilidade da espuma quando foi utilizado o Pluronic F-127 nos experimentos (CHO; LASKOWSKI, 2002). Fixando o pH, o diâmetro de bolha tende a diminuir com o aumento da concentração do tensoativo, o que era esperado (BALTAR, 2010). Porém, para o Triton X-100 em pH 11 o aumento de concentração do tensoativo não influenciou no diâmetro de bolha, mas interferiu no desempenho de flotação.

4.2.2.2. Análise para cada tensoativo

Os resultados de teor (Y_1) e recuperação de apatita (Y_2), assim como o diâmetro de bolha (Y_3) obtidos para cada um dos tensoativos a partir da variação da concentração de tensoativo (x_1) adicionado ao sistema e pH (x_2), foram analisados por meio do método de regressão múltipla. O objetivo era avaliar os efeitos principais, interações e contribuições quadráticas das variáveis sobre as respostas para um nível de significância de 10%.

Os ensaios de flotação foram efetuados conforme as Tabela 3.4 e 3.5. Os resultados de teor de P_2O_5 , recuperação de apatita e o diâmetro de bolhas, obtidos para cada um dos experimentos com diferentes tensoativos, a partir da variação da concentração de tensoativo adicionada ao sistema de flotação e do valor do pH, foram analisados por meio do *software* STATISTICA. Essas variáveis foram adimensionalizadas conforme apresentado na Tabela 4.17, seguindo o planejamento experimental proposto para cada tensoativo.

Tabela 4.17 - Adimensionalização das variáveis.

Variável	Faixa experimental	Adimensionalização
Concentração de tensoativo	0 a CCC	$x_1 = \frac{Ct - \bar{Ct}}{\frac{1}{2}(Ct_{max} - Ct_{min})}$
pH	5 a 11	$x_2 = \frac{pH - \bar{pH}}{\frac{1}{2}(pH_{max} - pH_{min})}$

Fonte: Autora, 2021.

4.2.2.2.1. PolyDADMAC

A Tabela 4.18 apresenta os resultados adquiridos a partir das variações da concentração de polyDADMAC e pH. Como pode ser visto, o pH ácido não proporcionou uma condição satisfatória para a flotação de apatita, pois alguns valores de recuperação e, principalmente do teor de P_2O_5 , ficaram abaixo das exigências de mercado e conseqüentemente o índice de resposta da flotação foi igual a zero. Como comprovado no sistema sem minério, esse tensoativo não apresentou características espumantes e os ensaios de flotação com minério nessas condições tiveram comportamento semelhante com e sem o tensoativo. Como a adsorção do coletor nesse pH é ineficiente e pelo fato do tensoativo polyDADMAC não influenciar significativamente a tensão superficial no sistema ar-água-tensoativo, o mesmo pode ter ocorrido para o sistema com minério. Além disso, esse tensoativo possui cargas positivas, podendo assim ter reduzido a hidrofobicidade da apatita resultando nesse comportamento indesejado para pH ácido.

Tabela 4.18 – Desempenho de flotação ao adicionar polyDADMAC.

Testes	Ct [ppm]	pH	Teor P_2O_5 [%]	Recuperação Apatita [%]	$D_{3,2}$ [mm]	Índice de resposta da flotação
F52	0	5	26,47	65,36	1,81	0
F50	0	9	33,98	70,27	1,31	3,47
F51	0	11	32,54	70,17	1,13	3,42
F38	2,5 = ¼ CCC	5	25,80	52,84	1,54	0
F36	2,5 = ¼ CCC	9	34,05	62,28	1,60	3,21
F37	2,5 = ¼ CCC	11	32,22	65,84	1,66	3,27
F9	5 = ½ CCC	5	27,10	60,71	1,70	0
F10	5 = ½ CCC	9	33,61	71,26	1,52	3,50
F39	5 = ½ CCC	11	32,63	69,39	1,58	3,40
F1	10 = CCC	5	25,55	52,88	1,73	0
F2	10 = CCC	9	32,20	74,78	1,94	3,57
F20	10 = CCC	11	33,39	52,33	1,46	0

Fonte: Autora, 2021.

Por outro lado, o comportamento para pHs básicos foi distinto. A melhor condição alcançada nesse cenário foi para o teste F2, pois apresentou o maior índice de resposta da flotação com valor de teor de P_2O_5 de 32,20% e os maiores valores de recuperação de apatita e de $D_{3,2}$ das bolhas. Entretanto, ao analisar a qualidade do produto flotado, observou-se o maior teor de P_2O_5 no teste F36. Mesmo que o polyDADMAC não possua características espumantes, em pH básico, o coletor está em seu estado ionizado, ele adsorve no mineral, tornando-o mais hidrofóbico. Como o tensoativo possui cargas superficiais positivas, ele não adsorve quimicamente na apatita, que possui cargas superficiais negativas, logo mesmo que haja uma adsorção no mineral ela não será uma adsorção muito forte. No entanto, essa característica proporcionou atingir recuperação de apatita acentuada (74,78%) mesmo não possuindo propriedades espumantes. O fato do coletor possuir propriedades espumantes, pode ter contribuído para uma flotação satisfatória, exceto para o teste F20. A Figura 4.8 mostra claramente o comportamento do teor de P_2O_5 com a variação da concentração de polyDADMAC, em que os maiores teores são atingidos em pH 9, exceto na CCC do polyDADMAC para essa condição de flotação.

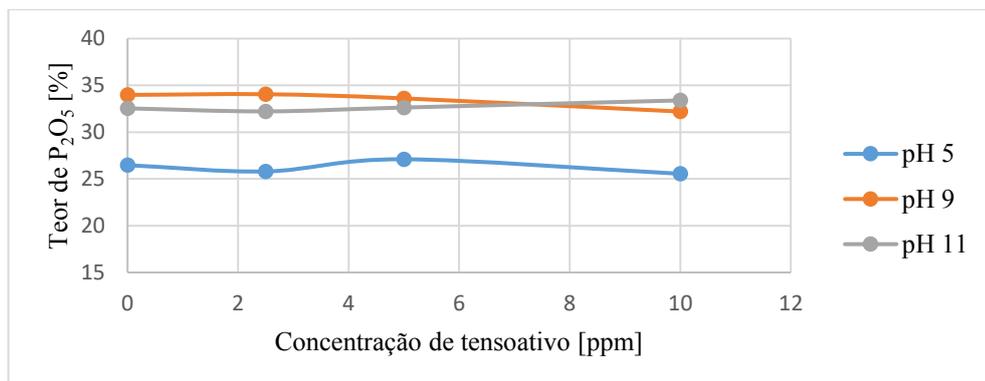


Figura 4.8 - Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de polyDADMAC. (Fonte: Autora, 2021).

A Tabela 4.19 apresenta o cálculo dos coeficientes de regressão relativos as variáveis estatisticamente significativas. A Equação 4.2 representa a equação de regressão para predição do teor de P_2O_5 (Y_1) em função da concentração de tensoativo (x_1) e pH (x_2) para a flotação realizada com adição desse tensoativo catiônico (polyDADMAC). Pelo fato do efeito da concentração do tensoativo não ser significativa a equação é em função apenas de x_2 (contribuição linear e quadrática). Esse resultado demonstra que o pH é a variável que mais afeta no teor de P_2O_5 , pois em meio básico o coletor consegue adsorver na apatita, explicando assim os resultados (MATA, 2019) e como mostrado na Figura 4.8.

Tabela 4.19 - Variáveis com efeitos significativos para o teor de P_2O_5 para o tensoativo polyDADMAC.

Variável	Coefficiente	p-valor
Coefficiente linear	32,748	0,000
x_2	3,233	0,000
x_2^2	-3,285	0,000

Fonte: Autores, 2021.

$$Y_1 = 32,75 + 3,23x_2 - 3,28x_2^2 \quad (R^2 = 0,97) \quad (4.2)$$

Para a resposta recuperação de apatita, nenhuma das variáveis foram significativas devido a flutuação não uniforme dos dados, entretanto a Figura 4.9 apresenta o comportamento da recuperação de apatita nas diferentes condições de pH, com o aumento da concentração de polyDADMAC. Como pode ser observado passando do pH 5 para 9 foi percebido um aumento nos valores de recuperação de apatita. Porém, no pH 11, o comportamento possui uma maior flutuação dos dados atingindo seu mínimo na concentração de 10ppm, o que pode ser explicada pelo decréscimo da adsorção do coletor nessa condição, como explicado para o sistema sem tensoativo em pH 11.

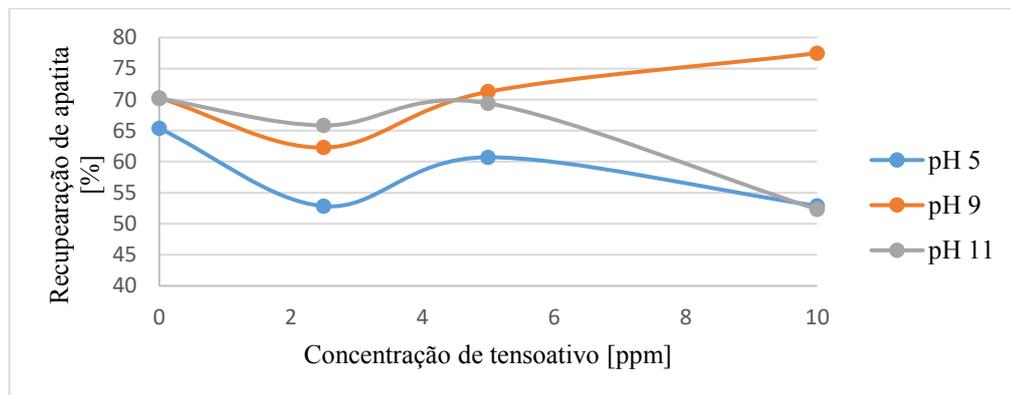


Figura 4.9 - Comportamento da recuperação de apatita na presença do tensoativo polyDADMAC. (Fonte: Autora, 2021).

O diâmetro de bolha da mesma forma não pode ser explicado pela regressão múltipla, ao comparar o sistema sem tensoativo e ao adicioná-lo, em pH ácido, o $D_{3,2}$ das bolhas sofre uma grande variabilidade dos dados ao modificar a concentração de polyDADMAC no sistema de flotação, como mostrado na Figura 4.10. Foi observado que em pH 9 na maior concentração atingiu-se o maior diâmetro de bolhas, e quando comparado o sistema sem tensoativo e na presença do polyDADMAC, nota-se que existe um aumento do $D_{3,2}$ das bolhas para o sistema em pH básico e o oposto em pH = 5. Como existe uma leve variação no diâmetro de bolhas ao

adicionar tensoativo, logo, pode-se inferir que existe uma interação entre o coletor e o polyDADMAC.

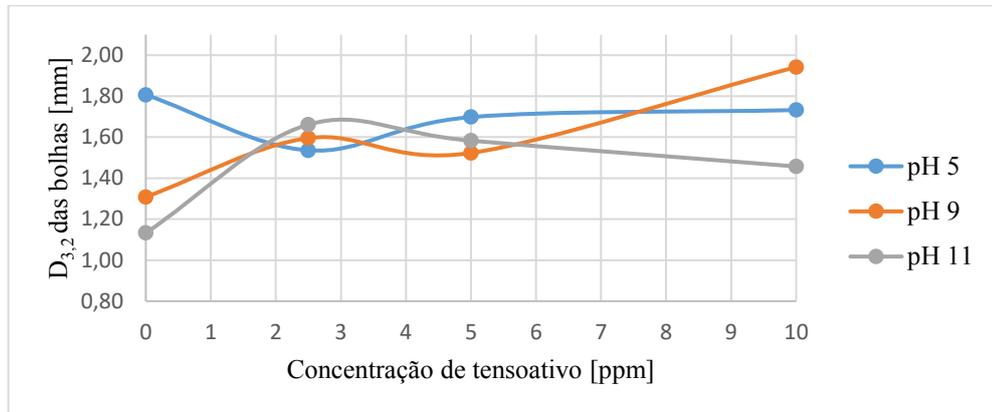


Figura 4.10 - Comportamento do diâmetro de bolhas com o aumento da concentração de polyDADMAC. (Fonte: Autora, 2021).

4.2.2.2.2. SDBS

Para o tensoativo SDBS também foi realizada uma análise dos efeitos das variáveis independentes nas respostas utilizando técnica de regressão. A Tabela 4.20 exhibe as condições de cada experimento e os resultados obtidos. O comportamento em pH ácido também não foi ideal para a flotação, levando a teores e recuperações de P_2O_5 mais baixos que em meio básico. A melhor condição analisando o índice de resposta da flotação e a qualidade do produto flotado foi para o teste F16, atingindo teor e recuperação de P_2O_5 superiores ao sistema sem tensoativo, além disso, o $D_{3,2}$ das bolhas nesse teste foi um dos menores valores desse planejamento, comprovando que o mecanismo prevalecente foi o da flotação verdadeira. Segundo Cheng et. al. (2017), a redução do tamanho de bolhas causa uma redução na velocidade de ascensão das bolhas na coluna de flotação, interferindo diretamente na formação do agregado bolha-partícula que controlam a seletividade e eficácia do processo.

