

**SUBSÍDIOS PARA OTIMIZAR A CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIO  
DE FERRO – DO LABORATÓRIO À INDÚSTRIA**

Relatório Parcial

**Tensão superficial crítica de molhabilidade de quartzo e  
hematita em situações que simulam dosagem excessiva de  
coletor em escala industrial**

Coordenação: Laurindo de Salles Leal Filho  
Execução: Livia Marques Faustino (ITV)  
Alexandre Vale Oliveira (EPUSP)

Agosto/2019

## 1. INTRODUÇÃO

Este documento apresenta e discute resultados de experimentos conduzidos no Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces (LFQI) da Escola Politécnica da USP. Ele se insere no projeto intitulado “Subsídios para Otimizar a Concentração de Minério de Ferro – do Laboratório à Indústria”.

## 2. OBJETIVO

Os experimentos cujos resultados são abordados neste relatório objetivaram determinar a tensão superficial crítica de molhabilidade dos minerais quartzo e hematita em meio básico e na presença de dois reagentes de flotação que são do interesse da Vale: Flotigam<sup>®</sup>EDA e Flotisor<sup>®</sup>5530.

## 3. RELEVÂNCIA DO ESTUDO

Esta seção explica o porquê da realização dos experimentos aqui relatados e como seus resultados podem contribuir para geração de conhecimento que subsidie o melhoramento do desempenho dos processos industriais que visam à separação hematita/quartzo através de flotação catiônica reversa.

Informações úteis sobre os reagentes abordados nesta investigação são apresentadas na Tabela 1. Flotigam<sup>®</sup>EDA é o coletor tradicionalmente utilizado em todas as usinas da Vale que separam quartzo de hematita por flotação, enquanto que Flotisor<sup>®</sup>5530 é um produto novo e promissor, visto que há indícios de que pode contribuir para aumentar a seletividade da separação quartzo/hematita por flotação.

Tabela 1 – Informações sobre os coletores abordados neste relatório

Produto	Carga do íon coletor	Grupo polar	Tamanho da cadeia
Flotigam <sup>®</sup> EDA	positiva	Éter-amina	10 grupos CH <sub>x</sub>
Flotisor <sup>®</sup> 5530	positiva	Amida-amina	Longa (*)

(\*) tamanho da cadeia ainda não informado pelo fornecedor.

De acordo com o que informa a Tabela 1, Flotigam<sup>®</sup>EDA se trata de um surfactante dotado de cadeia longa (10 carbonos) acoplada a um grupo polar denominado de éter-amina (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Tal coletor adsorve na interface quartzo/solução, induzindo as partículas do mineral a repelir água e, conseqüentemente, aderir a bolhas de ar e flotar. Por isto se diz que a concentração de minério de ferro na Vale ocorre por flotação catiônica reversa, isto é, o mineral de ganga (quartzo) flota ao ter sua repelência à água induzida pela ação de um surfactante dotado de carga positiva. Por outro lado, Flotigam<sup>®</sup>EDA é um coletor que interage fortemente tanto com a ganga (quartzo) quanto com o mineral de minério (hematita). Por isto, é imprescindível o uso de um agente depressor (amido) para inibir a interação entre coletor e hematita, a fim de se efetuar a separação entre com seletividade. Ainda na Tabela 1 se verifica que Flotisor<sup>®</sup>5530 também é um

surfactante de cadeia longa dotado de carga positiva, mas que exibe um grupo polar distinto: amida-amina. No relatório de outubro de 2018 deste mesmo projeto, resultados de ângulo de contato com quartzo e hematita na presença de Flotisor<sup>®</sup>5530 e Flotigam<sup>®</sup>EDA indicaram que Flotisor<sup>®</sup>5530 interage mais intensamente com o quartzo do que com a hematita, propiciando uma maior seletividade na separação quartzo/hematita por flotação.

Os coletores utilizados na flotação de minerais portadores de oxigênio (como o quartzo) devem apresentar cadeia hidrocarbônica composta por 10 ou mais grupos  $\text{CH}_x$ . Esta característica lhes confere ação tensoativa, isto é, alta capacidade para reduzir a tensão superficial da água. Flotigam EDA<sup>®</sup> e Flotisor<sup>®</sup>5530 satisfazem plenamente esta condição. No caso dos coletores de sulfetos, por apresentarem cadeia hidrocarbônica mais curta, eles não são capazes de alterar a tensão superficial da água (LEJA, 1982). Por isto, a flotação de sulfetos demanda o uso de agentes espumantes.

Minerais podem apresentar caráter hidrofílico (afinidade pela água) ou hidrofóbico (repelência à água). Conforme se verá na Seção 4.2 deste relatório, a intensidade do caráter hidrofóbico de um mineral pode ser inferida através do seu ângulo de contato ( $\theta$ ). A literatura apresenta evidências experimentais de que o ângulo de contato dos minerais decai com a redução da tensão superficial ( $\gamma$ ) da solução em que estejam imersos até atingir um valor crítico, abaixo do qual o ângulo de contato é nulo ( $\theta = 0^\circ$ ). Daí se diz que tal valor de tensão superficial constitui a sua tensão superficial crítica de molhabilidade, ou seja, quando a tensão superficial da solução está abaixo da tensão crítica de molhabilidade, a fase líquida molha completamente a superfície do mineral (ZISMAN, 1964; OZCAN, 1992).

Conhecendo-se o valor da tensão crítica de molhabilidade de uma determinada espécie mineral após sofrer adsorção do agente coletor, pode-se utilizar tal parâmetro para o controle do processo, uma vez que a tensão superficial da solução de flotação é função da dosagem de coletor que foi adicionado à polpa. Todavia, na prática industrial, toda vez que o teor de  $\text{SiO}_2$  no concentrado de hematita está acima das especificações de mercado, é comum os operadores aumentarem a dosagem de coletor a fim de produzir concentrado dentro das especificações. Se essa adição de coletor for além de um limite até hoje desconhecido; pode causar prejuízo ao desempenho do processo. Tal racional motivou a execução dos experimentos que embasam este relatório.

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para que o conceito de tensão crítica de molhabilidade e sua aplicação prática sejam compreendidos, faz-se necessário o entendimento dos fenômenos envolvidos nas interfaces sólido/líquido, líquido/gás e sólido/gás: molhabilidade de minerais por água, energia livre superficial e ângulo de contato. Tais conceitos serão revistos ao longo deste Capítulo 4.

### 4.1 Molhabilidade dos minerais por água

A molhabilidade por água é uma propriedade inerente a todos os sólidos e diferenças neste comportamento podem ser aproveitadas com o intuito de separar espécies minerais por flotação, desde que a superfície de um mineral apresente resistência em ser molhado por água (caráter hidrofóbico) e a superfície do outro seja mais facilmente molhada por tal líquido (caráter hidrofílico). Deste modo, no processo de separação de minerais por flotação:

- (a) Partículas hidrofóbicas, por serem fracamente molhadas pela água, tenderão a aderir a bolhas de ar e flutuar, sendo removidas no overflow das células de flotação;
- (b) Partículas hidrofílicas, por exibirem maior afinidade por água, não tenderão a aderir a bolhas de ar e, por isto, afundarão, reportando-se ao underflow das células de flotação.

