

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, MATERIAIS E
METALÚRGICA

ANA FLÁVIA ROSA

MECANISMOS ENVOLVIDOS NA FLOTAÇÃO DE QUARTZO E MINÉRIO
FOSFÁTICO ASSISTIDA COM NANOBOLHAS

Porto Alegre

2017

ANA FLÁVIA ROSA

MECANISMOS ENVOLVIDOS NA FLOTAÇÃO DE QUARTZO E MINÉRIO
FOSFÁTICO ASSISTIDA COM NANOBOLHAS

Dissertação submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Minas, Materiais
e Metalúrgica da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em Engenharia,
modalidade Acadêmica

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Porto Alegre

2017

ANA FLÁVIA ROSA

MECANISMOS ENVOLVIDOS NA FLOTAÇÃO DE QUARTZO E MINÉRIO
FOSFÁTICO ASSISTIDA COM NANOBOLHAS

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia, área de concentração em Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e Ambiental e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalúrgica, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Jorge Rubio

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ivo Andre Homrich Schneider – PPGEM/ UFRGS _____

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio – PPGEM/ UFRGS _____

Prof. Dr. Raul Oliveira Neto – UNIPAMPA _____

Ao meu pai Donizete (*in memoriam*)
e a minha mãe Selma.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser presença constante em minha vida e me fortalecer sempre.

A minha família, em especial a minha mãe, Selma, e a minha irmã, Aline, pelo apoio incondicional e imprescindível em toda a minha vida.

Aos meus amigos, os de perto e os de longe, pelo companheirismo e incentivo nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, professor Jorge Rubio, pela confiança em mim depositada e por todo o aprendizado acadêmico, profissional e pessoal.

A todos os bolsistas de iniciação científica do LTM, especialmente Amanda Nascimento, Caroline Alonso, Claudio Backes, Douglas Alegre, Gabriel Coelho, Grace Tsangou, Jean Silveira, Leonardo Pretto e Ludmila Lopes por todo auxílio na parte experimental e pela amizade sincera.

A todos os colegas, professores e pesquisadores do LTM com os quais convivi, criei laços de amizade e que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho: Ivo Schneider, Meise Paiva, Jaqueline Mohr, Beatriz Firpo, Jéssica Weiler, Ana Paula Pires, André Azevedo, Henrique Oliveira, Alex Rodrigues, Ramiro Etchepare, Márcio Nicknig, Cassiano Rossi, Fabrício Lopes, Vitor Almeida e Tais Oliveira.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, pela qualidade de ensino e pesquisa.

À empresa Vale Fertilizantes pelo fornecimento das amostras de minério de fosfato.

Ao CNPq e à Votorantim pelo auxílio financeiro.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as interações entre bolhas com distintos tamanhos (diâmetros) e partículas minerais e o efeito de combinações destas bolhas na flotação de minérios, em escala de bancada. As bolhas empregadas nesses estudos foram: i) Nanobolhas – NBs, diâmetro médio de 150 – 200 nm; ii) Microbolhas – MBs, diâmetro médio de 70 μm ; e iii) Macrobolhas – MaBs, diâmetro médio de 1 mm. As dispersões de NBs e MBs foram geradas a partir da despressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha. As pressões de saturação foram, respectivamente, 2,5 e 4,0 bar. Os estudos de interação bolhas-partícula mineral foram desenvolvidos utilizando um sistema fotográfico que permitiu avaliar a adesão de bolhas às partículas de quartzo (grão de alta pureza) e apatita em função do tipo de bolhas injetadas. Os resultados mostraram que a maior adesão de bolhas no grão de apatita ocorreu com a combinação de NBs + MBs + MaBs e, no caso do quartzo, uma expressiva concentração de MaBs aderidas foi obtida após “condicionamento” do mineral com NBs. As NBs ficaram confinadas às superfícies dos grãos minerais devido à dissipação da energia livre superficial dos sólidos em função de sua rugosidade e, desta forma, aumentaram o mecanismo de adesão de outras bolhas (MBs e/ou MaBs). O estudo de avaliação das associações de bolhas na flotação foi realizado com os sistemas minerais quartzo e minério fosfático. No caso do minério fosfático, constituído por 35% de partículas finas ($< 37 \mu\text{m}$), os estudos avaliaram a combinação de i) NBs + MaBs; ii) MBs + MaBs; e iii) NBs + MBs + MaBs, nos parâmetros cinéticos e de separação na flotação, em relação ao ensaio *standard*, que emprega o uso de apenas MaBs. Os efeitos foram avaliados em quatro situações que compreenderam variação de porcentagem de sólidos (28 e 35% em peso) e concentração de reagentes (1000 g.t^{-1} de coletor + 600 g.t^{-1} de depressor; e 500 g.t^{-1} de coletor + 300 g.t^{-1} de depressor; sendo que o coletor de apatita empregado foi óleo de soja saponificado com hidróxido de sódio e o depressor das partículas de ganga - magnetita, carbonatos, micas, quartzo, diopsídio e perovskita/anatásio - foi amido de milho gelatinizado com hidróxido de sódio). O emprego combinado de bolhas apresentou incrementos na recuperação de P_2O_5 , com pequena queda no teor de P_2O_5 e elevada cinética, em relação aos ensaios STD em praticamente todas as condições estudadas, com valores variando entre 0,2 e 8,9%. Os incrementos quando a porcentagem de sólidos foi de 35% p/p (até 2,7%) foram consideravelmente menores que os obtidos com 28% de sólidos (até 8,9%). Em algumas condições, o uso concomitante de MBs + MaBs e NBs + MBs + MaBs foi capaz de superar, já na primeira coleta (1,5 min de ensaio), a recuperação total de fosfato obtida no

ensaio *standard*. No caso do quartzo, os ensaios de microflotação (realizados em tubo de Hallimond modificado) com e sem a presença de NBs mostraram que a associação de NBs às MaBs aumentou a recuperação de quartzo (até 39%) em praticamente todas as condições estudadas, mostrando sua efetividade tanto com partículas finas quanto com as mais grossas. Já os ensaios realizados em célula mecânica com e sem adição de NBs, mostraram que o emprego de NBs foi responsável pelo aumento de 23 pontos percentuais na recuperação de quartzo. Ainda, a cinética de flotação aumentou significativamente e já no primeiro min do ensaio com NBs obteve-se cerca do dobro da recuperação de quartzo do ensaio *standard*. Os resultados obtidos na dissertação mostram o elevado potencial das NBs combinadas a outras distribuições de tamanhos de bolhas na melhoria do processo de adesão bolha-partícula e na flotação de minérios fosfáticos finos e de frações granulométricas distintas de quartzo, principalmente em tempos curtos.

Palavras-chave: flotação, nanobolhas, microbolhas, macrobolhas, minério fosfático, quartzo.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the interactions between bubbles with different sizes (diameters) and mineral particles and the effect of the combinations of these bubbles on the flotation of ores, on a bench scale. The bubbles used in these studies were: i) Nanobubbles - NBs, mean diameter of 150-200 nm; ii) Microbubbles - MBs, average diameter of 70 μm ; and iii) Macrobubbles - MaBs, average diameter of 1 mm. Dispersions of NBs and MBs were generated after depressurizing-cavitation of the saturated water in air. The saturation pressures were, respectively, 2.5 and 4.0 bar. The bubble-particle mineral interaction studies were developed using a photographic system that allowed to evaluate the adhesion of bubbles to the particles of quartz (high purity grain) and apatite according to the type of bubbles injected. The results showed that the highest adhesion of bubbles in the apatite grain occurred with the combination of NBs + MBs + MaBs and, in the case of quartz, an expressive concentration of adhered MaBs was obtained after "conditioning" of the mineral with NBs. The NBs were confined to the surfaces of the mineral grains as a result of the dissipation of the free surface energy of the solids due to their roughness and, therefore, it increased the adhesion mechanism of other bubbles (MBs and / or MaBs). The study of the evaluation of the associations of bubbles in the flotation was carried out with the mineral systems quartz and phosphate ore. In the case of phosphate ore, consisting of 35% fine particles ($<37 \mu\text{m}$), the studies evaluated the combination of i) NBs + MaBs; ii) MBs + MaBs; and iii) NBs + MBs + MaBs, in the kinetics and flotation separation parameters, in relation to the standard test, which employs the use of only MaBs. The effects were evaluated in four situations involving percentage of solids (28 and 35% by weight) and concentration of reagents ($1000 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ collector + $600 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ depressant and $500 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ collector + $300 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ of depressor; the apatite collector used was a saponified soybean oil with sodium hydroxide and the depressant of the ganga - magnetite, carbonates, micas, quartz, diopside and perovskite / anatase particles - was a gelatinized corn starch with sodium hydroxide). The combined use of bubbles presented increases in the recovery of P_2O_5 , with a small drop in P_2O_5 content and high kinetics, in relation to the STD tests in practically all the studied conditions, with values varying between 0.2 and 8.9%. The increments when the percentage of solids was 35% w/w (up to 2.7%) were considerably lower than those obtained with 28% solids (up to 8.9%). In some conditions, the concomitant use of MBs + MaBs and NBs + MBs + MaBs was able to overcome, in the first min and a half of the test, the total phosphate recovery obtained in the standard tests. Regarding the quartz, the microflotation tests (performed in modified Hallimond tube) with

and without the presence of NBs showed that the association of NBs with MaBs increased the recovery of quartz (up to 39%) in practically all the studied conditions, showing its effectiveness with both fine and coarse particles. However, the tests performed in mechanical cell with and without addition of NBs showed that the use of NBs was responsible for the increase of 23 percentage points in quartz recovery. Also, flotation kinetics increased significantly and earlier in the first min of the NBs test, about twice the quartz recovery of the standard test was achieved. The results obtained in the dissertation show the high potential of NBs combined with other bubble size distributions in the improvement of the bubble-particle adhesion process and the flotation of fine phosphatic or quartz granulometric fractions, especially in short times.

Key words: flotation, nanobubbles, microbubbles, macrobubbles, phosphate ore, quartz.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição percentual do número de plantas de flotação no Brasil. Fonte: ARAÚJO <i>et al.</i> (2005).....	22
Figura 2 - Probabilidade de colisão em função do diâmetro da bolha para minério de fosfato. Fonte: Xiong (2014).	23
Figura 3 - Fenômeno de “captura” (colisão + adesão) de partículas de diâmetro d_p por bolhas de diâmetro d_b dentro de um raio crítico r_c . Comparação entre bolhas (a) grandes e (b) pequenas. Fonte: Tabosa (2007).....	24
Figura 4 - Fenômeno de captura bolha-partícula. (a) aproximação bolha-partícula; (b) colisão bolha - partícula; (c) indução – tempo de adelgaçamento do filme líquido; (d) ruptura do filme líquido e formação de um ângulo de contato. Fonte: Tabosa (2007).	25
Figura 5 - (a) Sistema de flotação da coluna Microcel TM ; (b) Desenho esquemático da célula Jameson. Fonte: Mاتيolo (2005).....	29
Figura 6 – Efeito do diâmetro da partícula na recuperação e cinética de flotação. Fonte: Adaptado de Pease <i>et al.</i> (2006).	31
Figura 7 – Nanobolhas geradas em água e sobre a superfície hidrofóbica da partícula. Fonte: Fan <i>et al.</i> (2010).	33
Figura 8 – Esquema dos tipos de ocorrência de NBs. Fonte: Adaptado de Seddon <i>et al.</i> (2012).	34
Figura 9 - Imagem obtida por AFM de nanobolhas sobre uma superfície hidrofóbica. Fonte: Borkent <i>et al.</i> (2010).....	35
Figura 10 - Estabilidade de dispersão aquosa de nanobolhas: (a) Diâmetro médio das bolhas em função do tempo e (b) Concentração de bolhas em função do tempo. O ponto 0 na abscissa refere-se ao tamanho obtido 10 min após a geração das nanobolhas. Condições: pH=7; P_{sat} = 2,5 bar; $[\alpha\text{-Terpineol}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ (tensão superficial = 49 mN.m^{-1}); água deionizada (tensão superficial = $72,5 \text{ mN.m}^{-1}$). Medidas realizadas a partir da técnica NTA (<i>Nanoparticle Tracking Analysis</i>). Fonte: Adaptado de Azevedo <i>et al.</i> (2016a).....	35
Figura 11 - Cavitação em tubo Venturi. Fonte: Eriez (2017).....	37
Figura 12 - Separação seletiva de MBs e NBs. Fonte: Calgaroto <i>et al.</i> (2015).....	37
Figura 13 - Ilustração esquemática da função da cavitação hidrodinâmica na flotação de partículas finas: (a) aumento da coagulação por pontes de bolhas; (b) Adesão em um estágio <i>versus</i> adesão em dois estágios (Adesão em um estágio: contato direto da partícula com a bolha de flotação de tamanho convencional; Adesão em dois estágios: minúsculas bolhas aderem à partícula mineral, seguida pela adesão de bolhas de flotação de tamanho convencional ao agregado bolha-partícula, através de coalescência das minúsculas bolhas com as bolhas de tamanho convencional.). Fonte: Zhou <i>et al.</i> (1997).....	39

Figura 14 - Imagens de microscópio de suspensões de partículas finas de quartzo ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) numa solução de amina de baixa concentração (10^{-6} M): (a) Sem nanobolhas; (b) Com nanobolhas (mostrando agregação de partículas finas de quartzo). Fonte: Calgaroto <i>et al.</i> (2015).	40
Figura 15 – Efeito das nanobolhas na adesão de bolhas de tamanho convencional: a) partícula grossa; b) partícula fina. Fonte: Pourkarimi <i>et al.</i> (2017).	40
Figura 16 - Microfotografias de interação bolha-partícula de pirita: (A) pirita e microbolhas em água deionizada; (B) pirita e microbolhas em solução de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de α -Terpineol; (C) pirita e microbolhas em dispersão aquosa de nanobolhas; (D) zoom da imagem C. Condições: microbolhas formadas em água deionizada em pH 7 e $P_{\text{sat}} = 5 \text{ bar}$; Nanobolhas formadas com $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de α -Terpineol em pH 7 e $P_{\text{sat}} = 2,5 \text{ bar}$. Microfotografias tiradas através de estereomicroscópio. Fonte: Azevedo <i>et al.</i> (2016a).	41
Figura 17 - (a) Ângulo de contato médio: 18° , desvio-padrão = $3,6^\circ$ na interface quartzo - água: fotomicrografia de uma microbolha aderida ao quartzo, em 10^{-6} M de solução de amina, sem nanobolhas. (b) Ângulo de contato médio: 46° , desvio padrão = 7° em interface quartzo - água: fotomicrografia de uma microbolha aderida ao quartzo, em 10^{-6} M de solução de amina, com nanobolhas. Fonte: Calgaroto <i>et al.</i> (2015).	42
Figura 18 - Fluxograma do processo produtivo de concentrado fosfático do CMT. Fonte: Resende (2015).	48
Figura 19 - Grãos utilizados nos estudos de interações bolhas-partícula: (a) apatita; (b) quartzo.	50
Figura 20 - Distribuição granulométrica das frações -35+48 #; -48+100 #; -100+400 # e -400 # de quartzo.	51
Figura 21 - Desenho esquemático de um vaso saturador: (1) Vaso saturador (3,0 L); (2) Entrada de água; (3) Entrada de ar comprimido; (4) Difusor de ar; (5) Manômetro; (6) Válvula de alívio de pressão com filtro de ar; (7) Saída de água saturada; (8) Visualizador de nível.	52
Figura 22 - Sistema experimental para geração e separação de MBs das NBs. (1) filtro de ar comprimido; (2) vaso saturador; (3) coluna de vidro. Fonte: Azevedo <i>et al.</i> (2016a).	53
Figura 23 - Arranjo experimental para aquisição de imagens de interações bolhas-partículas: (a): (1) Filtro de ar comprimido; (2) Vaso saturador; (3) Célula de vidro plana; (4) Fonte de luz branca; (5) Estereomicroscópio acoplado a uma câmera digital; (6) Monitor para reprodução de imagem. (b): Detalhes da célula de vidro - (3.1) Suporte para partícula mineral; (3.2) Partícula mineral; (3.3) Entrada para injeção de dispersão aquosa de NBs e água deionizada; (3.4) Entrada para injeção de dispersão de MBs; (3.5) Entrada para geração/injeção de MaBs. Fonte: Azevedo <i>et al.</i> (2016 b).	54
Figura 24 - Homogeneização da amostra de minério fosfático em pilha alongada.	55
Figura 25 - Arranjo experimental para injeções de dispersões aquosas de MBs na célula de flotação.	59

Figura 26 - Aparato experimental para a geração de bolhas e estudos de microflotação: (1) fluxômetro; (2) tubo de <i>Hallimond</i> ; (3) tampa; (4) placa porosa; (5) agitador magnético.....	60
Figura 27 – Microfotografias da adesão bolhas – partícula de apatita: (a) Apenas com MaBs; (b) com NBs + MaBs; (c) com MBs; (d) com MBs + MaBs; (e) com NBs + MBs; (f) com NBs + MBs + MaBs.	63
Figura 28 – Microfotografias da adesão bolhas – partícula de quartzo: (a) Apenas com MaBs; (b) com NBs + MaBs.....	63
Figura 29 – Concentração de nanobolhas em função da pressão de saturação em dois valores de tensão superficial. Condições: pH = 7; Tensão superficial de 49 mN·m ⁻¹ obtido utilizando 100 mg·L ⁻¹ de α -Terpineol; Tensão superficial de 72,5 mN·m ⁻¹ obtida usando água DI. As medições foram realizadas com a técnica NTA. Fonte: Azevedo <i>et al.</i> (2016a).	65
Figura 30 - Nucleação, crescimento e coalescência de uma microbolha gerada por despressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha a 3 bar, em partícula de quartzo. Fonte: Oliveira <i>et al.</i> (2014).	66
Figura 31 - Distribuição granulométrica da amostra de minério fosfático.....	67
Figura 32 – Representação gráfica (adaptada de Xiong, 2014) dos possíveis mecanismos da flotação assistida por nanobolhas.	72
Figura 33 - Estudos de flotação de minério fosfático: Recuperação de P ₂ O ₅ em função do tempo nos ensaios STD (MaBs) e com combinações de bolhas de tamanhos em diferentes (NBs + MaBs; MBs + MaBs; NBs + MBs + MaBs); pH 9,5. (a) Condição 1 - 28% de sólidos p/p; [coletor] = 1000 g.t ⁻¹ ; [depressor] = 600 g.t ⁻¹ ; (b) Condição 2 - 28% de sólidos p/p; [coletor] = 500 g.t ⁻¹ ; [depressor] = 300 g.t ⁻¹	73
Figura 34 - Estudos de flotação de minério fosfático: Recuperação de P ₂ O ₅ em função do tempo nos ensaios STD (MaBs) e com combinações de bolhas de tamanhos em diferentes (NBs + MaBs; MBs + MaBs; NBs + MBs + MaBs); pH 9,5. (a) Condição 3 - 35% de sólidos p/p; [coletor] = 1000 g.t ⁻¹ ; [depressor] = 600 g.t ⁻¹ ; (b) Condição 4 - 35% de sólidos p/p; [coletor] = 500 g.t ⁻¹ ; [depressor] = 300 g.t ⁻¹	74
Figura 35 – Estudos de flotação de fosfato em coluna com e sem injeção de NBs geradas através de tubo de cavitação. Recuperação de P ₂ O ₅ em função do tempo de flotação para as frações: (a) +0,425-1,18 mm; (b) +0,85-1,18 mm; (c) +0,60-0,85mm; (d) +0,425-0,60 mm. Condições: pH 9-9,5; 25% de sólidos p/p. Fonte: Fan <i>et al.</i> (2010 c).....	75
Figura 36 - Estudos de microflotação das frações -35+ 48 #; -48+100 #; -100+400 # e -400 # de quartzo em função da concentração de amina (0,5 e 1,0 mg·g ⁻¹ de quartzo).	76
Figura 37 - Estudos de flotação da fração -48+100 # de quartzo em célula mecânica: Recuperação em função do tempo nos ensaios com MaBs e com NBs + MaBs.	78
Figura 38 – Proposta de fluxograma de flotação de minérios com injeção de NBs e/ou MBs. ¹ NBs geradas por despressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha (usando vaso saturador) e separadas das MBs devido à ascensão destas à	

superfície do líquido. ²MBs e NBs geradas conjuntamente em bomba multifásica ou isoladamente em vaso saturador, utilizando pressões de saturação diferentes..... 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações do processo de flotação na mineração e metalurgia. Fonte: Rodrigues (2004).	21
Tabela 2- Técnicas de flotação em função do tamanho médio das bolhas geradas por diferentes sistemas. (*) Diâmetro médio de Sauter. Fonte: Rodrigues (2004).....	27
Tabela 3 - Alternativas emergentes para aumento na recuperação das frações F-UF de minérios. Fonte: Matiolo <i>et al.</i> (2004).....	32
Tabela 4 – Composição típica dos minérios de Tapira –MG. Fonte: Oliveira (2005).	44
Tabela 5 - Reagentes usados na flotação de minérios fosfáticos no Brasil. Fonte: Guimarães <i>et al.</i> (2005).	45
Tabela 6 – Estudos de recuperação de partículas F-UF de minério fosfático brasileiro realizados no LTM -UFRGS.	46
Tabela 7 - Diâmetros médios (D_{50}) das frações de quartzo.	51
Tabela 8 - Condições dos ensaios de interações bolhas – partículas minerais.	53
Tabela 9 - Condições nos distintos estudos de flotação.	57
Tabela 10 - Condições de vazão de ar nos ensaios de flotação de minério fosfático.....	58
Tabela 11 - Relação entre a distribuição granulométrica e química para a amostra global de minério fosfático e por faixa granulométrica.	67
Tabela 12 - Estudos de flotação de minério fosfático: Recuperação de P_2O_5 e teor de P_2O_5 . DP = Desvio padrão.....	69
Tabela 13 - Estudos comparativos de flotação de minério de cobre e ouro. Condições: 32% sólidos p/p; pH: 8,5; [PAX]: 18 g.t^{-1} ; [AERO-MX 7020]: 10 g.t^{-1} ; [Flotanol-Flomin D25 + F650 – propilenoglicol]: 30 g.t^{-1} ; Tempo de condicionamento: 2 min; Velocidade de agitação: 1000 rpm; Teor de alimentação de Au: $0,3 \text{ g.t}^{-1}$; Teor de alimentação de Cu: 0,6%. Fonte: Azevedo <i>et al.</i> (2016b).	71
Tabela 14 - Estudos de flotação de minério fosfático: constante cinética de flotação K (modelo Zuñiga).	72
Tabela 15 - Flotação de quartzo em célula mecânica com e sem nanobolhas.....	78

LISTA DE SIGLAS

BLP	<i>Bone Phosphate of Lime</i>
CAI	Condicionamento em Alta Intensidade
CCR	Coluna Convencional Reta
CIU	Complexo Industrial de Uberaba
CMT	Complexo de Mineração de Tapira
C3P	Coluna modificada de 3 Produtos
DP	Desvio Padrão
F	Finos
F-EXT	Flotação <i>Extender</i> ou Extensora
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
FRC	Flotação com Reciclo de Concentrado
LTM	Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental
MaBs	Macrobolhas
MAP	Fosfato Monoamônio
MBs	Microbolhas
NBs	Nanobolhas
NTA	<i>Nanoparticle Tracking Analysis</i>
P.A.	Pureza Analítica
PMX	<i>Particle Metrix</i>
PTR	Planta de Tratamento de Rejeitos
ROM	<i>Run of Mine</i>
SSP	Superfosfato Simples
STD	<i>Standard</i>
UF	Ultrafinos
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

LISTA DE SÍMBOLOS

d	Densidade
Db	Diâmetro da bolha
Dp	Diâmetro da partícula
D32	Diâmetro médio de Sauter
D50	Diâmetro médio
Ec	Eficiência de colisão
K	Constante cinética de flotação
P	Massa
Pa	Probabilidade de adesão
Pc	Probabilidade de colisão
Pf	Probabilidade de flotação
Pp	Probabilidade de permanência
Pt	Probabilidade de transferência de agregados bolhas-partículas ao produto flotado
R	Recuperação
rc	Raio crítico
Sb	Área superficial de bolhas
Ø	Ângulo de contato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 A FLOTAÇÃO NO BENEFICIAMENTO MINERAL	20
2.1.1 Fundamentos e mecanismos envolvidos na flotação.....	22
2.1.2 A influência do tamanho de bolha na flotação	26
2.1.3 A influência do tamanho de partícula na flotação.....	31
2.2 NANOBOLHAS: FUNDAMENTOS GERAIS E APLICAÇÃO NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS	33
2.2.1 Caracterização e aplicações gerais de nanobolhas	33
2.2.2 Geração de nanobolhas por cavitação	36
2.2.3 Tamanho médio das nanobolhas geradas por despressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha	38
2.2.4 Aplicação das nanobolhas na flotação de minérios.....	38
2.3 FÓSFORO, ROCHAS FOSFÁTICAS E MINÉRIOS DE FOSFATO	43
2.3.1 Generalidades	43
2.3.2 Concentração de minério fosfático.....	44
2.3.3 Complexo de Mineração de Tapira	47
3 EXPERIMENTAL	49
3.1 MATERIAIS	49
3.1.1 Soluções e reagentes.....	49
3.1.2 Minerais e minério fosfático	50
3.2 METODOLOGIA	51
3.2.1 Geração de bolhas	51
3.2.2 Estudos de interações bolhas – partículas minerais	53
3.2.3 Preparação da amostra de minério fosfático	55
3.2.4 Caracterização da amostra de minério fosfático	56
3.2.5 Estudos de flotação da amostra de minério fosfático em célula mecânica	57
3.2.6 Estudos de microflotação da amostra de quartzo	60
3.2.7 Estudos de flotação da amostra de quartzo em célula mecânica.....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 ESTUDOS DE INTERAÇÕES BOLHAS – PARTÍCULAS MINERAIS	62
4.2 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO.....	66
4.2.1 Caracterização física da amostra de minério fosfático.....	66

4.2.2 Caracterização química da amostra de minério fosfático.....	67
4.2.3 Estudos de flotação de minério fosfático	68
4.3 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE QUARTZO	75
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
6 CONCLUSÕES	81
SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	83
PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À DISSERTAÇÃO.....	84
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICE 1 – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR	95
ANEXO 1 – PROCEDIMENTO PARA PREPARO DOS REAGENTES EMPREGADOS NA FLOTAÇÃO	97

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por bens minerais e a exaustão dos depósitos de elevado teor têm contribuído para que depósitos de minérios disseminados e de baixo teor (incluídos os rejeitos) sejam minerados. O beneficiamento destes minérios requer elevado grau de moagem para se obter a liberação das partículas, o que aumenta consideravelmente a produção de finos - F (13 a 37 μm) - e ultrafinos -UF (< 13 μm).

A concentração das frações finas é realizada principalmente através da flotação. Entretanto, é fato antigo e conhecido do setor mineiro que a eficiência desta técnica cai consideravelmente quando aplicada em minérios com tal granulometria.

A queda na eficiência ocorre porque as plantas de recuperação de minério têm sido historicamente desenhadas para a recuperação de frações de tamanho médio, de alta cinética de flotação. Além disso, as condições hidrodinâmicas em máquinas convencionais de flotação são desfavoráveis para a flotação de partículas F-UF já que estas tendem a seguir linhas de fluxo ao redor das bolhas devido a sua pequena força de inércia, diminuindo a probabilidade de colisão com as bolhas, causando uma baixa taxa de flotação e recuperação (YOON e LUTTRELL, 1989).

Dentre as alternativas com maior potencial para o aumento da recuperação de frações F-UF está a otimização da captura e adesão de partículas por bolhas, via redução do tamanho das bolhas, aumentando sua área superficial e, portanto, a probabilidade de colisão e adesão (AHMED e JAMESON, 1985; RALSTON *et al.*, 1999; GONTIJO *et al.*, 2007).

A injeção de pequenas bolhas tal como as nanobolhas (NBs, com diâmetro médio – D_{50} de 150 - 200 nm) e as microbolhas (MBs, com D_{50} de 70 μm), associadas ou não a macrobolhas (MaBs – com D_{50} de 1 mm) melhoram a recuperação de partículas F-UF, pois a coexistência de bolhas muito pequenas com as convencionais nas células de flotação aprimora a etapa de adesão das partículas nas bolhas, melhorando a taxa de flotação (CALGAROTO *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2012; SOBHY, 2013; SOBHY e TAO, 2013a, b; MIETTINEN *et al.*, 2007; AZEVEDO, *et al.* 2016a)

A presença de NBs na flotação de minérios tem ganhado considerável atenção nos últimos anos sendo reportada como vantajosa devido: i) ao aumento do ângulo de contato na interface sólido/líquido/ar, contribuindo para melhoria no mecanismo de adesão bolha-partícula e na estabilidade destes agregados e, conseqüentemente, aumentando a probabilidade de flotação; ii) à redução das dosagens de coletor e espumante requeridas para obtenção de elevadas recuperações de partícula finas e também grossas; iii) à maior cinética do processo; iv) a sua função como núcleo de adesão de outras bolhas; e v) à diminuição do tempo de ascensão de MaBs devido ao fato de que as NBs se aderem a essas bolhas maiores, aumentando seu tempo de residência nas máquinas de flotação e, conseqüentemente, diminuindo o arraste hidrodinâmico, o que acarreta em uma maior captura dos finos (FAN *et al.*, 2010 a, b, c, d; FAN *et al.*, 2012; SOBHY, 2013; SOBHY e TAO, 2013a, b; AHMADI *et al.*, 2014; FAN e TAO, 2008; AZEVEDO *et al.*, 2016 a,b; CALGAROTO *et al.*, 2015).