Observa-se também nos resultados da Tabela 4.20, que tanto o teor quanto a recuperação de P_2O_5 sofreram flutuações ao adicionar tensoativo, isso indica que deve haver uma interação entre o SDBS e o coletor. Sendo assim, eles agiram diretamente na química de superfície da apatita, visto que o SDBS, a apatita e o coletor tiveram uma interação, favorecendo a adsorção específica na apatita e o que pode ter aumentado a hidrofobicidade desse mineral. Além disso, o SDBS também teve efeito espumante, interferindo na estabilidade da espuma devido a redução do tamanho de bolhas. Logo, essa influência afetou de maneira satisfatória o resultado da flotação.

Tabela 4.20 – Desempenho de flotação ao adicionar SDBS.

Testes	Ct [ppm]	pH	Teor P ₂ O ₅ [%]	Recuperação Apatita [%]	D _{3,2} [mm]	Índice de resposta da flotação
F52	0	5	26,47	65,36	1,81	0
F50	0	9	33,98	70,27	1,31	3,47
F51	0	11	32,54	70,17	1,13	3,42
F30	15 = ¼ CCC	5	26,09	53,93	0,86	0
F28	15 = ¼ CCC	9	34,58	66,21	0,81	3,36
F29	15 = ¼ CCC	11	32,10	65,24	0,75	3,24
F15	30 = ½ CCC	5	24,34	65,09	0,93	0
F16	30 = ½ CCC	9	34,67	72,44	0,77	3,58
F31	30 = ½ CCC	11	33,42	69,51	0,71	3,43
F7	60 = CCC	5	23,24	66,28	0,85	0
F8	60 = CCC	9	33,63	65,28	0,81	3,30
F17	60 = CCC	11	33,03	69,74	0,82	3,43

Fonte: Autores, 2021.

Aplicando o método da regressão múltipla pode-se confirmar que a concentração do SDBS (x_1), o pH (x_2) tanto no seu termo linear quanto quadrático e a interação entre x_1x_2 influenciaram estatisticamente no teor de P₂O₅. A Tabela 4.21 expressa os coeficientes de regressão das variáveis significativas e a Equação 4.3 representa a equação de predição do teor de P₂O₅. Foi observado que o efeito do pH (tanto seu termo quadrático como o linear) foram os que mais afetaram a resposta teor de P₂O₅. E a Figura 4.11 comprova esse comportamento, como observado, ao adicionar tensoativo no sistema de flotação em pHs básicos o teor de P₂O₅ foi favorecido, sendo que o pH 9 foi a melhor condição para a flotação analisando essa resposta.

Tabela 4.21 - Variáveis com efeitos significativos para o teor de P₂O₅ para o tensoativo SDBS.

Variável	Coefficiente	p-valor
Coeficiente linear	33,347	0,000
x₁	-0,645	0,013
x₂	4,001	0,000
x₂²	-4,524	0,000
x₁x₂	1,056	0,003

Fonte: Autora, 2021.

$$Y_1 = 33,35 - 0,64x_1 + 4,00x_2 - 4,52x_2^2 + 1,06x_1x_2 \quad (R^2 = 0,99) \quad (4.3)$$

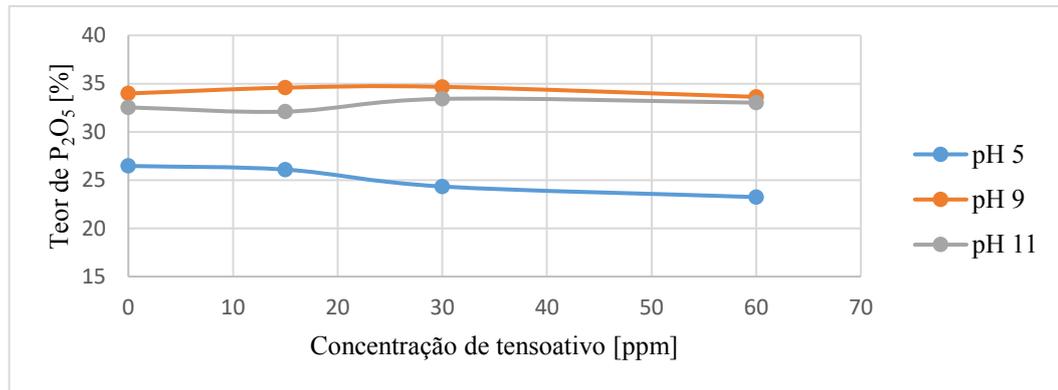


Figura 4.11 - Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de SDBS. (Fonte: Autora, 2021).

A recuperação (Y_2) por sua vez, não pode ser explicada pelo método da regressão múltipla, dado um R^2 muito baixo. Porém, é notável uma flutuação nos resultados (Figura 4.12) que pode ser justificado pela adsorção do coletor ser mais eficiente em pH 9 do que em pH 11. Como foi mostrado por Mata (2019), em pH 9 o coletor ionizado nessa condição tem uma maior quantidade dos íons ionomoleculares, favorecendo a flotação por diminuir a repulsão entre os íons adsorvidos. Pode ser observado, uma diminuição nos valores de teor e recuperação quando comparado os pHs 9 e 11, respectivamente, exceto para a concentração de 60ppm. Segundo Baltar (2010), uma concentração elevada de tensoativo pode provocar um efeito efervescente causando a instabilidade da espuma, isso foi observado em pH 9, pois para o sistema coletor-tensoativo nessa condição a estabilidade da espuma foi afetada quando atingiu-se a CCC, acarretando a diminuição da recuperação de apatita. Porém analisando pH 9 e 11 confirmou-se uma influencia também do pH e não apenas da concentração de tensoativo utilizada, pois o comportamento foi mais estável em pH 11.

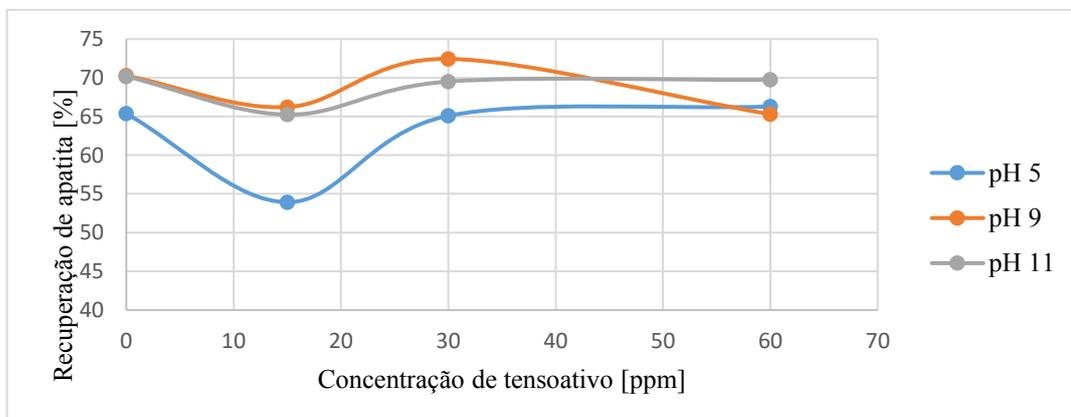


Figura 4.12 - Comportamento da recuperação de apatita para diferentes concentrações de SDBS. (Fonte: Autora, 2021).

O $D_{3,2}$ das bolhas (Y_3) pode ser explicado aplicando a regressão múltipla. Analisando as mesmas variáveis, a Tabela 4.22 apresenta as variáveis estatisticamente significativas. A Equação 4.4 representa a equação de predição do $D_{3,2}$ das bolhas. Como pode ser visto, a variável quadrática da concentração é a que mais influência no tamanho de bolha, porém, a concentração do SDBS, o pH e sua interação também interferem no tamanho das bolhas.

$$Y_3 = 0,72 - 0,28x_1 - 0,11x_2 + 0,40x_1^2 + 0,13x_1x_2 \quad (R^2 = 0,87) \quad (4.4)$$

Tabela 4.22 - Variáveis significativas referente ao diâmetro de bolha para o tensoativo SDBS.

Variável	Coefficiente	p-valor
Coefficiente linear	0,716	0,000
x_1	-0,276	0,002
x_2	-0,115	0,056
x_1^2	0,402	0,004
x_1x_2	0,130	0,094

Fonte: Autora,2021.

A Figura 4.13 mostra um comportamento semelhante para a resposta diâmetro de bolhas para as condições de pH igual a 9 e 11. Porém, para a condição de pH=5 notou-se um comportamento diferente e diâmetros de bolhas maiores do que nas outras condições.

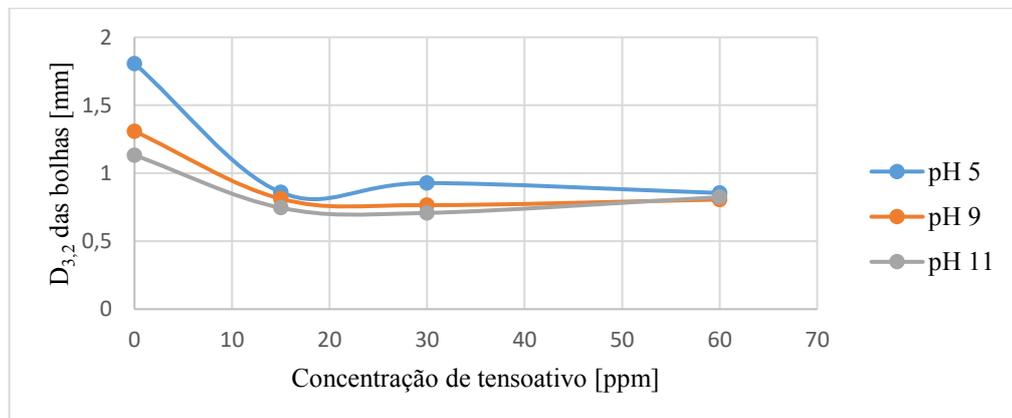


Figura 4.13 - Comportamento da resposta diâmetro de bolhas com a variação da concentração de SDBS. (Fonte: Autora, 2021).

4.2.2.2.3. LUPROMIN

A Tabela 4.23 apresenta as condições de cada experimento e os resultados experimentais para os testes realizados utilizando o tensoativo Lupromin. Percebeu-se que ao comparar o sistema sem tensoativo e com tensoativo para o pH de 9, que os resultados de teor de P_2O_5 e

recuperação de apatita foram muito próximos (Figura 4.14). No entanto, para pH 11, o teor de P_2O_5 teve uma leve diminuição, enquanto a recuperação aumentou quando comparado ao pH 9 e mantendo a mesma concentração de tensoativo. Pelo fato do tensoativo ser aniônico, ele pode ter competido com o coletor e, por isso, interferiu na hidrofobicidade da apatita, nesse caso reduzindo assim o teor de P_2O_5 , porém a adição do Lupromin favoreceu a recuperação de apatita em pH 11. Sendo assim, a melhor condição utilizando tensoativo Lupromin, analisando o índice de resposta da flotação foi o teste F47, pois o arraste hidrodinâmico foi favorecido por atingir também o menor $D_{3,2}$ das bolhas. Entretanto, ao analisar a qualidade de produto flotado, foi observado um maior teor de P_2O_5 no teste F46, mas não superou o sistema sem tensoativo.

Tabela 4.23 – Desempenho de flotação ao adicionar Lupromin.

Testes	Ct [ppm]	pH	Teor P_2O_5 [%]	Recuperação Apatita [%]	$D_{3,2}$ [mm]	Índice de resposta da flotação
F50	0	9	33,98	70,27	1,31	3,47
F51	0	11	32,54	70,17	1,13	3,42
F46	10 = ¼ CCC	9	33,87	69,46	0,98	3,44
F47	10 = ¼ CCC	11	32,57	74,73	0,89	3,58
F25	40 = CCC	9	33,76	70,05	0,98	3,46
F26	40 = CCC	11	32,46	71,29	0,96	3,46

Fonte: Autora, 2021.