Molhabilidade por água também está associada à espontaneidade do espalhamento de tal líquido sobre a superfície de um mineral. O espalhamento espontâneo de um líquido sobre um sólido está condicionado por uma redução da energia livre interfacial do sistema pelo processo de substituição de uma unidade de área da interface sólido/gás por uma sólido/líquido (RABOCKAI, 1979). Deste modo, é necessário rever conceitos de interface e energia livre interfacial, que constituem o objeto da Seção 4.2. Num sistema em que as fases sólido (mineral), líquido (meio aquoso) e gás (bolha de ar) se encontram em equilíbrio, a intensidade com que ocorre a molhabilidade da superfície do mineral pela água pode ser quantificada através da magnitude do ângulo de contato formado no contato entre as três fases (em equilíbrio). O conceito de ângulo de contato e suas implicações práticas serão abordados na Seção 4.3.

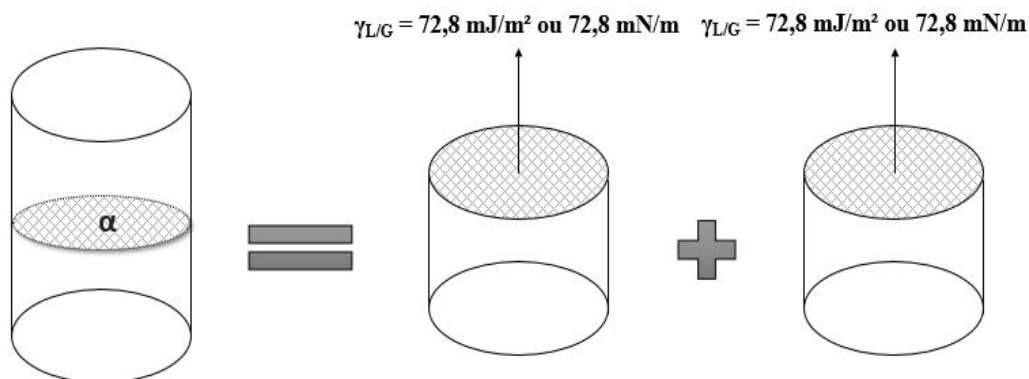
### 4.2 Interfaces, energia livre interfacial e tensão superficial

Quando uma bolha de ar ascende no meio aquoso, a fase gasosa (ar atmosférico) está em contato com a fase líquida (água). Ao longo de tal contato, a transição entre as propriedades bulk das fases adjacentes ocorre ao longo de uma exígua região do espaço tridimensional (comprimento x largura x espessura) que é denominada de **interfase**. Todavia, devido ao fato da espessura da interfase ser muitas ordens de grandeza inferior ao seu comprimento e largura, pode ser desconsiderada. Com isto, a região de transição passa a se denominar interface. Portanto, interface é uma fronteira bidimensional entre duas fases.

Toda vez que uma nova interface é gerada, ocorre rompimento das ligações químicas anteriormente existentes no meio contínuo (bulk) que foi cindido para se criar a tal nova interface. Este fato é ilustrado na Figura 1 onde, a 20°C:

- (a) Energia livre da interface líquido/gás ( $\gamma_{L/G}$ ) igual a 72,8 mJ/m<sup>2</sup> no SI (ou 72,8 erg/cm<sup>2</sup> no Sistema CGS);
- (b) Tensão superficial ( $\gamma$ ) de 72,8 mN/m no SI (ou 72,8 dyna/cm no Sistema CGS).

Figura 1 – Esquema ilustrativo da geração de uma nova superfície líquido/gás a partir da cisão do meio líquido contínuo.



O valor da tensão superficial da água (72,8 mN/m) ou da energia livre da interface ar/água (72,8mJ/m<sup>2</sup>) é o somatório da contribuição das ligações intermoleculares rompidas ao longo do plano  $\alpha$  da Figura 1:

- (a) Ligações polares, do tipo dipolo permanente-dipolo permanente (pontes de hidrogênio) respondem por 50,6 mJ/m<sup>2</sup> ou 50,6 mN/m;
- (b) Ligações apolares ou residuais (dipolo induzido-dipolo induzido) causadas por forças de dispersão de London valem 22,2 mJ/m<sup>2</sup> ou 22,2 mN/m.
- (c) Se a água for trocada por outros líquidos, as contribuições das ligações apolares e polares para o valor total da energia livre da interface líquido/gás (ou tensão superficial do líquido) são ilustradas na Tabela 2.

O valor total da energia livre da interface L/G ou da tensão superficial de cada líquido é o somatório das contribuições polares ( $\gamma^p$ ) e apolares ( $\gamma^d$ ), conforme Equação (1):

$$\gamma_{L/G} = \gamma^p + \gamma^d \tag{1}$$

É importante ressaltar que a energia livre interfacial ou tensão superficial são diferentes maneiras de abordar um mesmo fenômeno físico-químico:

- (a) A tensão superficial constitui uma abordagem mecânica, visto que é interpretada como uma resistência (força) exercida pela superfície do líquido contra um aumento da sua área. Daí a unidade N/m;

(b) A energia livre da interface líquido/gás é o trabalho que precisa ser realizado sobre a superfície do líquido para aumentar sua área de uma unidade num processo isotérmico e reversível. Daí resulta a unidade J/m<sup>2</sup>.

Tabela 2 – Tensão superficial de líquidos e contribuição das interações moleculares a 20°C.

Líquidos	Energia livre da interface L/G ( $\gamma_{L/G}$ ) ou tensão superficial do líquido ( $\gamma_L$ ) (mJ/m <sup>2</sup> )		
	$\gamma_L$ (Equação 1)	$\gamma^p$ (*)	$\gamma^{ind}$ (**)
Hexano (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	18,4	0,0	18,4
Heptano (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	20,1	0,0	20,1
Octano (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	21,8	0,0	21,8
Decano (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> )	23,8	0,0	23,8
Dodecano (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> )	25,4	0,0	25,4
Di-iodo-metano	50,8	0,0	50,8
Etileno glicol	48,0	19,0	29,0
Metano amida	58,0	19,0	39,0
Glicerol	64,0	30,0	34,0
Água	72,8	50,6	22,2

(\*) contribuição da quebra de ligações polares (dipolo-dipolo)

(\*\*) contribuição da quebra de ligações apolares (dipolo induzido-dipolo induzido).

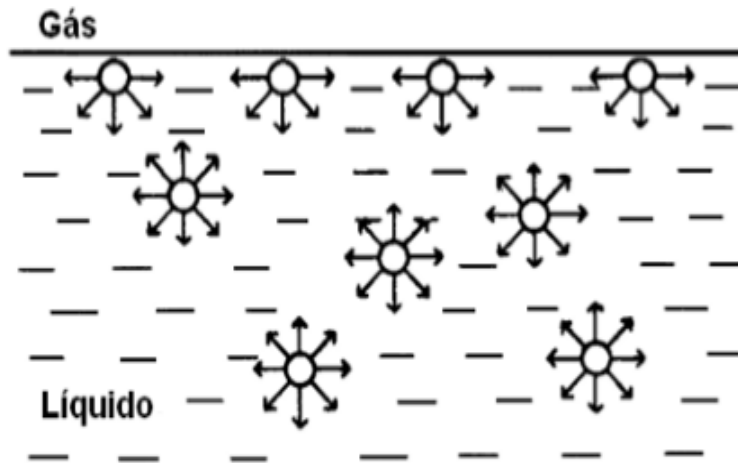
A existência da tensão interfacial  $\gamma$  é dada por forças de atração intermoleculares. No sistema água líquida em equilíbrio com seu vapor, as atrações entre as moléculas estão representadas por setas, como ilustrado na Figura 2.