Dentre deste contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a aplicação de combinações de bolhas com distribuições de tamanho diferentes (NBs, MBs e MaBs) nas interações bolhas/bolhas - partícula mineral e na flotação de quartzo e de minério fosfático, em escala de bancada.

Os objetivos específicos foram:

- Aprimorar uma técnica de aquisição de imagens de interação bolhas/bolhas-partículas visando analisar qualitativamente a capacidade de adesão de bolhas em partículas minerais (apatita e quartzo) em diferentes condições conforme o tipo de bolha utilizado (NBs, MBs, MaBs e suas combinações);
- Avaliar os efeitos da utilização combinada de i) NBs + MaBs; ii) MBs + MaBs e iii) NBs + MBs + MaBs, nos parâmetros cinéticos e de recuperação e teor de P_2O_5 da flotação de um minério fosfático fino em célula mecânica, em relação ao ensaio *standard*, que emprega o uso de apenas MaBs;
- Analisar a influência da associação de NBs a MaBs na recuperação de partículas de quartzo através de ensaios de microflotação e flotação em célula mecânica, em função da granulometria e da concentração de coletor (amina).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A FLOTAÇÃO NO BENEFICIAMENTO MINERAL

O crescimento das demandas por bens minerais juntamente com a exaustão dos depósitos de minérios de alto teor têm exigido que depósitos de baixo teor, geralmente mais complexos, sejam minerados e processados. O beneficiamento destes minérios requer moagem fina visando liberar os minerais valiosos que estão finamente disseminados no minério (YOON e LUTTRELL, 1989; PENNA *et al.*, 2003).

Os métodos de concentração mineral operam em faixas granulométricas específicas que variam conforme as características do equipamento adotado. Ainda, as diferenças de propriedades físicas, nos quais muitos destes métodos são baseados, costumam perder importância à medida que o tamanho das partículas é diminuído, dificultando assim a separação. Por outro lado, a influência das propriedades superficiais cresce progressivamente (BALTAR, 2010) e por isto as partículas minerais finas (F - 37-13 μm) e ultrafinas (UF - $< 13 \mu\text{m}$) são separadas por processos físico-químicos, entre esses, a flotação.

A flotação é um processo físico-químico de separação de partículas de uma suspensão pela adesão a bolhas de ar. As unidades bolhas-partículas hidrofóbicas apresentam uma densidade aparente menor que a do meio aquoso e ascendem (flotam) até a superfície de um reator (célula de flotação) ou interface líquido-ar, onde são removidas. A flotação teve sua origem na indústria de processamento mineral e atualmente é o processo mais importante na recuperação/concentração de minerais além de apresentar aplicações imprescindíveis nas mais diversas áreas (RUBIO *et al.*, 2002). A Tabela 1 detalha algumas das aplicações da flotação na mineração e metalurgia.

Tabela 1 - Aplicações do processo de flotação na mineração e metalurgia. Fonte: Rodrigues (2004).

MINERAÇÃO E METALURGIA

Tratamento de Minérios (Separação seletiva de partículas minerais):

- Minérios sulfetados: Cu, Pb, Zn, Mo, Fe, Ni;
- Oxi-Minerais: Óxidos de Mn, Nb, Mn, Cr, Ti, Fe, Al, Si, Argilas, etc;
- Minerais semisolúveis (não metálicos, industriais): Fosfatos, Fluorita (CaF_2), Chelita (CaWO_4), Magnesita (MgSO_4), Barita (BaSO_4), Calcita (CaCO_3);
- Metais nativos: Au, Ag, Hg;
- Carvão “metalúrgico”;
- Sais solúveis: KCl, NaCl;
- Beneficiamento (adequação) de matérias primas (remoção de impurezas em feldspatos, caulim, argilas para cerâmicos, tintas e outros);
- Outros: Iodo, Ácido Bórico, Betume mineral.

Meio Ambiente (separação sólido/líquido, sólido/líquido/líquido ou líquido/líquido):

- Efluentes de usinas de tratamento por flotação de minérios, espessadores ou de concentração gravimétrica de finos (ciclones, espirais, mesas concentradoras);
 - Tratamento de compostos orgânicos (plantas de extração por solvente), óleos, graxas e corantes (ágatas);
 - Tratamento de efluentes contendo metais pesados (Ag^{+1} , Sn^{+2} , As^{+3} , Cr^{+3} / Cr^{+6} , Au^{+2} / Au^{+4} , Be^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Ga^{+3} , Ge^{+4} , Hg^{+2} , Pb^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Sb^{+3} , Se^{+2}) e ânions (CN^- , CrO_4^{2-} , S^{2-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , F^-);
 - Reciclo de águas (filtros): Remoção de ânions e íons cálcio;
 - Tratamento de DAM – Drenagens Ácidas de Minas.
-

No cenário mineral brasileiro atual, a flotação é responsável pelo beneficiamento de milhões de toneladas de minérios e, ainda, de resíduos hidrometalúrgicos contendo prata. Os minérios de ferro e fosfato dominam esse cenário tanto com relação à massa quanto em número de usinas em operação, conforme é mostrado na Figura 1 (ARAÚJO *et al.*, 2005).

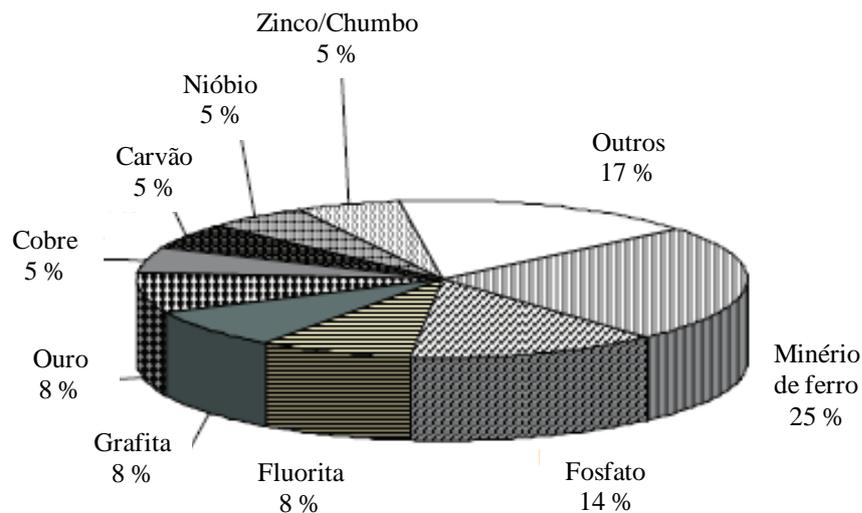


Figura 1 - Distribuição percentual do número de plantas de flotação no Brasil. Fonte: ARAÚJO *et al.* (2005).

Entre os desafios atuais da flotação destacam-se:

- i. A maior recuperação metalúrgica de frações minerais finas, ultrafinas e grossas, especificamente na flotação primária;
- ii. Otimização de fluxogramas (simulação e modelamento), visando diminuir cargas circulantes e minimização de custos operacionais (energéticos, especialmente);
- iii. Recuperação (reuso) de águas de processos, minimizando impactos ambientais, e eliminação de impurezas dos concentrados finais.

Esta Dissertação se insere dentro do contexto de aumentar a recuperação por flotação de partículas finas e ultrafinas, via maximização da captura de partículas por bolhas.

2.1.1 Fundamentos e mecanismos envolvidos na flotação

A flotação de partículas em suspensão é um fenômeno cinético composto por diferentes etapas. Um modelo probabilístico desse processo tem sido estudado por diversos autores e pode ser expresso pela seguinte equação (KING, 1982; EK, 1992):

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_p \cdot P_t \quad (1)$$

Onde:

P_f = Probabilidade de flotação;

P_c = Probabilidade de colisão;

P_a = Probabilidade de adesão;

P_p = Probabilidade de permanência (resistência);

P_t = Probabilidade de transferência de agregados bolhas - partículas ao produto flotado.

P_c – Probabilidade de colisão

A colisão é um subprocesso não seletivo, pois tanto partículas hidrofóbicas quanto hidrofílicas têm a mesma probabilidade de se colidirem com as bolhas de ar. Está intimamente associada à hidrodinâmica do sistema, relacionada com a turbulência, o tamanho da partícula e o diâmetro da bolha (YOON, 2000).

Yoon e Luttrell (1989) descrevem a probabilidade de colisão entre uma bolha de ar e uma partícula (P_c) como sendo diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula (D_p) e inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro da bolha (D_b):

$$P_c \propto \left(\frac{D_p}{D_b}\right)^2 \quad (2)$$

A Figura 2, em que as curvas foram obtidas a partir da Equação 2, evidencia que P_c para minério de fosfato aumenta com o aumento do tamanho das partículas e a diminuição do tamanho das bolhas (XIONG, 2014).

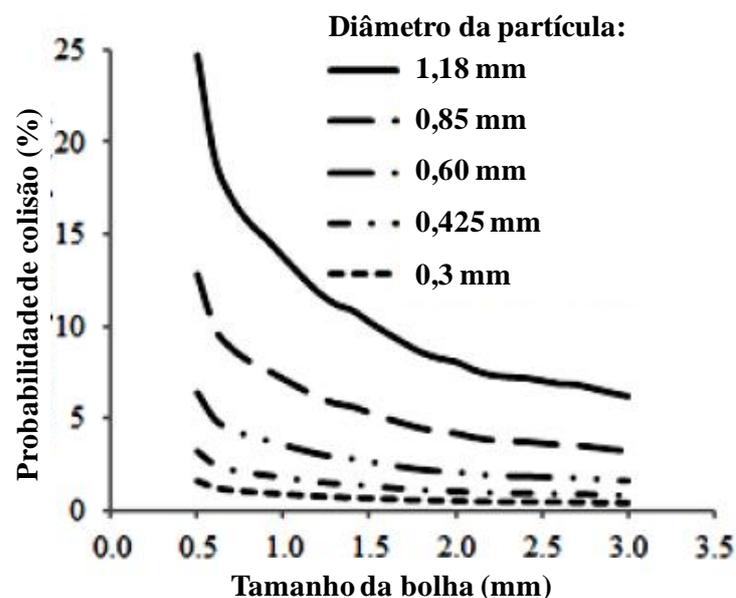


Figura 2 - Probabilidade de colisão em função do diâmetro da bolha para minério de fosfato.
Fonte: Xiong (2014).

Experimentalmente tem sido possível medir a probabilidade de colisão através da eficiência de colisão, E_c . Este parâmetro é igual à razão entre o número de partículas que realmente colidiram com as bolhas e o número de partículas disponíveis para a colisão, localizadas na parte superior das bolhas e dentro de uma coluna com um raio "crítico", r_c (em relação ao centro da bolha). Esta eficiência define a primeira etapa da capacidade de uma bolha para "capturar" (coletar) partículas dentro de r_c . Como pode ser visto na Figura 3a, as partículas F-UF não são coletadas por bolhas grandes, pois apresentam uma pequena quantidade de movimento, tendendo a desviar-se da trajetória de colisão, seguindo as linhas de fluxo do fluido que contornam a partícula, acarretando em baixa recuperação. No entanto, a utilização de bolhas de pequeno tamanho (Figura 3b) pode amenizar este problema (JAMESON, 1984; YOON e LUTTRELL, 1989; ANFRUNS e KITCHENER, 1977).

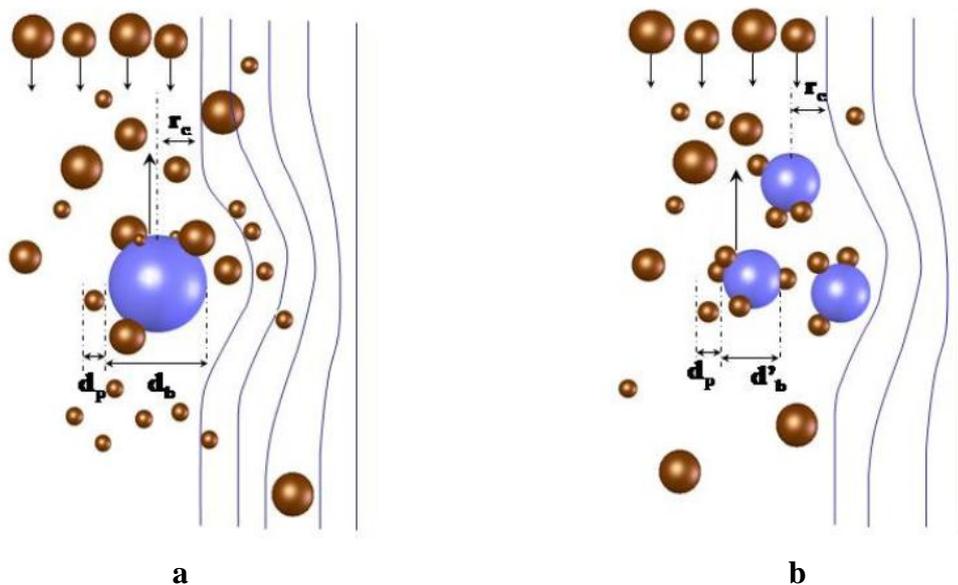


Figura 3 - Fenômeno de "captura" (colisão + adesão) de partículas de diâmetro d_p por bolhas de diâmetro d_b dentro de um raio crítico r_c . Comparação entre bolhas (a) grandes e (b) pequenas. Fonte: Tabosa (2007).

Pa - probabilidade de adesão

A adesão bolhas-partículas é a etapa (microprocesso) mais importante da flotação e depende de uma série de características do sistema de flotação tais como: tamanho das bolhas, tamanho das partículas, propriedades superficiais da fase dispersa, temperatura, propriedades físico-químicas da fase contínua e condições hidrodinâmicas. Para que ocorra a adesão é necessário o deslocamento do filme líquido da superfície mineral pela bolha de ar. Este fenômeno ocorre somente se a força de interação resultante entre a superfície e a bolha de ar é de caráter

atrativo, condição que é determinada pela hidrofobicidade da superfície. No entanto, além desse critério puramente termodinâmico, existe uma condição de ordem cinética (fundamentalmente fatores hidrodinâmicos) para que ocorra a adesão: o tempo de contato entre bolha e partícula deve ser maior que o tempo de indução que corresponde ao intervalo necessário para o afinamento e deslocamento do filme hidratado das interfaces sólido/líquido e líquido/ar, conforme pode ser visualizado na Figura 4 (YOON e LUTTRELL, 1989; RALSTON *et al.*, 1999; AHMED e JAMESON, 1989; TABOSA, 2007; DAI *et al.*, 1999).

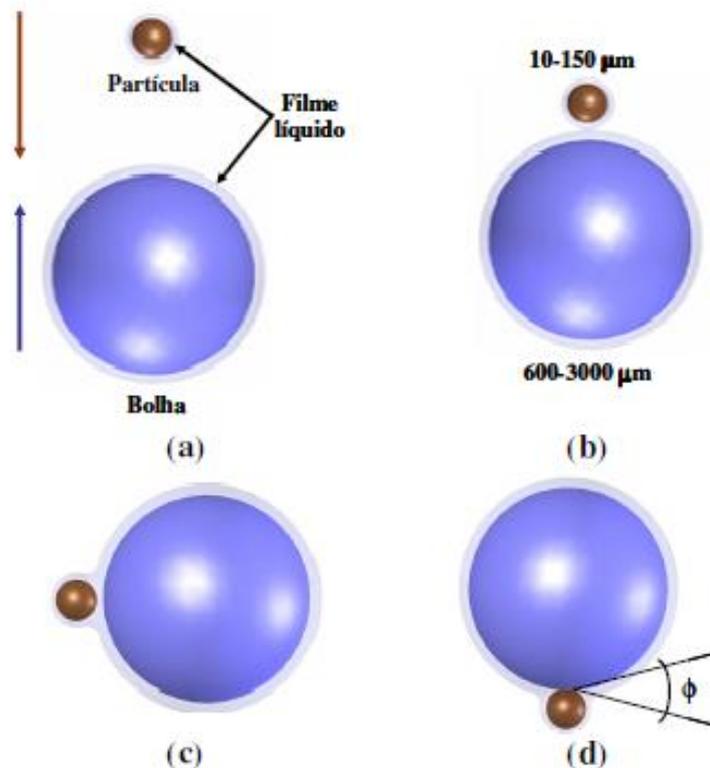


Figura 4 - Fenômeno de captura bolha-partícula. (a) aproximação bolha-partícula; (b) colisão bolha - partícula; (c) indução – tempo de adelgaçamento do filme líquido; (d) ruptura do filme líquido e formação de um ângulo de contato. Fonte: Tabosa (2007).

A influência do tamanho de bolha na probabilidade de adesão se dá de duas formas contrárias: (1) as bolhas maiores se movimentam com velocidades maiores que bolhas menores, diminuindo o tempo de contato com a partícula e (2) apresentam mais superfície, aumentando o percurso para o deslizamento da partícula e, conseqüentemente, o tempo de contato (BALTAR, 2010; HEWITT *et al.*, 1994).

Pp - probabilidade de permanência (resistência)

Inclui os subprocessos que seguem à captura, ou seja, os de ascensão das unidades bolha-partícula e sua recuperação como produto flotado. Está associado à resistência do cisalhamento na ascensão entre as próprias partículas e ao colapso ou não das unidades bolha-partícula. Os parâmetros termodinâmicos (hidrofobicidade), hidrodinâmicos (turbulência, fricção, velocidade de ascensão, densidade das partículas e aceleração das unidades bolhas-partículas) e físicos (teor do material a ser flotado, diâmetro das partículas, diâmetro das bolhas, viscosidade e densidade da polpa) influenciam diretamente na Pp (KING, 1982; EK, 1992).

Pt - probabilidade de transferência de agregados bolhas-partículas ao produto flotado

A probabilidade de remoção dos agregados bolhas-partículas está relacionada com a capacidade de transferência dessas unidades ao produto flotado via coleta mecânica e com a probabilidade de drenagem da espuma. A drenagem da espuma depende da estrutura da espuma (tipo de espumante), concentração de sólidos (razão água/sólidos), diâmetro das partículas de ganga e largura dos canais de drenagem. Este fator é controlado por parâmetros termodinâmicos (hidrofobicidade - ângulo de contato, θ), pelos diâmetros das partículas e bolhas e por parâmetros físicos, como a viscosidade-rigidez (proporção de sólidos) da espuma e a ação mecânica do raspador de espuma (KING, 1982; EK, 1992).

Esta análise mostra que, com relação aos F - UF, a probabilidade de permanência e transferência não são fatores problemáticos porque quanto menor é o tamanho das partículas, maior é a aderência às bolhas. Portanto, os problemas de recuperação destas frações F - UF são relativos à captura na zona de coleta (Pc e Pa) (KING, 1982; EK, 1992).

2.1.2 A influência do tamanho de bolha na flotação

Vários estudos foram conduzidos visando se analisar o efeito do tamanho de bolha na flotação, determinando modelos e relações de eficiência de colisão, coleta e taxa de flotação (REAY e RATCLIFF, 1973; ANFRUNS e KITCHENER, 1977; JAMESON *et al.*, 1977; WEBER, 1981; YOON e LUTTRELL, 1989). Entretanto, a maioria destes estudos foi

realizada sobre condições idealizadas, utilizando-se partículas altamente hidrofóbicas, polpas diluídas e sistemas quiescentes com bolhas subindo na sua velocidade terminal (AMHED e JAMESON, 1985; DIAZ-PENAFIEL e DOBBY, 1994).

Quando o processo de flotação envolve partículas com ampla distribuição de tamanhos, o ideal seria a obtenção de uma variação grande na distribuição de tamanho de bolhas para se obter melhores taxas de colisão entre bolha e partícula (FILIPPOV *et al.*, 2000; RODRIGUES e RUBIO, 2003). Entretanto, em células mecânicas existe uma grande dificuldade em gerar bolhas com diâmetros pequenos. Na flotação em colunas existem diferentes tipos de aeradores e o sistema de geração de bolhas é bastante estudado, porém existem muitos problemas operacionais como entupimento nos aeradores internos e desgaste nos externos devido a recirculação de polpa (TAKATA e VALLE, 2013).

Rodrigues (2004) classifica as bolhas frequentemente usadas na flotação conforme seu diâmetro em: macrobolhas (MaBs, $d_{32} > 600 \mu\text{m}$), que são as bolhas comumente geradas nos equipamentos convencionais de flotação; bolhas intermediárias ($100 \mu\text{m} < d_{32} < 600 \mu\text{m}$) e microbolhas (MBs, $d_{32} < 100 \mu\text{m}$); onde d_{32} seria o diâmetro médio de Sauter. Entretanto, nas últimas duas décadas, estudos comprovaram a existência de bolhas sub-micrométricas ou a coexistência das mesmas com bolhas maiores no processo de flotação. Essas bolhas com tamanhos menores do que $1 \mu\text{m}$ são denominadas nanobolhas (CALGAROTO, 2014). A Tabela 2 mostra as técnicas de flotação e suas principais aplicações agrupadas em função do tamanho médio das bolhas.

Tabela 2- Técnicas de flotação em função do tamanho médio das bolhas geradas por diferentes sistemas. (*) Diâmetro médio de Sauter. Fonte: Rodrigues (2004).

	Técnica de flotação/equipamento	Sistema de geração de bolhas	Diâmetro de bolha (μm)
Flotação com Microbolhas Tratamento de Efluentes	Eletroflotação	Eletrólise de soluções aquosas diluídas (bolhas de H_2 e O_2)	20–40*
	Gás aphrons	Agitação mecânica ou aspiração de ar por <i>venturi</i> e reciclo de soluções de surfactante	10-100
	CAF [®] (<i>Cavitation Air Flotation</i>)	Agitação mecânica (Alta rotação)	40*
	Flotação por Ar Dissolvido (FAD)	Redução da pressão de água supersaturada com gás (ar) a altas pressões	10 – 100 (40*)

Flotação com bolhas intermediárias Tratamento de Minérios e Efluentes	<i>ASH (Air Sparged Hydrocyclone), BAF (Bubble Accelerated Flotation)</i>	Unidades centrífugas com injeção de ar através de um tubo poroso encamisado	200*
	Flotação a Jato ou Jameson	Ar autoaspirado pela passagem de polpa por um Venturi injeção em um tubo descendente (<i>downcomer</i>)	100-600 200-400*
	<i>MicrocelTM flotation</i>	Injeção de misturas água/ar através de misturadores estáticos	400*
	<i>Nozzle flotation</i>	Ar autoaspirado pela passagem de polpa por Venturi e injeção direta num tanque separador	400 – 800*
Flotação com macrobolhas Tratamento de Minérios	Flotação em coluna	Aeração com <i>spargers</i> (placas porosas de diversos materiais)	1000*
	Flotação por Ar Induzido (FAI)	Agitação mecânica	700-2500*

A geração de bolhas intermediárias é possível através da aeração de soluções contendo concentrações baixas de espumantes (tensoativos). Estes reagentes, além de desempenharem um papel fundamental na geração de bolhas menores, contribuem na estabilização da espuma (CAPPONI *et al.*, 2006). Quanto aos sistemas de aeração, estes se constituem, por exemplo, de um misturador estático ou tubo Venturi e uma bomba centrífuga. Um exemplo deste sistema é o gerador de bolhas da coluna MicrocelTM (Figura 5a). Esta coluna utiliza dispersões de bolhas com 100 a 400 µm de diâmetro geradas por *spargers* MicrocelTM, que consiste de um misturador estático em linha e uma bomba centrífuga. Parte da corrente dos rejeitos é recirculada da base da coluna e introduzida no misturador estático, onde o gás injetado e a polpa são misturados em condições altamente cisalhantes, resultando na dispersão das bolhas. Em seguida, a mistura ar-bolha-partícula é introduzida próximo a base da coluna. O tamanho de bolhas é controlado pela velocidade do fluxo através do *sparger*, vazão de ar e concentração de tensoativo (METSU, 2017).

Outro sistema importante nesta área é a célula Jameson (Figura 5b), na qual o ar autoaspirado por um Venturi e a polpa são misturados em um tubo vertical (*downcomer*), onde ocorre a formação dos agregados bolhas-partícula. A mistura é descarregada em um tanque separador, onde os agregados bolhas-partícula ascendem à superfície e o restante da polpa é descarregada pela parte inferior da célula. De acordo com várias publicações, há geração de uma alta proporção de bolhas $< 600 \mu\text{m}$ que contribuem para que a velocidade de coleta de partículas F-UF aumente em 10 até 100 vezes (FINCH, 1995; MOHANTY e HONAKER, 1999; CLAYTON *et al.*, 1991; RODRIGUES e RUBIO, 2003).

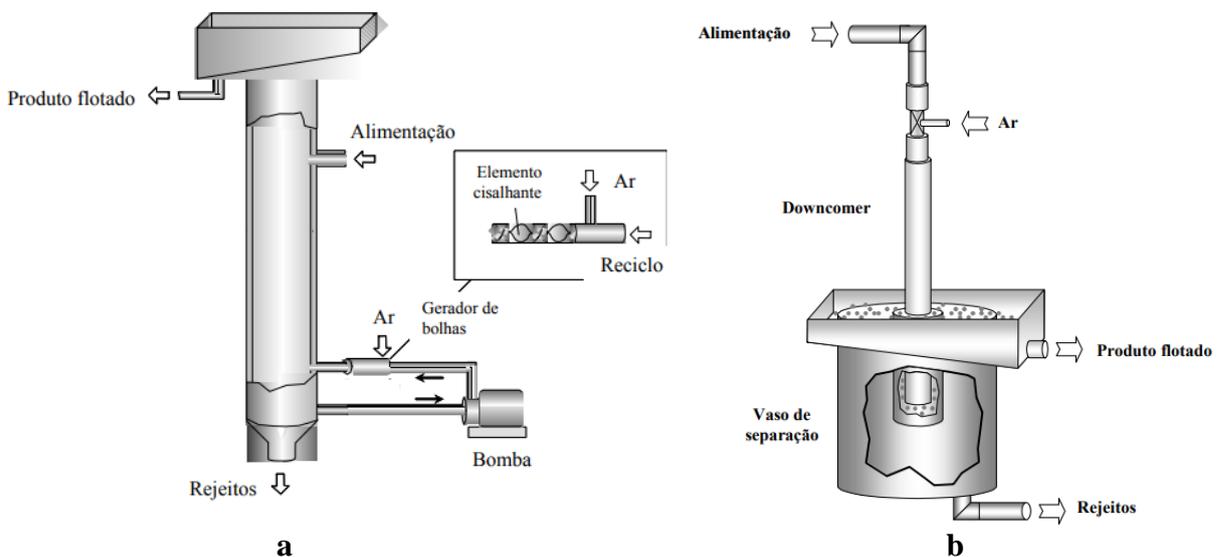


Figura 5 - (a) Sistema de flotação da coluna Microcel™; (b) Desenho esquemático da célula Jameson. Fonte: Matiolo (2005)

Com relação às MBs, estas são formadas a partir de soluções aquosas saturadas com ar a pressões de 3 - 6 atm liberadas por constrições de fluxo (placas de orifício perfuradas, misturadores estáticos ou válvulas do tipo Venturi ou agulha). Nessas constrições de fluxo, a solução se sobressatura, se despressuriza e o ar rompe a estrutura do fluido pela nucleação/cavitação para formar MBs, de aproximadamente 30 - 70 μm de diâmetro (LAZARIDIS *et al.*, 1992; RODRIGUES e RUBIO, 2003).

A precipitação das bolhas pode ocorrer na fase líquida (fase homogênea) ou na superfície do sólido (fase heterogênea) (DUPRE *et al.*, 1998). De maneira geral, o processo de formação das MBs ocorre em duas etapas: nucleação da bolha ($< 1 \mu\text{m}$) seguida rapidamente pelo crescimento da bolha através da coalescência. As bolhas crescem também devido à

diminuição da pressão hidrostática, à medida que ascendem no tanque de flotação (EDZWALD, 2010).