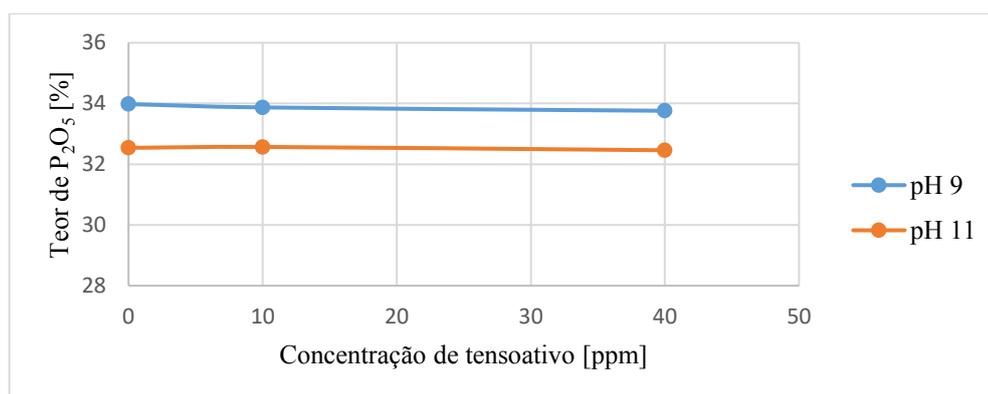


Figura 4.14 - Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de Lupromin. (Fonte: Autora, 2021).

Os valores elevados de recuperação de apatita observado em alguns testes pode ter ocorrido para este tensoativo, devido a formação de uma espuma excessivamente estável (observada visualmente durante os testes), causando arraste hidrodinâmico. Segundo

Bournival, Ata e Jameson (2017), uma espuma muito estável necessita de processos adicionais para favorecer a etapa de desprendimento.

A estabilidade da espuma mencionada anteriormente também foi observada pelo diâmetro de bolha, como é apresentado pela Figura 4.15, ao adicionar tensoativo o $D_{3,2}$ das bolhas diminuiu, porém se manteve com baixa flutuação nas condições aplicadas. Por isso o método de regressão múltipla não conseguiu explicar o comportamento (R^2 muito baixo). Inferiu-se que existiu uma interação entre o coletor e o tensoativo, dado que o diâmetro de bolha praticamente não variou e, por isso, a CCC para esse sistema pode ter sido atingida com a interação tensoativo-coletor.

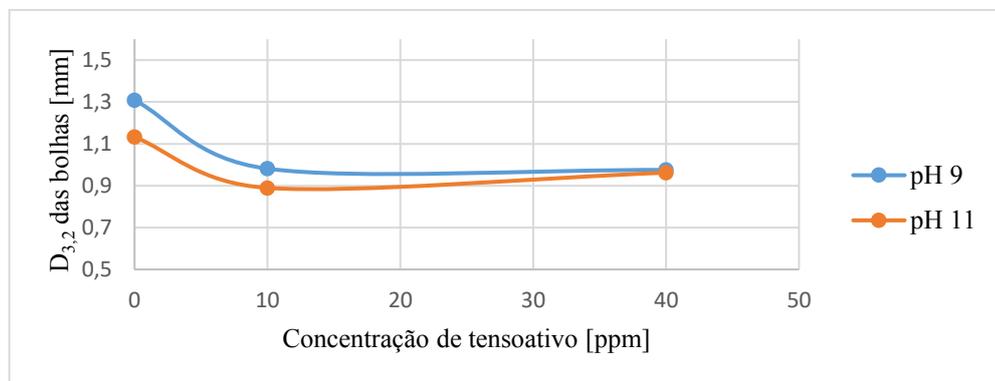


Figura 4.15 - Comportamento do $D_{3,2}$ das bolhas com o aumento da concentração. (Fonte: Autora, 2021).

Ao aplicar o método de regressão múltipla para a resposta teor de P_2O_5 , verifica-se que o pH possui uma influência mais acentuada comparada com a concentração de tensoativo, como foi mostrado na Figura 4.14, porém a interação entre elas não interfere no teor. Os efeitos e p-valoros estão expostos na Tabela 4.24 e a Equação 4.5 expressa a respectiva equação de predição para o teor de P_2O_5 , com os parâmetros significativos e com o R^2 igual a 0,99.

Tabela 4.24 - Variáveis com efeitos significativos para o teor de P_2O_5 para o tensoativo Lupromin.

Variável	Coefficiente	p-valor
Coefficiente linear	33,184	0,000
x_1	-0,075	0,045
x_2	-0,673	0,000

Fonte: Autora, 2021.

$$Y_1 = 33,18 - 0,07x_1 - 0,67x_2 \quad (R^2 = 0,99) \quad (4.5)$$

Para a resposta recuperação, assim como o $D_{3,2}$ das bolhas, não pode ser explicada pelo mesmo método, pois o R^2 foi baixo. Em uma análise global, infere-se que, ao adicionar o tensoativo Lupromin no sistema de flotação de apatita, foi observado que a recuperação de

apatita em pH 9 praticamente não variou, porém favoreceu essa resposta quando a condição foi de pH=11, como mostrado na Figura 4.16. Esse comportamento mostra que os maiores valores de recuperação não foram necessariamente nos menores diâmetros de bolhas, pois, mesmo com tamanho de bolhas inferiores nem sempre o desempenho da flotação será satisfatório, pois existem outras variáveis que afetam no processo.

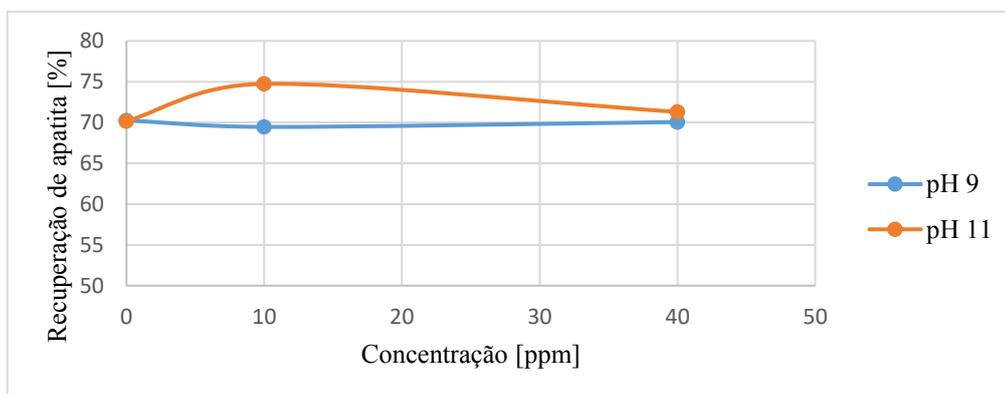


Figura 4.16 - Comportamento da resposta recuperação de apatita com o aumento da concentração de Lupromin. (Fonte: Autora, 2021).

4.2.2.2.4. TENSOATIVO-F

A Tabela 4.25 mostra as condições de cada experimento e os resultados de flotação adicionando o tensoativo-F. Analisando o índice de resposta da flotação, foi observado, assim como em outros casos, que em pH ácido, o desempenho da flotação não foi favorável para nenhuma das respostas analisadas (índice igual a zero). Entretanto, ao analisar a Tabela 4.25 e a Figura 4.17, percebe-se que o pH 9 possui um comportamento de teor mais estável, não sofrendo muita influência da variação de concentração. Porém para o pH 11, o teor sofre um aumento quando a concentração passa de $\frac{1}{4}$ CCC para $\frac{1}{2}$ CCC, porém atingindo a CCC o teor diminui. Pode-se correlacionar esse comportamento mais estável em pH 9 com a flotação verdadeira, entretanto elevando o pH para 11 resultou em uma espuma mais estável, provocando assim, uma flotação por arraste e, por isso, a diminuição do teor. Em geral, mantendo a concentração constante, o pH 9 foi o que atingiu os melhores teores de P_2O_5 e consequentemente os produtos flotados com maior qualidade. Entretanto, ao analisar a melhor condição pelo índice de resposta de flotação, foi observado que o teste F43 apresentou maiores índice e valor de recuperação de apatita, porém o valor de teor de P_2O_5 foi intermediário.

Tabela 4.25 – Desempenho de flotação ao adicionar tensoativo-F.

Testes	Ct [ppm]	pH	Teor P ₂ O ₅ [%]	Recuperação Apatita [%]	D _{3,2} [mm]	Índice de resposta da flotação
F52	0	5	26,47	65,36	1,81	0
F50	0	9	33,98	70,27	1,31	3,47
F51	0	11	32,54	70,17	1,13	3,42
F42	10 = ¼ CCC	5	23,77	62,94	0,91	0
F40	10 = ¼ CCC	9	33,68	73,27	0,74	3,57
F41	10 = ¼ CCC	11	32,55	70,86	0,74	3,45
F11	20 = ½ CCC	5	23,38	59,65	0,80	0
F12	20 = ½ CCC	9	33,64	70,78	0,79	3,48
F43	20 = ½ CCC	11	33,40	75,62	0,80	3,63
F3	40 = CCC	5	22,65	66,45	0,85	0
F4	40 = CCC	9	32,82	70,83	0,76	3,45
F19	40 = CCC	11	32,57	59,40	0,73	0

Fonte: Autora, 2021.

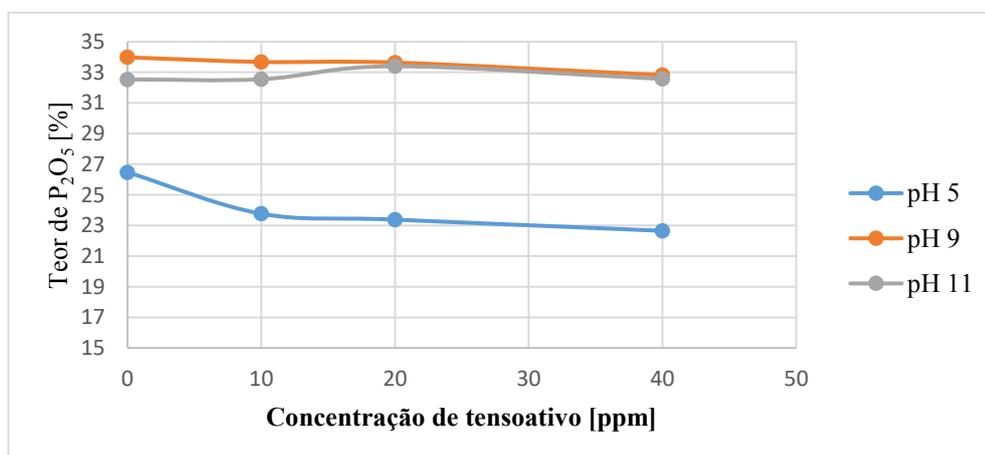


Figura 4.17 - Comportamento do teor de P₂O₅ com o aumento da concentração de tensoativo-F. (Fonte: Autora, 2021).

A Tabela 4.26 apresenta os resultados da análise de regressão com os coeficientes relacionados às variáveis significativas para a resposta teor de P₂O₅. A Equação 4.6 representa a equação de predição para esta resposta da flotação usando o tensoativo-F, comprovando que o pH e seu termo quadrático possuem maior influência na resposta do que a concentração e a interação.

Tabela 4.26 – Variáveis com efeitos significativos para o teor de P₂O₅ para o tensoativo-F.

Variável	Coefficiente	p-valor
Coefficiente linear	32,436	0,000
x₁	-0,823	0,013
x₂	4,457	0,000
x₂²	-4,122	0,000
x₁x₂	0,866	0,022

Fonte: Autora, 2021.

$$Y_1 = 32,44 - 0,82x_1 + 4,46x_2 - 4,12x_2^2 + 0,87x_1x_2 \quad (R^2 = 0,99) \quad (4.6)$$

Devido a flutuação não uniforme dos resultado de recuperação de apatita, a regressão múltipla apresentou um R² muito baixo. Entretanto, pelos dados da Tabela 4.25 e a Figura 4.18, pode se observar que a adição de tensoativo em meio ácido tende a diminuir a recuperação, exceto até atingir a CCC. Contudo, mantendo o pH constante na faixa básica, o aumento da concentração de tensoativo tendeu a um aumento de recuperação até um determinado valor e depois esta resposta diminuiu. O excesso de tensoativo contribui com o arraste hidrodinâmico (BALTAR, 2010; BOURNIVAL, ATA, JAMESON, 2017), entretanto na CCC a flotação formou uma espuma desde o início do teste, mas acabou desaparecendo, diminuindo assim, o tempo da flotação e, conseqüentemente, a recuperação de apatita como mostrado para o pH=11.