Energia livre interfacial ou tensão superficial são diferentes maneiras de abordar um mesmo fenômeno físico-químico:

(a) A tensão superficial constitui uma abordagem mecânica, visto que é interpretada como uma resistência (força) exercida pela superfície do líquido contra um aumento da sua área. Daí a unidade N/m;

- (b) A energia livre da interface líquido/gás é o trabalho que precisa ser realizado sobre a superfície do líquido para aumentar sua área de uma unidade num processo isotérmico e reversível. Daí resulta a unidade  $J/m^2$ .

Figura 2 – Forças de atração entre moléculas na interface e no interior da solução



Fonte: Shaw, 1975.

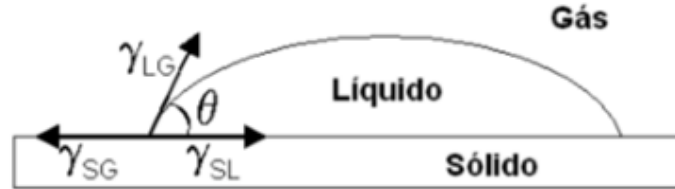
Verifica-se na Figura 2 que a força de atração entre as moléculas de água encontradas no bulk difere daquela encontrada na interface, pois os vetores de força atrativa estão balanceados, ao passo que na região interfacial o equilíbrio de forças não ocorre devido à presença da fase gasosa. A resultante neste caso será uma força direcionada à fase líquida, ocasionando o deslocamento de moléculas da interface para o bulk e a consequente contração da superfície, que assumirá a menor área possível, o que explica a forma esférica de gotículas de água (SHAW, 1975).

A energia livre superficial de líquidos, assim como a energia livre interfacial entre dois líquidos imiscíveis podem ser determinadas utilizando-se um equipamento denominado de tensiômetro (com Placa de Wilhelmy ou Anel de Du Nouy). Porém, ao se tratar de sólidos, encontram-se gaps para medidas diretas. Indiretamente se pode determinar a energia da interface sólido/líquido e sólido/gás através de calores de imersão ou ângulo de contato (MOY; LI, 1992).

### 4.3 Ângulo de contato

O ângulo de contato  $\theta$  é o ângulo formado entre a fase sólida e a fase gasosa, medido através da fase líquida. Ele é o resultado do equilíbrio entre as tensões interfaciais sólido/líquido ( $\gamma_{S/L}$ ), sólido/gás ( $\gamma_{S/G}$ ) e líquido/gás ( $\gamma_{L/G}$ ) conforme demonstra a Figura 3 (DRZYMALA, 1994).

Figura 3 – Ângulo de contato entre sólido e gás, medido através de uma gota d'água.



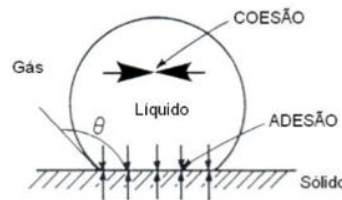
Fonte: Martins, 2009.

No equilíbrio, o balanço de energias livres interfaciais é expresso pela equação de Young (2).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2)$$

Para melhor entendimento da molhabilidade, deve-se avaliar esta propriedade sob o ponto de vista dos trabalhos realizados na interação das fases líquida, sólida e gasosa, conforme apresentado na Figura 4, que exibe uma gota sobreposta a um sólido em temperatura e pressão constantes.

Figura 4 – Trabalho de coesão do líquido e trabalho de adesão de um líquido em um sólido em temperatura e pressão constantes.



Fonte: Laskowski, 1986.

A partir da análise das energias livres interfaciais é possível determinar o trabalho de adesão do líquido ao sólido ( $W_a$ ) e o trabalho de coesão da fase líquida ( $W_c$ ), termos expressos por meio das equações (3) e (4): propostas por Dupré (LEJA, 1982; GOOD, 1993):

$$W_a = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

$$W_c = 2\gamma_{LG} \quad (4)$$



O trabalho de adesão ( $W_a$ ) é o trabalho exigido para desconstituir a interface sólido/líquido, originando duas novas interfaces: líquido/gás e sólido/gás. Conforme a Equação (3), se a tensão sólido/gás  $\gamma_{SG}$  e a tensão superficial  $\gamma_{LG}$  apresentam elevada magnitude, é mais difícil ocorrer a separação entre a fase sólida e a fase líquida, pois  $W_a$  é elevado. Já o trabalho de coesão diz respeito ao trabalho requerido para separar duas partes de uma coluna de líquido, gerando duas interfaces líquido/gás. Assim, tem-se que o líquido molha espontaneamente o sólido quando a magnitude das forças de adesão for maior que a magnitude das forças de coesão ( $W_a > W_c$ ). Deste modo, sendo  $W_a$  elevado, é mais difícil o líquido deixar o contato com o sólido e quando  $W_c$  é baixo, o líquido se espalha sobre a superfície. Sendo assim, Harkins (1952 apud LEJA, 1982) definiu as equações (5) e (6) para expressar o coeficiente de espalhamento (S):

$$S = W_a - W_c \quad (5)$$

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (6)$$

Quando S apresenta valor positivo ou nulo, a variação de energia livre do sistema favorece a completa molhabilidade do sólido pelo líquido. Em contrapartida, quando o coeficiente de espalhamento é negativo a molhabilidade será parcial e o sólido buscará formas para atingir a mínima energia livre do sistema como, por exemplo, estabelecendo um ângulo de contato maior do que zero (ROBOCKAI, 1979).

Analisando a Equação (6), verifica-se que a molhabilidade é favorecida quando sólidos de alta energia livre superficial estão em contato com líquidos de baixa energia (OWENS; WENDT, 1969). A determinação do trabalho de adesão e do trabalho de coesão pode ser feita indiretamente por meio da determinação da energia livre superficial e de medidas de ângulo de contato. Assim, o coeficiente de espalhamento pode ser determinado pela Equação (7), já que o termo  $\gamma_{SV}$  da Equação (6) pode ser substituído por o que determinou Young (2), que correlaciona a tensão sólido/gás à tensão líquido/gás e ao ângulo de contato (que podem ser efetivamente medidos).

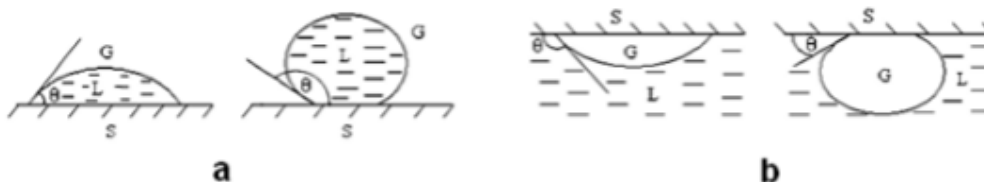
$$S = \gamma_{LG}(\cos\theta - 1) \quad (7)$$

Analisando a Equação (7), verifica-se que:

- (a) Quando  $\theta = 0^\circ$ , o coeficiente de espalhamento é positivo ou igual a zero, ou seja, o  $\Delta G$  é negativo e, portanto, o líquido molha completamente o sólido, caracterizando-o como hidrofílico;
- (b) Quando  $\theta > 0^\circ$ , o coeficiente de espalhamento é negativo e o sólido é apenas parcialmente molhado pelo líquido. Dependendo da magnitude do ângulo (quanto mais próximo de  $90^\circ$ ) o sólido pode repelir a fase líquida, caracterizando o comportamento hidrofóbico.