Miettinen (2007) afirmam que o fato de as bolhas de gás nuclearem preferencialmente nas superfícies hidrofóbicas de minerais, elimina o passo de colisão de partículas-bolha na flotação convencional. Por outro lado, ar preso em poros e fendas poderia também atuar como um centro de crescimento de bolhas. Como os poros e as fendas podem ser comuns aos minerais a serem flotados, bem como a ganga, o crescimento das bolsas de ar em poros e fendas é, em geral, prejudicial.

A baixa velocidade de ascensão e baixo poder de carregamento das MBs para partículas maiores e densas e ainda em altas concentrações de sólidos têm contribuído para que aplicações anteriores de MBs isoladas na flotação de partículas minerais não tenham sido bem sucedidas (SOLARI, 1980; FILIPPOV *et al.*, 2000). Yoon e Luttrell (1989), por exemplo, observaram que a probabilidade de colisão de pequenas bolhas com partículas de carvão aumenta como resultado de sua menor velocidade de subida, maior tempo de retenção de bolhas na polpa e condições favoráveis de colisão hidrodinâmica. No entanto, com uma grande diminuição no tamanho das bolhas, a força de empuxo pode se tornar insuficiente para levantar as partículas ligadas às bolhas.

Por outro lado, estudos de flotação de diferentes minerais em bancada com injeção de MBs associadas às bolhas geradas em células de laboratório ou às bolhas intermediárias têm melhorado parâmetros de separação quando comparados a ensaios *standard* (YALCIN *et al.*, 2002; RUBIO *et al.*, 2003).

Uma das justificativas para a melhoria dos parâmetros de separação é que a injeção das bolhas intermediárias e de nano e microbolhas nas células de flotação, onde já se tem a geração de macrobolhas, possibilitaria um aumento na probabilidade de captura das partículas e melhoria nas condições de transporte do agregado bolhas-partícula.

2.1.3 A influência do tamanho de partícula na flotação

A prática operacional tem demonstrado que tanto as partículas grossas como as muito finas apresentam baixa eficiência de flotação, enquanto que os tamanhos de partículas intermediárias apresentam ótimos desempenhos.

Assim, as curvas de eficiência de flotação em função do tamanho de partículas (Figura 6) têm a forma de um “sino” onde existe um máximo para certo intervalo e ineficiência nos dois extremos (RODRIGUES, 2004). No intervalo de partículas grossas isto se explica pela capacidade de transporte das bolhas. Já as perdas de F-UF são função de uma série de microfenômenos que diminuem a captura de partículas por bolhas, como a baixa taxa de colisão.

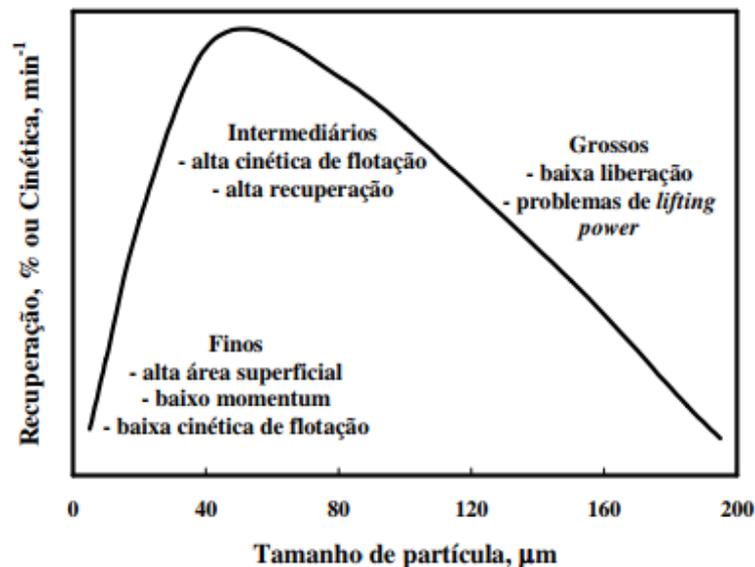


Figura 6 – Efeito do diâmetro da partícula na recuperação e cinética de flotação. Fonte: Adaptado de Pease *et al.* (2006).

A recuperação de partículas finas e ultrafinas no beneficiamento de minérios é um problema antigo e recorrente na indústria de mineração. Este problema tem sido analisado exhaustivamente e diversos autores (COLLINS e READ, 1971; TRAHAR e WARREN, 1976; TRAHAR, 1981; DERJAGUIN *et al.*, 1984; SIVAMOHAN, 1990; RUBIO *et al.*, 2003; MATIOLO *et al.*, 2004; PEASE *et al.*, 2006) destacam que as principais dificuldades são decorrentes de suas características inerentes, ou seja, pequena massa, superfície específica elevada e alta energia superficial.

As alternativas para aumento na recuperação destas frações (Tabela 3) se baseiam em redução da geração, em planta, de finos e ultrafinos, no aumento da eficiência da flotação através da otimização da “captura” de partículas por bolhas e no aumento aparente do tamanho das partículas problema (MATIOLO *et al.*, 2004).

Tabela 3 - Alternativas emergentes para aumento na recuperação das frações F-UF de minérios. Fonte: Matiolo *et al.* (2004).

Alternativas	Considerações
Alternativas para redução da geração de F-UF, em planta (remoagem de concentrados <i>Rougher</i>)	<ul style="list-style-type: none"> i) Controle e otimização da britagem, moagem e estágios de remoagem; ii) Classificação da alimentação e flotação em separado das F-UF das frações grossas; iii) Introdução de flotação rápida, <i>Unit</i> ou <i>Rougher-Flash</i> com células convencionais; iv) Idem ao anterior, com colunas de flotação de “alto teor” (enriquecedoras).
Alternativas para aprimorar a “coleta ou captura” de partículas por bolhas	<ul style="list-style-type: none"> i) flotação com maior <i>hold up</i> de ar (taxa volumétrica de ar) ou com uma maior taxa de área superficial de bolhas, S_b (m^2 bolhas / m^2 equipamento x tempo, ou $m \cdot h^{-1}$); ii) flotação <i>extender</i> (F-Ext) ou extensora (com adição extra de óleos emulsificados); flotação com uso (injeção) de bolhas de menor tamanho em células convencionais e; iii) CAI ou condicionamento em alta intensidade (ROSA <i>et al.</i>, 1998; VALDERRAMA e RUBIO, 1998) como etapa pré-flotação.
Alternativas fora da usina de tratamento, em plantas de tratamento de rejeitos - PTR.	Estas alternativas são baseadas em novo <i>design</i> de plantas de tratamento de rejeitos - PTR. As modernas PTR deveriam incluir as alternativas anteriores (CAI-F-Ext) e colunas de flotação que operem com altas taxas de enriquecimento visando à obtenção de concentrados com teores vendáveis (RUBIO, 1996).

Conforme apresentado na Tabela 3, uma alternativa para a melhoria da “captura” de partículas minerais F-UF por bolhas é o uso de bolhas de menor tamanho que as encontradas nas células de flotação, o que corresponde a um aumento na probabilidade de colisão com as partículas para uma determinada vazão de gás, e a um aumento na estabilidade dos aglomerados pela diminuição na velocidade de ascensão das mesmas (REAY e RATCLIFF, 1975; AHMED e JAMESON, 1985; DIAZ-PENAFIEL e DOBBY, 1994; RALSTON *et al.*, 1999; GONTIJO *et al.*, 2007).

2.2 NANOBOLHAS: FUNDAMENTOS GERAIS E APLICAÇÃO NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS

2.2.1 Caracterização e aplicações gerais de nanobolhas

As nanobolhas (NBs) podem ser definidas como domínios gasosos que apresentam tipicamente dezenas a centenas de nanômetros de raio e são muito pequenas para serem visíveis a olho nu. Suas principais propriedades são a alta estabilidade, longevidade (permanecem em solução por até meses) e rápida nucleação e adesão a superfícies hidrofóbicas. Além disso, estas bolhas não possuem o movimento ascendente comum de MBs e bolhas grossas, e se movem aleatoriamente pelo movimento Browniano, comum de nanopartículas. Tais particularidades têm ampliado as suas aplicações potenciais em diversas áreas, fazendo com que suas formas de geração, estudos básicos e aplicados constituam uma área de pesquisa em crescimento acelerado na última década (ALHESHIBRI *et al.*, 2016; LIU, 2012; TAKAHASHI, 2005; TSAI *et al.*, 2007; TASAKI, 2009; WU, 2008; ZHOU *et al.*, 1997; AZEVEDO *et al.*, 2016a; CALGAROTO *et al.*, 2014).

A nucleação seletiva de NBs em superfícies de partículas com caráter hidrofóbico foi demonstrada por Dupre *et al.* (1998) e Fan *et al.* (2010a). Em seus estudos, eles observaram a formação exclusiva de bolhas no seio da fase líquida ao despressurizar água saturada utilizando uma restrição constituída de material hidrofílico, mas também ocorrendo em pontos específicos da superfície do tubo ao utilizar tubos hidrofóbicos (Figura 7).



Figura 7 – Nanobolhas geradas em água e sobre a superfície hidrofóbica da partícula. Fonte: Fan *et al.* (2010).

As NBs podem ser encontradas basicamente sob três formas diferentes (Figura 8):

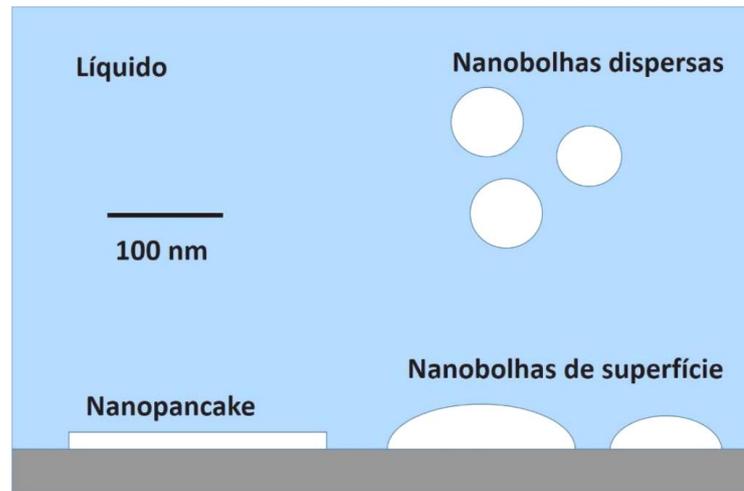


Figura 8 – Esquema dos tipos de ocorrência de NBs. Fonte: Adaptado de Seddon *et al.* (2012).

- i. NBs de superfície; formadas na interface sólido-líquido como “calotas” esféricas, e com raios de curvatura entre 100 - 1000 nm (AGARWAL, 2005; BORKENT *et al.*, 2009; HAMPTON e NGUYEN, 2010; ISHIDA *et al.*, 2000; LOU *et al.*, 2000; PARKER *et al.*, 1994; ZHANG *et al.*, 2004);
- ii. *Nanopancakes*; como estruturas quase bidimensionais em uma interface sólido-líquido, com largura de centenas de nanômetros, mas altura inferior a 2 nm (SEDDON *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2008);
- iii. NBs dispersas (*bulk*); no seio de soluções aquosas, com forma praticamente esférica e raios de curvatura entre 50 - 100 nm, e afetadas pelo movimento Browniano (CALGAROTO *et al.*, 2014; JIN *et al.*, 2008; LIU, *et al.*, 2013; OHGAKI *et al.*, 2010; USHIKUBO *et al.*, 2010; AN *et al.*, 2015).

Entre os tipos de NBs supracitados, o campo de investigação sobre as NBs de superfície é o mais consistente e amplamente estudado (ETCHEPARE, 2016).

Em relação à estabilidade e à longevidade das NBs, evidências diretas (microscopia de força atômica - AFM) revelam que as mesmas podem existir em uma superfície hidrofóbica por várias horas sem mudanças consideráveis, como mostrado na Figura 9 (ATTARD, 2003, HAMPTON e NGUYEN, 2009, BORKENT *et al.*, 2009).

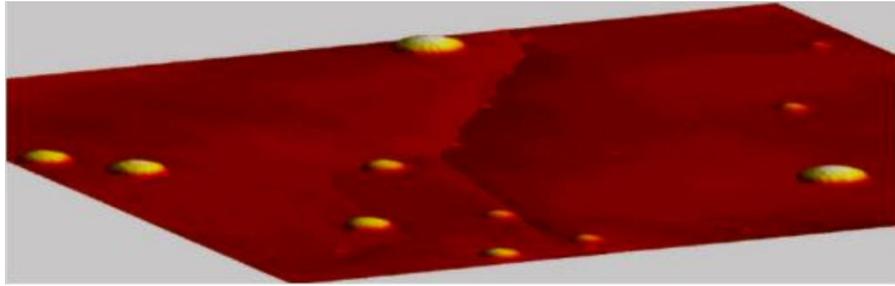


Figura 9 - Imagem obtida por AFM de nanobolhas sobre uma superfície hidrofóbica. Fonte: Borkent *et al.* (2010).

Azevedo *et al.* (2016a) avaliaram o diâmetro médio e a concentração das NBs durante 14 dias. Os resultados confirmaram a elevada estabilidade e longevidade destas bolhas quando dispersas em água, mostrando uma variação muito pequena no tamanho e número de NBs durante o período avaliado (Figura 10). Os resultados estão em concordância com os de outros pesquisadores como Oh *et al.* (2015), Ohgaki *et al.* (2010) e Ushikubo *et al.* (2010).

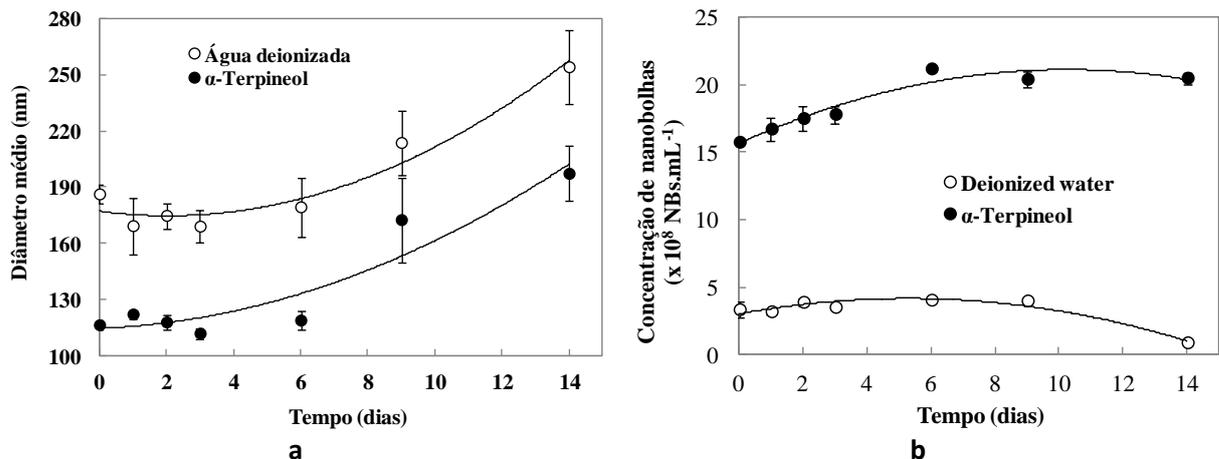


Figura 10 - Estabilidade de dispersão aquosa de nanobolhas: (a) Diâmetro médio das bolhas em função do tempo e (b) Concentração de bolhas em função do tempo. O ponto 0 na abscissa refere-se ao tamanho obtido 10 min após a geração das nanobolhas. Condições: pH=7; P_{sat} = 2,5 bar; $[\alpha\text{-Terpineol}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ (tensão superficial = 49 mN.m^{-1}); água deionizada (tensão superficial = $72,5 \text{ mN.m}^{-1}$). Medidas realizadas a partir da técnica NTA (*Nanoparticle Tracking Analysis*). Fonte: Adaptado de Azevedo *et al.* (2016a).

Entretanto, há um paradoxo aparente entre a estabilidade observada das NBs e a equação de Laplace-Young. A principal objeção é que as bolhas com um raio de curvatura de 10 - 100 nm devem, pela equação de Laplace-Young, ter uma pressão de gás interna de centenas ou dezenas de atmosferas e argumenta-se que elas deveriam se dissolver em milissegundos (CALGAROTO, 2014).

Muitas teorias foram propostas para explicar os mecanismos que tornam as NBs estáveis por tanto tempo (AGARWAL, 2005; WEIJS e LOHSE, 2013; SEDDON *et al.*, 2011). Entretanto, ainda não há um consenso estabelecido.

Dentre as aplicações existentes para as NBs, nos últimos dez anos e nas mais diversas áreas de conhecimento, merecem destaque:

- 1- Aplicações na área da saúde; tratamento de câncer e estética (LUKIANOVA-HLEB, *et al.*, 2011; MATIAS, 2014).
- 2- Ação anti-*fouling* para remoção de incrustações de navios (WU *et al.*, 2008).
- 3- Remoção de poluentes no tratamento e limpeza de águas, resíduos e efluentes líquidos, urbanos e industriais; remoção de proteínas, gotículas de óleo, resíduos de efluente metalmeccânico (WU *et al.*, 2006; CHEN, 2009; TSAI *et al.*, 2007; TASAKI *et al.*, 2009; YAMASAKI *et al.*, 2010; KERFOOT, 2011; CALGAROTO *et al.*, 2016).
- 4- Agro - produtos; ação sob a atividade fisiológica de sementes (LIU *et al.*, 2012).
- 5- Mineração; aumento de ângulo de contato, probabilidade de colisão e adesão, maior cinética de flotação, redução da dosagem de reagentes (FAN *et al.*, 2012; SOBHAY, 2013; AHMADI *et al.*, 2014; FAN e TAO, 2008; FAN *et al.*, 2012; CALGAROTO *et al.*, 2015).

2.2.2 Geração de nanobolhas por cavitação

A cavitação é o processo de formação, crescimento e subsequente colapso de cavidades de gás e/ou vapor em um fluido líquido. O processo envolve a criação de novas interfaces gás/líquido e, portanto, é necessário ultrapassar uma determinada barreira energética, sendo o primeiro estágio definido como “nucleação”. Este *input* energético causa uma flutuação local de pressão (por exemplo, cavitação acústica) ou um aumento na velocidade de fluxo, a partir de dispositivos hidráulicos (cavitação hidrodinâmica), o que ocasiona a redução da pressão local abaixo da pressão de vapor do líquido. Sob estas condições, cavidades de vapor são formadas

para contrabalançar o gradiente de pressão local (BALASUNDARAM e HARRISON, 2006; GOGATE e PANDIT, 2001; YOUNG, 1989).

Comparado com outros métodos de cavitação, a cavitação hidrodinâmica é o método mais barato e mais eficiente, pois utiliza equipamento simples com baixo custo de manutenção (FAN *et al.*, 2010a). Existem vários modelos de tubos de cavitação, como placa de orifício e Venturi (Figura 11), os quais são capazes de produzir cavitação num ponto desejado do fluxo.

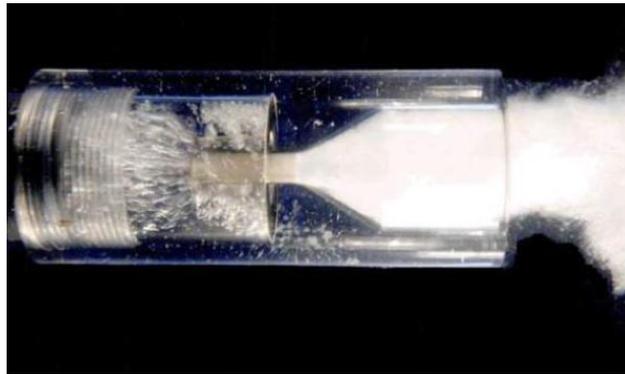


Figura 11 - Cavitação em tubo Venturi. Fonte: Eriez (2017).

Associada à geração de NBs, há a formação de MBs. A obtenção das NBs isoladas (Figura 12) é possível devido ao fato de que as MBs apresentam movimento ascendente e colapsam na superfície do líquido, enquanto que a estabilidade das NBs e a inexistência de velocidade de ascensão terminal garantem que as mesmas permaneçam em suspensão (ATTARD, 2003; HAMPTON e NGUYEN, 2010; OHGAKI *et al.*, 2010; SEDDON *et al.*, 2011; WEIJS e LOHSE, 2013).

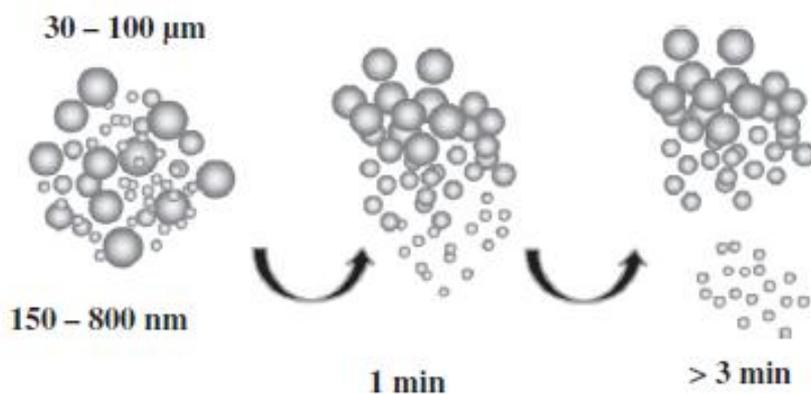


Figura 12 - Separação seletiva de MBs e NBs. Fonte: Calgaroto *et al.* (2015).

Hampton e Nguyen (2010) reportam que as NBs geradas por cavitação hidrodinâmica alteram as características superficiais dos minerais, aumentando o ângulo de contato de sólidos e, conseqüentemente, aumentando a força de adesão, promovendo a formação de agregados a partir de pontes ligando as partículas finas, minimizando o *slime coating* e removendo as camadas de oxidação das superfícies das partículas.

2.2.3 Tamanho médio das nanobolhas geradas por despressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha

O tamanho das NBs depende, essencialmente, das propriedades químicas da solução, da presença de íons (por exemplo, OH⁻), surfactantes, óleos, além da técnica experimental utilizada para a geração dessas bolhas (CALGAROTO *et al.*, 2014).

Considerando-se a técnica de geração de NBs através da despressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha, seguida da separação das MBs das NBs pela ascensão das MBs à superfície do líquido, Azevedo *et al.* (2016a) mediram o tamanho médio das NBs. O equipamento utilizado para as medições se baseia na técnica *Nanoparticle Tracking Analysis* (NTA) (*Zeta View*®, PMX, *Particle Metrix*, Alemanha). O diâmetro médio obtido variou entre 150 e 200 nm. A pressão de saturação empregada na amostra analisada foi de 2,5 bar e o pH foi 7,0.

2.2.4 Aplicação das nanobolhas na flotação de minérios

Zhou *et al.* (1997) estudaram a função da cavitação hidrodinâmica na flotação de partículas finas. Embora em seu trabalho não conste o tamanho das bolhas geradas por cavitação, o mecanismo utilizado para explicar o aumento da taxa de flotação quando um tubo de cavitação é incorporado a uma célula de flotação convencional pode ser estendido e utilizado para quando NBs são empregadas na flotação.

De acordo com os autores, as pequenas bolhas formadas no fluxo de alimentação ou na superfície hidrofóbica das partículas, por cavitação hidrodinâmica, poderiam causar floculação por um mecanismo de ponte de bolhas, resultando num aumento no tamanho de partícula aparente (Figura 13a) e conseqüentemente aumentando a probabilidade de colisão com as bolhas na célula de flotação. Além desse fator, as partículas cobertas com as pequenas

bolhas apresentariam superfície favorável à adesão de bolhas de tamanho convencional de uma célula de flotação, seguindo o mecanismo de adesão em dois estágios (Figura 13b) proposto por Dziensiewicz e Pryor (1950) e Klassen e Mokrousov (1963). Desta forma, conforme ressaltam Tao (2005) e Pourkarimi *et al.* (2017), ao contrário da flotação convencional, onde as interações de partículas e bolha são conduzidas principalmente através de colisões, para dispersões de NBs, a interação principal ocorre através da nucleação de destas bolhas em partículas.

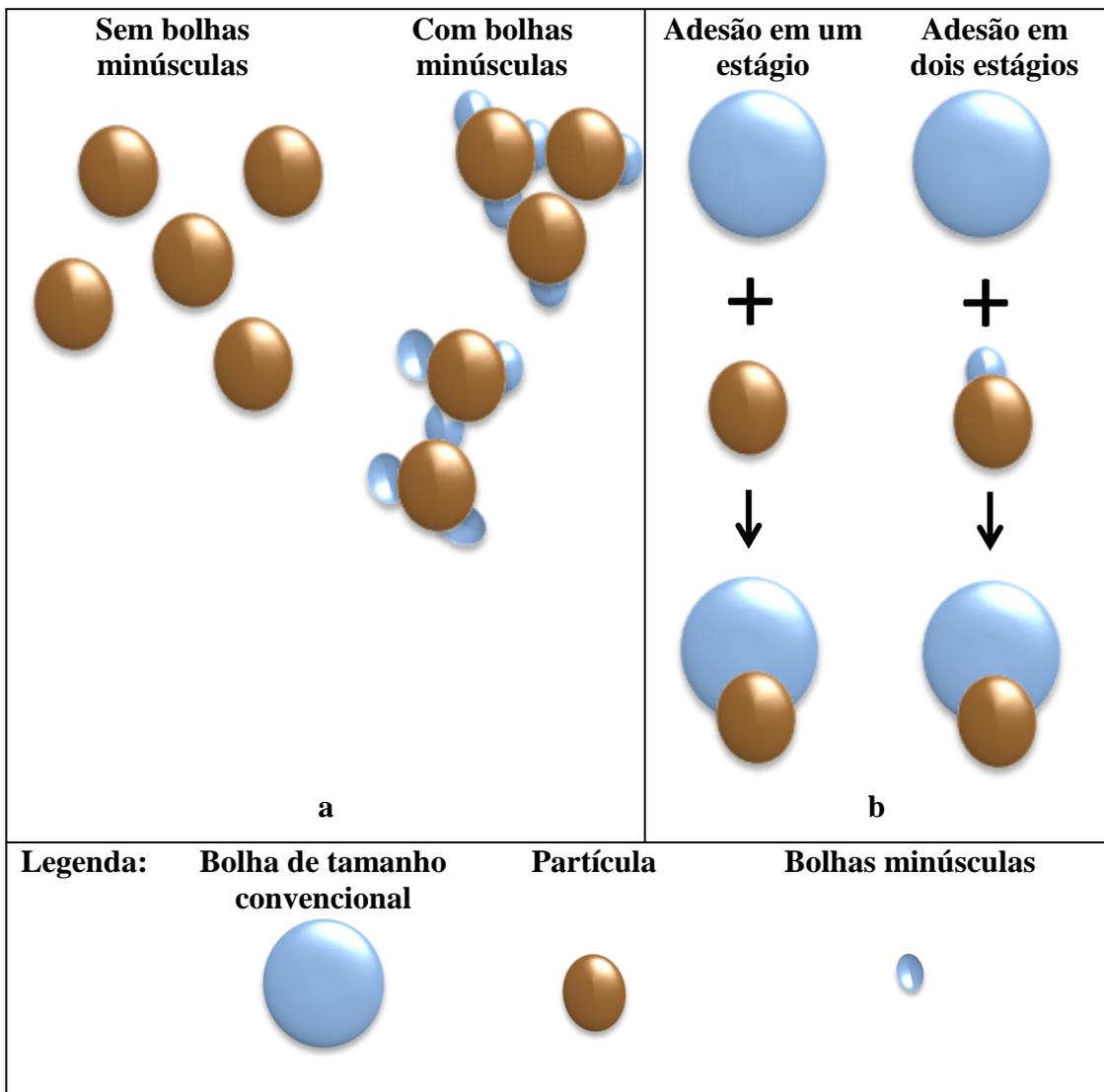


Figura 13 - Ilustração esquemática da função da cavitação hidrodinâmica na flotação de partículas finas: (a) aumento da coagulação por pontes de bolhas; (b) Adesão em um estágio *versus* adesão em dois estágios (Adesão em um estágio: contato direto da partícula com a bolha de flotação de tamanho convencional; Adesão em dois estágios: minúsculas bolhas aderem à partícula mineral, seguida pela adesão de bolhas de flotação de tamanho convencional ao agregado bolha-partícula, através de coalescência das minúsculas bolhas com as bolhas de tamanho convencional.). Fonte: Adaptado de Zhou *et al.* (1997).

Calgaroto *et al.* (2015) demonstraram o efeito de agregação causado pela presença de NBs em uma suspensão de finas partículas de quartzo (Figura 14). Os autores ressaltaram que as NBs se comportam como um reagente de agregação.