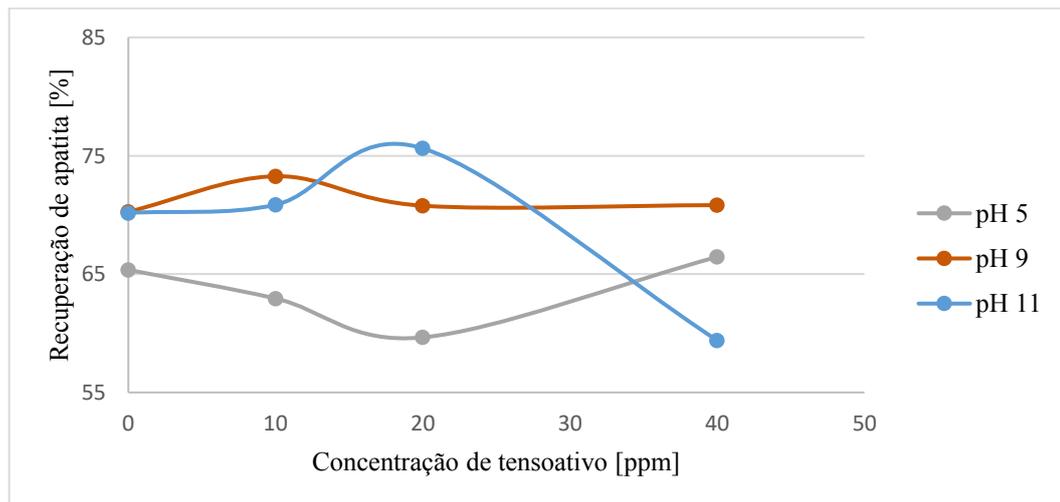


Figura 4.18 - Comportamento da recuperação de apatita com o aumento de tensoativo-F. (Fonte: Autora, 2021).

Os dados do tamanho das bolhas podem ser explicados pela regressão múltipla, como pode ser visto a Tabela 4.27 (R²= 0,79). Observa-se que a concentração de tensoativo, pH e o termo quadrático da concentração são estatisticamente significativos para esta resposta.

Tabela 4.27 – Variáveis significativas referente ao diâmetro de bolha para o tensoativo-F.

Variável	Coefficiente	p-valor
Coefficiente linear	0,709	0,000
x_1	-0,283	0,003
x_2	-0,124	0,075
x_1^2	0,385	0,009

Fonte: Autora, 2021.

A Equação 4.7 mostra a equação de predição para a resposta do tamanho de bolha:

$$Y_3 = 0,71 - 0,28x_1 - 0,12x_2 + 0,38x_1^2 \quad (R^2 = 0,79) \quad (4.7)$$

De uma maneira geral, pode-se concluir que o tensoativo-F possuiu um maior efeito na recuperação de apatita e foi eficiente na diminuição do diâmetro de bolhas. A Figura 4.19 apresenta a resposta diâmetro de bolha com o aumento da concentração de tensoativo para os diferentes pHs, onde foi observado que a melhor condição (F43) atingiu o maior valor de recuperação mas, não atingiu o menor $D_{3,2}$ das bolhas. Além disso, quando a concentração de 20ppm de tensoativo-F foi empregue no sistema de flotação, a variação do pH não influenciou a resposta diâmetro de bolhas. Comprovando o que a Equação 4.7 afirma, que o efeito da concentração, do seu termo quadrático e linear, influenciam mais a resposta diâmetro de bolhas do que o pH.

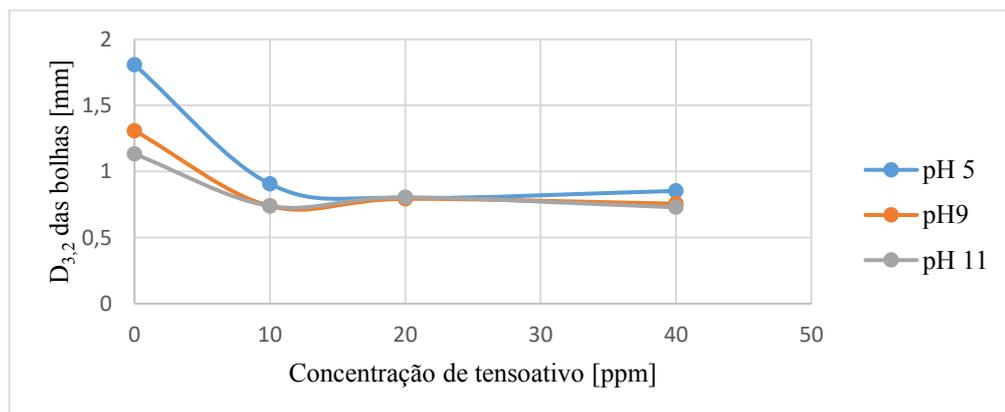


Figura 4.19 - Comportamento do diâmetro de bolhas com o aumento da concentração de tensoativo-F. (Fonte: Autora, 2021).

4.2.2.2.5. GENAGEN

As condições de cada experimento e os resultados obtidos nos testes de flotação no sistema com o tensoativo Genagen e, posteriormente, empregados na análise de regressão

múltipla, para as variáveis de concentração de tensoativo (x_1) e pH (x_2), estão expostos na Tabela 4.28. Como pode ser observado, mantendo a concentração de Genagen constante, a variação da resposta do teor de P_2O_5 referente a variação do pH foi pequena, entretanto, resultou em um acréscimo da recuperação de apatita. No entanto, para o pH 9, o teor de P_2O_5 reduziu com a adição de tensoativo. Em pH 11 a recuperação de apatita foi bastante influenciada pela adição de Genagen, sofrendo um aumento quando comparado ao sistema sem tensoativo. O melhor teste ao analisar o índice de resposta da flotação foi o F22, atingindo o maior valor de recuperação de apatita como também o menor diâmetro de bolhas.

Tabela 4.28 - Desempenho de flotação ao adicionar Genagen.

Testes	Ct [ppm]	pH	Teor P_2O_5 [%]	Recuperação Apatita [%]	$D_{3,2}$ [mm]	Índice de resposta da flotação
F50	0	9	33,98	70,27	1,31	3,47
F51	0	11	32,54	70,17	1,13	3,42
F44	10 = $\frac{1}{4}$ CCC	9	33,34	68,57	0,78	3,40
F45	10 = $\frac{1}{4}$ CCC	11	33,28	71,07	0,84	3,48
F21	40 = CCC	9	32,23	66,44	0,75	3,29
F22	40 = CCC	11	32,37	74,41	0,66	3,56

Fonte: Autora, 2021.

A análise de regressão (Tabela 4.29) mostrou que o teor de P_2O_5 , é afetado significativamente tanto pela concentração de Genagen quanto pela interação concentração-pH. E como foi mostrado na Tabela 4.28, ao analisar a qualidade do produto flotado, o teste F44 atingiu maior teor de P_2O_5 , porém não superou o sistema sem tensoativo. Esse comportamento do teor de P_2O_5 é apresentado na Figura 4.20, como pode ser visto, ambos pHs e concentrações de tensoativo analisados, atingiram comportamentos semelhantes quando foi adicionado Genagen. A equação da regressão múltipla é apresentada pela Equação 4.8.

Tabela 4.29 – Variáveis significativas para o teor de P_2O_5 .

Variável	Coefficiente	p-valor
Coefficiente linear	32,869	0,000
x_1	-0,525	0,088
x_1x_2	0,358	0,182

Fonte: Autora, 2021.

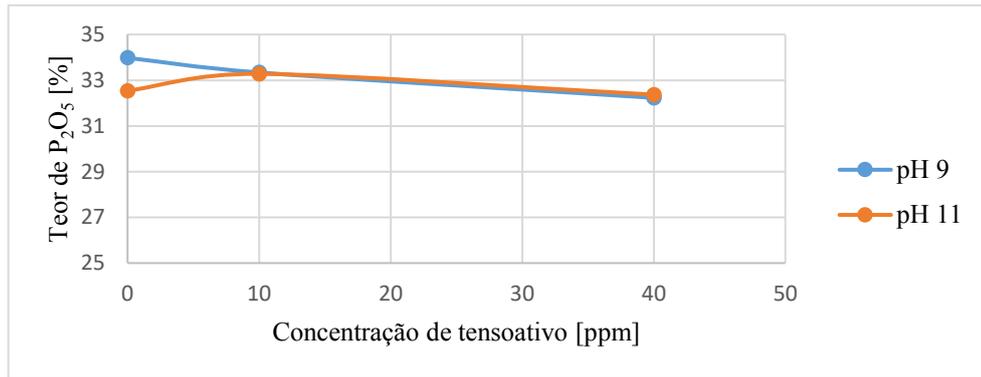


Figura 4.20 - Comportamento do teor de P₂O₅ com o aumento da concentração de Genagen. (Fonte: Autora, 2021).

$$Y_1 = 32,87 - 0,52x_1 + 0,36x_1x_2 \quad (R^2 = 0,75) \quad (4.8)$$

A recuperação (Tabela 4.30) é muito mais afetada pelo pH e pela interação concentração-pH. Essa influência das variáveis independentes no teor e na recuperação podem ser observadas também pela equação de predição apresentada na Equação 4.9. A Figura 4.21 mostra claramente que em pH 11 atingiu-se maiores valores de recuperação de apatita quando comparado ao pH 9. O comportamento da recuperação de apatita foi oposto para a faixa de pH analisada.

Tabela 4.30 – Variáveis significativas para a recuperação de apatita ao adicionar Genagen.

Variável	Coefficiente	p-valor
Coefficiente linear	70,155	0,000
x₂	2,057	0,001
x₁x₂	1,971	0,002

Fonte: Autora, 2021.

$$Y_2 = 70,15 + 2,06x_2 + 1,97x_1x_2 \quad (R^2 = 0,98) \quad (4.9)$$

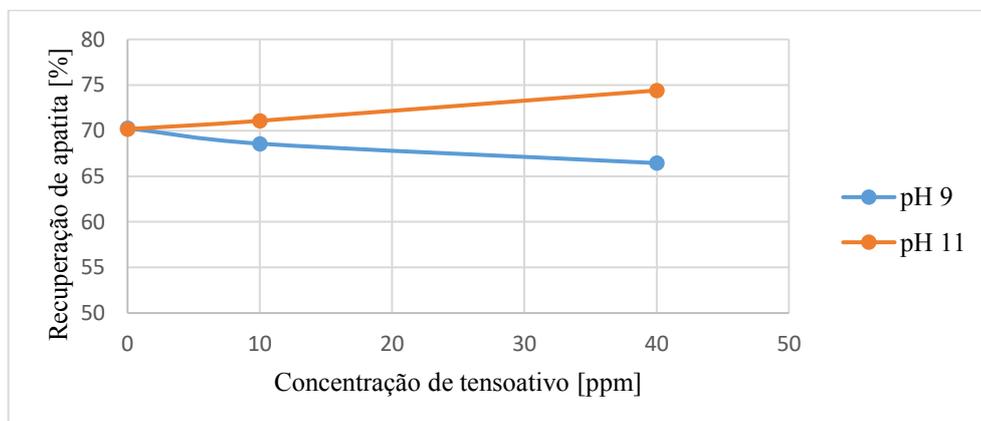


Figura 4.21 - Comportamento da recuperação de apatita com o aumento da concentração de Genagen. (Fonte: Autora, 2021).

Reis (2019) em seu estudo de flotação de apatita em coluna usando o mesmo material deste trabalho, obteve $D_{3,2}$ das bolhas, teor de P_2O_5 e recuperação de apatita igual a 0,899 mm, 32,7% e 74,5%, respectivamente. No trabalho de Reis (2019) foram também, utilizadas a mesma vazão de ar e de tensoativo (Genagen) do presente trabalho, porém a concentração de tensoativo foi de 15ppm e o pH 11,5. Comparando estes resultados, observa-se que o diâmetro de bolha está dentro da faixa medida no presente trabalho, mas como observado no teste F45, ao utilizar 10ppm de tensoativo e pH 11, foram obtidos um teor de 33,28% de P_2O_5 e recuperação de 71%, elevando o teor comparado com o trabalho de Reis (2019), diminuindo o arraste hidrodinâmico e conseqüentemente favorecendo a flotação verdadeira.

É interessante ressaltar que, adimensionalizando essa condição utilizada por Reis (2019) e aplicando nas Equações 4.8 e 4.9, tem-se um valor previsto para o teor de P_2O_5 (Y_1) de 32,87% e para a recuperação de apatita (Y_2) de 72,5%, com erro estimado de 0,17 e 2,00% respectivamente. Isso mostra que o modelo do presente trabalho explica os valores alcançados por Reis (2019), sendo mais preciso para o teor de fósforo.

O tamanho de bolhas, não pode ser estatisticamente explicado pela regressão múltipla, uma vez que o R^2 foi baixo em função do comportamento da variabilidade dos dados. Foi observada uma diminuição do tamanho das bolhas com a adição do tensoativo (Tabela 4.28). Para os testes utilizando o Genagen, o $D_{3,2}$ das bolhas não possuiu uma variação significativa na condição de pH=9, porém, em pH 11 o comportamento foi um pouco diferente atingindo o menor valor de $D_{3,2}$ das bolhas (0,66mm) para o teste F22, na concentração de 40ppm (Figura 4.22). Entretanto, para essa condição teve-se a presença do arraste hidrodinâmico, dado que a recuperação foi a mais elevada e aumentou quando comparado ao sistema sem tensoativo.