Métodos diretos e indiretos podem ser utilizados para a determinação de ângulos de contato (NEUMANN; GOOD, 1979). A determinação direta é realizada pelas técnicas de gota séssil e/ou bolha cativa (Figura 5). A primeira é dada pela deposição de uma gota da solução na superfície livre na atmosfera, e a segunda é dada pela liberação de uma bolha de ar através da solução na qual a superfície está imersa.

Figura 5 – Técnicas de determinação do ângulo de contato: a) gota séssil; b) bolha cativa (onde, S: Sólido; L: Líquido; G: Gás)



Fonte: Neumann; Good, 1979.

A escolha da técnica de medição de ângulo de contato faz-se pela aplicabilidade do processo. Assim, em geral, utiliza-se o método de bolha cativa a fim de reproduzir o ambiente do sistema de flotação.

#### 4.4 Tensão crítica de molhabilidade do sólido

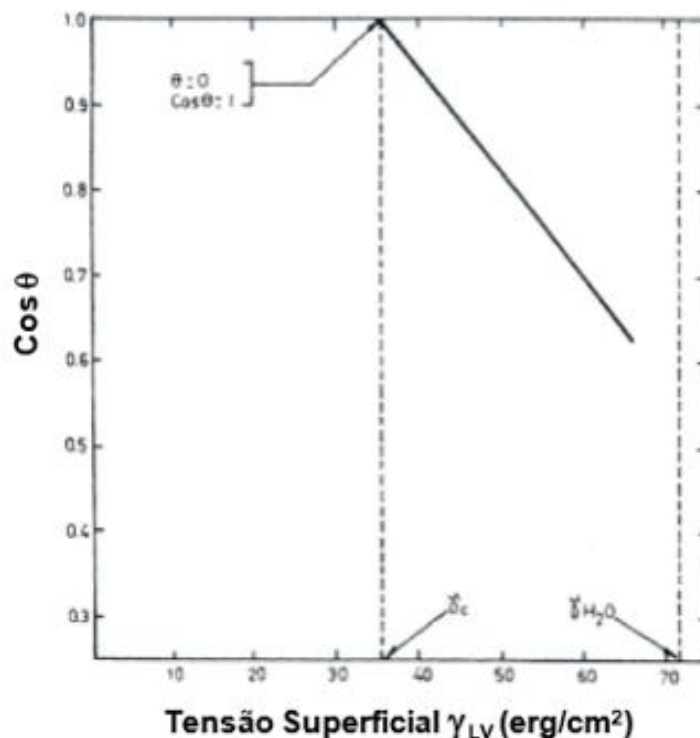
Fox e Zisman (1950) desenvolveram uma técnica capaz de avaliar a molhabilidade de sólidos imersos em sistemas reais (em soluções com tensoativos) por meio da integração de medidas de tensão superficial e ângulo de contato. Ao avaliarem o espalhamento de líquidos puros (série dos n-alcenos) sobre sólidos de baixa energia, os autores verificaram que os cossenos dos ângulos de contato plotados em função da tensão superficial configuravam uma correlação linear. A interceptação entre as retas da correlação linear com a reta teórica, paralela à abscissa ( $\cos \theta = 1$ ) foi dada em um ponto assumido como a tensão crítica de molhabilidade do sólido (Figura 6).

A fim de compreender a molhabilidade, é relevante esclarecer o conceito de sólidos de alta energia e de sólidos de baixa energia. Os minerais oxidados, em sua maioria, são sólidos de alta energia, pois apresentam alto ponto de fusão e elevada energia livre superficial, como o quartzo ( $\sim 1.500 \text{ erg/cm}^2$ ). Já os sólidos de baixa energia apresentam baixo ponto de fusão e menores valores de energia livre superficial, como os polímeros orgânicos e ceras ( $25\text{-}100 \text{ erg/cm}^2$ ).

A relevância de se estudar a tensão crítica de molhabilidade do sólido é dada a partir da premissa de que o desempenho da flotação pode ser negativamente afetado se a dosagem de coletor resultar em tensão superficial da solução aquosa com valor menor do que a tensão crítica de molhabilidade. Neste contexto, com

o uso do reagente adequado, porém em excesso na solução, a superfície mineral será completamente molhada pela água (mesmo que recoberta por uma camada do agente coletor) e o desempenho da flotação será prejudicado.

Figura 6 – Gráfico conceito de tensão crítica de molhabilidade de um sólido



Fonte: Ozcan, 1992.

Coletores são surfactantes que adsorvem na interface sólido/líquido sendo capazes de reduzir a magnitude da energia livre interfacial, permitindo ângulos de contato maiores do que zero. Porém, coletores com mais de 6 grupos  $\text{CH}_x$  na cadeia hidrocarbônica (como no caso das aminas) atuam não somente na interface sólido/líquido, mas também na interface líquido/gás, reduzindo a tensão superficial do meio da flotação. Isto implica na redução da magnitude do ângulo de contato, como corrobora a Equação (2) de Young e o conceito de tensão crítica de molhabilidade de Zisman, que demonstra que a excessiva redução da  $\gamma_{LG}$  pode levar ao  $\theta = 0^\circ$ , quando abaixo do valor crítico. Portanto, como o valor do ângulo de contato é dependente da tensão superficial, quanto menor a magnitude desta em um sistema de flotação, mais intensa é a molhabilidade das partículas, ou seja, maior sua hidrofiliicidade e maior a probabilidade desta não aderir ou de se destacar da bolha de ar, resultando em decréscimo de recuperação.

Neste contexto, o presente estudo propõe a determinação da tensão superficial crítica de molhabilidade para os minerais quartzo e hematita, visando diagnosticar possíveis ineficiências na flotação reversa de quartzo a partir de minério de ferro com o coletor tradicional Flotigam<sup>®</sup>EDA versus coletor Flotinor<sup>®</sup>5530.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Materiais

Fragmentos de hematita e quartzo foram cortados e embutidos em resina, configurando corpos de prova ilustrados na Figura 7 e Figura 8. Após preparação dos corpos de prova, a superfície dos minerais foi submetida a polimento, seguido de limpeza com solução de água régia e água destilada. Mesmo procedimento de limpeza era executado após cada medida de ângulo de contato.

Figura 7 – Ilustração de corpo de prova do mineral hematita com sua respectiva superfície polida.



Figura 8 – Ilustração de corpo de prova do quartzo com sua respectiva superfície polida.