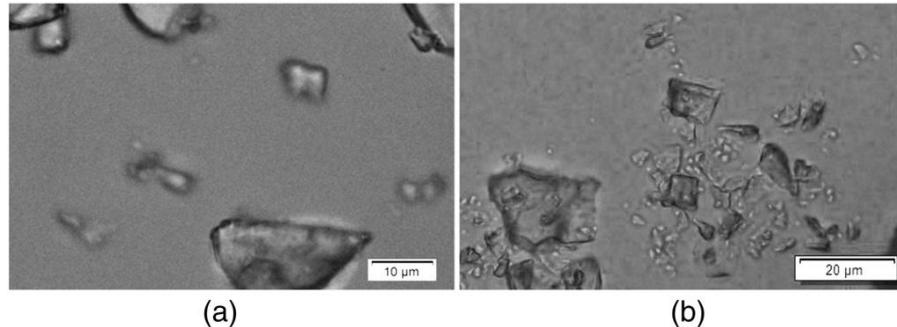


Figura 14 - Imagens de microscópio de suspensões de partículas finas de quartzo ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) numa solução de amina de baixa concentração (10^{-6} M): (a) Sem nanobolhas; (b) Com nanobolhas (mostrando agregação de partículas finas de quartzo). Fonte: Calgaroto *et al.* (2015).

Fan *et al.* (2010b) também relataram a contribuição das NBs na adesão de bolhas maiores, afirmando que a adesão entre NBs ou núcleos de gás e bolhas maiores é mais favorável que a adesão bolha-partícula. Segundo Mishchuk *et al.* (2002) a ligação de uma bolha grande a uma partícula mineral por coalescência com uma cobertura de pequenas bolhas sobre a partícula é mais favorável termodinamicamente comparado com ligação direta da bolha grande à partícula (Figura 15). Nanobolhas agem, então, como segundo coletor (ativadores) para as partículas, reduzindo a dosagem de coletor da flotação, aumentando a probabilidade de adesão de partículas e reduzindo a probabilidade de quebra do agregado bolha-partícula (FAN *et al.*, 2010b).

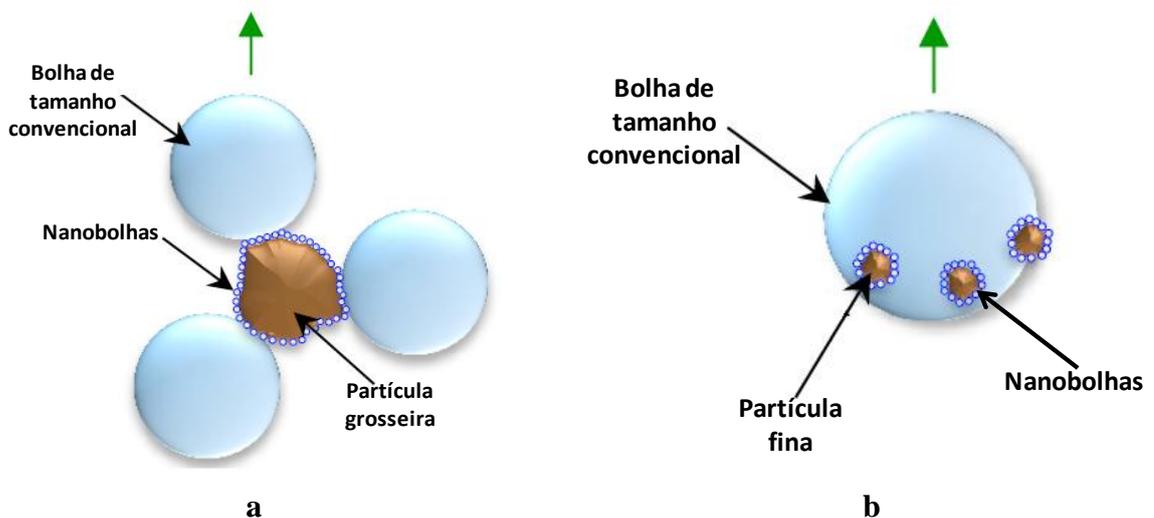


Figura 15 – Efeito das nanobolhas na adesão de bolhas de tamanho convencional: a) partícula grossa; b) partícula fina. Fonte: Pourkarimi *et al.* (2017).

Azevedo *et al.* (2016a) demonstraram, através de microfotografias, o efeito do condicionamento prévio com NBs na adesão de MBs em um grão de pirita (Figura 16). Poucas MBs aderem à partícula mineral quando a mesma está imersa em água deionizada ou em solução de α -Terpineol. Entretanto, a população de MBs aumenta consideravelmente após a partícula de pirita ter sido “pré-condicionada” com NBs. Os autores reforçam a interação hidrofóbica entre NBs e a pirita afirmando que as mesmas colidem e se aderem à partícula e este agregado NBs-partícula funciona como uma camada hidrofóbica através da qual outras bolhas (MBs tal qual as que foram utilizadas no experimento, ou ainda MaBs) irão se aderir.

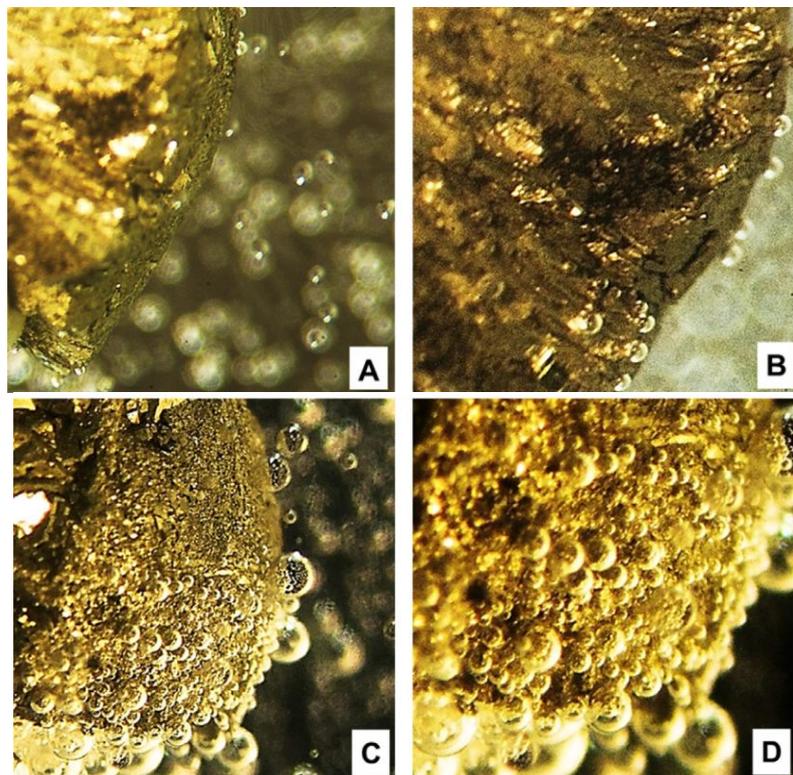


Figura 16 - Microfotografias de interação bolha-partícula de pirita: (A) pirita e microbolhas em água deionizada; (B) pirita e microbolhas em solução de 100 mg.L^{-1} de α -Terpineol; (C) pirita e microbolhas em dispersão aquosa de nanobolhas; (D) zoom da imagem C. Condições: microbolhas formadas em água deionizada em pH 7 e $P_{\text{sat}} = 5 \text{ bar}$; Nanobolhas formadas com 100 mg.L^{-1} de α -Terpineol em pH 7 e $P_{\text{sat}} = 2,5 \text{ bar}$. Microfotografias tiradas através de estereomicroscópio. Fonte: Azevedo *et al.* (2016a).

Em seus estudos, Fan *et al.* (2010b) demonstraram que as NBs são formadas preferencialmente nas regiões de maior hidrofobicidade, aumentando a seletividade e as taxas do processo de flotação. Além disso, a associação de nano e microbolhas na flotação de apatita conferiu maior estabilidade aos flocos formados pelo aumento na adesão das bolhas de maior tamanho às partículas minerais. Houve também significativa redução do consumo de coletores e espumantes.

Altas taxas de cinética de flotação de carvão e calcopirita assistida por NBs também foram alcançadas com a redução do consumo de coletor e espumante (FAN *et al.*, 2010d; SOBHY, 2013; SOBHY e TAO, 2013a, b; AHMADI *et al.*, 2014).

Além do incremento na flotação de partículas mais finas, o uso combinado de NBs com bolhas maiores também favoreceu a recuperação de partículas mais grossas de fosfato e carvão (FAN e TAO, 2008; FAN *et al.*, 2012). Este aumento nas recuperações pode ser explicado pela diminuição da velocidade de ascensão de bolhas maiores causada pela presença de NBs (FAN *et al.*, 2010a).

Outra vantagem do uso de NBs na flotação é o aumento do ângulo de contato partícula-bolha, contribuindo para a melhora da adesão partícula-bolha e a estabilidade deste agregado, reduzindo a possibilidade de quebra do mesmo. Desta forma, a probabilidade e a cinética de flotação para finos, tais como de carvão, quartzo e fosfato são aumentadas (FAN *et al.*, 2012; SOBHY, 2013; CALGAROTO *et al.*, 2015).

Calgaroto *et al.* (2015) mediram o ângulo de contato na interface partícula de quartzo - microbolha a partir de microfotografias. A Figura 17 mostra os valores obtidos na ausência (a) e na presença de NBs (b). As NBs aumentaram significativamente o ângulo de contato da partícula de quartzo revestido por amina.

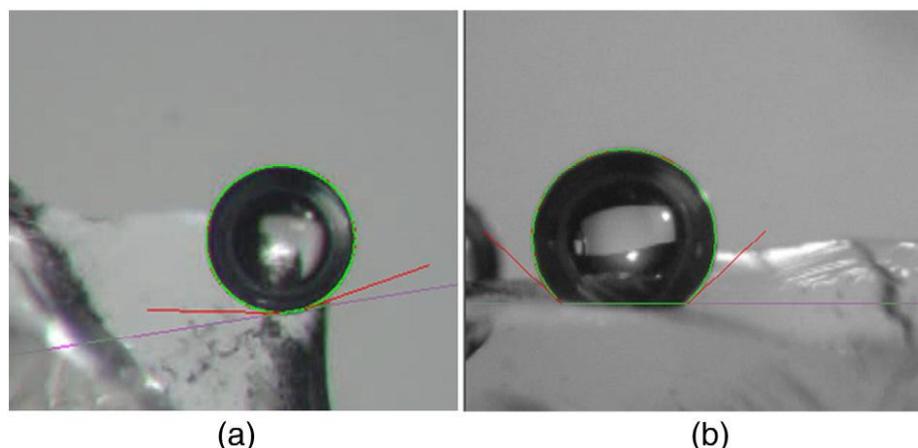


Figura 17 - (a) Ângulo de contato médio: 18° , desvio-padrão = $3,6^\circ$ na interface quartzo - água: fotomicrografia de uma microbolha aderida ao quartzo, em 10^{-6} M de solução de amina, sem nanobolhas. (b) Ângulo de contato médio: 46° , desvio padrão = 7° em interface quartzo - água: fotomicrografia de uma microbolha aderida ao quartzo, em 10^{-6} M de solução de amina, com nanobolhas. Fonte: Calgaroto *et al.* (2015).

2.3 FÓSFORO, ROCHAS FOSFÁTICAS E MINÉRIOS DE FOSFATO

2.3.1 Generalidades

A aplicação mais importante do fósforo é a produção de fertilizantes, onde participa como macronutriente primário juntamente com o nitrogênio e o potássio (LOUREIRO *et al.*, 2008).

Os concentrados de rocha fosfática são produzidos a partir de depósitos de fosfato com origem sedimentar marinha, ígnea ou biogenética. Os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea são os mais importantes do ponto de vista econômico. Os depósitos biogénéticos são concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e apresentam menor importância econômica (FONSECA, 2016).

No Brasil, os principais depósitos são de origem ígnea (cerca de 80% das reservas) associados a complexos carbonatíticos com baixos teores (5 - 15% de P_2O_5) e elevada complexidade mineralógica. Cerca de 78% das reservas economicamente exploráveis estão no estado de Minas Gerais, 11% em Goiás e 11% em São Paulo (GUIMARÃES *et al.*, 2005; EL-SHALL *et al.*, 2004).

As jazidas fosfáticas brasileiras de origem ígnea têm a presença do principal mineral-minério de fósforo, apatita. Apresentam, ainda, a ocorrência simultânea de diversos minerais de ganga, sendo mais frequentes os óxidos de ferro, micas, vermiculitas, minerais de titânio, carbonatos (calcita, dolomita) e outros minerais em menor proporção. Atualmente, a tecnologia mais empregada para processamento destes minérios ígneos é a flotação (ASSIS, 1996; GUIMARÃES *et al.*, 2005).

O município de Tapira, localizado em Minas Gerais, é o maior detentor de fosfato do Brasil com 32,6%. O teor médio de fosfato neste minério é de 7,5% e a composição mineralógica de sua assembleia é considerada como sendo das mais complexas no contexto nacional (SANTOS *et al.*, 2002). A Tabela 4 apresenta a composição típica deste minério.

Tabela 4 – Composição típica dos minérios de Tapira –MG. Fonte: Oliveira (2005).

Minerais	% Minério Friável	% Minério Granulado	% ROM
Apatita	21	16	20
Magnetita	22	19	21
Calcita/Dolomita	2	21	7
Mica	22	6	18
Quartzo	10	21	13
Diopsídio	5	5	5
Perovskita/Anatásio	12	10	11
Opacos/Outros	6	2	5

2.3.2 Concentração de minério fosfático

Os concentrados fosfáticos são comercialmente expressos sob a forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou fosfato tricálcio $Ca_3(PO_4)_2$, também conhecido como *Bone Phosphate of Lime – BPL* (DNPM, 2001).

O beneficiamento do minério fosfático depende do tipo de minério, ígneo ou sedimentar, e da natureza das impurezas, silicatos ou carbonatos, a serem removidas. Devido à grande quantidade de substituições, a composição química das apatitas e, portanto, suas propriedades de superfície variam muito de um minério para outro. A separação dos minerais semi-solúveis (tais como a apatita, a calcita e a barita) dos minerais de silicato e óxidos tem sido eficiente pelo processo de flotação. No entanto, a separação entre os minerais solúveis, como no caso da apatita e da calcita, apresenta dificuldades devido à similaridade das propriedades químicas superficiais dos minerais (SIS e CHANDER, 2003; LEDO *et al.*, 2004).

No caso de minérios fosfáticos ígneos, a remoção da ganga de silicatos é normalmente realizada mediante flotação de fosfato na faixa de pH alcalina, usando ácido graxo e seus sabões como coletor da apatita e amido de milho como depressor dos minerais de ganga. Minérios sedimentares, no entanto, requerem um estágio adicional de flotação envolvendo o uso de aminas graxas para remoção do quartzo (ZHONG *et al.*, 1993; GUIMARÃES e PERES, 2002; BARROS, 2006). Os coletores e depressores utilizados na flotação de minérios de fosfato no Brasil estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes usados na flotação de minérios fosfáticos no Brasil. Fonte: Guimarães *et al.* (2005).

Empresa / Localização	Coletor	Depressor
Bunge / Araxá	Sabão de óleo de farelo de arroz / soja	Amido de milho local
Bunge / Cajati	Sarcosinato	Amido de milho convencional e amido de milho local
Fosfértil / Tapira	Óleo de soja hidrogenado e óleo de soja hidrogenado + sulfocinato	Amido de milho convencional e amido de milho local
Ultrafértil / Catalão	Óleo de soja hidrogenado	Amido de milho local
Copebrás / Catalão	Sabão de óleo de farelo de arroz / soja	Amido de milho convencional e amido de milho local

A concentração de partículas F-UF (<37 μm) de minério de fosfato iniciou em 1984, na Ultrafértil (Catalão/GO), onde foram observados vários problemas no circuito que utilizava células mecânicas convencionais, inviabilizando a continuidade da sua implantação. A utilização de colunas de flotação, que proporciona adequada limpeza das espumas em diferentes estágios de flotação, foi um avanço tecnológico que possibilitou uma melhor seletividade e, conseqüentemente, melhorou a qualidade do concentrado, o que não era obtido em células mecânicas convencionais. Com o desenvolvimento das colunas obteve-se seletividade e enriquecimento necessário exigido pelas especificações químicas dos concentrados apatíticos, que são basicamente: teor de P_2O_5 maior que 30%, uma razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ menor do que 1,6 (valores superiores ocasionam um maior consumo de ácido na fabricação de fertilizantes a partir de rocha fosfática), e um teor de MgO inferior a 1% (SIS e CHANDER, 2003).

Os trabalhos de Tabosa (2007), Testa (2008) e Matiolo (2008) avaliaram a recuperação de partículas F-UF do minério de fosfato da BUNGE, localizada em Araxá - MG, por flotação em colunas. A Tabela 6 resume estes estudos realizados no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – LTM-UFRGS.

Tabela 6 – Estudos de recuperação de partículas F-UF de minério fosfático brasileiro realizados no LTM -UFRGS.

Técnica estudada	Principais resultados	Referência
FRC – Flotação com Reciclo de Concentrado, em escala de laboratório.	O reciclo de concentrado (recirculação parcial de frações concentradas – flotadas - à alimentação da flotação primária) possibilitou um aumento de 7% na recuperação metalúrgica de apatita e de 1% no teor de P_2O_5 no concentrado de flotação. Foi observada também uma redução de aproximadamente 1% no teor de impurezas (SiO_2 e Fe_2O_3) no concentrado.	Tabosa (2007)
CAI – Condicionamento em Alta Intensidade, em escala laboratorial em coluna de flotação de 1”, e piloto (colunas de 4” e 24” de diâmetro).	Os melhores resultados, com ganhos aproximados de 8% na recuperação de apatita, foram obtidos em laboratório após uma energia transferida a polpa (pelo CAI) de $2,5 \text{ kWh.m}^{-3}$, com uma redução de aproximadamente 6% no teor de P_2O_5 no concentrado. Foi observado também que o impelidor de fluxo radial apresentou melhor rendimento que um impelidor de fluxo axial, provavelmente, em função do maior número de colisões efetivas. Nos estudos de validação em escala piloto, em coluna de flotação (4” e 24” de diâmetro), a recuperação de apatita aumentou, no mínimo 2%, com a adição do regime de condicionamento turbulento, com valores de energia transferida à polpa acima de $0,23 \text{ kWh.m}^{-3}$ de polpa, sem diminuir o teor de P_2O_5 do concentrado.	Testa (2008)
Flotação em coluna modificada de três produtos (C3P) em escala de laboratório, com uma coluna de 2,54 cm de diâmetro e altura total de 2,2 m, e em escala piloto em uma coluna de 9 cm de diâmetro e 7,2 m de altura total.	Os estudos foram realizados de forma comparativa com a coluna convencional reta (CCR) e os resultados mostraram que a coluna modificada produz concentrados com maior teor de P_2O_5 e menor conteúdo de impurezas (Fe_2O_3 e SiO_2).	Matiolo (2008)

2.3.3 Complexo de Mineração de Tapira

O Complexo de Mineração de Tapira - CMT está localizado no município homônimo em MG, distante cerca de 400 km da capital mineira, Belo Horizonte.

O teor médio de P_2O_5 do minério do CMT, 7,5%, é inferior ao da maioria das jazidas economicamente atrativas do país, que apresentam cerca de 10% de P_2O_5 contido (SANTOS *et al.*, 2002).

As atividades do complexo compreendem as etapas de lavra a céu aberto, beneficiamento de minérios, operações de mineroduto e, ainda, de instalações de suporte. Toda sua produção é escoada através de transporte rodoviário (concentrado ultrafino) e de um mineroduto (concentrado convencional), com 120 km de extensão, até o Complexo Industrial de Uberaba - CIU, onde o concentrado é, integralmente, empregado na produção de fertilizantes - comercialmente denominados MAP - fosfato monoamônio - e SSP - superfosfato simples (SANTOS *et al.*, 2002).

A lavra do minério do CMT ocorre a céu aberto e é totalmente mecanizada. Parte do minério é desmontada por explosivos. Após ser lavrado, o ROM (*run of mine*) é cominuído e em seguida disposto em pilhas de homogeneização. O processo de beneficiamento (Figura 18) inicia-se com a retomada da pilha de homogeneização, direcionando-se o minério até a usina de concentração para ser submetido aos processos de rebitagem, moagem, classificação, separação magnética, deslamagem e flotação, ao longo de três circuitos de tratamento (granulado, friável e ultrafinos). Na flotação, as etapas *rougher* e *scavenger* são realizadas em células mecânicas enquanto que a etapa *cleaner* é realizada em colunas. São gerados dois produtos distintos: o concentrado fosfático convencional e o concentrado fosfático ultrafino (RESENDE, 2015).

A separação dos circuitos para tratamento dos minérios granulado e friável ocorreu em função das diferenças entre eles. O minério denominado friável é predominantemente associado com ganga silicática enquanto que o granulado é associado frequentemente com ganga carbonácea. Além da separação dos circuitos, Barros *et al.* (2001) ainda relataram que um novo esquema de reagentes, com base na utilização de uma mistura de sulfossuccinatos, sulfosuccinatos e ácidos graxos de origem vegetal como coletor, foi empregado no circuito granulado. Os

minérios friáveis, por outro lado, exigiram um fluxograma especial com circuitos individuais para frações grosseiras e finas.

Resende (2015) destaca que o tanto o Concentrado Fosfático Convencional quanto o Concentrado Fosfático Ultrafino apresentam teor de 35% de P_2O_5 sendo que este último produto é obtido a partir da concentração de lamas anteriormente descartadas no processo.

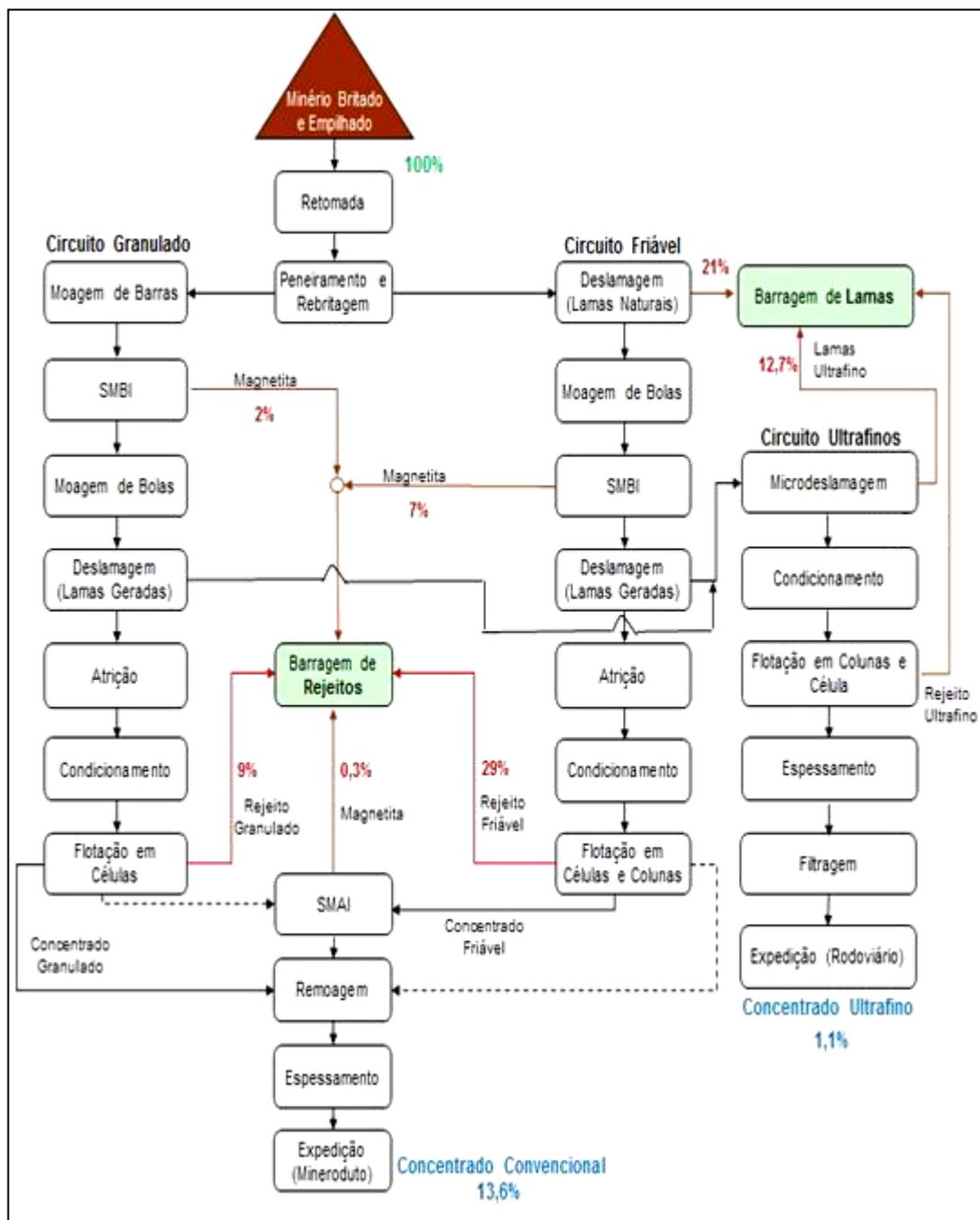


Figura 18 - Fluxograma do processo produtivo de concentrado fosfático do CMT. Fonte: Resende (2015).

3 EXPERIMENTAL

Os estudos foram conduzidos utilizando partículas minerais de quartzo e apatita e amostras de quartzo e minério fosfático. Os procedimentos experimentais incluíram métodos para estudos de interações bolhas – partículas minerais, caracterização e preparação das amostras, assim como a sua separação por microflotação (em tubo de Hallimond modificado) e flotação em célula mecânica, com diferentes combinações de distribuições de tamanho de bolhas.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Soluções e reagentes

Água deionizada em temperatura ambiente ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$) com uma condutividade de $3\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, tensão superficial de $72,5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e pH 6,2 foi usada para produzir dispersões aquosas de NBs e MBs.

Ácidos clorídrico e nítrico, metavanadato de amônio, molibdato de amônio e fosfato monossódico P.A. (pureza analítica) foram os reagentes utilizados na determinação quantitativa de P_2O_5 .

Solução sulfocrômica foi usada para limpar a célula de vidro empregada para aquisição de imagens dos estudos de interações bolhas-partículas.

Nos ensaios de flotação de minério fosfático, os ajustes de pH foram realizados com soluções de hidróxido de sódio (NaOH). Como coletor do mineral apatita, foi empregada uma mistura de sais de ácidos graxos, obtida através da saponificação com NaOH do reagente produzido a partir da borra de óleo de soja, parcialmente hidrogenado, com o nome comercial de Hidrocol. O amido de milho (ou fubá de milho da marca Yoki), previamente gelatinizado com NaOH, foi usado como depressor dos minerais de ferro e de oxi-minerais de ganga. O ANEXO 1 detalha o procedimento para preparo desses reagentes.

Nos ensaios de flotação de quartzo, o coletor empregado foi o reagente comercial Flotigam EDA 3B (Clariant ®), que corresponde a uma alquil éter monoamina.

3.1.2 Minerais e minério fosfático

Partículas Minerais

Grãos dos minerais apatita e quartzo foram utilizados nos estudos de interações bolhas-partículas minerais. O grão de apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$), procedente de MG, apresentava algumas regiões com impurezas de ferro oxidadas (Figura 19a). Já o grão de quartzo (SiO_2), de elevada pureza, era procedente de Lajeado (RS) (Figura 19b).

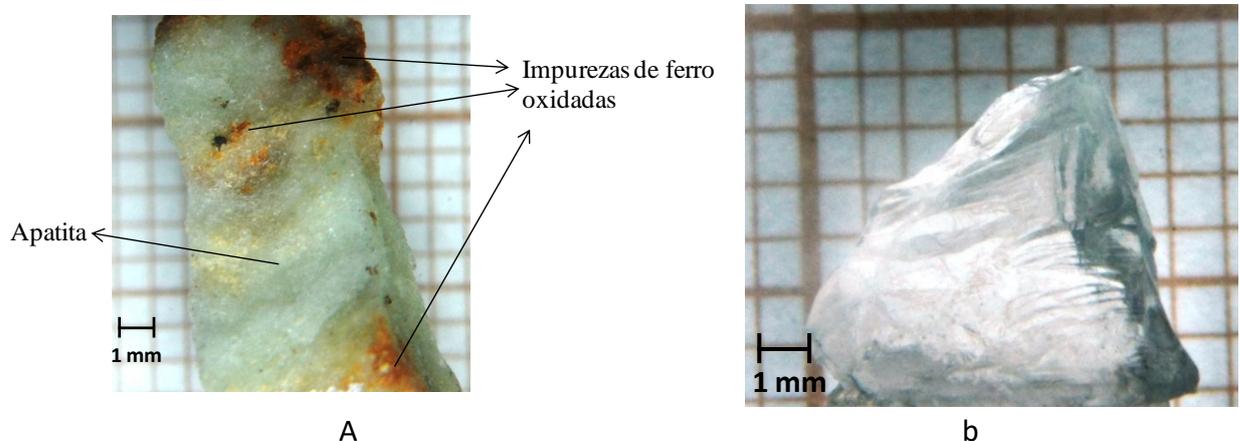


Figura 19 - Grãos utilizados nos estudos de interações bolhas-partícula: (a) apatita; (b) quartzo.