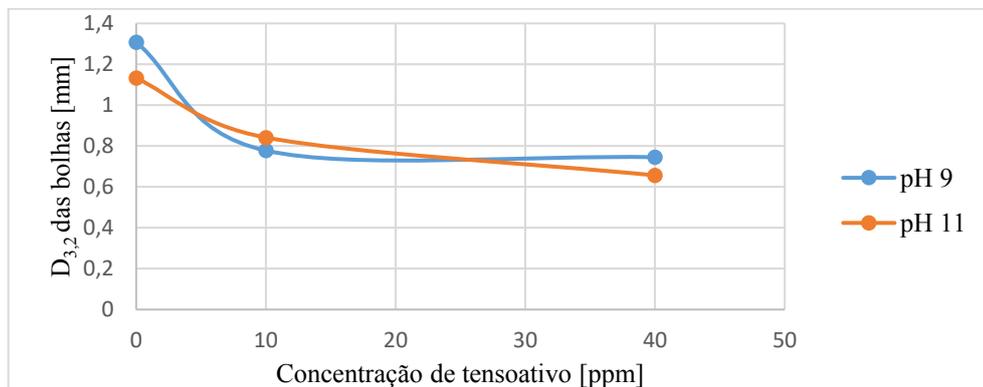


Figura 4.22 - Comportamento do diâmetro de bolhas com o aumento da concentração de tensoativo Genagen. (Fonte: Autora, 2021).

Dessa forma, conclui-se que a flotação na presença de Genagen e pH=11 é favorável, pois índices de flotação de apatita superiores ao sistema sem tensoativo. Além disso, como

existe uma influência tanto no teor quanto na recuperação, atesta-se que existe uma interação entre o tensoativo e o coletor e, conseqüentemente, influenciam na química de superfície da apatita repercutindo na eficácia do processo de flotação.

4.2.2.2.6. PLURONIC F-127

Para o tensoativo não iônico Pluronic, foi empregado o mesmo método estatístico para avaliar a influência da concentração de tensoativo (x_1) e pH (x_2) para as respostas de teor, recuperação e diâmetro de bolha. A Tabela 4.31 apresenta as condições de cada experimento, bem como os resultados referentes aos testes de flotação sem tensoativo e na presença do Pluronic F-127. De maneira geral e em concordância com os resultados anteriores, em meio ácido a flotação não foi satisfatória, atingindo valores fora da especificação de mercado, entretanto, para os pHs alcalinos o comportamento foi oposto. A melhor condição, analisando o maior índice de resposta da flotação, foi o teste F6 atingindo o maior recuperação de apatita. Porém ao analisar a qualidade do produto flotado, o teste F32 é o que alcança o maior teor de P_2O_5 (34,55%).

Tabela 4.31 - Desempenho de flotação ao adicionar Pluronic F-127.

Testes	Ct [ppm]	pH	Teor P_2O_5 [%]	Recuperação Apatita [%]	$D_{3,2}$ [mm]	Índice de resposta da flotação
F52	0	5	26,47	65,36	1,81	0
F50	0	9	33,98	70,27	1,31	3,47
F51	0	11	32,54	70,17	1,13	3,42
F34	7,5 = $\frac{1}{4}$ CCC	5	23,81	61,67	1,00	0
F32	7,5 = $\frac{1}{4}$ CCC	9	34,55	61,54	0,78	3,20
F33	7,5 = $\frac{1}{4}$ CCC	11	32,89	68,56	0,84	3,38
F13	15 = $\frac{1}{2}$ CCC	5	23,36	65,66	0,82	0
F14	15 = $\frac{1}{2}$ CCC	9	32,65	71,39	0,75	3,47
F35	15 = $\frac{1}{2}$ CCC	11	33,45	65,08	0,78	3,28
F5	30 = CCC	5	22,13	63,57	0,90	0
F6	30 = CCC	9	30,33	74,71	0,71	3,50
F18	30 = CCC	11	33,08	68,47	0,68	3,39

Fonte: Autora, 2021.

As Tabelas 4.32 e 4.33 apresentam os resultados da regressão com os coeficientes relacionados as variáveis significativas para o teor e diâmetro de bolha, respectivamente. Para a recuperação de P_2O_5 o R^2 foi baixo, devido ao comportamento da variabilidade dos dados. As equações de predição para o teor de P_2O_5 e para o $D_{3,2}$ das bolhas são expressos pelas Equações 4.10 e 4.11, respectivamente.

Tabela 4.32 – Variáveis significativas para o teor de P_2O_5

Variável	Coefficiente	p-valor
Coefficiente linear	31,564	0,000
x_1	-1,350	0,010
x_2	4,642	0,000
x_2^2	-3,266	0,002
x_1x_2	0,942	0,081

Fonte: Autora, 2021.

Tabela 4.33 – Variáveis significativas referente ao diâmetro de bolha para o tensoativo Pluronic F-127.

Variável	Coefficiente	p-valor
Coefficiente linear	0,734	0,000
x_1	-0,305	0,001
x_2	-0,143	0,022
x_1^2	0,360	0,005

Fonte: Autora, 2021.

$$Y_1 = 31,49 - 1,35x_1 + 4,64x_2 - 3,27x_2^2 + 0,94x_1x_2 \quad (R^2 = 0,97) \quad (4.10)$$

$$Y_3 = 0,73 - 0,30x_1 - 0,14x_2 + 0,36x_1^2 \quad (R^2 = 0,85) \quad (4.11)$$

Em geral, os resultados experimentais (Tabela 4.31) mostraram que o pH possui uma maior influencia no teor de P_2O_5 , como mostrado pela Figura 4.23, em pH 11 o comportamento do teor de P_2O_5 foi mais estável quando comparado com as outras condições testadas. Por outro lado, a recuperação de apatita possuiu uma maior variabilidade dos dados, mas a condição de pH=9 favoreceu o processo de flotação atingindo ao maiores valores dessa resposta superando o sistema sem tensoativo (Figura 4.24). Sendo assim, esse comportamento da recuperação está relacionado com a estabilidade da espuma, beneficiando o arraste hidrodinâmico e/ou aprisionamento físico, consequência da redução do diâmetro de bolha. Além disso, uma maior concentração de Pluronic F-127 pode ter resultado em uma adsorção não seletiva do tensoativo-

coletor aumentando assim a recuperação, inclusive de partículas menos hidrofóbicas. Pois, como mostrado pela Equação 4.11, o $D_{3,2}$ das bolhas sofre uma maior influência pela concentração de tensoativo do que pelo pH.

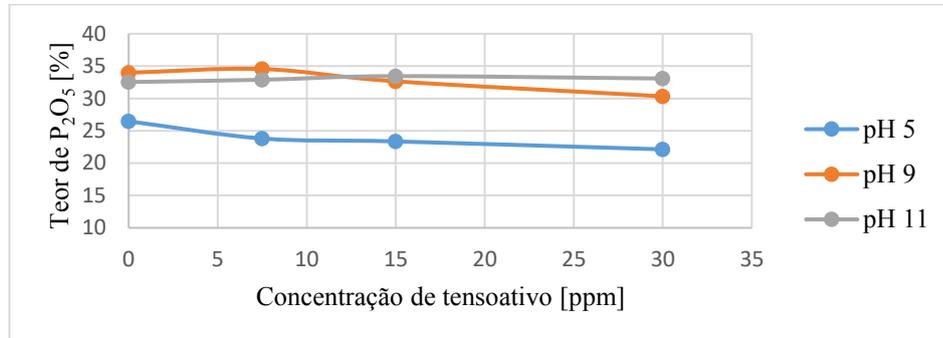


Figura 4.23 - Comportamento do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de Pluronic F-127. (Fonte: Autora).

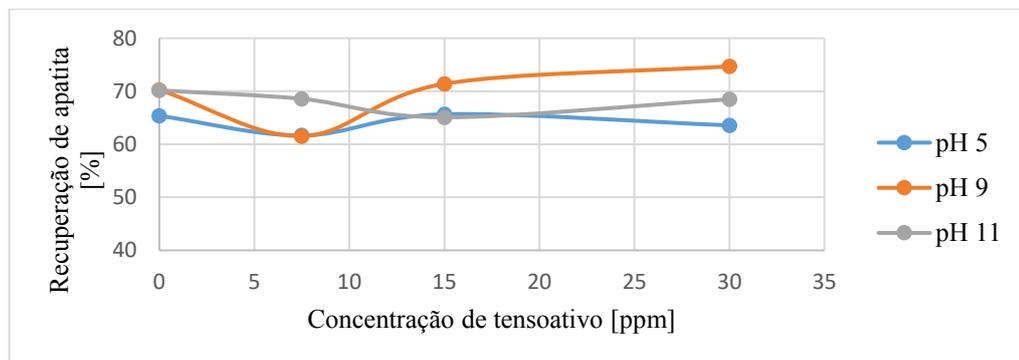


Figura 4.24 - Comportamento da recuperação de apatita com o aumento da concentração de Pluronic F-127. (Fonte: Autora).

Como o sistema apresentou uma flutuação nas respostas, pode-se inferir que existe uma interação entre o tensoativo e o coletor, e mesmo que o Pluronic F-127 seja um tensoativo não iônico, essa interação influenciou a química de superfície da apatita e, por isso, essa variação em todas as respostas. Sendo assim, além de espumante ele possuiu propriedades coletoras quando utilizado em conjunto com coletor. Pois os compostos não iônicos co-adsorvem com os íons coletores por interações intermoleculares entre as cadeias carbônicas e atingem um cobertura do mineral em uma concentração menor de coletor, causando um efeito benéfico na flotação. Entretanto, ao adicionar o tensoativo no sistema não favoreceu de forma importante no teor, porém na recuperação de apatita e no diâmetro de bolhas foi o oposto, quando comparando com o sistema sem tensoativo. A Figura 4.25 apresenta o comportamento da resposta $D_{3,2}$ das bolhas pela concentração de Pluronic F-127 adicionada no sistema. Como pode ser visto, pHs básicos formam bolhas menores quando comparadas ao pH=5. Todas as

condições atingiram diâmetro de bolhas menores, mas o comportamento do $D_{3,2}$ das bolhas em pH 9 e 11 foram similares, quando utilizadas as concentrações de $\frac{1}{2}$ CCC e CCC.

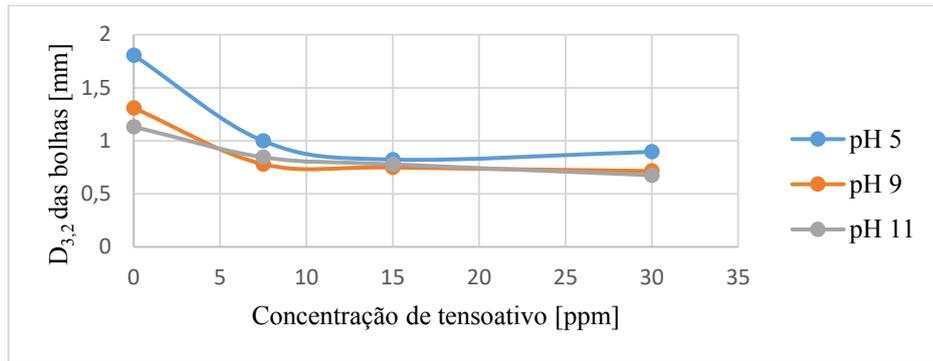


Figura 4.25 - Comportamento do diâmetro de bolhas com o aumento da concentração de Pluronic F-127. (Fonte: Autora, 2021).

4.2.2.2.7. TRITON X-100

A Tabela 4.34 apresenta as condições de cada experimento, bem como os resultados obtidos na flotação na ausência e presença do tensoativo Triton X-100. Os mesmos foram utilizados na regressão múltipla para avaliar a influência da concentração de tensoativo (x_1) e pH (x_2) para as respostas de teor de P_2O_5 , recuperação de apatita e diâmetro de bolhas. Em geral, a adição de tensoativo no sistema não favoreceu a flotação quando comparado nas mesmas condições sem tensoativo, tanto para o teor quanto para a recuperação em pH 9 (Figuras 4.26 e 4.27). Porém, em pH 11 o teor de P_2O_5 foi melhor do que quando o sistema não tinha tensoativo, mas a recuperação foi levemente favorecida para o teste F49.

Tabela 4.34 - Desempenho de flotação ao adicionar Triton X-100.

Testes	Ct [ppm]	pH	Teor P_2O_5 [%]	Recuperação Apatita [%]	$D_{3,2}$ [mm]	Índice de resposta da flotação
F50	0	9	33,98	70,27	1,31	3,47
F51	0	11	32,54	70,17	1,13	3,42
F48	12,5 = $\frac{1}{4}$ CCC	9	32,40	64,10	0,78	3,22
F49	12,5 = $\frac{1}{4}$ CCC	11	33,39	70,63	0,83	3,47
F23	50 = CCC	9	31,84	69,51	0,77	3,38
F24	50 = CCC	11	33,78	67,85	0,83	3,39

Fonte: Autora, 2021.