O arenito Botucatu é lavrado pela Mineração Jundu em Descalvado-SP. Nessa mina, o material exibe praticamente só quartzo em sua composição. Deste modo, uma amostra de quartzo de alta pureza (fornecido pela Mineração Jundu) foi utilizada com o propósito de caracterizar o comportamento de tal mineral em sistema ideal: água destilada, dosagem ótima de coletor, mineral puro (e não minério). A amostra de quartzo utilizada nos ensaios de flotação apresentava 91% de sua massa entre 0,100mm e 0,037mm, isto é, completamente dentro do domínio do processo de flotação.

Diversos reagentes químicos foram utilizados com propósitos distintos durante a execução dos experimentos. Eles são apresentados na Tabela 3.

Quantidades diferentes (e controladas) de água destilada e metanol (pureza analítica) foram misturadas de modo a se preparar soluções cuja composição é exibida na Tabela 4. Tais soluções foram utilizadas nas medidas do ângulo de contato de hematita e quartzo.

Tabela 3 – Reagentes utilizados nos experimentos e sua função no sistema experimental.

Reagentes	Grau de pureza	Propósito do uso
NaOH	Analítica	Regulagem de pH
HCl	Analítica	Regulagem de pH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Analítica	Preparo de água régia
Água	Analítica	Medidas de ângulo de contato
Metanol	Analítica	Medidas de ângulo de contato
Água régia	Fabricada com produtos de pureza analítica	Limpeza das seções polidas dos minerais após cada medida de ângulo de contato
Flotigam <sup>®</sup> EDA	Pureza comercial	Reagente de flotação
Flotinoi <sup>®</sup> 5530	Pureza comercial	Reagente de flotação

Tabela 4 – Composição das soluções utilizadas nas medidas de ângulo de contato.

Identificação	Composição	
	Metanol (%)	Água (%)
Água	0	100
Solução-1	1	99
Solução-2	5	95
Solução-3	10	90
Solução-4	20	80
Solução-5	40	60
Solução-6	60	40

## 5.2 Métodos

A determinação da tensão crítica de molhabilidade de quartzo e hematita foi executada em três etapas:

(a) Primeiramente, a tensão superficial da água e soluções (Tabela 4) foi determinada a temperatura constante (20°C) e pH=10, obedecendo aos procedimentos descritos na Seção 5.2.1;

(b) Após condicionamento da superfície dos minerais (quartzo e hematita) com reagentes de flotação (Flotigam<sup>®</sup>EDA ou Flotisor<sup>®</sup>5530 nas dosagens de 75 mg/L e 200 mg/L em pH=10), o ângulo de contato ( $\Theta$ ) dos minerais imersos nas soluções apresentadas na Tabela 4 foi determinado por meio da técnica da bolha cativa, a temperatura constante (20°C), conforme procedimentos experimentais apresentados na Seção 5.2.2;

(c) Valores de  $\cos\Theta$  foram plotados em função da tensão superficial do líquido em que estavam imersos, permitindo-se determinar graficamente a magnitude da tensão superficial crítica de molhabilidade de cada mineral, de acordo com o que ilustra a Figura 6.

### 5.2.1 Medidas de tensão superficial ( $\gamma_{LG}$ ) da água e de soluções

As medidas de tensão superficial da água e também das soluções apresentadas na Tabela 4 foram executadas a 20°C, em pH=10, através do tensiômetro Kruss K100, ilustrado a Figura 9.

Figura 9 – Ilustração do tensiômetro K100.

(A) Visão geral; (B) Acessórios usados na medição: cubeta de vidro e placa de platina.



A medição da tensão superficial da água e soluções (Tabela 4) foi realizada conforme os seguintes procedimentos:

- (a) A borda da placa de platina é colocada em contato com a superfície do líquido, que avança sobre a mesma, puxando-a para si;
- (b) O equipamento aplica uma força de igual magnitude, porém com direção e sentido contrário, denominada Força de Wilhelmy ( $F_w$ );
- (c) A tensão superficial do líquido é calculada automaticamente pelo software ADVANCE<sup>®</sup> por meio da Força de Wilhelmy, utilizando a Equação (8);
- (d) Uma vez que a magnitude da tensão superficial de soluções varia com o tempo, o software ADVANCE<sup>®</sup> foi acertado para calcular a média das últimas 60 medidas que apresentam desvio padrão de 0,01mN/m.

$$\gamma = \frac{F_w}{l_w \cdot \cos\theta} \quad (8)$$

Onde:

$l_w$  = comprimento da placa;

$\theta$  = ângulo de contato =  $0^\circ$

### 5.2.2 Medida do ângulo de contato ( $\theta$ )

Medidas de ângulo de contato ( $\Theta$ ) foram realizadas com a superfície polida dos corpos de prova dos minerais (quartzo e da hematita) que se encontravam imersos nas soluções apresentadas na Tabela 4 . Elas foram executadas a  $20^\circ\text{C}$  no goniômetro Kruss DSA25, ilustrado na Figura 10.

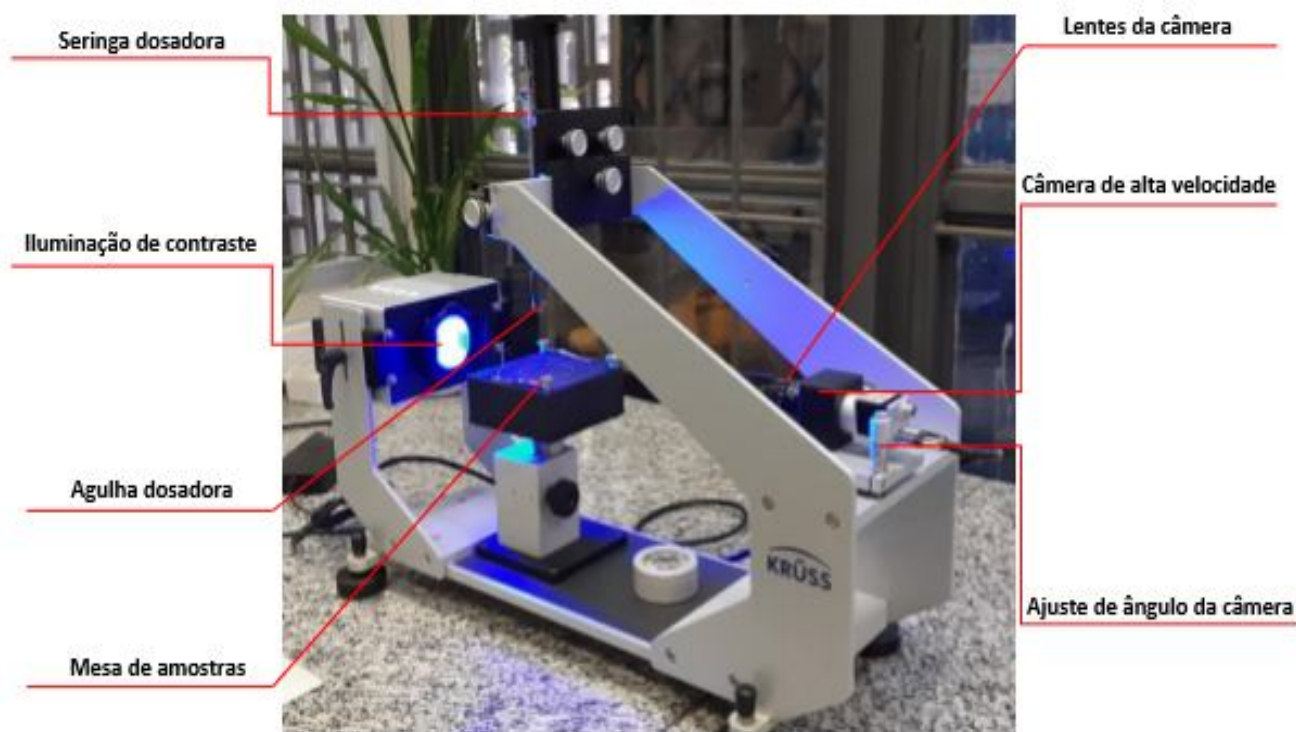
Para realização de cada medida de  $\Theta$ , fez-se uso de uma cubeta de vidro preenchida com soluções de metanol/água (Tabela 4) onde a seção polida do mineral estava imersa. Adotou-se o Método da Bolha Cativa, que consiste no lançamento de uma bolha sobre a superfície polida do mineral em contato com a fase líquida. A bolha é gerada por uma agulha anzol de dimensão definida ( $d = 0,487\text{mm}$ ) e sua imagem é capturada por uma câmera, que transfere a imagem a ser analisada pelo software ADVANCE<sup>®</sup> (Kruss), fornecendo o valor do ângulo de contato por meio do melhor ajuste matemático do contorno da bolha e do contato desta com a superfície sólida.