Minério de fosfato

A amostra estudada, proveniente do Complexo de Mineração de Tapira – CMT, localizado no município homônimo, em Minas Gerais, foi fornecida pela empresa Vale Fertilizantes. A amostra totalizou 49,7 kg e era oriunda da alimentação do Circuito Friável Fino da unidade de concentração da empresa, tendo passado, portanto, por etapas prévias de cominuição, classificação, separação magnética de baixa intensidade, atrição e deslamagem.

Amostra de quartzo

A amostra de quartzo (SiO_2) utilizada nos estudos foi pulverizada e preparada a partir de cristais de rocha de Lajeado (RS). Este material foi selecionado porque pode ser obtido facilmente, pelo seu elevado grau de pureza e porque existem coletores e métodos bem estabelecidos para tornar a sua superfície hidrofóbica (LASKOWSKI e KITCHENER, 1969).

O quartzo pulverizado foi homogeneizado, quarteado e armazenado. As partículas deste material foram fracionadas utilizando peneiras da série Tyler e a distribuição de tamanho de partículas de cada fração foi medida usando um analisador de tamanho de partículas a laser Cilas® (modelo 1064). A Figura 20 mostra estas distribuições enquanto que a Tabela 7 apresenta os diâmetros médios - D_{50} - destas frações.

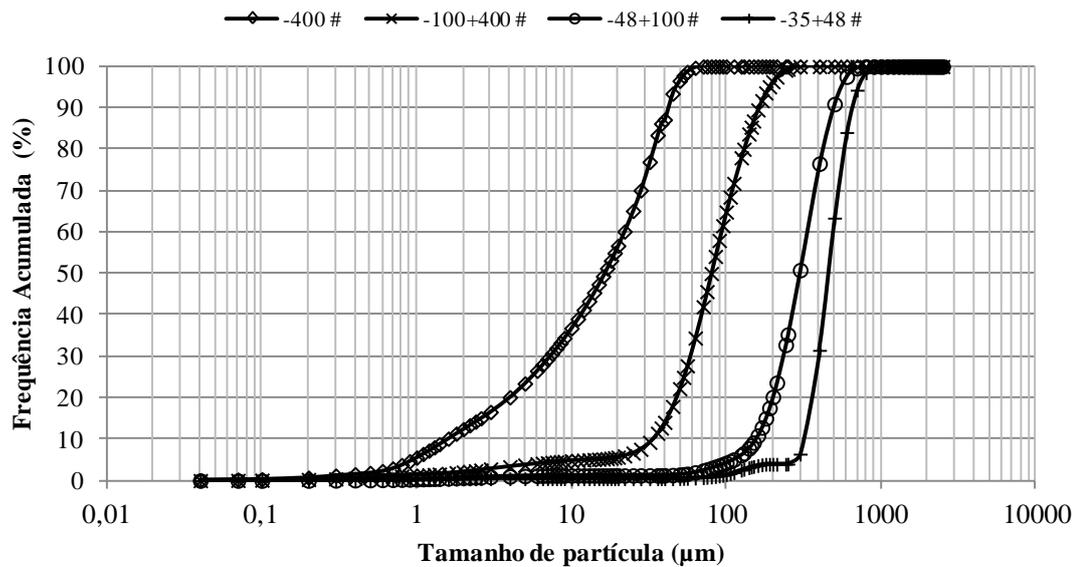


Figura 20 - Distribuição granulométrica das frações -35+48 #; -48+100 #; -100+400 # e -400 # de quartzo.

Tabela 7 - Diâmetros médios (D_{50}) das frações de quartzo.

Fração granulométrica (Malhas Tyler - #)	Diâmetro médio - D_{50} (μm)
-35+48	455
-48+100	290
-100+400	80
-400	16

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Geração de bolhas

a) Geração de macrobolhas (MaBs)

Nos ensaios para aquisição de imagens das interações entre bolhas com as partículas minerais, o termo macrobolhas correspondeu àquelas formadas pela passagem de ar comprimido por

um micro-orifício (0,2 mm) presente na válvula de descarga da célula de vidro utilizada nos ensaios. O diâmetro das MaBs (medido por análise de fotografias) variou entre 0,2 e 0,7 mm. Já nos ensaios de flotação, o termo macrobolhas se referiu às bolhas com diâmetro maior que 1 mm, formadas na própria célula de flotação.

b) Geração de microbolhas (MBs)

As MBs foram formadas por redução de pressão de água deionizada pré-saturada com ar a 4 bar durante 30 min. A saturação do ar em água foi realizada em um vaso saturador, com volume útil de 3,0 L e cujo ajuste de pressão interna era realizado manualmente em uma válvula de alívio com filtro de ar no topo (Figura 21). Uma fração deste fluxo de água saturada passou por uma válvula agulha, onde ocorreu a cavitação e a geração das bolhas.

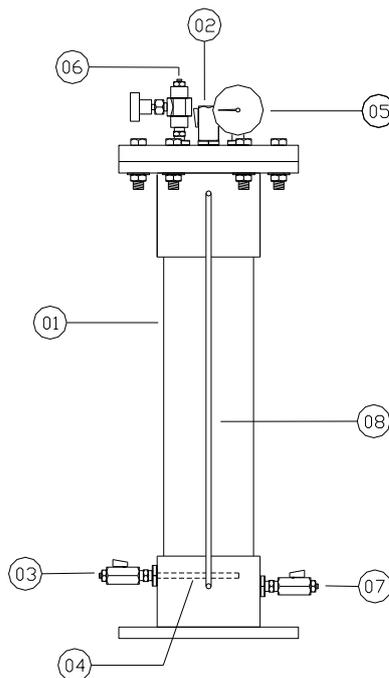


Figura 21 - Desenho esquemático de um vaso saturador: (1) Vaso saturador (3,0 L); (2) Entrada de água; (3) Entrada de ar comprimido; (4) Difusor de ar; (5) Manômetro; (6) Válvula de alívio de pressão com filtro de ar; (7) Saída de água saturada; (8) Visualizador de nível.

c) Geração de nanobolhas (NBs)

As dispersões de NBs foram geradas de maneira análoga às MBs, porém utilizando-se uma pressão de saturação de 2,5 bar. Após a passagem do fluxo de água deionizada saturada em ar

pela válvula agulha ocorreu a separação seletiva das MBs que se geraram concomitantemente durante o processo, em uma coluna de vidro.

Esta separação (Figura 22) seguiu a técnica descrita por Calgaroto *et al.* (2014), aproveitando o fato de que as MBs ascendem à superfície do líquido, abandonando a coluna de vidro. O tempo necessário para este processo foi de cerca de 3 min.

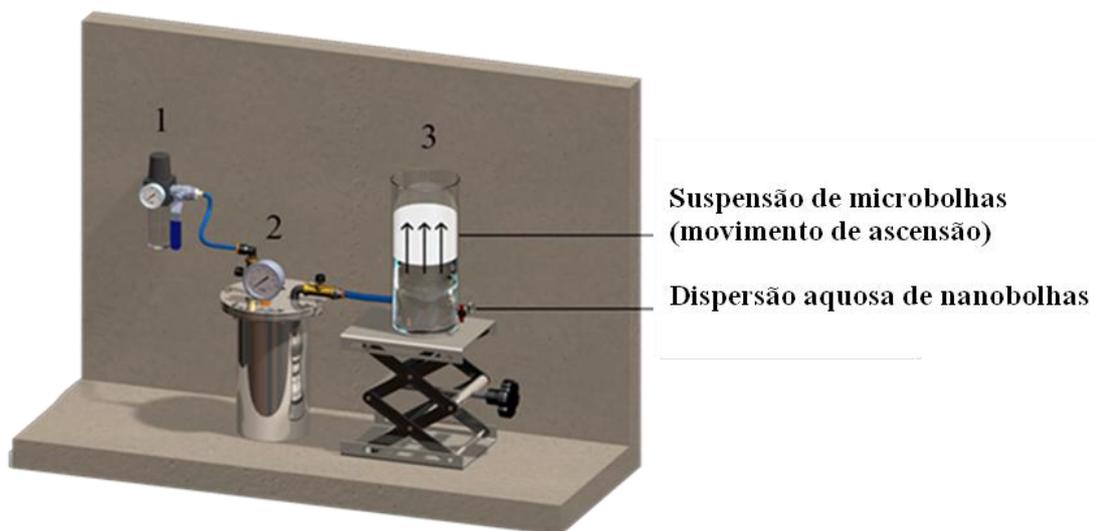


Figura 22 - Sistema experimental para geração e separação de MBs das NBs. (1) filtro de ar comprimido; (2) vaso saturador; (3) coluna de vidro. Fonte: Azevedo *et al.* (2016a).

3.2.2 Estudos de interações bolhas – partículas minerais

Estes ensaios visaram analisar qualitativamente a adesão de bolhas às partículas minerais, em diferentes condições, listadas na

Tabela 8. A partícula de apatita foi ensaiada em todas as condições, enquanto que a de quartzo foi ensaiada apenas nas condições 1, 2 e 3.

Tabela 8 - Condições dos ensaios de interações bolhas – partículas minerais.

Condição	Bolhas injetadas nos ensaios
1	MaBs
2	NBs
3	NBs + MaBs
4	MBs
5	NBs + MBs
6	MBs + MaBs
7	NBs + MBs + MaBs

O arranjo experimental, mostrado na Figura 23, consistiu de um sistema que permitiu a injeção de diferentes tipos de bolhas em uma célula de vidro plana e microfotografias foram tiradas com um estereomicroscópio (Zeiss Stemi SV11) acoplado a uma câmera digital (Sony NEX 3). As microfotografias foram tiradas após 3 minutos do término da injeção das bolhas. A seção transversal da célula era retangular, com 1 cm de profundidade, 30 cm de altura e 10 cm de comprimento. Foi afixada uma faixa de papel milimetrado no fundo da célula para servir como referência de tamanho para determinação da dimensão das bolhas. Um bastão de vidro (0,5 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento) contendo a partícula mineral aderida a sua extremidade foi inserido dentro da célula, através de um orifício em seu topo. Além deste orifício, a célula ainda continha mais dois, destinados à injeção de: i) MaBs; ii) dispersão de MBs.

No intervalo dos ensaios, a célula de vidro foi preenchida e deixada em repouso com solução sulfocrômica durante 5 min, enquanto que a partícula foi enxaguada abundantemente com água deionizada. As bolhas foram geradas conforme descrição do item 3.2.1.

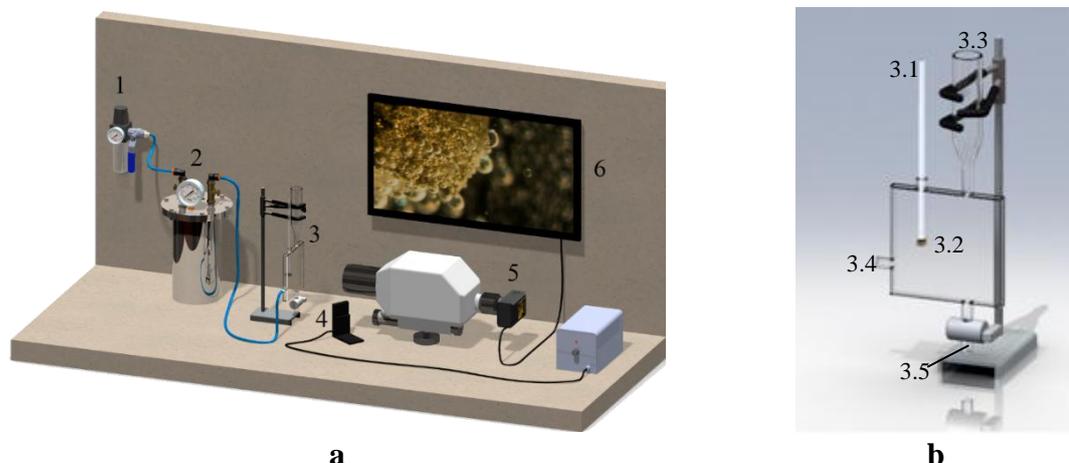


Figura 23 - Arranjo experimental para aquisição de imagens de interações bolhas-partículas: (a): (1) Filtro de ar comprimido; (2) Vaso saturador; (3) Célula de vidro plana; (4) Fonte de luz branca; (5) Estereomicroscópio acoplado a uma câmera digital; (6) Monitor para reprodução de imagem. (b): Detalhes da célula de vidro - (3.1) Suporte para partícula mineral; (3.2) Partícula mineral; (3.3) Entrada para injeção de dispersão aquosa de NBs e água deionizada; (3.4) Entrada para injeção de dispersão de MBs; (3.5) Entrada para geração/injeção de MaBs. Fonte: Azevedo *et al.* (2016 b).

Os estudos de interações das partículas com MaBs (condição 1) foram realizados a partir da injeção de 240 mL de água deionizada na célula de vidro. A partícula foi inserida e foi feita a geração/injeção de MaBs pelo método descrito no item a) da seção 3.2.1.

Nos ensaios com injeção de NBs, 240 mL de dispersão aquosa de NBs isoladas foram injetados na célula de vidro. Após 30 min para dispersão do ar presente na solução, a partícula mineral foi inserida. Depois de 3 min de interações entre as NBs e a partícula, foi feita a injeção de outros tipos de bolhas (condições 3, 5 e 7) e/ou as fotografias foram tiradas. No caso da condição 5, foram injetados 80 mL de dispersão aquosa de MBs. Já na condição 7, a injeção de MBs ocorreu concomitante à geração/injeção de MaBs.

Na condição 4, a célula, com a partícula e 240 mL de água deionizada em seu interior, foi alimentada com 80 mL de dispersão aquosa de MBs. Já na condição 6, a célula de vidro, já contendo 240 mL de água deionizada e a partícula, foi alimentada simultaneamente com MaBs e com um fluxo de 80 mL de dispersão aquosa de MBs.

3.2.3 Preparação da amostra de minério fosfático

A amostra inicial, recebida em dois sacos plásticos, foi pesada, disposta em bandejas e levada à estufa para secagem do material à temperatura de 50 °C, por 24 h. A seguir, foram iniciados os procedimentos de homogeneização e quarteamento do minério realizados através de formação de pilha longitudinal (Figura 24) e quarteamentos sucessivos, no quarteador Jones. Desta forma, foram obtidas alíquotas para os ensaios de flotação, que foram armazenadas em sacos plásticos devidamente identificados.



Figura 24 - Homogeneização da amostra de minério fosfático em pilha alongada.

3.2.4 Caracterização da amostra de minério fosfático

a) Determinação da densidade aparente

A determinação da densidade aparente da amostra de minério fosfático foi realizada por picnometria. Este método consiste em pesar em balança analítica um picnômetro vazio, com minério, com água e, finalmente, com água e minério. Através da equação 3, a densidade do minério ($d_{\text{minério}}$) foi determinada. Para maior confiabilidade, a densidade determinada correspondeu à média de três medições executadas.

$$d_{\text{minério}} = \frac{P_{\text{picn.}+\text{minério}} - P_{\text{picn.}}}{(P_{\text{picn.}+\text{água}} + P_{\text{picn.}+\text{minério}} - P_{\text{picn.}} - P_{\text{picn.}+\text{água}+\text{minério}})} \quad (3)$$

Onde P é a massa.

b) Análise granulométrica

A distribuição granulométrica do material foi determinada através de peneiramento via úmida, em duplicata, utilizando água proveniente do abastecimento público e peneiras de laboratório de 20 cm de diâmetro e 5 cm de altura, com as seguintes malhas: 48 # (300 μm), 65 # (212 μm), 100 # (150 μm), 200 # (75 μm), 325 # (45 μm) e 400 # (37 μm). O material retido em cada uma das peneiras e a polpa contendo o passante em todas as peneiras foram filtrados, secos em estufa a 50 °C por 24 h e pesados em balança semi-analítica (marca Marte, modelo AS 5500C).

c) Análise química

Foram realizadas análises químicas quantitativas para determinação de P_2O_5 na amostra global, nas frações de tamanho geradas no peneiramento e nos produtos dos ensaios de flotação. O teor de P_2O_5 das amostras foi determinado utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção molecular, baseada na reação do fosfato com uma solução contendo molibdato de amônio e metavanadato de amônio, em meio ácido, formando um composto amarelo. O procedimento detalhado da técnica se encontra no APÊNDICE 1.

O método escolhido tem como vantagem o fato de que a solução empregada é muito estável e não ocorre precipitação durante a reação, ao contrário do método tradicional por espectrofotometria, baseado na reação do fosfato com o molibdato de amônio que gera um composto azul, onde há formação de um precipitado fino (BOWDEN *et al.*, 2002; EVANGELISTA e CARNEIRO, 2013).

3.2.5 Estudos de flotação da amostra de minério fosfático em célula mecânica

Os estudos de flotação foram conduzidos para se avaliar a influência da aplicação combinada de NBs, MBs e MaBs na eficiência da flotação do minério fosfático em questão. Além da cinética de flotação, foram avaliados a recuperação e o teor de P₂O₅ dos concentrados obtidos. Além do ensaio *standard* (STD) que emprega apenas o uso de MaBs, foram avaliadas três combinações de distribuições de tamanho de bolhas em ensaios de flotação, com duração de 4 minutos, realizados em célula mecânica: i) NBs + MaBs; ii) MBs + MaBs; e iii) NBs + MBs + MaBs. Os estudos foram conduzidos utilizando experimento fatorial avaliando duas concentrações de sólidos e duas de reagentes (Tabela 9), totalizando 16 abordagens.

Tabela 9 - Condições nos distintos estudos de flotação.

Condição	Concentração de sólidos (p/p)	Concentração de reagentes [coletor] ¹ ; [depressor] ² (g.t ⁻¹)
1	28	1000; 600
2	28	500; 300
3	35	1000; 600
4	35	500; 300

¹ óleo vegetal saponificado com hidróxido de sódio

² amido de milho gelatinizado com hidróxido de sódio

A concentração de sólidos de 35% (em peso) e a concentração de 1000 g.t⁻¹ de coletor e 600 g.t⁻¹ de depressor foram informadas pela empresa que forneceu as amostras. Os demais parâmetros foram escolhidos para avaliar o comportamento da injeção das bolhas em polpa mais diluída e com concentração de reagentes reduzida a 50% da inicial.

A etapa de condicionamento foi realizada dentro da própria célula mecânica (Darma – Denver, modelo D12, capacidade de 2 L). A polpa a 60% de sólidos e pH ajustado em 9,5 foi condicionada durante 5 min com o depressor e 1 min com o coletor a 1000 rpm.

a) Estudos de flotação STD – com macrobolhas

Os estudos de flotação STD corresponderam aos testes de flotação com apenas MaBs. Eles foram realizados em célula mecânica, com polpas contendo 35 ou 28% p/p (conforme a condição avaliada), sob agitação (1000 rpm) durante 4 min e em duplicata. Após o condicionamento dos reagentes, diluição da polpa na porcentagem de sólidos desejada e ajuste de pH da polpa em 9,5 (usando uma solução de NaOH), a flotação iniciou com a injeção de ar na célula, cuja vazão foi variável conforme a Tabela 10. A coleta foi feita com auxílio de raspador manual e o volume na célula foi mantido constante, com injeção de água com pH ajustado em 9,5. Foram coletados três produtos concentrados durante cada ensaio - C1, C2 e C3 -, sendo que C1 corresponde ao material coletado do início do ensaio até 1,5 min, C2 corresponde ao que foi recolhido entre 1,5 e 3,0 min e C3 representa o material raspado dos 3,0 min até o final do ensaio (4,0 min).

Tabela 10 - Condições de vazão de ar nos ensaios de flotação de minério fosfático.

Tempo (min)	Vazão de ar ($L \cdot \text{min}^{-1}$)
0-2	5
2-3	6
3-4	7

Os concentrados e rejeitos foram quantificados e preparados para obtenção de alíquotas que foram analisadas quimicamente. A preparação foi feita com etapas de: i. Filtração a vácuo em um filtro de laboratório de 8 ” (Denver); ii. Secagem em estufa por 24 h a 50 °C; iii. Pesagem em balança semi-analítica (marca Marte, modelo AS 5500C); iv. Desagregação, homogeneização e quarteamento.

b) Estudos de flotação com injeção de nano e macrobolhas

Nestes estudos, dispersões aquosas de NBs foram utilizadas na preparação da polpa, condicionamento, diluição até a porcentagem de sólidos desejada e controle de nível da célula. O restante dos ensaios ocorreu conforme descrito no item a) desta seção.

c) Estudos de flotação com injeção de micro e macrobolhas

O arranjo experimental para a execução destes ensaios está representado na Figura 25. Um orifício adaptado com engate rápido, na lateral inferior da célula, foi conectado à válvula de descarga do saturador por uma mangueira pneumática, permitindo injeções diretas de dispersões aquosas de MBs na célula.

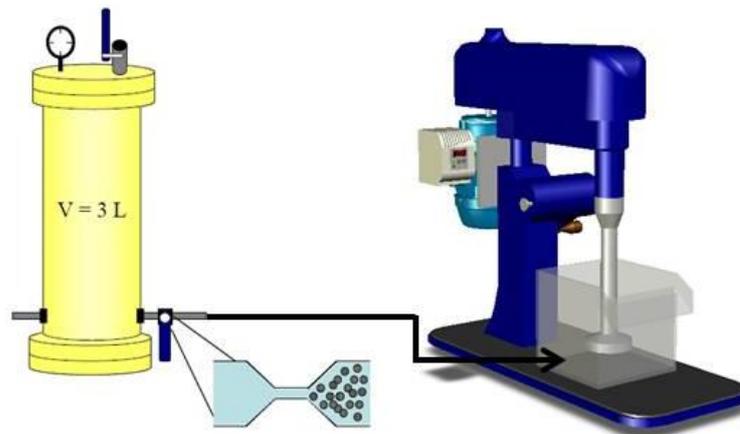


Figura 25 - Arranjo experimental para injeções de dispersões aquosas de MBs na célula de flotação.

Nestes ensaios, água com pH ajustado em 9,5 foi utilizada na preparação da polpa, condicionamento, diluição e controle de nível da célula. Entretanto, 400 mL do volume da água de diluição previsto para ajuste da concentração de sólidos da polpa foram substituídos por dispersões aquosas de MBs. Quatro injeções de 100 mL de MBs foram realizadas, ao longo do ensaio, nos seguintes tempos: 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 min. O controle de volume injetado foi feito através de graduação existente no saturador. O restante dos ensaios foi executado conforme descrito no item a) desta seção.

d) Estudos de flotação com injeção de nano, micro e macrobolhas

A diferença entre estes ensaios e os descritos no item c) desta seção foi que as águas para preparação da polpa, condicionamento, diluição e controle de nível da célula foram substituídas por dispersões contendo NBs. As condições de injeção de MBs assim como o restante dos ensaios foram os mesmos (mantendo inclusive o desconto de 400 mL do valor total de água de diluição previsto para ajuste da concentração de sólidos da polpa).

3.2.6 Estudos de microflotação da amostra de quartzo

Os estudos de microflotação de quartzo foram realizados em um tubo de Hallimond modificado ($v = 185 \text{ mL}$) composto por uma pequena coluna intermediária visando evitar algum possível arraste de partículas (Figura 26). Os ensaios foram feitos com e sem a utilização de dispersões aquosas de NBs, a fim de se comparar as recuperações de quartzo obtidas nas mesmas condições de granulometria e concentração de coletor. Nos ensaios com NBs, 50% da água a ser utilizada foi substituída por dispersão contendo NBs. As faixas granulométricas ensaiadas foram aquelas descritas na Tabela 7, enquanto que as concentrações de amina avaliadas foram $0,5$ e $1,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de quartzo.

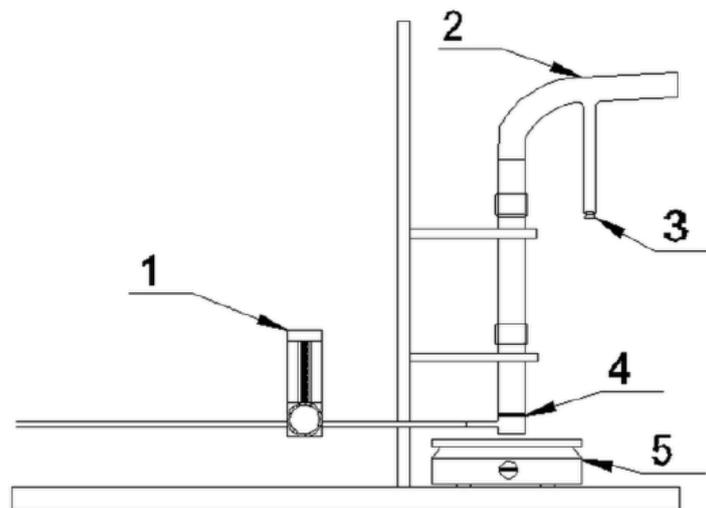


Figura 26 - Aparato experimental para a geração de bolhas e estudos de microflotação: (1) fluxômetro; (2) tubo de *Hallimond*; (3) tampa; (4) placa porosa; (5) agitador magnético.

O procedimento consistiu, inicialmente, da preparação das soluções de Flotigam EDA 3B (amina) e pesagem de dois gramas de quartzo puro na granulometria desejada. Em seguida, foram adicionadas, no tubo Hallimond, a água e/ou dispersão aquosa de NBs, a amostra e o coletor, nessa ordem, para condicionamento de 1 min sob agitação com agitador magnético e barra magnética, com velocidade suficiente para manter as partículas em suspensão. Após o tempo de condicionamento, foi introduzido ar numa vazão de $20 \text{ mL}/\text{min}$ e realizada a flotação durante 1 min. O processo foi finalizado com a coleta de amostra do flotado (concentrado) e do não flotado (rejeito), que foram filtrados em funil de Büchner acoplado a um kitasato, secos em estufa por 24 h a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pesados em balança semi-analítica (marca

Marte, modelo AS 5500C). Os ensaios foram realizados em triplicatas, e em pH natural ($6,2 \pm 0,5$). As recuperações (R) foram calculadas conforme Equação 4.

$$R = 100 \times \frac{massa_{concentrado}}{massa_{concentrado} + massa_{rejeito}} \quad (4)$$

3.2.7 Estudos de flotação da amostra de quartzo em célula mecânica

Os ensaios de flotação de quartzo foram realizados em célula mecânica, marca Darma-Denver, modelo D12 (2 L), com polpas contendo 12% de sólidos (p/p), sob agitação (1000 rpm) e duração de 4 min. O condicionamento com Flotigam EDA 3B (amina), na concentração de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de quartzo, foi realizado na própria célula de flotação, durante 2 min. Após o condicionamento, a flotação iniciou com a injeção de ar na célula ($6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$). A coleta foi feita com auxílio de raspador manual e o volume na célula foi mantido constante, com injeção de água. Os ensaios foram realizados em duplicata e em pH $6,2 \pm 0,5$. Os concentrados e rejeitos foram quantificados, filtrados em um filtro de laboratório a vácuo de 8” (Denver), secos em estufa por 24 h a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pesados em balança semi-analítica (marca Marte, modelo AS 5500C). A recuperação foi calculada conforme a Equação 4.

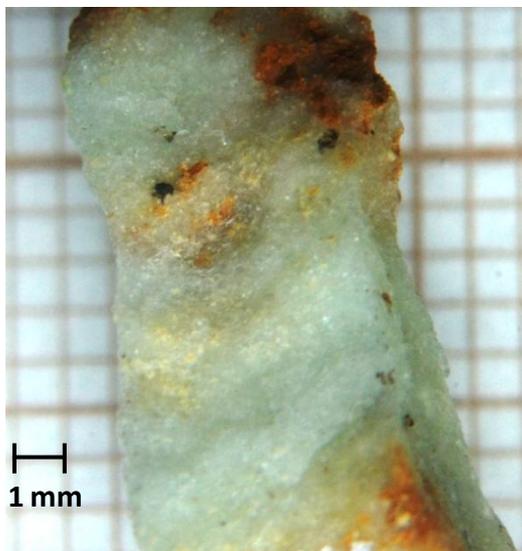
Nos ensaios com NBs, as águas de preparação da polpa e controle de nível foram substituídas por dispersões aquosas de NBs.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

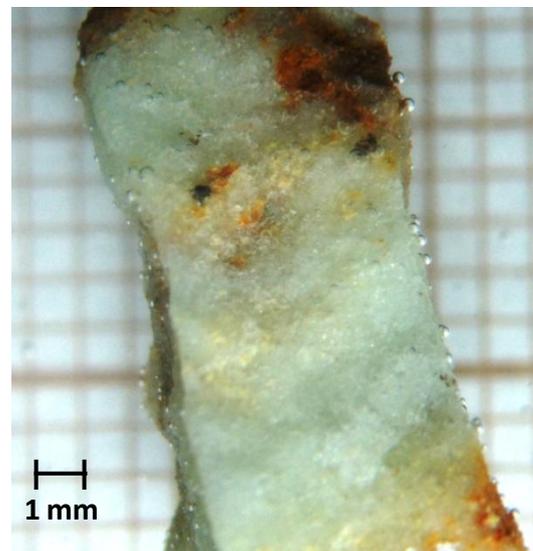
Este capítulo inclui resultados dos estudos de interações bolhas – partículas e estudos de flotação dos sistemas minerais apatita (minério fosfático) e quartzo.