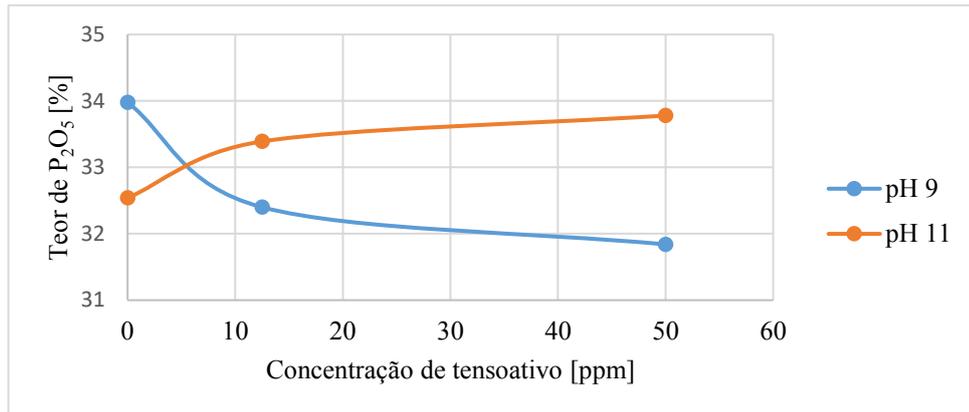


Figura 4.26 - Comportamento do teor de P₂O₅ ao aumentar a concentração de tensoativo Triton X-100.

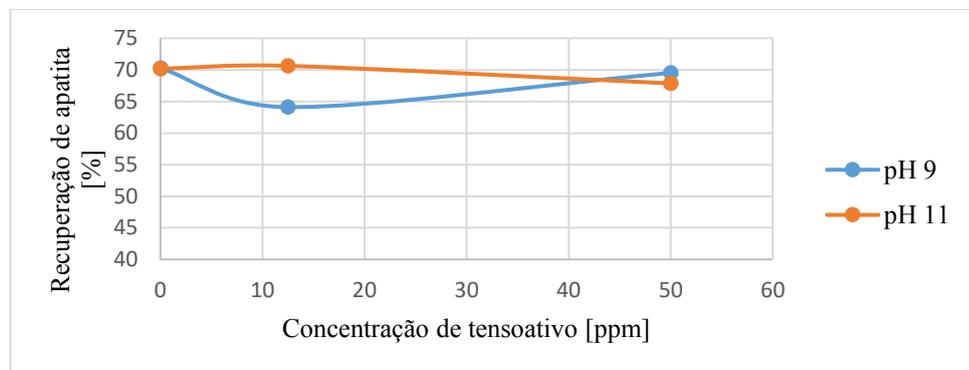


Figura 4.27 - Comportamento da recuperação de apatita ao aumentar a concentração de tensoativo Triton X-100.

A Figura 4.28 mostra que o $D_{3,2}$ das bolhas reduziu quando o tensoativo Triton X-100 foi adicionado, porém percebeu-se que nem a concentração, nem o pH, afetaram significativamente o diâmetro de bolha para o sistema com tensoativo. Pode-se deduzir a existência de uma interação entre o coletor e o tensoativo, uma vez que os dados de teor de P₂O₅ e recuperação de apatita sofreram flutuações ao adicionar Triton X-100 ao sistema. Entretanto, como o tensoativo é não iônico era esperado que este possuísse apenas propriedades espumantes. A melhor condição ao adicionar o tensoativo Triton X-100 foi para o teste F49, apresentando o maior índice de resposta de flotação, entretanto, não supera significativamente a melhor condição do sistema sem tensoativo. De maneira geral, o pH 11 favoreceu a flotação utilizando o tensoativo, pois os valores do índice de flotação foram mais elevados quando comparados ao pH 9 nas mesmas condições. Analisando a qualidade do produto flotado, é observado que o F24 atinge o maior teor de P₂O₅, porém não supera a melhor condição para o sistema sem tensoativo.

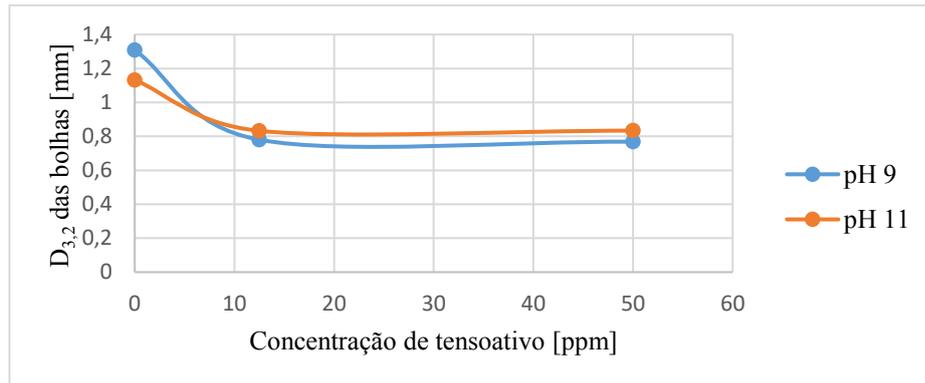


Figura 4.28 - Comportamento do diâmetro de bolhas ao aumentar a concentração de Triton X-100.

4.3. Tamanho de bolhas no sistema com e sem minério

De maneira geral, o tamanho de bolhas no sistema ar-água-tensoativo foi maior do que quando comparado no sistema com minério. Esse comportamento já era previsto, pois Reis et al. (2019), afirmaram que as bolhas no sistema ar-água-tensoativo eram duas a três vezes maiores do que no sistema com a presença de minério. Neste trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa, o tamanho de bolhas foi classificado em : bolhas pequenas ($D_{3,2} < 0,300$ mm), médias ($0,3 < D_{3,2} < 1$ mm) e grandes ($D_{3,2} > 1$ mm). A Figura 4.29, apresenta a distribuição do tamanho de bolhas para cada um dos tensoativos na concentração de 50ppm para o sistema sem minério. Como pode ser visto a distribuição de bolhas para o sistema ar-água-tensoativo abrangem todas as faixas de tamanho da classificação anterior, mas em sua grande maioria, elas são de tamanho médio e grande.

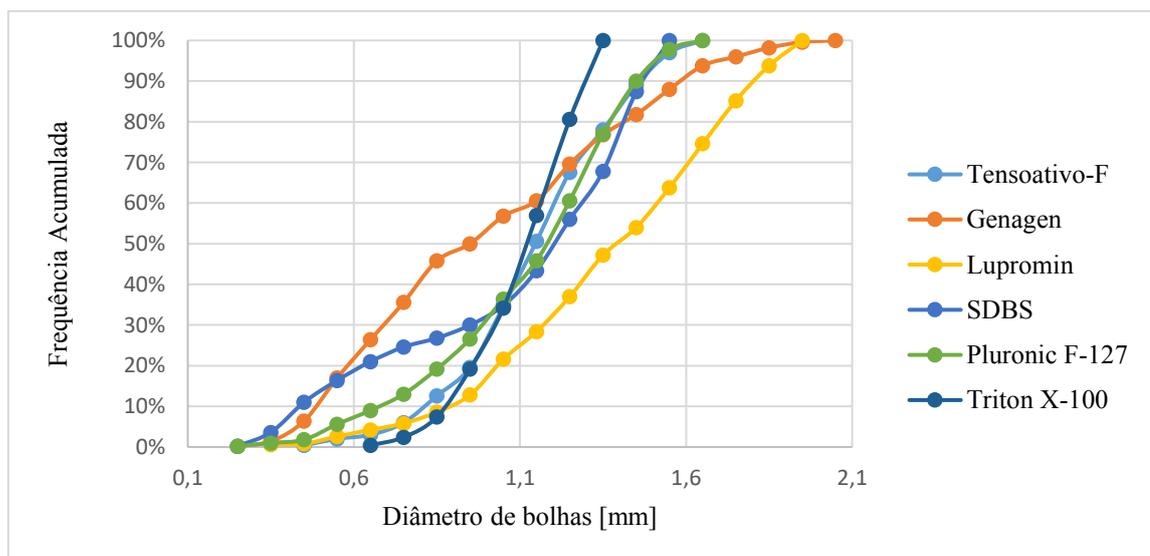


Figura 4.29 - Distribuição de tamanho de bolhas no sistema sem minério para a concentração de tensoativo de 50ppm. (Fonte: Autora, 2021).

Bolhas mineralizadas possuem seu tamanho reduzido quando comparado ao sistema sem minério, pois as partículas aderem a superfície das bolhas e favorecem a prevenção do fenômeno de coalescência. As Figura 4.30 e 4.31, mostram as bolhas para a $\frac{1}{2}$ CCC no sistema ar-água-tensoativo-F e $\frac{1}{2}$ CCC em pH 11 no sistema com minério na presença do tensoativo-F, respectivamente, essa condição foi a que atingiu o melhor índice de resposta de flotação (Tabela 4.35). Como pode ser visto, o sistema ar-água-tensoativo possui um formato de bolhas mais irregular, comprovando a existência de fenômeno de coalescência para essa condição, enquanto no sistema com minério as bolhas possuem formatos mais regulares e esféricos. Nessa condição, o $D_{3,2}$ das bolhas para o sistema sem minério foi 3,07 vezes maior do que o $D_{3,2}$ das bolhas com minério.

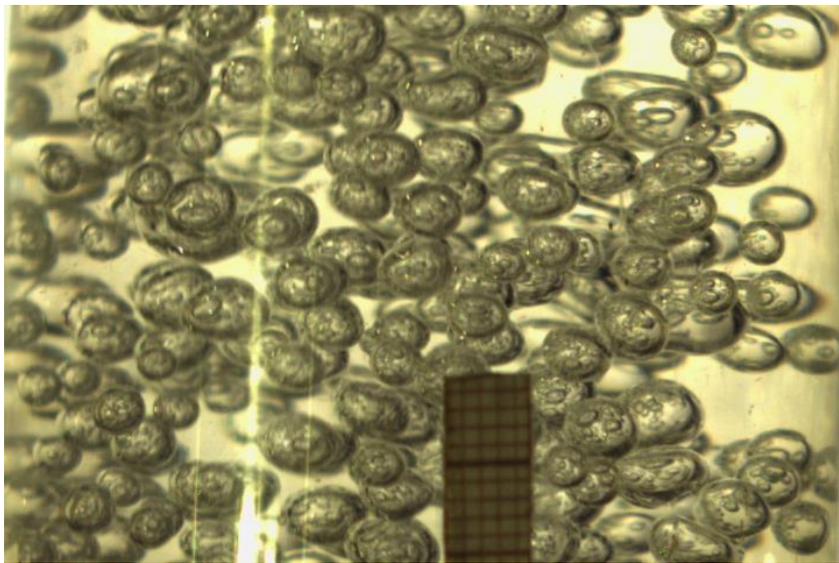


Figura 4.30 - Sistema ar-água-tensoativo-F (20ppm). (Fonte: Autora, 2021).

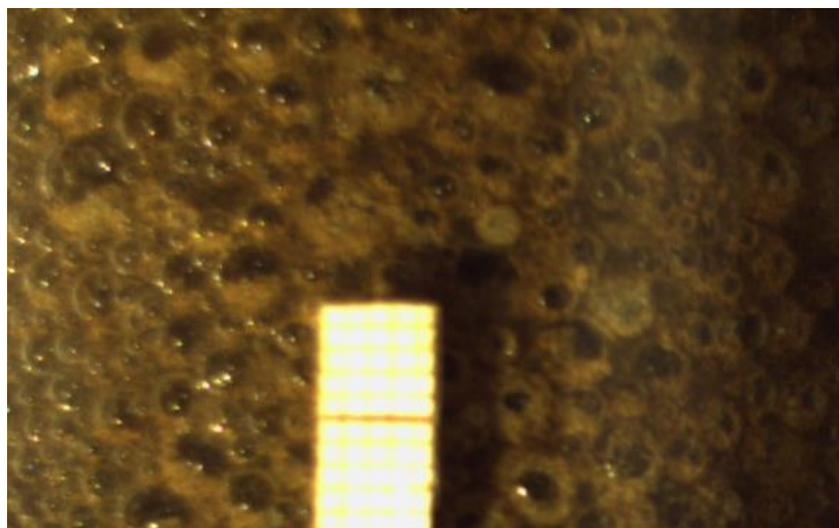


Figura 4.31 - Sistema com minério e tensoativo-F (20ppm e pH 11). (Fonte: Autora, 2021).