Cada determinação de ângulo de contato era, pois, realizada através dos seguintes passos:

- (a) Limpeza da superfície dos corpos de prova (quartzo e hematita);
- (b) A superfície de cada corpo de prova era submetida a condicionamento por 1 minuto com soluções de Flotigam<sup>®</sup>EDA ou Flotisor<sup>®</sup>5530 (75 mg/L e 200 mg/L), em pH 10 e temperatura de  $20^\circ\text{C}$ ;
- (c) Logo após este estágio, a seção polida era imersa nas diferentes soluções (Tabela 4), medindo-se o ângulo de contato

(d) As medidas foram executadas em triplicata, calculando-se a média aritmética e desvio padrão.

Figura 10 – Equipamento DSA25 (Krüss) utilizado para as medidas de ângulo de contato



### 5.2.3 Determinação da tensão superficial crítica de molhabilidade dos minerais

Com base nos valores de tensão superficial da água e também de soluções metanol/água medidos de acordo com os procedimentos descritos na Seção 5.2.1, assim como na magnitude do ângulo de contato ( $\Theta$ ) de hematita e quartzo imersos nas mesmas soluções (Seção 5.2.2), determinou-se graficamente a tensão superficial crítica de molhabilidade de quartzo e hematita (após terem sido condicionados com os agentes coletores), plotando-se a magnitude do  $\cos\Theta$  em função da tensão superficial da solução em que o mineral estava imerso (Figura 6).

### 5.2.4 Flotação de quartzo com Flotigam<sup>®</sup>EDA

Ensaios de flotação versus tempo em escala de bancada com amostra de quartzo de alta pureza fornecida pela Mineração Jundu foram executados em pH=10 com 5mg/L e 30mg/L de Flotigam<sup>®</sup>EDA. O modus operandi dos ensaios é descrito a seguir:

- (a) A polpa era preparada com 400 gramas do mineral e 700mL de água destilada na própria célula de flotação, adicionando-se NaOH para acerto de pH=10;



- (b) Adicionava-se Flotigam<sup>®</sup>EDA, permitindo um condicionamento de 1 minuto, quando o ar era introduzido no sistema, iniciando o processo de flotação;
- (c) Em cada ensaio, a massa de quartzo flotada era coletada nos mesmos intervalos de tempo até a exaustão da espuma;
- (d) Após a flotação, os produtos que flutuaram e afundaram eram secados e pesados, determinando-se a recuperação de quartzo através da Equação (9).

$$R = 100 \left( \frac{F}{F+A} \right) \quad (9)$$

Onde:

R = Recuperação de quartzo (%)

F = Massa do produto flutuado em cada intervalo de tempo  $\Delta t$ ;

A = Massa do produto afundado em cada intervalo de tempo.

A constante cinética de flotação (k) foi obtida para cada condição experimental (5mg/L versus 30mg/L) através da função *curve fitting* do Software ORANGE<sup>®</sup> fornecido pela Universidade de São Paulo, com base num modelo cinético de primeira ordem, de acordo com a Equação (10).

$$R = R_{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad (10)$$

Onde:

R = recuperação de quartzo (%) obtida em cada instante t;

$R_{\infty}$  = Recuperação de quartzo se o tempo de flotação fosse infinito.

k = constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ ).

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Tensão superficial da água e de soluções metanol/água

Na Tabela 5 são apresentados resultados de medidas da tensão superficial da água pura e soluções compostas por etanol e água (Tabela 4) realizadas a 20°C. Como era de se esperar, nela se observam valores decrescentes na magnitude da tensão superficial à medida que se aumenta a concentração de metanol na mistura. Tais soluções foram utilizadas para se emergir os corpos de prova contendo as superfícies polidas de hematita e quartzo.

Conforme se observa na Tabela 5, todas as medidas exibiram um desvio padrão de no máximo 0,3 erg/cm<sup>2</sup>, que corresponde a um erro relativo de 0,5%. Estes resultados corroboram o que Martins (2009) publicou em sua tese de doutorado.

### 6.2 Determinação da tensão superficial crítica de molhabilidade para quartzo/Flotigam<sup>®</sup>EDA

Após o condicionamento de uma seção polida de quartzo com Flotigam<sup>®</sup>EDA (concentração de 75 mg/L em pH=10), mergulhava-se o corpo de prova em soluções aquosas de tensão superficial conhecida (Tabela 5), medindo-se o ângulo de contato ( $\Theta$ ).

Plotando-se o cosseno de  $\Theta$  em função da tensão superficial das soluções, obtiveram-se os resultados exibidos na Figura 11, onde se determinou graficamente a tensão superficial crítica de molhabilidade ( $\gamma_c = 35,1$  erg/cm<sup>2</sup>) do mineral dentro das condições de contorno que caracterizaram o experimento.

Repetindo-se o mesmo procedimento experimental à superfície de quartzo condicionada com Flotigam<sup>®</sup>EDA em meio básico (pH=10) e concentração mais alta (200 mg/L), obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 12, onde se determinou graficamente a magnitude da tensão superficial crítica de molhabilidade ( $\gamma_c = 33,7$  erg/cm<sup>2</sup>) do quartzo para esta condição experimental complementar. Os resultados são compilados na Tabela 6.