4.1 ESTUDOS DE INTERAÇÕES BOLHAS – PARTÍCULAS MINERAIS

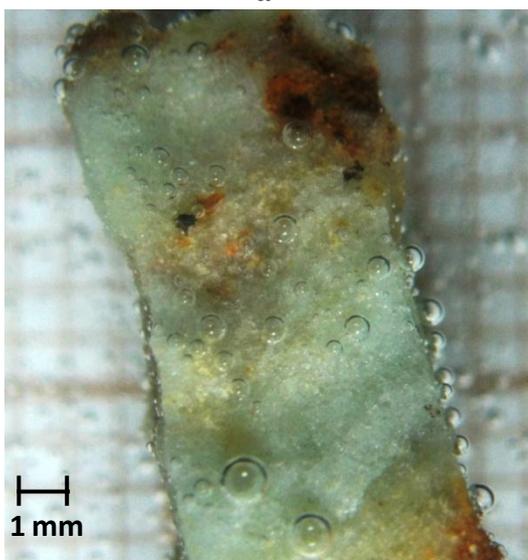
As Figuras 27 e 28 mostram as microfotografias da adesão de bolhas nas partículas de apatita e de quartzo respectivamente.



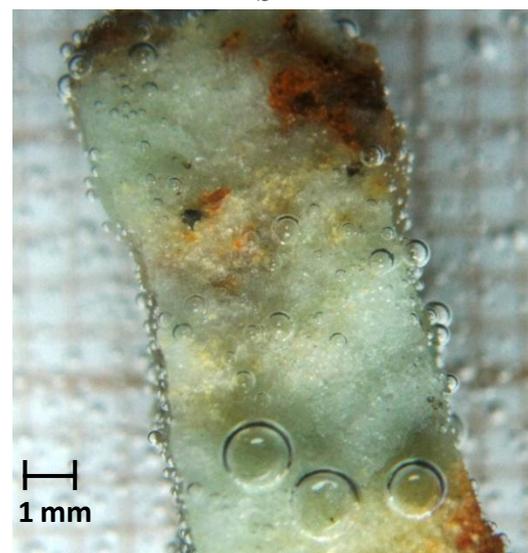
a



b



c



d

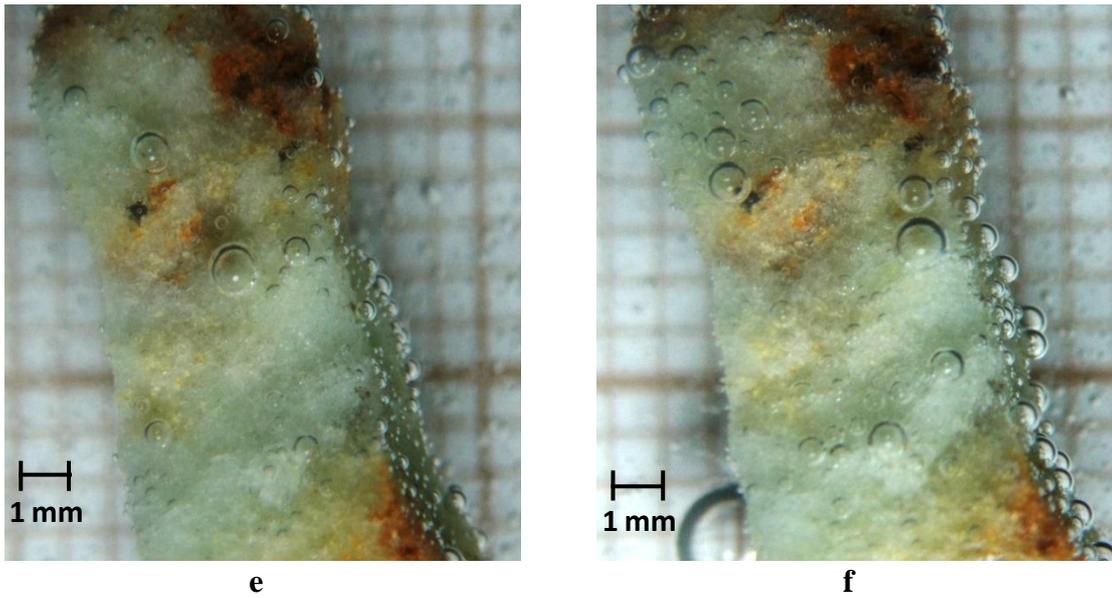


Figura 27 – Microfotografias da adesão bolhas – partícula de apatita: (a) Apenas com MaBs; (b) com NBs + MaBs; (c) com MBs; (d) com MBs + MaBs; (e) com NBs + MBs; (f) com NBs + MBs + MaBs.

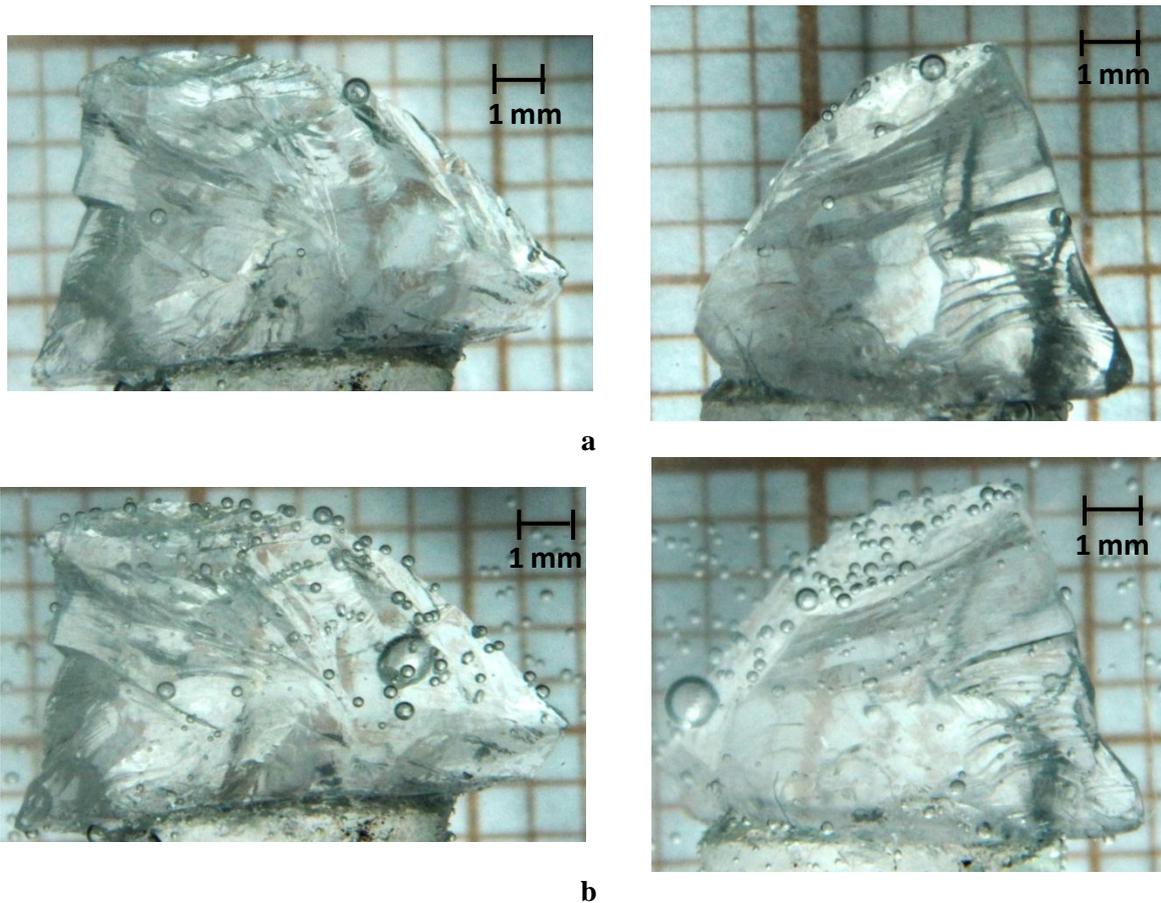


Figura 28 – Microfotografias da adesão bolhas – partícula de quartzo: (a) Apenas com MaBs; (b) com NBs + MaBs.

De acordo ao esperado, a Figura 27 mostra que não houve adesão de MaBs à partícula de apatita em água deionizada, em função do curto tempo de residência das bolhas na etapa de colisão-adesão (necessário para o deslocamento do filme d'água) e, principalmente, devido à inexistência de forças de atração entre bolhas hidrofóbicas e partícula hidrofílica.

Após a interação entre o grão de apatita e a dispersão de NBs também não foi possível observar adesão dessas pequenas bolhas à apatita. Nesta situação, embora aderidas, a técnica fotográfica não permitiu sua visualização no microscópio. Por outro lado, a população de MaBs aumentou consideravelmente na partícula de apatita em dispersões de NBs e/ou MBs.

De maneira análoga, poucas bolhas se aderiram ao grão de quartzo em água deionizada. Entretanto, a quantidade de MaBs aderidas foi muito maior quando “condicionado” previamente com a dispersão de NBs (Figura 28).

Este aumento da adesão de MaBs nas partículas de apatita e quartzo recobertas por NBs e/ou MBs reforça a ação das NBs como agentes “ativadores” ou hidrofobizantes (coletores) de partículas na flotação (FAN e TAO, 2008; FAN *et al.*, 2010a, b, c, d; FAN *et al.*, 2012; AZEVEDO *et al.*, 2016a, b). É importante ressaltar que no processo de geração das MBs, na pressão de saturação de 4,0 bar, há formação concomitante de NBs. Estas últimas, porém, em menor número. Azevedo *et al.* (2016a) quantificaram as NBs geradas por despressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha a 4 bar. A concentração de NBs por mL nesta pressão foi de cerca de $1,8 \times 10^8$ (Figura 29), bem menor do que quando a saturação foi feita na pressão de 2,5 bar.

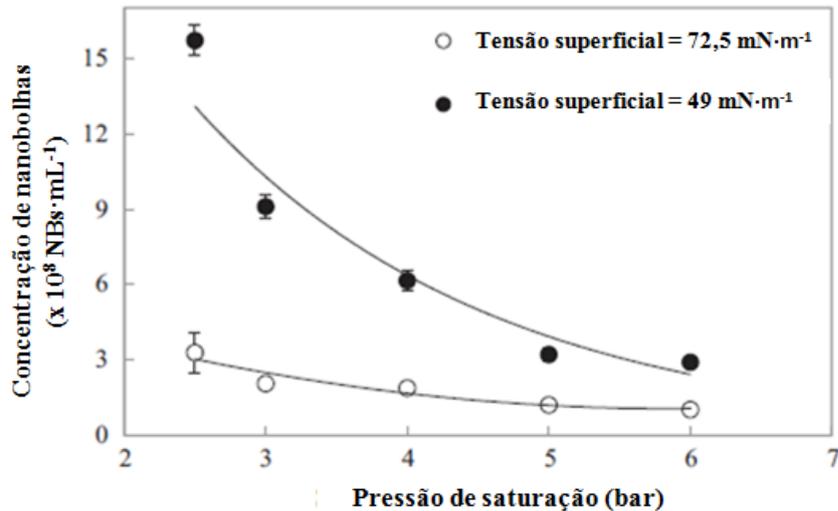


Figura 29 – Concentração de nanobolhas em função da pressão de saturação em dois valores de tensão superficial. Condições: pH = 7; Tensão superficial de 49 mN·m⁻¹ obtido utilizando 100 mg·L⁻¹ de α -Terpineol; Tensão superficial de 72,5 mN·m⁻¹ obtida usando água DI. As medições foram realizadas com a técnica NTA. Fonte: Azevedo *et al.* (2016a).

Entre as condições avaliadas, a combinação de NBs + MBs + MaBs foi a que proporcionou maior adesão de bolhas à partícula de apatita, enquanto que a de NBs + MaBs foi a responsável pela incremento de bolhas aderidas ao quartzo. Essa grande população de bolhas deve contribuir para o aumento da probabilidade de flotação já que a densidade dos agregados bolhas-partículas diminui consideravelmente.

As microfotografias da Figura 27 ainda evidenciam a estabilidade das NBs e o rápido crescimento das MBs devido principalmente à transferência de massa do ar dissolvido residual presente na dispersão para as mesmas e à coalescência das bolhas.

Segundo o modelo conceitual de formação e crescimento de MBs proposto por Rykaart e Haarhoff (1995), logo após a redução da pressão, que se inicia na entrada do constritor de fluxo, surge um número fixo de núcleos de ar que são alimentados com ar continuamente precipitado a partir da água supersaturada. Após o excesso de ar da água supersaturada ser precipitado, este primeiro passo de formação das MBs se encerra e tem início o segundo, onde, mesmo com o volume total de ar se mantendo constante, há crescimento continuado das bolhas.

O crescimento das MBs também foi registrado através de fotografias por Oliveira *et al.* (2014). Os autores mostraram a nucleação e crescimento de uma bolha de ar em uma partícula de quartzo (Figura 30).

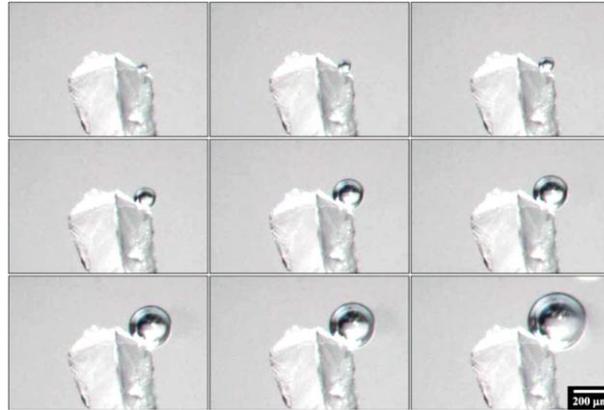


Figura 30 - Nucleação, crescimento e coalescência de uma microbolha gerada por depressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha a 3 bar, em partícula de quartzo. Fonte: Oliveira *et al.* (2014).

A rugosidade das partículas, tais como a de quartzo e apatita utilizadas nesta Dissertação, representada por suas superfícies ásperas, porosas e seus entalhes permitiu que bolhas de ar, tanto em escala micro como nano, fossem confinadas à superfície destas partículas. O mecanismo que explica este fenômeno é a maior energia livre superficial. Estas bolhas de ar aumentaram a possibilidade de adesão de outras bolhas devido a fenômenos como as interações de longo alcance e formação de pontes bolha-partícula (KRASOWSKA *et al.*, 2007; NGUYEN *et al.* 2003).

Ainda, além das partículas ásperas se aderirem a bolhas com maior intensidade em seus entalhes que se projetam nas mesmas, há diminuição da possibilidade de desprendimento de partículas ásperas e bolhas proporcionando melhorias no processo de flotação (KARAKAS e HASSAS, 2016).

4.2 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO

4.2.1 Caracterização física da amostra de minério fosfático

A densidade relativa da amostra de minério fosfático foi de $2,6 \pm 0,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Quanto à distribuição granulométrica da amostra (Figura 31), aproximadamente 37% era constituída

por partículas finas, com diâmetro médio $< 37 \mu\text{m}$. O diâmetro médio (D_{50}) das partículas foi $55 \mu\text{m}$ enquanto que o D_{80} foi $100 \mu\text{m}$.

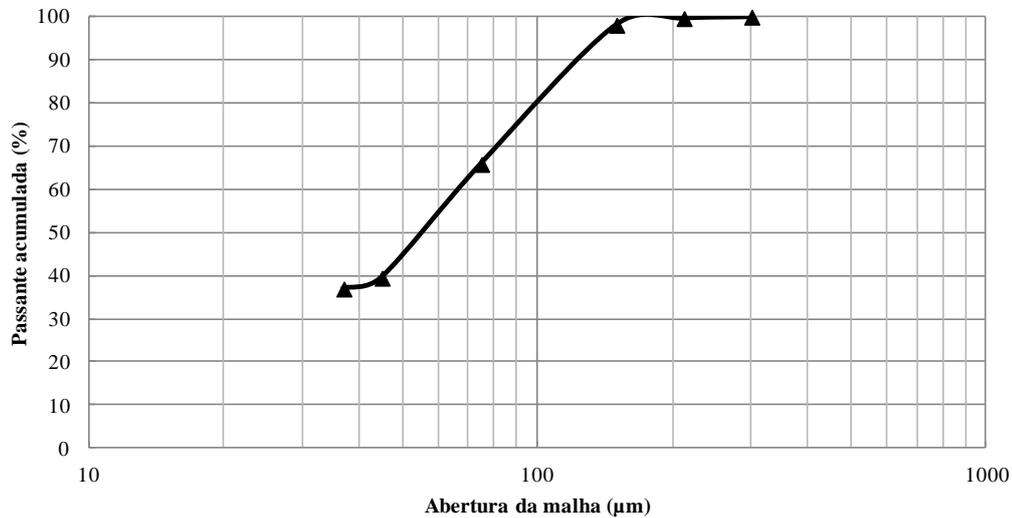


Figura 31 - Distribuição granulométrica da amostra de minério fosfático.

4.2.2 Caracterização química da amostra de minério fosfático

Os teores de P_2O_5 na amostra global e em cada uma das frações de tamanho geradas no peneiramento, assim como sua distribuição por faixa granulométrica são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Relação entre a distribuição granulométrica e química para a amostra global de minério fosfático e por faixa granulométrica.

Fração Granulométrica		Distribuição Granulométrica		Teor P_2O_5 (%)	Distribuição P_2O_5 (%)
Malhas (#)	μm	% retida simples	% passante acumulada		
48	300	0,1	99,9	2,1	0,0
65	212	0,3	99,6	5,5	0,2
100	150	1,6	98,1	8,9	1,5
200	75	32,3	65,8	8,8	30,8
325	45	26,4	39,4	12,2	35,0
400	37	2,5	36,9	13,6	3,7
Fundo	---	36,9	0,0	7,2	28,8
Total					100,0
Global (análise química)				8,4	
Global (recalculado)				9,2	

Foi observada uma discrepância entre o teor de P_2O_5 determinado por análise química e o valor recalculado. O desvio padrão entre estes valores foi de 0,6. Esta diferença é função dos erros inerentes à análise química e à variabilidade da própria amostra.

As frações com maiores conteúdos de P_2O_5 foram -100+325 # e -400 #, totalizando mais de 94% da distribuição do composto. Entretanto, o teor da fração fina (-37 μm) é relativamente baixo (7,2%). Porém como 37% da amostra está contida nesta fração, a distribuição de conteúdo de P_2O_5 é significativa (28,8%).

4.2.3 Estudos de flotação de minério fosfático

A Tabela 12 resume os resultados dos parâmetros de flotação de fosfato avaliados com diferentes combinações de tamanhos de bolhas.

O emprego combinado de bolhas na flotação de minério fosfático apresentou incrementos na recuperação de P_2O_5 em relação aos ensaios STD em praticamente todas as condições estudadas. A única em que a associação de bolhas, no caso NBs + MaBs, não apresentou recuperações de P_2O_5 superiores a do ensaio STD foi a 2 (28% de sólidos; 500 g.t^{-1} de coletor e 300 g.t^{-1} de depressor).

Os incrementos variaram conforme as distribuições de tipos de bolhas empregadas nos ensaios. O uso combinado de NBs + MBs + MaBs foi o que garantiu maiores acréscimos na recuperações de P_2O_5 em três das condições estudadas. Apenas na condição 4 que o ensaio com NBs + MaBs foi o que apresentou maior incremento na recuperação de P_2O_5 .

Ainda, os aumentos na recuperação de P_2O_5 nos ensaios com associações de bolhas e quando a concentração de sólidos foi de 35% p/p (até 2,7%) foram consideravelmente menores que os obtidos com 28% de sólidos p/p (até 8,9%).

A condição usando 28% de sólidos, 1000 g.t^{-1} de coletor e 600 g.t^{-1} de depressor, empregando-se NBs + MBs + MaBs, foi a que apresentou uma maior recuperação de P_2O_5 quando comparada com o ensaio STD. Neste caso, assim como nos demais em que foram utilizados os três tipos de bolhas, houve quedas nos teores dos concentrados finais (perda de seletividade).

Tabela 12 - Estudos de flotação de minério fosfático: Recuperação de P₂O₅ e teor de P₂O₅. DP = Desvio padrão.

Condição	% sol.	[Coletor] (g.t ⁻¹)	[Depressor] (g.t ⁻¹)	Distribuição de bolhas empregadas	Rec. P ₂ O ₅ (%)	DP	Teor P ₂ O ₅ (%)	DP
1	28	1000	600	MaBs	87,2	0,9	16,9	0,3
				NBs + MaBs	88,3	2,9	16,2	1,2
				MBs + MaBs	91,8	1,9	16,2	1,0
				NBs + MBs + MaBs	96,1	2,9	15,0	0,4
2	28	500	300	MaBs	78,3	1,9	26,3	2,6
				NBs + MaBs	76,1	0,7	26,4	0,1
				MBs + MaBs	84,7	0,2	21,6	0,7
				NBs + MBs + MaBs	86,5	2,0	25,0	0,5
3	35	1000	600	MaBs	90,7	2,4	15,4	0,7
				NBs + MaBs	91,2	1,1	16,0	0,2
				MBs + MaBs	91,2	0,3	15,7	0,7
				NBs + MBs + MaBs	91,5	1,9	15,0	0,7
4	35	500	300	MaBs	86,6	1,6	21,9	0,8
				NBs + MaBs	89,3	2,8	23,9	1,2
				MBs + MaBs	86,8	2,2	22,6	1,0
				NBs + MBs + MaBs	87,6	0,8	21,4	0,8

Ainda, nos ensaios com 28% de sólidos, a recuperação de P_2O_5 alcançada com a combinação dos três tipos de bolhas usando metade da concentração de reagentes (86,5% - condição 2) foi apenas 0,7 pontos percentuais menor que a obtida no ensaio STD em que houve emprego da concentração completa de reagentes (87,2% - condição 1).

Vários autores relatam que a flotação efetiva de partículas finas requer um estado de dispersão caracterizado pela baixa viscosidade (GENC *et al.*, 2012; PATRA *et al.*, 2010; FARROKHPAY, 2012). Todavia, neste estudo, os resultados mostraram que o aumento da porcentagem de sólidos e, conseqüentemente, da viscosidade foi um fator que contribuiu para o aumento das recuperações de P_2O_5 nos ensaios com MaBs. Já nos ensaios com combinações de bolhas, conforme discutido anteriormente, os incrementos de recuperação foram maiores quando a polpa estava mais diluída. A viscosidade da polpa provavelmente dificultou a efetividade da ação das bolhas menores e, portanto, conduziu aos resultados obtidos. Outro fator que pode ter contribuído foi a relação minério / bolhas disponíveis, que foi menor quando os ensaios foram realizados com polpas com maior concentração de sólidos.

Em relação à perda de seletividade ao se empregar bolhas menores, como as MBs, na flotação de fosfato, Santana *et al.* (2012) também observaram este fenômeno em estudos de flotação por ar dissolvido (FAD) em bancada. Os autores geraram uma dispersão de MBs, à pressão de 5 bar, que foi injetada em uma coluna de flotação. As recuperações e teores médios de P_2O_5 obtidos foram de 63% e 29%, respectivamente. Segundo os autores, os parâmetros de flotação de fosfato considerados atrativos são recuperações e teores de P_2O_5 superiores a 60 e 30%, respectivamente. Os resultados mostraram que obter altos valores de recuperação (> 60%) foi mais comum quando comparados com elevados teores de P_2O_5 (> 30%). Os autores justificaram este fato devido à recuperação não seletiva de partículas por meio do arraste e pelo fato de as MBs mineralizadas terem baixa velocidade de ascensão (*lifting power*) sendo carregadas na direção da corrente dos rejeitos. Por outro lado, na comparação com estudos anteriores em uma coluna de flotação convencional, em que as bolhas de ar eram maiores (geradas por *spargers*), os autores encontraram que o teor médio foi maior que o obtido no primeiro estudo (24%).

No que se refere à velocidade de ascensão, Calgaroto *et al.* (2015) relataram que este parâmetro reduziu quando as MaBs estavam associadas a NBs. Segundo os autores, MaBs

apresentaram velocidade de $4,8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ enquanto que a junção MaBs + NBs teve velocidade determinada como $3,9 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ainda sobre a seletividade, Azevedo *et al.* (2016b), por outro lado, mostraram que, após injeção de NBs + MBs nos ensaios de flotação, foi possível obter recuperações de cobre e ouro maiores, com teores de concentrado semelhantes (Tabela 13).

Tabela 13 - Estudos comparativos de flotação de minério de cobre e ouro. Condições: 32% sólidos p/p; pH: 8,5; [PAX]: $18 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$; [AERO-MX 7020]: $10 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$; [Flotanol-Flomin D25 + F650 – propilenoglicol]: $30 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$; Tempo de condicionamento: 2 min; Velocidade de agitação: 1000 rpm; Teor de alimentação de Au: $0,3 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$; Teor de alimentação de Cu: 0,6%. Fonte: Azevedo *et al.* (2016b).

Parâmetros de separação	STD	MBs + NBs	NBs
Recuperação mássica (%)	3,0	3,5	3,2
Recuperação Cu (%)	69	73	69
Recuperação Au (%)	50	56	52
Teor Cu (%)	12	11	11
Teor Au ($\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)	6,6	6,3	4,7

As comparações realizadas nesta Dissertação indicam que as NBs exercem um papel importante já que com a injeção delas (à associação de MBs + MaBs) foram obtidos os melhores resultados de recuperação. Na combinação de NBs + MBs + MaBs, a quantidade final de bolhas e principalmente NBs disponibilizada no sistema foi maior, pois além das NBs isoladas havia aquelas presentes na dispersão denominada neste estudo de MBs. Essa quantidade adicional de NBs na flotação deste minério fosfático foi importante na recuperação de partículas finas (37% da alimentação era menor que $37 \mu\text{m}$). As NBs presentes se aderiram imediatamente a estas partículas finas e/ou nuclearam na superfície das mesmas e até das partículas mais grossas. Ainda, é possível que tenha havido agregação das partículas F-UF e aprisionamento das NBs dentro destes agregados. Todos estes fatores contribuíram para formação de núcleos hidrofóbicos que facilitaram a adesão de bolhas maiores (MBs e MaBs), fato este evidenciado nos estudos de interação bolha-partícula (Figura 27). Os mecanismos acima discutidos estão representados na Figura 32.

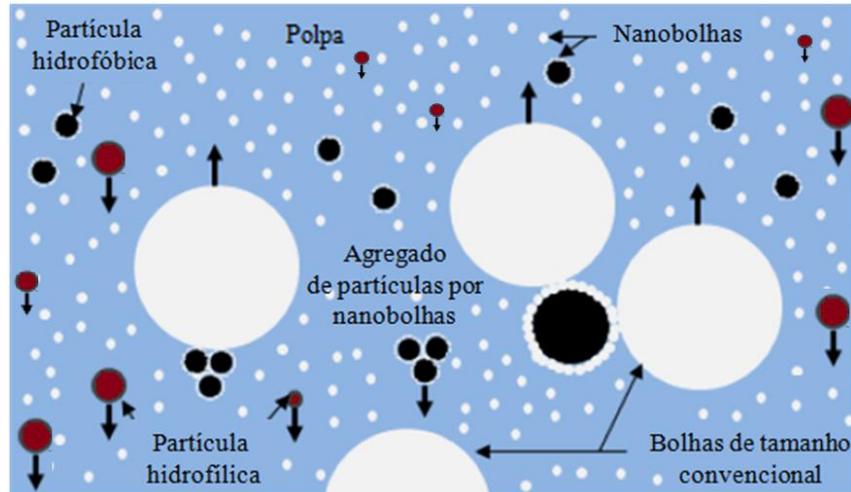


Figura 32 – Representação gráfica (adaptada de Xiong, 2014) dos possíveis mecanismos da flotação assistida por nanobolhas.