A Tabela 4.35 apresenta os melhores resultados de flotação do sistema com minério para cada um dos tensoativos, bem como para o sistema sem tensoativo. Todas as melhores condições atingidas para cada um dos tensoativos estavam dentro das especificações de mercado, i.e., teor e recuperação acima de 30 e 60% respectivamente. O melhor resultado (F43) foi obtido com a adição do tensoativo-F, verificando o índice de resposta da flotação. Analisando o diâmetro de bolha, todos tensoativos foram eficazes na redução do $D_{3,2}$ das bolhas, exceto para o tensoativo catiônico polyDADMAC. Todos os valores de diâmetro médio de Sauter são de bolhas médias, entretanto essa variável isolada não assegura que o teor de P_2O_5 e a recuperação de apatita serão satisfatórios, porém o polyDADMAC atingiu um diâmetro médio de Sauter de tamanho grande.

Tabela 4.35 - Melhores condições alcançadas para cada um dos tensoativos.

Testes	Tensoativo	Ct [ppm]	pH	Teor P_2O_5 [%]	Recuperação Apatita [%]	$D_{3,2}$ [mm]	Índice de resposta da flotação
F50	Sem tensoativo	0	9	33,98	70,27	1,31	3,47
F2	POLYDADMAC	CCC	9	32,20	74,78	1,94	3,57
F16	SDBS	½ CCC	9	34,67	72,44	0,77	3,58
F47	LUPROMIN	¼ CCC	11	32,57	74,73	0,89	3,58
F43	TENSOATIVO-F	½ CCC	11	33,40	75,62	0,80	3,63
F22	GENAGEN	CCC	11	32,37	74,41	0,66	3,56
F6	PLURONIC	CCC	9	30,33	74,71	0,71	3,50
F49	TRITON	¼ CCC	11	33,39	70,63	0,83	3,47

Fonte: Autora, 2021.

Existem outras variáveis que interferem nesse comportamento e, como foi comprovado, o sistema sem tensoativo possuía $D_{3,2}$ de bolhas grandes, porém atingiu valores de teor de P_2O_5 superior aos obtidos com outros tensoativos, exceto para o SDBS (F16). Porém, ao analisar a recuperação de apatita, todos os tensoativos foram eficientes no aumento dessa resposta, visto que, atingiram valores superior ao sistema sem tensoativo. Por essa razão, é de extrema necessidade estudar mais a fundo a interação existente entre coletor-tensoativo para uma melhor compreensão desse fenômeno e consequentemente melhorar o processo de flotação.

Notou-se que o tipo de tensoativo interfere na seletividade e na eficiência do processo de flotação de apatita. Analisando as condições estudadas, percebeu-se que tensoativo catiônico (polyDADMAC) não foi eficiente na redução do $D_{3,2}$ das bolhas, porém a flotação realizada

com este tensoativo atingiu valores de teor e recuperação dentro das especificações de mercado. Na presença do polyDADMAC, a flotação atingiu desempenho satisfatório podendo ser mais influenciado pelas características do coletor ser espumante, entretanto ao adicionar o polyDADMAC no sistema corroborou para um aumento acentuado da recuperação de apatita mesmo não possuindo efeito espumante. Por essa razão, percebeu-se uma interação do sistema apatita-coletor-polyDADMAC que não pode ser negligenciada, pois ele adsorveu não especificamente e atingiu a maior recuperação de apatita quando comparado as outras condições, além do terceiro maior índice de resposta de flotação.

Os tensoativos aniônicos não atuam apenas como espumantes, existe uma interação entre o coletor e o tensoativo, dado que os valores de teor e recuperação flutuaram. O índice de resposta da flotação para os tensoativos aniônicos foram os maiores depois do índice do tensoativo-F (melhor condição encontrada), além de atingir o maior teor de P_2O_5 superando o sistema sem tensoativo para essa resposta no teste F16. Nessa melhor condição encontrada para o tensoativo-F, o pH é alcalino e por isso ele se comportam como se fosse um tensoativo aniônico.

Os tensoativos anfóteros e não iônicos possuem uma propriedade mais acentuada de espumante, pois a estabilidade da espuma variou significativamente na presença deles, mas isso não significa que não exista essa interação entre o coletor e o tensoativo. Como os tensoativos não iônicos não se dissociam independente do pH da suspensão, foi observado que eles não afetaram significativamente no teor de P_2O_5 , atingiram os menores valores de recuperação de apatita e conseqüentemente, os piores índices de resposta da flotação dentre as melhores condições para cada um dos tensoativos. Todavia, o tamanho de bolhas ao utilizar o tensoativo não iônico está bem próximo dos outros $D_{3,2}$ das bolhas empregando tensoativos aniônicos e anfóteros. Como os tensoativos anfóteros, não influenciaram tanto o teor de P_2O_5 , por outro lado, contribuíram para o aumento da recuperação de apatita que podem ter sido proporcionado pela diminuição satisfatória do $D_{3,2}$ das bolhas, além de possuírem comportamento semelhante aos aniônicos nessa condição.

A influência do tensoativo no sistema de flotação dependerá das condições empregadas, assim como suas propriedades químicas. França (2021), verificou que os tensoativos SDBS, Genagen e tensoativo-F não apresentaram características coletoras quando analisados isoladamente na apatita pura em testes de microflotação, entretanto, para o sistema com minério o comportamento demonstra ser um pouco diferente.

Segundo Bulatovic (2007), os melhores tensoativos para redução da tensão superficial não são necessariamente os melhores para o sistema de flotação, em virtude da interação entre

o tensoativo e o coletor na formação do agregado bolha-partícula, a qual não pode ser negligenciada. No presente trabalho, o tensoativo-F não foi o que apresentou maior capacidade na redução da tensão superficial, porém apresentou o melhor índice de resposta de flotação. Em contrapartida, analisando a qualidade de produto flotado o melhor tensoativo foi o SDBS, pois ele foi o tensoativo que atingiu a menor tensão superficial e seu índice de resposta de flotação foi o segundo maior (atingiu o maior valor de teor de P_2O_5).

5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados alcançados do estudo da influência de tensoativos na flotação de apatita em coluna, pode-se concluir:

Para o sistema ar-água todos os tensoativos foram capazes de reduzir a tensão superficial, influenciando expressivamente no tamanho de bolhas, exceto para o tensoativo polyDADMAC (catiônico) que possuiu um comportamento oposto. Além disso, foi possível encontrar a concentração crítica de coalescência para maioria dos tensoativos estudados.

No sistema com minério, de maneira geral os tensoativos influenciaram mais fortemente na recuperação de apatita e foi notada a existência da interação entre os tensoativos e o coletor, interferindo na formação do agregado bolha-partícula e, conseqüentemente, na seletividade e eficácia do processo de flotação. O diâmetro médio de Sauter das bolhas para o sistema com tensoativo foi de bolhas médias, entretanto para o sistema sem tensoativo e na presença do polyDADMAC foi de bolhas grandes. De maneira geral, o desempenho da flotação não foi satisfatória em pH ácido, porém atingiu as especificações de mercado para todo o sistema com minério em pH alcalinos (teor de P_2O_5 e recuperação de apatita acima de 30 e 60 % respectivamente).

Comparando os sistemas ar-água com o sistema na presença de minério, o tamanho de bolhas para o primeiro sistema foi 3,07 vezes maior do que no sistema com minério. E os melhores tensoativos no abaixamento da tensão superficial não foram, conseqüentemente, na mesma ordem, os melhores na flotação de apatita. A melhor condição analisando o índice de resposta de flotação foi utilizando o tensoativo-F, porém analisando a qualidade de produto flotado foi pelo tensoativo SDBS, que demonstrou uma interação coletor-tensoativo mais acentuada durante os testes de flotação nas condições estudadas.

5.1. Sugestões de trabalhos futuros

- Fazer uma análise de potencial zeta para a apatita pura e em seguida na presença dos reagentes utilizados. Com esses parâmetros, identificar se a análise é eficiente quando utilizado os mesmos reagentes no sistema de flotação do minério fosfático.
- Estudar a química de superfície da interação entre o coletor e o tensoativo na apatita durante a flotação.
- Analisar reagentes alternativos que podem possuir tanto propriedades coletoras quanto espumantes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUZEID, A.-Z. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores – an overview. *International Journal of Mineral Processing*, v. 85, o. 59-84, 2008. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.09.001>>.

ALDRICH, C.; FENG, D. The effect of mothers on bubble size distributions in flotation pulp phases and surface froths. *Minerals Engineering*, v. 13, n. 10, p. 1049-1057, 2000. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00089-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00089-3)>.

ANANTHAPADMAHABHAN, K. P.; SOMASUNDARAN, P. Acid-soap formation in aqueous oleate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 122, n.1, 1988. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90293-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90293-7)>.

AQUINO, J.A.; OLIVEIRA, M.L.M.; FERNANDES, M.D. Flotação em Coluna. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. *Tratamento de Minérios*. 5 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, p. 517-555, 2010.

AVELAR, A. N. Caracterização dos minerais dos grupos da apatita e carbonatos no minério sílico-carbonatado de Catalão, Go, e sua relevância no processo de flotação. Tese de Doutorado, UFMG-Belo Horizonte/MG, 2018.

BALTAR, C. A. M. *Flotação no tratamento de minérios*. 2ª Edição. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2010.

BRABCOVÁ, Z.; KARAPANTISIOS, T.; KOSTOGLU, M.; BASAROVÁ, P.; MATIS, K. Bubble-particle collision interaction in flotation systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 473, p. 95-103. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.040>>.

BRAGA, A.S.; MENEGUETTI, D.; MATAI, P. H. L. S.; DAVO, J. L. B.; LEAL FILHO, L. S. Técnicas de seleção de espumantes para flotação de sulfetos. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belo Horizonte-MG, 04 a 08 de Novembro de 2019.

BOURNIVAL, G.; ATA, S.; JAMESON, G. J. Bubble and froth stabilizing agents in froth flotation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2017. Disponível em <<https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1323747>>.

BULATOVIC, S. M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: flotation of sulphide ores, Elsevier Science, vol. 1, 2007. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00017-2>>.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*; Wiley, p. 26, 2003. Disponível em <<https://doi.org/10.1002/3527602313>>.

CAO, Q.; CHENG, J.; WEN, S.; LI, C.; BAI, S.; LIU, D. A mixed collector system for phosphate flotation. *Minerals Engineering*, v. 78, p. 114 – 121, 2015. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.020>>.

CAPPONI, F. N. Avanços na recuperação de finos de minérios pelo processo de flotação "extensora", o caso da mina de Chuquicamata. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2005.

CARNEIRO, A. A.; SANTOS, A. M. A; OLIVEIRA, M. S.; GUIMARÃES JUNIOR, M., ALVES, J. V.S. Avaliação de diferentes polissacarídeos como depressores na flotação aniônica direta de minério fosfático ultrafino. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belo Horizonte-MG, 4 a 8 de Novembro de 2019.

CHAVES, A.P. Livro teoria e prática do tratamento de minério. Bombeamento de polpa e classificação. São Paulo: Oficina de textos, edição 4, volume 1, 2012.

CHAVES, A. P., FILHO, L. S. L., BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. *Tratamento de Minério*. 6 ed. Rio de Janeiro. CETEM/ MCT, 2018, p. 405-459.

CHENG, G.; CHANGLIANG, S.H.I.; XIAOKANG, Y.A.N.; ZHANG, Z.; HONGXIANG, X.U.; YANG, L.U. A study of bubble-particle interactions in a column flotation process.

Physicochemical Problems of Mineral Processing, v. 53, n. 1, 2017. Disponível em <<https://doi.org/10.5277/ppmp170102>>.

CHO, Y. S.; LASKOWSKI, J. S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. International Journal of Mining Processing, v. 64, p. 69-80, 2002. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00064-3](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00064-3)>.

CHULA, A. M. D. Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina de Tapira-MG, Tese de Doutorado, UFMG-Belo Horizonte/MG, 2004.

DALTIN, D. Tensoativos: química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2011.

DEMUNER, L. R. Estudo da influência do holdup do ar na flotação em coluna para diferentes granulometrias de minério fosfático. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2019.

ENGLERT, A.H.. Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.

FARAJZADEH, R., KRASSTEV, R. e ZITHA, P. L. Foam film permeability: Theory and experiment. Advances in Colloid and Interface Science, v. 137, p. 27-44, 2008. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.08.002>>

FINCH, J. A.; NESSET, Jan E.; ACUÑA, Claudio. Role of frother on bubble production and behaviour in flotation. Minerals Engineering, v. 21, n. 12, p. 949-957, 2008. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.04.006>>.

FRANÇOSO, A. C. M. Efeito de gases não-convencionais na flotação da apatita. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2021.

GOMES, A. R.D. Remediação da contaminação de um solo por metais pesados com recurso a nanopartículas. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2017.