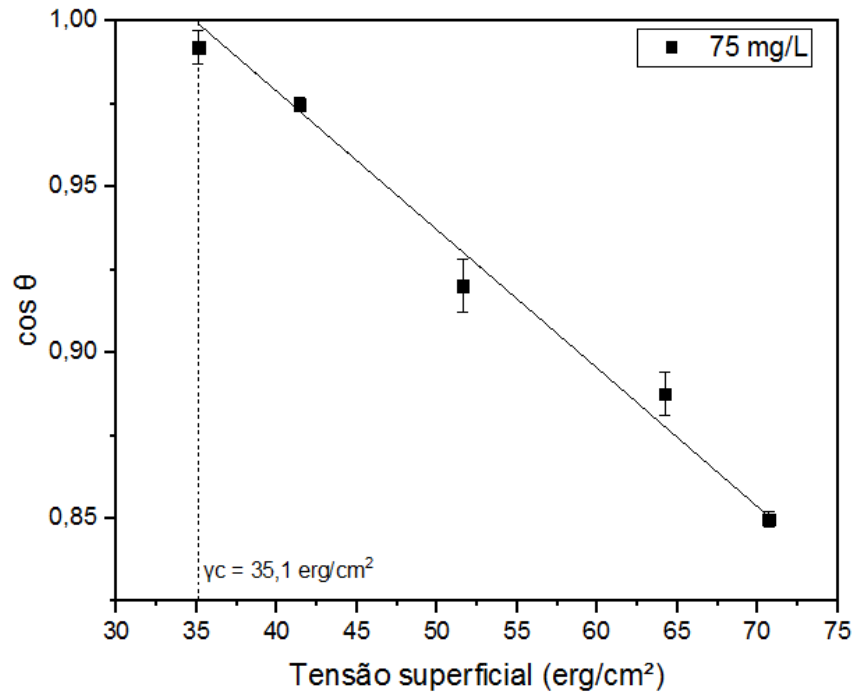
Tabela 6 – Tensão superficial crítica de molhabilidade de quartzo previamente condicionado em pH=10 com Flotigam<sup>®</sup>EDA (75mg/L e 200mg/L) em 20°C.

Dosagem de coletor (mg/L)	Tensão superficial crítica de molhabilidade (erg/cm <sup>2</sup> )
75	35,1
200	33,7

Tabela 5 – Resultados de medidas de tensão superficial da água e de soluções ( 20°C).

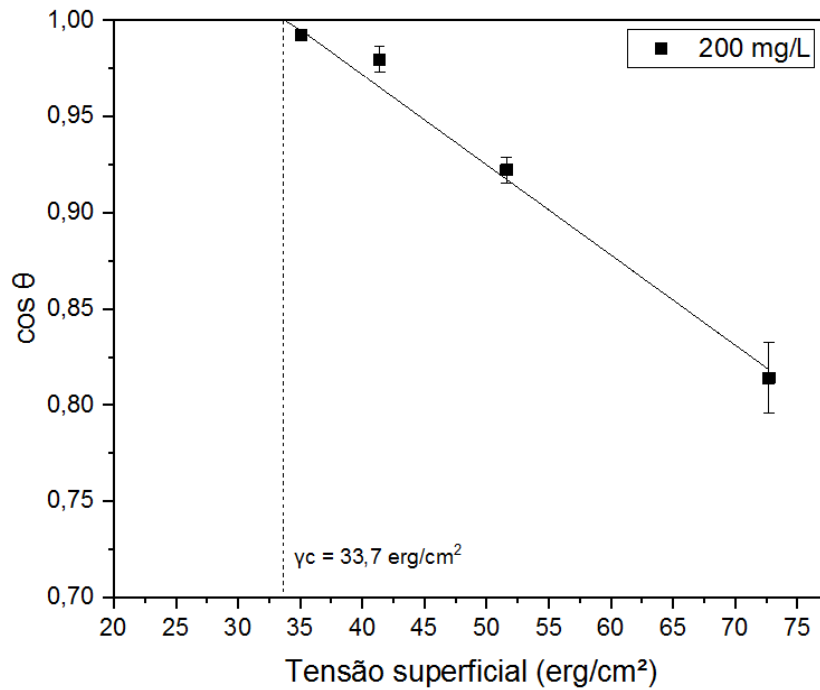
Composição da fase líquida		Tensão superficial (mN/m)	Média $\pm$ desvio padrão (mN/m)
Metanol (%)	Água (%)		
0	100	72,7	72,7 $\pm$ 0,0
		72,8	
		72,7	
1	99	70,7	70,7 $\pm$ 0,0
		70,7	
		70,7	
5	95	64,1	64,2 $\pm$ 0,3
		64,5	
		63,9	
10	90	59,7	59,3 $\pm$ 0,4
		59,0	
		59,1	
20	80	51,6	51,6 $\pm$ 0,3
		51,9	
		51,3	
40	60	41,4	41,4 $\pm$ 0,1
		41,4	
		41,3	
60	40	35,0	35,1 $\pm$ 0,1
		35,0	
		35,2	

Figura 11 – Ângulo de contato ( $\cos\theta$ ) do quartzo (\*) versus tensão superficial de soluções (20°C).



(\*) após condicionamento do quartzo com 75mg/Lde Flotigam®EDA.

Figura 12 - Ângulo de contato ( $\cos\theta$ ) do quartzo (\*) versus tensão superficial de soluções (20°C).

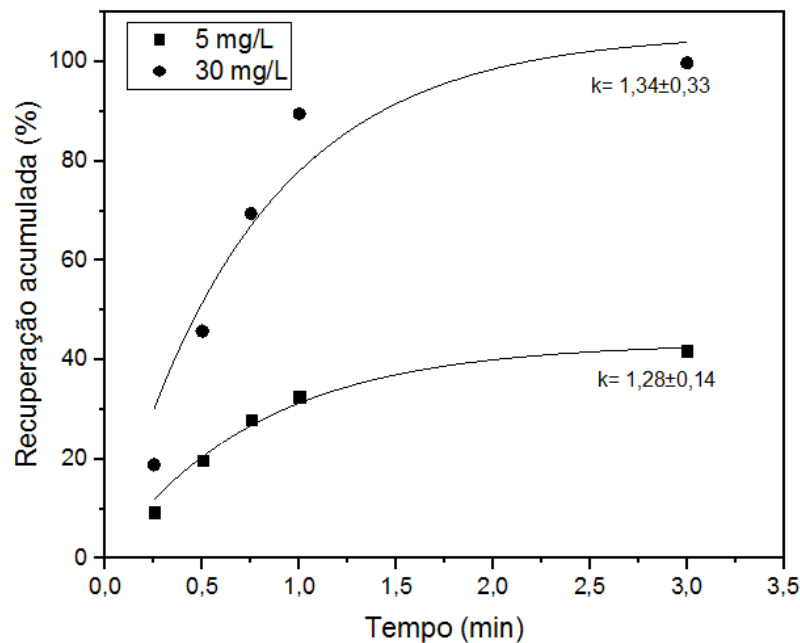


(\*) após condicionamento do quartzo com 200mg/Lde Flotigam®EDA

Resultados de ensaios de flotação de quartzo puro com Flotigan®EDA em pH=10 em concentrações de 5mg/L e 30mg/L (Figura 13) indicam que a dosagem de 5mg/L é deficiente e a concentração de 30mg/L é ótima, visto que:

- (a) Realizando-se a flotação com coletor na concentração de 30mg/L foi possível obter recuperação de 99% dentro do intervalo de tempo de 3 minutos;
- (b) Nesta mesma concentração de 30mg/L, a constante cinética é de  $1,34\text{min}^{-1}$ , sinalizando uma excelente condição de colisão entre bolhas de ar e partículas de quartzo, seguida de adesão e preservação do agregado partícula/bolha;
- (c) Recuperação de quartzo e constante cinética de flotação que foram obtidas com mais baixa dosagem de coletor (5mg/L) sugerem que tal dosagem é inadequadamente baixa.