A Tabela 14 apresenta os valores da constante cinética de flotação K obtidos através do modelo Zuñiga para os estudos de flotação de fosfato. Os ensaios com a associação de NBs + MBs + MaBs tenderam a apresentar maiores valores de K em relação ao ensaio STD.

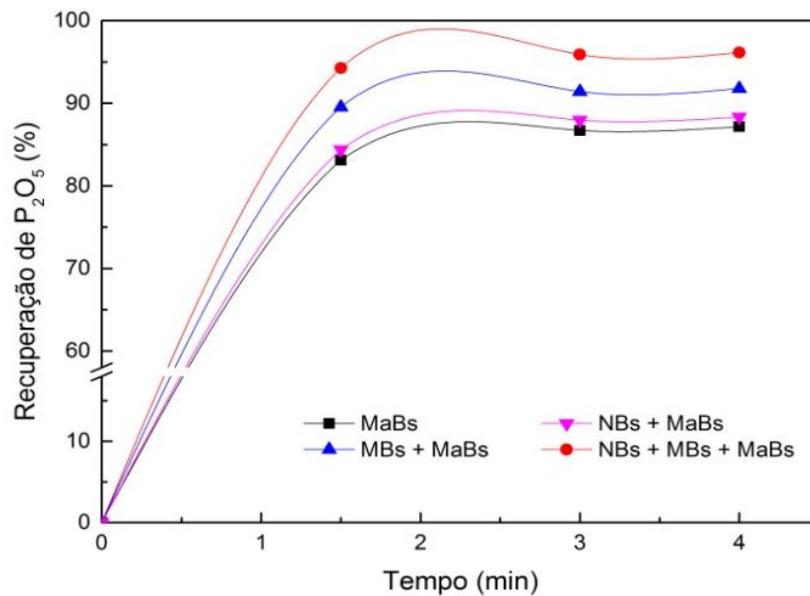
Tabela 14 - Estudos de flotação de minério fosfático: constante cinética de flotação K (modelo Zuñiga).

% de sólidos	Concentração de reagentes [coletor]; [depressor] ($g \cdot t^{-1}$)	Distribuições de bolhas empregadas	K (min^{-1})
28	1000; 600	MaBs	1,58
	1000; 600	NBs + MaBs	1,72
	1000; 600	MBs + MaBs	1,61
	1000; 600	NBs + MBs + MaBs	1,81
	500; 300	MaBs	1,62
	500; 300	NBs + MaBs	1,56
	500; 300	MBs + MaBs	1,56
	500; 300	NBs + MBs + MaBs	1,59
35	1000; 600	MaBs	1,71
	1000; 600	NBs + MaBs	1,83
	1000; 600	MBs + MaBs	1,63
	1000; 600	NBs + MBs + MaBs	1,76
	500; 300	MaBs	1,57
	500; 300	NBs + MaBs	1,60
	500; 300	MBs + MaBs	1,59
	500; 300	NBs + MBs + MaBs	1,69

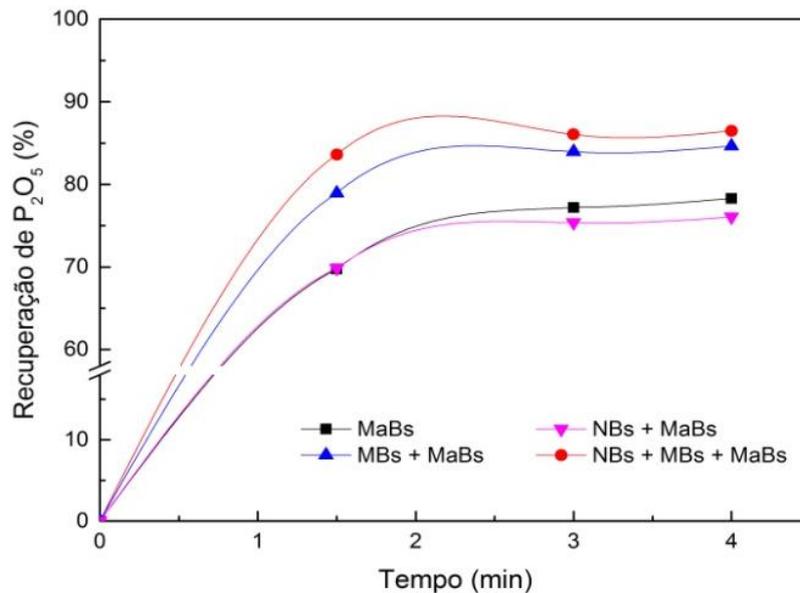
As Figuras 33 e 34 mostram os dados cinéticos de flotação dos ensaios com 28% e 35% de sólidos, respectivamente. Os resultados mostram que as recuperações obtidas na primeira

coleta (1,5 min) com combinações de bolhas foram maiores que as obtidas nos ensaios STD. Entretanto, a variação dos incrementos em cada coleta afetou os valores finais de recuperação.

Ainda, nas condições com 28% de sólidos (Figura 33), os estudos com MBs + MaBs e NBs + MBs + MaBs mostraram recuperações de P_2O_5 na primeira coleta (1,5 min) maiores que as obtidas ao longo de todo o ensaio STD (4 min).



a



b

Figura 33 - Estudos de flotação de minério fosfático: Recuperação de P_2O_5 em função do tempo nos ensaios STD (MaBs) e com combinações de bolhas de tamanhos em diferentes (NBs + MaBs; MBs + MaBs; NBs + MBs + MaBs); pH 9,5. (a) Condição 1 - 28% de sólidos p/p; [coletor] = 1000 g.t^{-1} ; [depressor] = 600 g.t^{-1} ; (b) Condição 2 - 28% de sólidos p/p; [coletor] = 500 g.t^{-1} ; [depressor] = 300 g.t^{-1} .

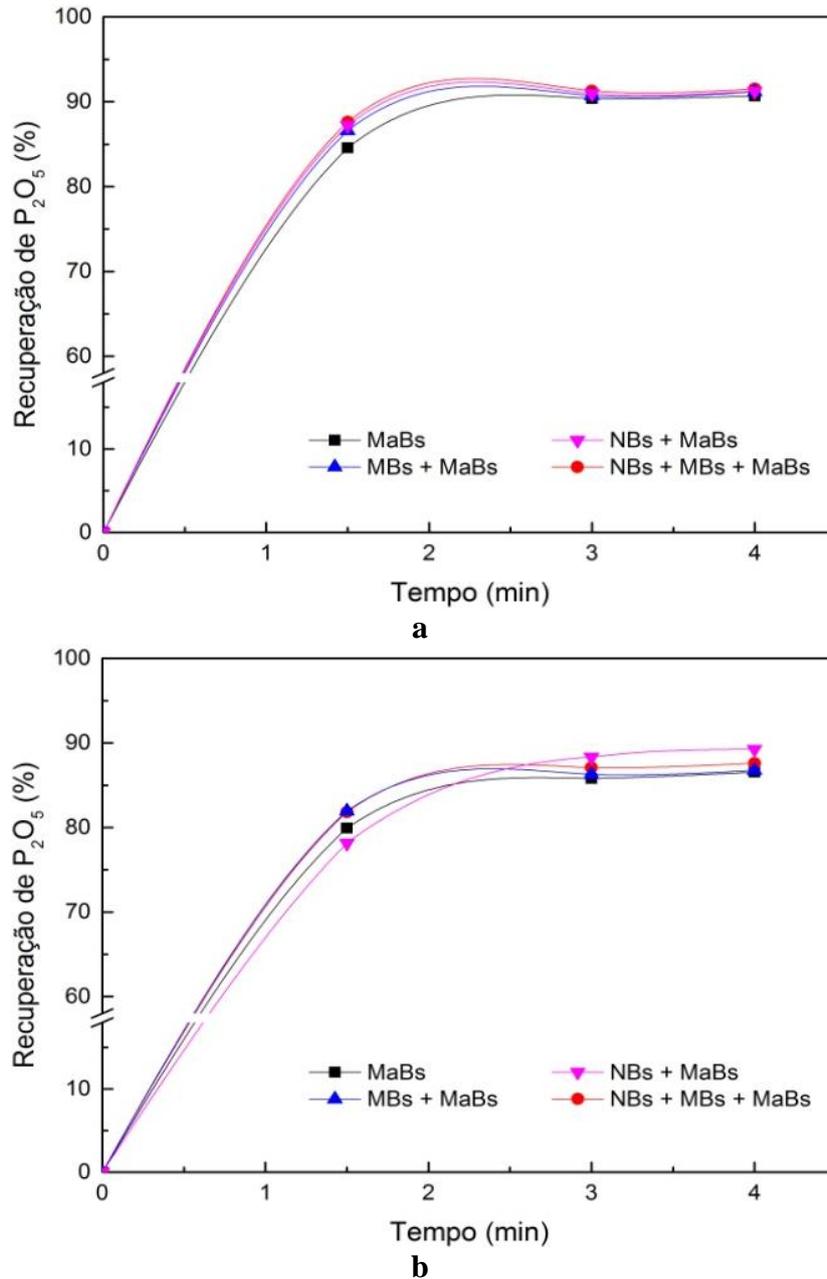


Figura 34 - Estudos de flotação de minério fosfático: Recuperação de P_2O_5 em função do tempo nos ensaios STD (MaBs) e com combinações de bolhas de tamanhos em diferentes (NBs + MaBs; MBs + MaBs; NBs + MBs + MaBs); pH 9,5. (a) Condição 3 - 35% de sólidos p/p; [coletor] = 1000 $g.t^{-1}$; [depressor] = 600 $g.t^{-1}$; (b) Condição 4 - 35% de sólidos p/p; [coletor] = 500 $g.t^{-1}$; [depressor] = 300 $g.t^{-1}$.

Fan *et al.* (2010 c) também obtiveram resultados semelhantes em estudos de flotação de fosfato em coluna, onde além das bolhas convencionais, geradas com um misturador estático, foram injetadas NBs formadas através de um tubo de cavitação. Em todas as frações de tamanho das amostras estudadas, os valores de recuperação de P_2O_5 na presença de NBs foram maiores que na ausência destas bolhas, mostrando que as mesmas melhoram a cinética de flotação (Figura 35).

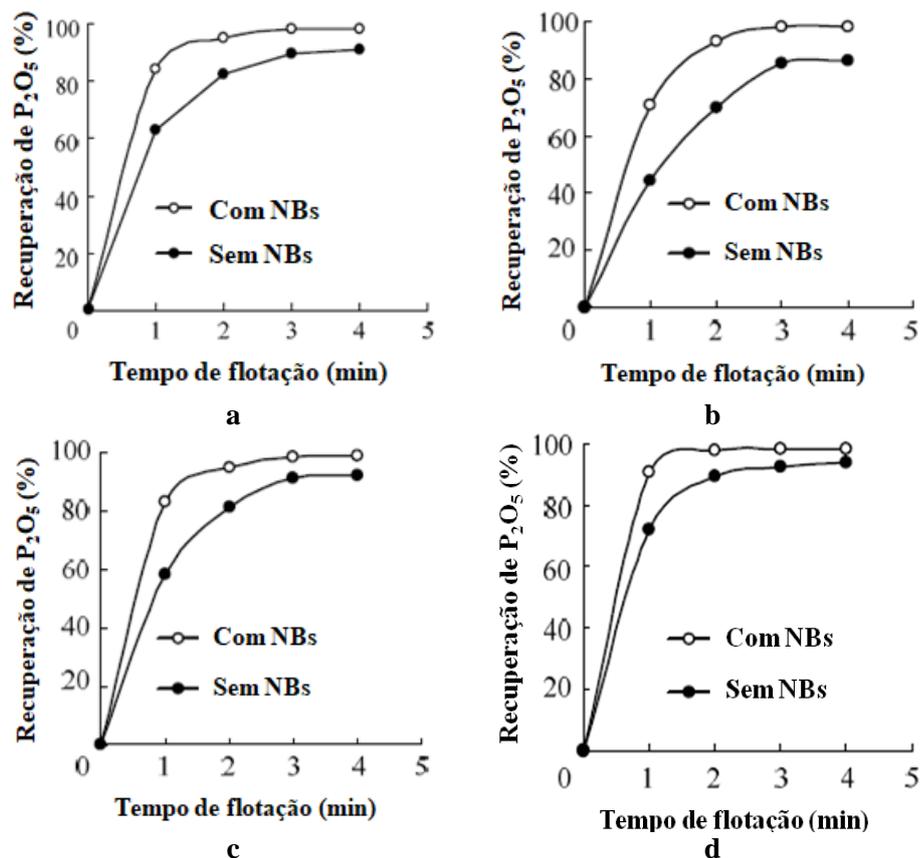


Figura 35 – Estudos de flotação de fosfato em coluna com e sem injeção de NBs geradas através de tubo de cavitação. Recuperação de P_2O_5 em função do tempo de flotação para as frações: (a) +0,425-1,18 mm; (b) +0,85-1,18 mm; (c) +0,60-0,85mm; (d) +0,425-0,60 mm. Condições: pH 9-9,5; 25% de sólidos p/p. Fonte: Fan *et al.* (2010 c)

Os resultados de cinética de flotação de minério fosfático mostram que, ainda que ocorra diminuição da velocidade de ascensão das MaBs em contato com bolhas menores, o efeito hidrofobizante das NBs e MBs na superfície das partículas de minério fosfático foi mais pronunciado. Logo, as recuperações obtidas ao longo do primeiro minuto e meio foram maiores que do ensaio STD, pois as bolhas ascendentes (MaBs e MBs) conseguiram coletar maior número de partículas em menor tempo.

4.3 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DE QUARTZO

A Figura 36 mostra as recuperações de quartzo obtidas nos ensaios de microflotação de quartzo para todas as faixas granulométricas e concentrações de amina estudadas, com MaBs e MaBs conjuntamente com NBs.

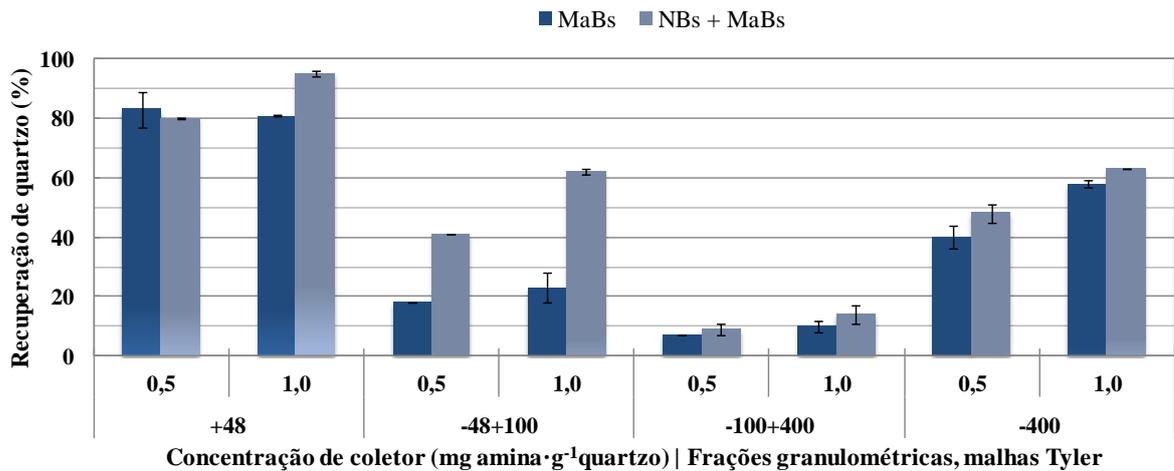


Figura 36 - Estudos de microflotação das frações -35+ 48 #; -48+100 #; -100+400 # e -400 # de quartzo em função da concentração de amina (0,5 e 1,0 mg·g⁻¹ de quartzo). Condições: pH 6,9; 2% sólidos p/p; fluxo de ar = 0,02 L·min⁻¹.

Os ensaios conduzidos com o emprego de NBs e MaBs mostraram recuperações mais elevadas de quartzo em praticamente todas as condições estudadas. Apenas quando o ensaio foi conduzido com a fração -35+48 # e concentração de coletor de 0,5 mg de amina·g⁻¹ de quartzo que o emprego combinado de NBs e MaBs apresentou leve queda na recuperação (3 pontos percentuais). Por outro lado, quando a concentração de coletor foi de 1,0 mg de amina·g⁻¹ de quartzo, com a mesma fração (-35+48 #), houve aumento da recuperação (14 pontos percentuais).

Calgaroto (2014) e Calgaroto *et al.* (2015) relataram que, em ensaios semelhantes mas com vazão de ar consideravelmente maior (0,2 L·min⁻¹) que a empregada nesta Dissertação (0,02 L·min⁻¹), mesmo nas frações intermediárias (diâmetro médio igual ou maior que 120 μm), a recuperação das partículas de quartzo ao se empregar NBs + MaBs era inferior à obtida com a utilização de apenas MaBs. Segundo os autores, essa diminuição na recuperação era devido ao fato de haver menor grau de arraste nas frações mais grosseiras e à menor velocidade de ascensão das MaBs quando em contato com as NBs. Os incrementos em recuperação de quartzo obtidos pelos autores com a utilização de NBs associadas a MaBs, ao contrário deste estudo, só ocorreram nas frações finas (diâmetro médio igual ou inferior a 58 μm).

Nesta Dissertação, os maiores incrementos na recuperação de quartzo devido ao emprego de NBs associadas às MaBs, ocorreram na fração -48+100 # (diâmetro médio de 290 μm). Os

aumentos foram de 23 e 39 pontos percentuais com as concentrações de 0,5 e 1,0 mg de amina·g⁻¹ de quartzo, respectivamente.

Em relação às frações granulométricas, a mais grosseira foi a que apresentou maior recuperação para uma mesma concentração de reagentes e tanto com o emprego apenas de MaBs como de NBs + MaBs. A recuperação foi decrescendo nos ensaios com as frações intermediárias e voltou a crescer nos ensaios com as partículas finas. Este fato pode ser explicado considerando-se que a vazão de ar foi constante durante todo o ensaio e, portanto, o número de bolhas disponíveis foi o mesmo. Por outro lado, nos ensaios com frações de tamanhos menores, a área superficial das partículas aumentava, fazendo com que a relação quantidade de bolhas / partículas diminuísse, afetando a recuperação obtida ao final do ensaio. Porém, quando as partículas eram muito finas, o arraste foi considerável e, desta forma, a recuperação aumentou novamente.

Ainda, a porcentagem de sólidos menor nos ensaios de microflotação de quartzo (2% p/p) tornou efetiva a ação das NBs fazendo com que apenas a combinação das mesmas às MaBs já fosse capaz de elevar consideravelmente a recuperação.

Os ensaios de flotação em célula mecânica realizados com a fração -48+100 # e concentração de sólidos de 12% (p/p) mostraram que os ensaios com NBs + MaBs tiveram maiores recuperações que aqueles com MaBs (aumentos de ~23%). Ainda, de maneira análoga aos resultados obtidos na flotação de fosfato, a recuperação de quartzo obtida no primeiro minuto de ensaio na presença de NBs representou cerca do dobro da obtida no ensaio apenas com MaBs (Figura 37).

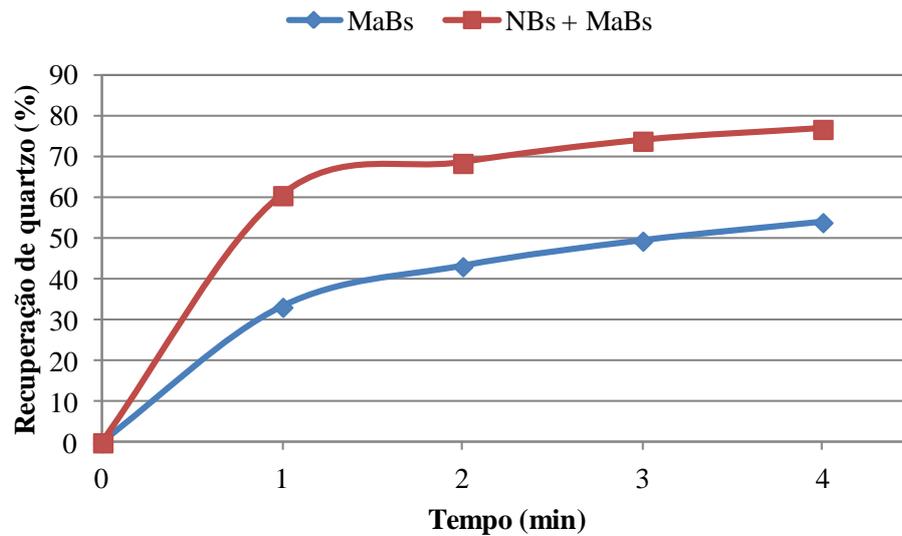


Figura 37 - Estudos de flotação da fração -48+100 # de quartzo em célula mecânica: Recuperação em função do tempo nos ensaios com MaBs e com NBs + MaBs. Condições: pH 6,9; 12% sólidos p/p; velocidade do impelidor = 1000 rpm; fluxo de ar = 6 L·min⁻¹; concentração de amina = 0,5 mg·g⁻¹ quartzo.

Nos ensaios de flotação de quartzo em célula mecânica, realizados por Calgaroto *et al.* (2015), com concentração de sólidos de 20% p/p e de amina de 1,0 mg·g⁻¹ quartzo, também foi obtida maior recuperação de quartzo nos primeiros minutos de flotação na presença de NBs. Entretanto, o valor final alcançado foi apenas 3% maior que nos ensaios apenas com MaBs (Tabela 15).

Tabela 15 - Flotação de quartzo em célula mecânica com e sem nanobolhas. Condições: pH 6,9; tempo de condicionamento = 2 min; 20% de sólidos; velocidade do impelidor = 750 rpm; fluxo de ar = 6 L·min⁻¹; concentração de amina = 1,0 mg·g⁻¹ quartzo. Fonte: Calgaroto *et al.* (2015).

	Recuperação (%), 2 min	Recuperação (%), 4 min	Desvio padrão (%)
Sem nanobolhas	24	81	0,24
Com nanobolhas	39	83	0,29
	26	81	
	37	85	

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A otimização da recuperação, por flotação, de finos de minérios é um velho e conhecido desafio técnico da área de processamento mineral. Uma das alternativas para aumentar a eficiência da flotação de finos, via uma maior probabilidade de captura de partículas pelas bolhas, é a utilização de bolhas menores, como no caso das colunas com *spargers* específicos, por exemplo, o *cavitation tube* (CAPPONI *et al.*, 2006). Como esta alternativa não existe nas máquinas convencionais de flotação e a eficiência, mesmo com a utilização de bolhas menores, continua a ser baixa para as frações ultrafinas ($< 13 \mu\text{m}$), existe a necessidade de incluir uma classificação (separação) de finos e enfrentar limitações associadas à capacidade de tratamento e velocidade de ascensão de bolhas menores.

Uma segunda opção seria a injeção de NBs, seguida de MBs e MaBs em células convencionais; alternativa em estudo pelos fornecedores de equipamentos de células de flotação (informação verbal)¹.

O aumento dos estudos de caracterização e compreensão das propriedades destas diminutas bolhas, nas últimas décadas, tem mostrado seu potencial na flotação de minérios e contribuído para o interesse de pesquisadores nesta área. Nesta Dissertação, a injeção das NBs na etapa de condicionamento visou otimizar a adesão de um maior número de MBs e MaBs, típicas das células de flotação.

Concluindo, este trabalho de Dissertação mostrou que os estudos de aplicação de NBs em conjunto com MBs e/ou MaBs na flotação de minério fosfático e de quartzo foram exitosos. Os resultados estimulam a continuidade da pesquisa em escalas semi contínuas (piloto). Neste contexto, a Figura 38 apresenta um fluxograma com uma proposta de injeção múltipla de bolhas na flotação de minérios. Ressalta-se que a injeção de apenas NBs deve ser conseguida através de sua geração em vaso saturador seguida de separação seletiva das MBs devido à ascensão destas até a superfície do líquido. Já a injeção de NBs e MBs conjuntamente pode ser conseguida tanto através da injeção separada dos fluxos gerados em vaso saturador, mas com pressões de saturação diferentes (2,5 bar para NBs e 4,0 bar para MBs), como pela

¹ Informação fornecida por Érico Tabosa, em junho de 2017.

utilização de uma bomba multifásica, que permite gerar NBs e MBs conjuntamente e de forma semi-contínua (ETCHEPARE, 2016 e ETCHEPARE *et al.*, 2017).

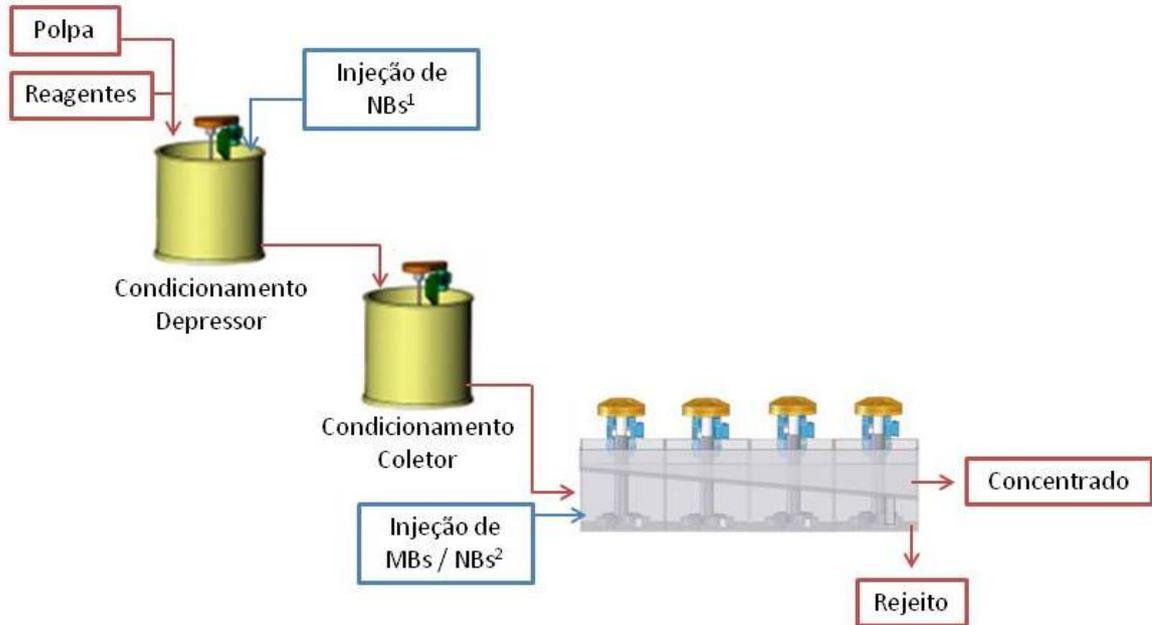


Figura 38 – Proposta de fluxograma de flotação de minérios com injeção de NBs e/ou MBs.

¹NBs geradas por despressurização de água saturada com ar e cavitação hidrodinâmica em válvula agulha (usando vaso saturador) e separadas das MBs devido à ascensão destas à superfície do líquido. ²MBs e NBs geradas conjuntamente em bomba multifásica ou isoladamente em vaso saturador, utilizando pressões de saturação diferentes.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, nesta Dissertação, foi possível estabelecer as seguintes conclusões:

1. Foi aprimorada uma técnica de adesão e visualização de bolhas em duas superfícies minerais: grãos de apatita e quartzo. Foram observados a nucleação e crescimento de MBs e o aumento da população de MaBs aderidas às partículas minerais, somente após interações das mesmas com dispersões de NBs (elevada concentração) e, em menor grau, com o conjunto MBs/NBs.
2. As NBs aderem às superfícies dos grãos minerais estudados devido (provavelmente) a mecanismos envolvendo forças hidrofóbicas e de dissipação da energia livre superficial dos sólidos em função de sua rugosidade, pontas, cavidades, superfícies ásperas e porosas. A grande população de bolhas resultante contribui para o aumento da probabilidade de flotação já que a densidade específica dos agregados bolhas-partículas diminui consideravelmente.
3. O emprego combinado de bolhas na flotação de minério fosfático, em escala de bancada, apresentou incrementos na recuperação de P_2O_5 , com pequena queda no teor de P_2O_5 , quando comparada aos ensaios STD. Os resultados foram obtidos em praticamente todas as condições estudadas, com valores de incremento na recuperação de P_2O_5 variando entre 0,2 e 8,9%.
4. Os aumentos (até 2,7%) na recuperação de P_2O_5 , nos ensaios com associações de bolhas e quando a concentração de sólidos foi de 35% p/p, foram consideravelmente menores que os obtidos com 28% de sólidos (até 8,9%).
5. A flotação de minério fosfático com associação de NBs e/ou MBs às MaBs teve uma maior cinética de flotação. As recuperações obtidas na primeira coleta (1,5 min) tenderam a ser maiores que as obtidas nos ensaios STD. Nas condições com 28% de sólidos, os ensaios com MBs + MaBs e NBs + MBs + MaBs mostraram que as recuperações de P_2O_5 no primeiro minuto e meio de ensaio foram superiores às obtidas em 4 min do ensaio de referência (STD).