GONTIJO, V. L.; SANTOS, L. H.; RODRIGUES, G. D.; CARVALHO, P. L.G. Método alternativo para purificação de P_2O_5 do minério fosfático sílico-carbonatado da região de Araxá, na retirada de íons cálcio e magnésio via sistema aquoso bifásico (SAB). *Holos*, v. 8, a.33, 2017. Disponível em <<https://doi.org/10.15628/holos.2017.6596>>.

GOUVEIA, D.S.Obtenção de pós nanométricos de hidroxiapatita sintetizados com magnésio utilizando ultra-som, tese de doutorado, USP, São Paulo, 2008.

GUIMARÃES, R. C. Separação de Barita em Minério Fosfático Através de Flotação em Coluna, dissertação de mestrado, USP, São Paulo, 1995.

INPI – International Plant Nutrition Institute. Página eletrônica, acessada na URL <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132> , em 21 de Março de 2019.

INPI – International Plant Nutrition Institute. Página eletrônica, acessada na URL <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3001> , em 21 de Março de 2019.

KUPKA, N.; RUDOLPH, M. Froth flotation of scheelite – A review. *International Journal of Mining Science and Technology*, v. 28, p. 373-384, 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.12.001>>.

LEJA, J., 1982, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, New York, Plenum Press, p.205-339. Disponível em <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7975-5_5>.

LI, Y.; LIU, Y.; ZHU, T.; R, X. Imaging study on bubble size distribution in presence of frother in froth flotation. *International Symposium on Water Resource and Environmental Protection*, Xi'an, p. 1191-1194, 2011. Disponível em <<https://doi.org/10.1109/ISWREP.2011.5893228>>.

LIU, C., ZHANG, W., LI, H. Selective flotation of apatite from calcite using 2-phosphonobutane-1,2,4- tricarboxylic acid as depressant. *Minerals Engineering*, v.136, p. 62-65, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.003>>.

LIU, Y., TAO, X., JIANG, H., CHEN, R. Intensification of fine apatite flotation with microbubble generation and incliden plates in the flotation column. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* (2020). Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108133>> .

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Introdução ao tratamento de minério. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. *Tratamento de Minério*. 5 ed. Rio de Janeiro. CETEM/ MCT, 2010,p. 20-35.

MARTINS, M. Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral), Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2009.

MARTINEZ-CARRILO, D.; URIBE-SALAS, A. An experimental study of the recovery of hydrophobic silica fines in column flotation. *Mineral Engineering*, vol. 21, p.1102-1108, 2008. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.02.008>>.

MATA, C. E. D. Desempenho de ácidos graxos na flotação seletiva de apatita proveniente do minério fosfático de Angico dos Dias-BA. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto/ MG, 2019.

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 Minério*. 5 ed. Rio de Janeiro. CETEM/ MCT, 2010, p. 399-457.

MORAIS, C. A.; ALBUQUERQUE, R. O.; LADEIRA, A. C. Q. Processos físico químicos utilizados na indústria mineral. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, n. 8, p. 9-17, 2014.

NUNES, A. P. L. Estudos eletrocinéticos e de flotabilidade de wavellita, turquesa, senegalita e apatita. Tese (Doutorado em Tecnologia Mineral), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, 2012.

NUNES, J.A.S. Estudo de recuperação de chumbo de escória metalúrgica por flotação. Tese de doutorado. UFPE, 2015.

PENNA, R.; OLIVEIRA, M. L. M.; VALADÃO, G. E. S.; PERES, A. E. C. Estudo comparativo entre dois sistemas de aeração de coluna de flotação. Revista Escola de Minas, v. 56, n. 3, Ouro Preto, 2003. Disponível em <<https://doi.org/10.1590/S0370-44672003000300009>>.

RAMOS, K. S. Flotação de metafosforito silicatado de Lamar/MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2018.

RAO, S.R. Surface chemistry of froth flotation. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. Disponível em <<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9124-9>>.

REIS, A.S. Estudo da geração de bolhas de diversos tamanhos em coluna de flotação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2015.

REIS, A. S. Estudo da influência do tamanho de bolha na flotação em coluna para diferentes granulometrias de apatita. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2019.

REIS, A. S.; BARROZO, M. A. S. A study on bubble formation and its relation with the performance of apatite flotation. Separation and Purification Technology, 2016. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.038>>.

REIS, A. S.; REIS FILHO, A. M.; DEMUNER, L. R.; BARROZO, M. A. S. Effect of bubble size on the performance flotation of fine particles of a low-grade Brazilian apatite ore. *Powder Technology*, 356, p. 884-891, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.029>>.

REIS FILHO, A. M. , CARVALHO, G. R. L., LUZ, P. H. M., REIS, A. S., BARROZO, M. A. S. Influência da adição de tensoativo no tamanho de bolhas e holdup de ar na flotação em coluna. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Unicamp, Campinas, 2015. Disponível em < <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2015-078-32149-244168>>.

SANTANA, R.C. Efeito da altura da coluna na flotação de minério fosfático em diferentes granulometrias. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.

SANTANA, R. C.; DUARTE, C. R.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S.; Flotation Selectivity of Phosphate Ore: Effects of Particle Size and Reagent Concentration. *Separation Science and Technology*, vol. 46, pag 1511-1518, 2011. Disponível em <<https://doi.org/10.1080/01496395.2011.561268>>.

SANTANA, R. C. Influência da adição de tensoativo no tamanho de bolhas e holdup de ar na flotação em coluna. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2014.

SANTOS, E. P. Utilização de sistema alternativo de reagentes viando à flotação seletiva entre apatita e calcita de Itataia. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro / COPPE, Rio de Janeiro, 2016.

SANTOS, M.A. Estudo da influência de íons contaminantes na flotação de apatita em coluna. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2010.

SANTOS, M.A. A flotação por ar dissolvido como alternativa ao tratamento de efluente mineral visando ao reúso da água e à melhoria do processo de flotação de apatita. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2014.

SILVA, A. C; MORAES, I. L. A.; SILVA, E. M. S; SILVA FILHO, C. M; SOUSA, D. N. Seletividade do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) na microflotação de apatita, calcita e quartzo. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. São Paulo, v. 15, n.3, p. 341-349, jul./set. 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.4322/2176-1523.1428>>.

SILVA, A. C; SILVA, E. M. S; SILVA, T. F. V; FERREIRA, K. C; Influência do método de saponificação na microflotação de apatita utilizando óleo da castanha de macaúba. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. São Paulo, v. 14, n.1, p. 30-38, jan/mar 2017. Disponível em <<https://doi.org/10.4322/2176-1523.1187>>.

SILVA, A. C; CARA, D.V.C; SILVA, E. M. S.; LEAL, G. S.; MACHADO, A. M.; SILVA, L. M. Apatite flotation using saponified baker's yeast cells (*Saccharomyces cerevisiae*) as a bioreagent. *Journal Of Materials Research And Technology*, [s.l.], v. 8, n. 1, p.752-758, jan. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.018>>.

SILVA, F.B.R. Análise das principais variáveis na flotação industrial do complexo de mineração de Tapira – MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia/MG, 2016.

SOBHY, A.; TAO, D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals. *International Journal of Mineral Processing*, v. 124, p. 109-116, 2013. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.016>>.

TABOSA, E.O. Flotação com reciclo de concentrados (FRC) para recuperação de finos de minérios: fundamentos e aplicações. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

ULIANA, A. A célula pneumática e sua aplicabilidade à flotação reversa do minério de ferro Itabirítico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Universidade de São Paulo, São Paulo/ SP, 2017.

VERAS, M. M. Influência do tipo de espumante nas características de espuma produzida na flotação. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PE, 2010.

WANG, G, NGUYEN, A.V., MITRA, S., JOSHI, J.B., JAMESON, G.J., EVANS, G.M. A review of the mechanisms and models of bubble-particle detachment in froth flotation. *Separation and Purification Technology*, v.170, p.155-172, 2016. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.041>>.

ZHANG, J.; TANG, Z.; XIE, Y.; AI, M.; ZHANG, G.; GUI, W. Data-driven adaptive modelling method for industrial processes and its application in flotation reagent control. *ISA Transactions*, 2020. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.isatra.2020.08.024>>.

ANEXO 1

Tabelas referentes ao diâmetro médio de Sauter para sistema ar-água-tensoativo:

- **Tensoativo aniônico**

Concentração (ppm)	SDBS		LUPROMIN	
	D _{3,2} (mm)	D _m (mm)	D _{3,2} (mm)	D _m (mm)
5	2,20	1,76	2,91	2,60
10	2,10	1,76	2,48	2,22
20	1,85	1,56	2,18	1,98
30	1,74	1,45	1,92	1,72
40	1,53	1,31	1,53	1,37
50	1,33	1,13	1,57	1,41

- **Tensoativo catiônico**

Concentração (ppm)	polyDADMAC	
	D _{3,2} (mm)	D _m (mm)
5	3,86	3,61
10	3,88	3,60
20	3,88	3,62
30	3,88	3,83
40	3,81	3,52
50	3,84	3,61

- **Tensoativo anfótero**

Concentração (ppm)	GENAGEN		Tensoativo-F	
	D _{3,2} (mm)	D _m (mm)	D _{3,2} (mm)	D _m (mm)
5	2,92	2,80	2,91	2,62
10	2,63	2,39	2,66	2,27
20	2,21	1,91	2,08	1,68
30	1,72	1,46	1,71	1,38
40	1,50	1,25	1,52	1,23
50	1,45	1,30	1,47	1,38

- **Tensoativo não iônico**

Concentração (ppm)	TRITON X-100		PLURONIC F-127	
	D_{3,2} (mm)	D_m (mm)	D_{3,2} (mm)	D_m (mm)
5	2,64	2,58	2,24	1,86
10	2,09	2,04	2,13	1,76
20	1,82	1,74	1,69	1,47
30	1,55	1,51	1,36	1,15
40	1,40	1,36	1,34	1,16
50	1,19	1,15	1,27	1,16

ANEXO 2

Tabelas referente a recuperação de P_2O_5 para cada um dos tensoativos. Os cálculos realizados para encontrar o valor da recuperação de P_2O_5 , foi através da Equação 3.3, porém ao invés de utilizar o teor de cálcio no concentrado e na alimentação, utilizou-se o teor de P_2O_5 .

1. polyDADMAC

TESTE	Ct [ppm]	pH	Recuperação de P_2O_5 [%]
F1	10	5	50,90
F2	10	9	74,89
F9	5	5	61,45
F10	5	9	69,03
F20	10	11	50,69
F36	2,5	9	59,23
F37	2,5	11	64,57
F38	2,5	5	50,91
F39	5	11	68,19
F52	0	5	63,79
F50	0	9	68,69
F51	0	11	68,41

2. SDBS

TESTE	Ct [ppm]	pH	Recuperação de P_2O_5 [%]
F7	60	5	64,66
F8	60	9	63,70
F15	30	5	64,30
F16	30	9	70,14
F17	60	11	68,89
F28	15	9	64,80
F29	15	11	62,96
F30	15	5	52,72
F31	30	11	68,09
F52	0	5	63,79
F50	0	9	68,69
F51	0	11	68,41

3. Lupromin

TESTE	Ct [ppm]	pH	Recuperação de P ₂ O ₅ [%]
F25	40	9	69,91
F26	40	11	67,68
F46	10	9	68,91
F47	10	11	71,64
F50	0	9	68,69
F51	0	11	68,41

4. Tensoativo-F

TESTE	Ct [ppm]	pH	Recuperação de P ₂ O ₅ [%]
F3	40	5	66,25
F4	40	9	68,83
F11	20	5	57,16
F12	20	9	70,45
F19	40	11	56,49
F40	10	9	70,07
F41	10	11	67,45
F42	10	5	62,14
F43	20	11	75,63
F52	0	5	63,79
F50	0	9	68,69
F51	0	11	68,41

5. Genagen

TESTE	Ct [ppm]	pH	Recuperação de P ₂ O ₅ [%]
F21	40	9	65,53
F22	40	11	73,67
F44	10	9	66,14
F45	10	11	68,37
F50	0	9	68,69
F51	0	11	68,41

6. Pluronic F-127

TESTE	Ct [ppm]	pH	Recuperação de P ₂ O ₅ [%]
F5	30	5	62,45
F6	30	9	72,37
F13	15	5	63,31
F14	15	9	69,92
F18	30	11	65,27
F32	7,5	9	61,34
F33	7,5	11	65,57
F34	7,5	5	60,22
F35	15	11	63,38
F52	0	5	63,79
F50	0	9	68,69
F51	0	11	68,41

7. Triton X-100

TESTE	Ct [ppm]	pH	Recuperação de P ₂ O ₅ [%]
F23	50	9	68,30
F24	50	11	65,99
F48	12,5	9	62,12
F49	0	11	68,49
F50	0	9	68,69
F51	0	11	68,41