6. Nos ensaios de microflotação de quartzo, a associação de NBs às MaBs aumentou a recuperação de quartzo em praticamente todas as condições estudadas, tanto com partículas finas quanto com as mais grossas. Os maiores incrementos (39 pontos percentuais) na recuperação foram obtidos com a fração -48+100 # (diâmetro médio de 290 μm) e concentração de 1,0 mg de amina.g⁻¹ quartzo.
7. Nos estudos de flotação de quartzo em célula mecânica com injeção de NBs, a recuperação aumentou aproximadamente 23 pontos percentuais em relação ao ensaio de referência (STD). Além disso, houve aumento da cinética de flotação, sendo que no primeiro min do ensaio com NBs obteve-se quase o dobro da recuperação de quartzo do ensaio STD.
8. Conclui-se, finalmente, que a injeção de nano e microbolhas na flotação de minérios mostra um elevado potencial de recuperação de partículas em etapas *rougher*.

SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Estudos básicos:

1. Estudos de interação bolha-partícula mineral mista (por exemplo, apatita com hematita), com condicionamento prévio com reagentes hidrofobizantes;
2. Estudos para determinar o melhor ponto de injeção de NBs no circuito típico de flotação: no início da etapa de condicionamento ou após o condicionamento com depressor;
3. Estudos de avaliação da quantidade de MBs a ser injetada, conforme o percentual de sólidos da polpa a ser ensaiada nos estudos de flotação com combinações de bolhas;
4. Desenvolvimento de arranjo experimental que permita a injeção de MBs em coluna de flotação, para estudos com condicionamento prévio com NB e injeção de MBs durante a flotação propriamente dita.

Estudos de aplicação:

1. Estudos de flotação, em escala de bancada e usando células mecânicas, da fração de minério fosfático que alimenta o Circuito de Ultrafinos da unidade de concentração do Complexo de Mineração de Tapira;
2. Estudos de flotação de quartzo em célula mecânica, com e sem adição de NBs, com as faixas granulométricas -35+48 #; -100+400 # e -400 # e em diferentes condições de porcentagem de sólidos.
3. Estudos de aplicação de NBs em flotação de minérios que apresentem baixo teor na alimentação da flotação.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À DISSERTAÇÃO

AZEVEDO, A. *et al.* Featuring the nanobubbles scenario in mining and mineral flotation. In: WORLD MINING CONGRESS, 24., 2016, Rio de Janeiro. **Electronic Proceedings...** Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006233.pdf>>. Acesso em: 03 dez. 2016.

AZEVEDO, A. *et al.* The role of nanobubbles in the flotation of minerals and mining wastewaters. In: Congreso Internacional de Flotación de Minerales, 2., 2016, Lima. **CD - ROM.**

ROSA, A. F.; PAIVA, M. P., RUBIO, J. Aplicação de nano, micro e macrobolhas na flotação de minério fosfático. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 27., 2017, Belém. (no prelo)

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. **An experimental study of nanobubbles on hydrophobic surfaces**. 2005. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2005.
- AHMADI, R. *et al.* Nano-microbubble flotation of fine and ultrafine chalcopyrite particles. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 24, n. 4, p. 559-566, 2014.
- AHMED, N.; JAMESON, G. J. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. **International Journal of Mineral Processing**, v. 14, n. 3, p. 195-215, 1985.
- AHMED, N.; JAMESON, G. J. Flotation Kinetics. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 5, n.1-4, p. 77-99, 1989.
- ALHESHIBRI, M. *et al.* A history of nanobubbles. **Langmuir**, v. 32, n. 43, p. 11086-11100, 2016.
- AN, H.; LIU, G.; CRAIG, V. S. J. Wetting of nanophases: Nanobubbles, nanodroplets and micropancakes on hydrophobic surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 9-17, 2015.
- ANFRUNS, J. P.; KITCHENER, J. A. Rate of capture of small particles in flotation. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C - Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 86, p. 9-15, 1977.
- ARAÚJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Flotation machines in Brazil; Columns versus mechanical cells. In: CENTENARY OF FLOTATION SYMPOSIUM, 2005, Brisbane. **Proceedings...** p. 187-192.
- ASSIS, S. M. **Aspectos Fundamentais da Seletividade da Flotação Apatita/Minerais Micáceos da Jazida de Tapira, MG**. 1996. 211 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1996.
- ATTARD, P. Nanobubbles and the hydrophobic attraction. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.104, n. 1-3, p. 75-91, 2003.
- AZEVEDO, A. *et al.* Aqueous dispersions of nanobubbles: Generation, properties and features. **Minerals Engineering**, v.94, p. 29-37, 2016a.
- AZEVEDO, A. *et al.* Featuring the nanobubbles scenario in mining and mineral flotation. In: WORLD MINING CONGRESS, 24., 2016b, Rio de Janeiro. **Electronic Proceedings...** Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006233.pdf>>. Acesso em: 03 dez. 2016.
- BALASUNDARAM, B.; HARRISON, S. T. L. Study of physical and biological factors involved in the disruption of E. coli by hydrodynamic cavitation. **Biotechnology Progress**, v. 22, n. 3, p. 907-913, 2006.

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

BARROS, L. A. F.; LEAL FILHO, L. S.; PERES, A. E. C. Plant practice innovations in a phosphate concentrator. **Minerals Engineering**, v. 14, n. 1, p. 117-121, 2001.

BARROS, L. A. F. Concentração de minérios fosfáticos. In: CHAVES, A. P. (Org.). **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios - Flotação O Estado da Arte no Brasil**. São Paulo: Signus, 2006. p. 83-121.

BORKENT, B. M. *et al.* On the shape of surface nanobubbles. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 260-268, 2009.

BOWDEN, M. *et al.* Analysis of river water samples utilising a prototype industrial sensing system for phosphorus based on micro-system technology. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, n. 5, p. 767-771, 2002.

CALGAROTO, S. **Propriedades interfaciais de nanobolhas e estudos na flotação de quartzo e precipitados coloidais de amina**. 2014. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

CALGAROTO, S.; WILBERG, K. Q.; RUBIO, J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation. **Minerals Engineering**, v. 60, p. 33-40, 2014.

CALGAROTO, S.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 64-70, 2015.

CALGAROTO, S.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J. Separation of amine-insoluble species by flotation with nano and microbubbles. **Minerals Engineering**, v. 89, p. 24-29, 2016.

CAPPONI, F. *et al.* Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates. **International Journal of Mineral Processing**, v. 79, n. 3, p. 167-173, 2006.

CHEN, K-K. **Bathing pool assembly with water full of nano-scale ozone bubbles for rehabilitation**. US 7488416 B2, Feb. 10, 2009.

CLAYTON, R.; JAMESON, G. J.; MANLAPIG, E. V. The development and application of the Jameson cell. **Minerals Engineering**, v. 4, n. 7-11, p. 925-933, 1991.

COLLINS, D. N.; READ, A. D. The treatment of slimes. **Mineral Science and Engineering**, v. 3, p. 19-31, 1971.

DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Particle–bubble attachment in mineral flotation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 217, n. 1, p. 70-76, 1999.

DERJAGUIN, B. V.; DUKHIN, S. S.; RULYOV, N. N. Kinetic theory of flotation of small particles. In: MATIJEVIC, E.; GOOD, R. (Ed.). **Surface and colloid science**. Nova York: Springer US, 1984. p. 71-113.

DIAZ-PENAFIEL, P.; DOBBY, G. S. Kinetic studies in flotation columns: bubble size effect. **Minerals Engineering**, v. 7, n. 4, p. 465-478, 1994.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Balanco Mineral Brasileiro**. Brasília, DNPM/MME, 2001.

DUPRE, V. *et al.* Bubble formation by water release in nozzles---I. Mechanisms. **Water Research**, v. 32, n. 8, p. 2491-2497, 1998.

DZIENSIEWICZ, J.; PRYOR, E. J. An investigation into the action of air in froth flotation. **Trans**, v. 2001, n. 59, p. 455-491, 1950.

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water Research**, v. 44, n. 7, p. 2077-2106, 2010.

EK, C. Flotation kinetics. In: MAVROS, P.; MATIS. K. A. (Ed.). **Innovations in flotation technology**. Netherlands : Springer, 1992. p. 183-210.

EL-SHALL, H.; ZHANG, P.; KHALEK, N. Beneficiation technology of phosphates: challenges and solutions. **Minerals and Metallurgical Processing**, v. 21, n. 1, p. 17-26, 2004.

ERIEZ FLOTATION DIVISION. Disponível em: <<https://www.eriezflotation.com/sparging/cavtube-sparging>>. Acesso em: 20 maio 2017.

ETCHEPARE, R. G. **Geração, caracterização e aplicações das nanobolhas na remoção de poluentes aquosos e reuso de água por flotação**. 2016. 132 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ETCHEPARE, R. *et al.* Nanobubbles: Generation using a multiphase pump, properties and features in flotation. **Minerals Engineering**, v. 112, p. 19-26, 2017.

EVANGELISTA, G. J.; CARNEIRO, M. C. **Determinação de fósforo total em minérios de ferro por espectrofotometria de absorção molecular**. 2013.

FAN, M.; TAO, D. A study on picobubble enhanced coarse phosphate froth flotation. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 1-10, 2008.

FAN, M. *et al.* Nanobubble generation and its application in froth flotation (part I): nanobubble generation and its effects on properties of microbubble and millimeter scale bubble solutions. **Mining Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 1-19, 2010a.

FAN, M. *et al.* Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part II): fundamental study and theoretical analysis. **Mining Science and Technology**, v. 20, n. 2, p. 159-177, 2010b.

FAN, M. *et al.* Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part III): specially designed laboratory scale column flotation of phosphate. **Mining Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 317-338, 2010c.

FAN, M. *et al.* Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part IV): mechanical cells and specially designed column flotation of coal. **Mining Science and Technology**, v. 20, n. 5, p. 641-671, 2010d.

FAN, M.; ZHAO, Y.; TAO, D. Fundamental studies of nanobubble generation and applications in flotation. **Separation Technologies for Minerals, Coal, and Earth Resources**, p. 457-469, 2012.

FARROKHPAY, S. The importance of rheology in mineral flotation: A review. **Minerals Engineering**, v. 36, p. 272-278, 2012.

FILIPPOV, L. O.; JOUSSEMET, R.; HOUOT, R. Bubble spargers in column flotation: adaptation to precipitate flotation. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 1, p. 37-51, 2000.

FINCH, J. A. Column flotation: a selected review — part IV: novel flotation devices. **Minerals Engineering**, v. 8, n. 6, p. 587-602, 1995.

FONSECA, D. S. Fosfato. In: LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. (Coord.) **Sumário Mineral 2015**. Brasília: DNPM, 2016. p. 70-71.

GENC, M. A.; KILICKAPLAN, I.; LASKOWSKI, J. S. Effect of pulp rheology on flotation of nickel sulphide ore with fibrous gangue particles. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 51, n. 4, p. 368-375, 2012.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 17, n. 1, p. 1-85, 2001.

GONTIJO, C. F.; FORNASIERO, D., RALSTON, J. The limits of fine and coarse particle flotation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, n. 5, p. 739-747, 2007.

GUIMARÃES, R. C.; PERES, A. E. C. Experiência brasileira de produção de concentrado fosfático a partir de lamas. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19., 2002, Recife. **Anais...** p. 247-253.

GUIMARÃES, R. C.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 2, p. 199-204, 2005.

HAMPTON, M. A.; NGUYEN, A. V. Accumulation of dissolved gases at hydrophobic surfaces in water and sodium chloride solutions: Implications for coal flotation. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 9-10, p. 786-792, 2009.

HAMPTON, M. A.; NGUYEN, A. V. Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 154, n. 1, p. 30-55, 2010.

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

ISHIDA, N. *et al.* Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy. **Langmuir**, v. 16, n. 16, p. 6377-6380, 2000.

JAMESON, G. J.; NAM, S.; YOUNG, M. M. Physical factors affecting recovery rates in flotation. **Minerals Science and Engineering**, v. 9, n. 3, p. 103-118, 1977.

JAMESON, G. J.; NAM, S.; YOUNG, M. M. Physical aspects of fine particle flotation. In: WARK, I. W.; JONES, M. H.; WOODCOCK, J. T. **Principles of Mineral Flotation—the Wark, Symposium**. 1984. p. 215-232.

JIN, F. *et al.* Direct measurement of the nanobubble-induced weak depletion attraction between a spherical particle and a flat surface in an aqueous solution. **Soft Matter**, v. 4, n. 5, p. 968-971, 2008.

KARAKAS, F.; HASSAS, B. V. Effect of surface roughness on interaction of particles in flotation. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 52, 2016.

KLASSEN, V. I.; MOKROUSOV, V. A. **An introduction to the theory of flotation**. Butterworths, 1963.

KERFOOT, W. B. **Nano-bubble Generator and Treatments**. US 20110241230 A1, Oct. 6, 2011.

KING, R. P. Flotation of fine particles. **South African Institute of Mining and Metallurgy, Principles of Flotation**, p. 215-225, 1982.

KRASOWSKA, M. *et al.* Air-facilitated three-phase contact formation at hydrophobic solid surfaces under dynamic conditions. **Langmuir**, v. 23, n. 2, p. 549-557, 2007.

LASKOWSKI, J.; KITCHENER, J. A. The hydrophilic-hydrophobic transition on silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 29, n. 4, p. 670-679, 1969.

LAZARIDIS, N. K. *et al.* Dissolved-air flotation of metal ions. **Separation Science and Technology**, v. 27, n. 13, p. 1743-1758, 1992.

LEDO, P. G. S. *et al.* Flotação de calcita utilizando óleos vegetais regionais saponificados. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 20., 2004, Florianópolis. **Anais...**, v. 2, p. 61-69.

LIU, S. *et al.* Effects of the water containing nanobubbles on metabolic activities of barley seeds. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACHINERY AND MECHATRONICS FOR AGRICULTURE AND BIOSYSTEMS ENGINEERING (ISMAB), 6., 2012, Jeonju. **Proceedings...** p. 18-20.

LIU, S. *et al.* Effects of nanobubbles on the physicochemical properties of water: The basis for peculiar properties of water containing nanobubbles. **Chemical Engineering Science**, v. 93, p. 250-256, 2013.

LOU, S.-T. *et al.* Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 18, n. 5, p. 2573-2575, 2000.

LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais – Fosfato. In: LUZ, A. B. da.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 141-174.

LUKIANOVA-HLEB, E. Y. *et al.* Selective gene transfection of individual cells in vitro with plasmonic nanobubbles. **Journal of Controlled Release**, v. 152, n. 2, p. 286-293, 2011.

MATIAS, M. **Lipocavitação**. Disponível em: <<http://www.ibemm.com.br/tratamentos.html#lipocavitacao>>. Acesso: 15 maio 2014.

MATIOLO, E.; CAPPONI, F.; RUBIO, J. Técnicas para recuperar minério de cobre. **Brasil Mineral**, v. 229, p. 144-150, 2004.

MATIOLO, E. **Recuperação otimizada de finos de minério de cobre e molibdênio por flotação não convencional**. 2005. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MATIOLO, E. **Avanços na coluna de três produtos - C3P: Fundamentos e Aplicações**. 2008. 174 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

METSO. Disponível em: <http://www.metso.com/globalassets/saleshub/documents---episerver/flotation_columns-brochure-pt_lr.pdf>. Acesso em: 20 maio 2017.

MIETTINEN, T. **Fine particle flotation**. 2007. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral e de Materiais) – University of South Australia, Austrália, 2007.

MISHCHUK, N.; RALSTON, J.; FORNASIERO, D. Influence of dissolved gas on van der Waals forces between bubbles and particles. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 4, p. 689-696, 2002.

MOHANTY, M. K.; HONAKER, R. Q. A comparative evaluation of the leading advanced flotation technologies. **Minerals Engineering**, v. 12, n. 1, p. 1-13, 1999.

NGUYEN, A. V. *et al.* Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, n. 1, p. 215-225, 2003.

OH, S. H.; HAN, J. G.; KIM, J. M. Long-term stability of hydrogen nanobubble fuel. **Fuel**, v. 158, p. 399-404, 2015.

OHGAKI, K. *et al.* Physicochemical approach to nanobubble solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 3, p. 1296-1300, 2010.

OLIVEIRA, J. A. de. **Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico**. 2005. 201 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

OLIVEIRA, C.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. Nucleation, growth and coalescence phenomena of air bubbles on quartz particles in different aqueous solutions. **Bubble Science, Engineering & Technology**, v. 5, n. 1-2, p. 15-24, 2014.

PARKER, J. L.; CLAESSEON, P. M.; ATTARD, P. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 34, p. 8468-8480, 1994.

PATRA, P.; NAGARAJ, D. R.; SOMASUNDARAN, P. Impact of pulp rheology on selective recovery of value minerals from ores. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON MINERAL PROCESSING TECHNOLOGY (MPT-2010), 11., 2010, Jamshedpur. **Proceedings...** p. 1223-1231.

PEASE, J. D.; CURRY, D. C.; YOUNG, M. F. Designing flotation circuits for high fines recovery. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 6-8, p. 831-840, 2006.

PENNA, R. *et al.* Estudo comparativo entre dois sistemas de aeração de coluna de flotação. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 56, n. 3, p. 195-200, 2003.

POURKARIMI, Z.; REZAI, B.; NOAPARAST, M. Effective parameters on generation of nanobubbles by cavitation method for froth flotation applications. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 53, n. 2, p. 920-942, 2017.

RALSTON, J.; FORNASIERO, D; HAYES, R. Bubble – particle attachment and detachment in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 56, n. 1, p. 133-164, 1999.

REAY, D.; RATCLIFF, G. A. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation: effects of bubble size and particle size on collection efficiency. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 51, n. 2, p. 178-185, 1973.

REAY, D.; RATCLIFF, G. A. Experimental testing of the hydrodynamic collision model of fine particle flotation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 53, n. 5, p. 481-486, 1975.

RESENDE, Í. A. **Influência da aplicação de ferramentas da qualidade: um estudo de caso na usina de beneficiamento de minérios da Vale Fertilizantes do município de Tapira – MG**. 2015. 188 p. Trabalho apresentado como requisito obtenção do título de Engenheiro de Minas, CEFET – MG, Araxá, 2015.

RODRIGUES, R. T. **Desenvolvimento da técnica LTM-BSizer para a caracterização de bolhas e avaliação de parâmetros no processo de flotação**. 2004. 132 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. New basis for measuring the size distribution of bubbles. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 8, p. 757-765, 2003.

ROSA, J. J.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. Condicionamento em alta intensidade para aumentar a recuperação de finos de minérios por flotação. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 17. e SEMINÁRIO DE

QUÍMICA DE COLÓIDES APLICADA À TECNOLOGIA MINERAL, 1., 1998, Águas de São Pedro. **Anais...** v. 2, p. 521-542.

RUBIO, J. Modified column flotation of mineral particles. **International Journal of Mineral Processing**, v. 48, n. 3-4, p. 183-196, 1996.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v. 15, n. 3, p. 139-155, 2002.

RUBIO, J. *et al.* Advances in flotation of mineral fines. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 12., 2003, Cape-Town. **Proceedings...** p. 1002-1014.

RYKAART, E. M.; HAARHOFF, J. Behaviour of air injection nozzles in dissolved air flotation. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 3-4, p. 25-35, 1995.

SANTANA, R. C. *et al.* Flotation of fine apatitic ore using microbubbles. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 402-409, 2012.

SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S.; ARAUJO, R. V. V. Produção de fosfato no Brasil: complexo de mineração de Tapira/Fosfertil. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19., 2002, Recife. **Anais...** p. 439-445.

SEDDON, J. R. T.; ZANDVLIET, H. J. W.; LOHSE, D. Knudsen gas provides nanobubble stability. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 11, p. 116101, 2011.

SEDDON, J. R. T. *et al.* A deliberation on nanobubbles at surfaces and in bulk. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 8, p. 2179-2187, 2012.

SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 7, p. 577-585, 2003.

SIVAMOCHAN, R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing - a review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 28, n. 3-4, p. 247-288, 1990.

SOBHY, A. **Cavitation nanobubble enhanced flotation process for more efficient coal recovery**. 2013. 170 p. Tese (Doutorado) - College of Engineering - University of Kentucky, Lexington, 2013.

SOBHY, A.; TAO, D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals. **International Journal of Mineral processing**, v. 124, p. 109-116, 2013a.

SOBHY, A.; TAO, D. High-efficiency nanobubble coal flotation. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 33, p. 242-256, 2013b.

SOLARI, J. A. S. **Selective dissolved air flotation of fine mineral particles**. 1980. 588 p. Tese (Doutorado). University of London, Londres, 1980.

TABOSA, É. O. **Flotação com reciclo de concentrados (FRC) para recuperação de finos de minérios: fundamentos e aplicações**. 2007. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)

- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

TAKAHASHI, M. ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21858-21864, 2005.

TAKATA, L. A.; VALLE, T. Flotação em Coluna. In: CHAVES, A. P. (Org.) **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: A Flotação no Brasil**. 3 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2013. p. 65-104.

TAO, D. Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles - a review. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 4, p. 741-760, 2005.

TASAKI, T. *et al.* Degradation of surfactants by an integrated nanobubbles/VUV irradiation technique. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 9, p. 4237-4244, 2009.

TESTA, F. G. **Avanços na flotação de finos de minério com condicionamento em alta intensidade**. 2008. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

TRAHAR, W. J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 8, n. 4, p. 289-327, 1981.

TRAHAR, W. J.; WARREN, L. J. The flotability of very fine particles - a review. **International Journal of Mineral Processing**, v. 3, n. 2, p. 103-131, 1976.

TSAI, J. -C. *et al.* Nano-bubble flotation technology with coagulation process for the cost-effective treatment of chemical mechanical polishing wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 61-67, 2007.

USHIKUBO, F. Y. *et al.* Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 361, n. 1, p. 31-37, 2010.

VALDERRAMA, L.; RUBIO, J. High intensity conditioning and the carrier flotation of gold fine particles. **International Journal of Mineral Processing**, v. 52, n. 4, p. 273-285, 1998.

WEBER, M. E. Collision efficiencies for small particles with a spherical collector at intermediate Reynolds numbers. **Journal Separation Process Technology**, v. 2, n. 1, p. 29-33, 1981.

WEIJS, J. H.; LOHSE, D. Why surface nanobubbles live for hours. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 5, p. 054501, 2013.

WU, Z. *et al.* Nanobubbles influence on BSA adsorption on mica surface. **Surface and Interface Analysis**, v. 38, n. 6, p. 990-995, 2006.

WU, Z. *et al.* Cleaning using nanobubbles: defouling by electrochemical generation of bubbles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, n. 1, p. 10-14, 2008.

XIONG, Y. **Bubble size effects in coal flotation and phosphate reverse flotation using a pico-nano bubble generator**. 2014. 234 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas). West Virginia University, Morgantown, 2014.

YALCIN, T.; BYERS, A.; UGHADPAGA, K. Dissolved gas method of generating bubbles for potential use in ore flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 23, n. 3-4, p. 181-197, 2002.

YAMASAKI, K. *et al.* **Wastewater treatment method and wastewater treatment equipment**. U.S. Patent n. 7641802 B2, 5 jan. 2010.

YOON, R. H.; LUTTRELL, G. H. The effect of bubble size on fine particle flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 5, n. 1-4, p. 101-122, 1989.

YOON, R. H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction. **International Journal of Mineral Processing**, v. 58, n. 1, p. 129-143, 2000.

YOUNG, F. R. **Cavitation**. 1st ed. New York: McGraw-Hill, 1989.

ZHANG, X. H. *et al.* Degassing and temperature effects on the formation of nanobubbles at the mica/water interface. **Langmuir**, v. 20, n. 9, p. 3813-3815, 2004.

ZHANG, X. H.; MAEDA, N.; HU, J. Thermodynamic stability of interfacial gaseous states. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 44, p. 13671-13675, 2008.

ZHANG, L. *et al.* Nanoscale multiple gaseous layers on a hydrophobic surface. **Langmuir**, v. 25, n. 16, p. 8860-8864, 2009.

ZHONG, K.; VASUDEVAN, T. V.; SOMASUNDARAN, P. Floatability of apatites of different type and origin: role of surface area and porosity. **International Journal of Mineral Processing**, v. 38, n. 3-4, p. 177-188, 1993.

ZHOU, Z. A. *et al.* Role of hydrodynamic cavitation in fine particle flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 51, n. 1-4, p. 139-149, 1997.

APÊNDICE 1 – PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Digestão da amostra

1. Pesar 1 g da amostra seca em béquer de 250 mL;
2. Adicionar 10 mL de HCl P.A.
3. Tampar cada béquer com um vidro de relógio e levar à chapa de aquecimento em temperatura branda até completa secura;
4. Adicionar 10 mL de HNO₃ P.A., desagregar o material com bastão de vidro e levar novamente à secura;
5. Adicionar 50 mL de HCl 1:1 (v/v) e deixar em ebulição por 1 h;
6. Filtrar, em papel de filtro de malha fechada, a solução contendo o resíduo e transferir o filtrado para um balão volumétrico de 100 mL.

Análise de fosfato

A. Preparo da solução corante – Metavanadium

1. Dissolver separadamente 1,25 g de metavanadato de amônio P.A. em 500 mL de ácido nítrico (1:1) e 50 g de molibdato de amônio tetra-hidratado P.A. em água deionizada.
2. Transferir as duas soluções para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água deionizada.

B. Preparo da solução padrão intermediária de fosfato

1. Pesar 0,3916 g de fosfato monossódico (NaH₂PO₄) P.A. previamente seco em estufa a 100 °C por 1 h;
2. Dissolver o fosfato monossódico em água deionizada e transferir para um balão volumétrico de 1000 mL, avolumando-o.

C. Curva de calibração

1. Preparar padrões para curva de calibração usando a solução padrão intermediária de fosfato. As concentrações para a curva de calibração são de: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 mg.L⁻¹;
2. Pipetar o volume necessário para cada concentração nos balões volumétricos de 50 mL e avolumar;
3. Pipetar uma alíquota de 20,0 mL de cada padrão em balões volumétricos de 100 mL;

4. Adicionar 10,0 mL da solução corante e avolumar o balão;
5. Deixar em repouso por 1 h;
6. Proceder a leitura do branco e dos padrões em espectrofotômetro com comprimento de onda ajustado em 420 nm;
7. Fazer regressão linear e obter a curva.

D. Análise das amostras

1. Pipetar uma alíquota de 1,0 mL de cada uma das amostras digeridas em balões volumétricos de 100 mL e avolumá-los;
2. Pipetar uma alíquota de 20,0 mL das soluções obtidas no item anterior (D1) em balões volumétricos de 100 mL;
3. Adicionar 10,0 mL da solução corante e avolumar o balão;
4. Deixar em repouso por 1 h;
5. Proceder a leitura das amostras em espectrofotômetro com comprimento de onda ajustado em 420 nm;
6. Determinar a concentração de fósforo total a partir da equação da reta obtida no item C;
7. Se desejar, recalcular os valores obtidos para P_2O_5 .

ANEXO 1 – PROCEDIMENTO PARA PREPARO DOS REAGENTES EMPREGADOS NA FLOTAÇÃO

Preparo de solução de ácido graxo derivado de óleo de soja saponificado com hidróxido de sódio (“sabão”) a 5% p/v

1. Pesar 5 g de óleo de soja em um béquer de 250 mL. Caso a temperatura ambiente esteja baixa e o óleo se apresente solidificado, aqueça-o até a temperatura de 35 °C para que ele se liquidifique;
2. Pesar 1,5 g de NaOH a 50% p/v em um recipiente separado (copo descartável, por exemplo);
3. Pesar 94 g de água deionizada em uma pisseta;
4. Adicionar aproximadamente 10 g de água deionizada ao óleo de soja;
5. Adicionar a soda a 50% p/v, mexendo sempre com um bastão, até obter uma mistura homogênea;
6. Adicionar o volume restante da água deionizada, mexendo sempre com um bastão até obter uma solução homogênea e que não apresente grumos.

Preparo de solução de amido de milho gelatinizado com hidróxido de sódio a 2% p/v

1. Pesar 2,17 g de amido de milho (pesa-se 2,17 g de amido de milho, levando-se em conta que a umidade média do mesmo é de 6%) em um béquer de 25 ml;
2. Pesar 0,67 g de hidróxido de sódio a 50% p/v em um recipiente separado (copo descartável, por exemplo);
3. Pesar 97 g de água destilada em uma pisseta;
4. Diluir o amido de milho em aproximadamente 15 g de água destilada, mexendo bem até a sua completa diluição;
5. Adicionar a soda, mexendo vigorosamente, até formar um gel translúcido;
6. Adicionar o volume restante da água destilada, mexendo bem, para obtenção a concentração final.