Figura 13 – Recuperação de quartzo versus tempo de flotação em escala de bancada em pH=10 (Flotigan®EDA 5mg/L e 30mg/L).



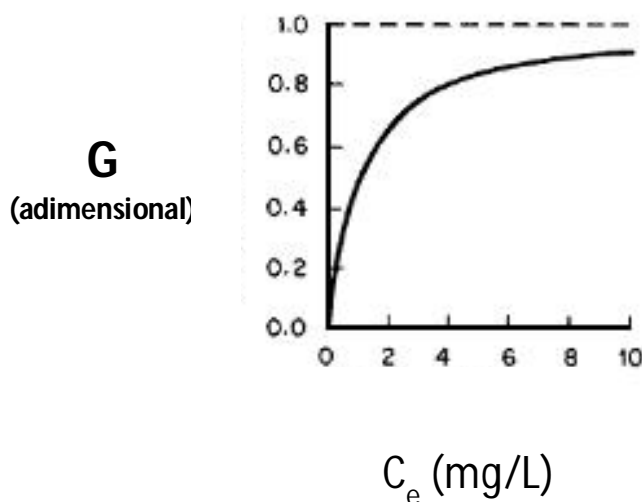
Com base nos resultados apresentados na Figura 13 se deduz que as dosagens de 75mg/L e 200mg/L adotadas nas medidas de ângulo de contato simulam uma situação nas usinas da Vale onde os operadores, no afã de reduzir o teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado de hematita, optam por aumentar a dosagem de coletor e, por total desinformação, prejudicam ainda mais o desempenho do processo.

Comparando-se as duas situações experimentais (Flotigan®EDA 75mg/L versus 200mg/L) a que se submeteu a seção polida do quartzo, verifica-se um decréscimo de somente  $1,4\text{erg/cm}^2$  na magnitude da tensão superficial crítica de molhabilidade desse mineral quando se aumentou a concentração do coletor em

2,7 vezes. Este comportamento sugere que a adsorção do coletor (éter amina) na interface quartzo/solução está próxima da saturação. Tal inferência é baseada numa isoterma clássica de Langmuir (Figura 14), onde é importante ressaltar que:

- (a) Na ordenada, tem-se o grau de saturação ( $G$ ) da superfície do adsorvente em função da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) do adsorvato (mol/L) em solução. Quando  $G=1$  todos os sítios ativos existentes na superfície do adsorvente se encontram preenchidos pelo adsorvato;
- (b) Tal isoterma se baseia na premissa de que todos os sítios superficiais existentes na superfície do adsorvente (quartzo) exercem mesma atração sobre o adsorvato (coletor) indistintamente. Isto parece bastante pertinente para a presente situação experimental, visto que os sítios ativos da superfície do quartzo são cargas negativas que atraem o coletor catiônico (éter amina) para a interface mineral/solução.

Figura 14 – Grau de saturação da superfície de um sólido em função da concentração de equilíbrio do adsorvato.



Fonte: Rabockai, 1979.

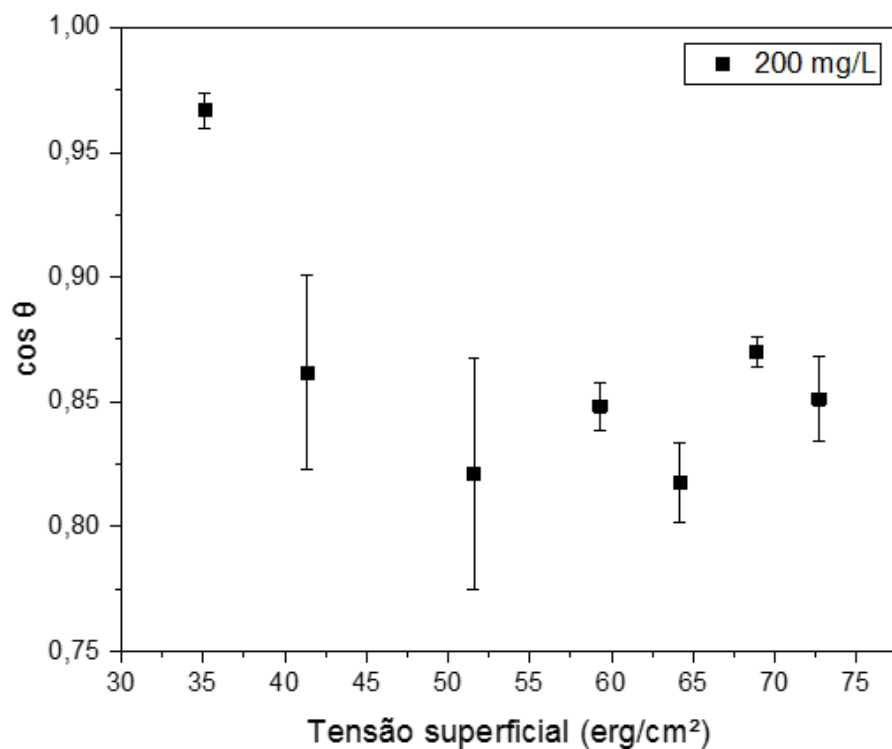
Infere-se com base no raciocínio ilustrado na Figura 14 que as concentrações de coletor adotadas nos procedimentos experimentais deste relatório (75mg/L e 200mg/L) levam a uma adsorção muito próxima da saturação da superfície do quartzo, haja vista que ensaios de flotação em bancada com quartzo puro com o mesmo coletor na concentração de 30mg/L ( pH=10) propiciam uma recuperação de quase 100%, conforme ilustra a Figura 13.

### 6.3 Determinação da tensão superficial crítica de molhabilidade para quartzo/Flotisor<sup>®</sup>5530

Após o condicionamento de uma seção polida de quartzo com Flotisor<sup>®</sup>5530 (concentração de 200 mg/L em pH=10), mergulhou-se o corpo de prova em soluções aquosas de tensão superficial conhecida (Tabela 5),

medindo-se o ângulo de contato ( $\Theta$ ). Plotando-se o cosseno de  $\Theta$  em função da tensão superficial das soluções, obtiveram-se os resultados exibidos na Figura 15, onde se verifica que os pontos não podem ser plotados em uma linha reta, da mesma maneira que se observou com o mesmo mineral na presença de éter amina.

Figura 15 - Ângulo de contato ( $\cos\Theta$ ) do quartzo (\*) versus tensão superficial de soluções (20°C).



(\*) após condicionamento do quartzo com 200mg/L de Flotisor®5530

Os resultados da Figura 15 indicam que a adsorção de Flotisor®5530 em quartzo pode ser tão reversível que, após condicionamento com o coletor, ao se colocar a superfície do quartzo em contato com soluções de água/metanol, o coletor é removido da superfície e se incorpora à solução. Trata-se de um comportamento que causa preocupação e deve ser o objeto de estudos mais detalhados na próxima fase deste projeto. De fato, como as características do coletor Flotisor®5530 não são totalmente conhecidas e os estudos fundamentais sobre sua interação com o quartzo estão incipientes, faz-se necessário dar bastante ênfase à caracterização desse coletor nas próximas etapas.

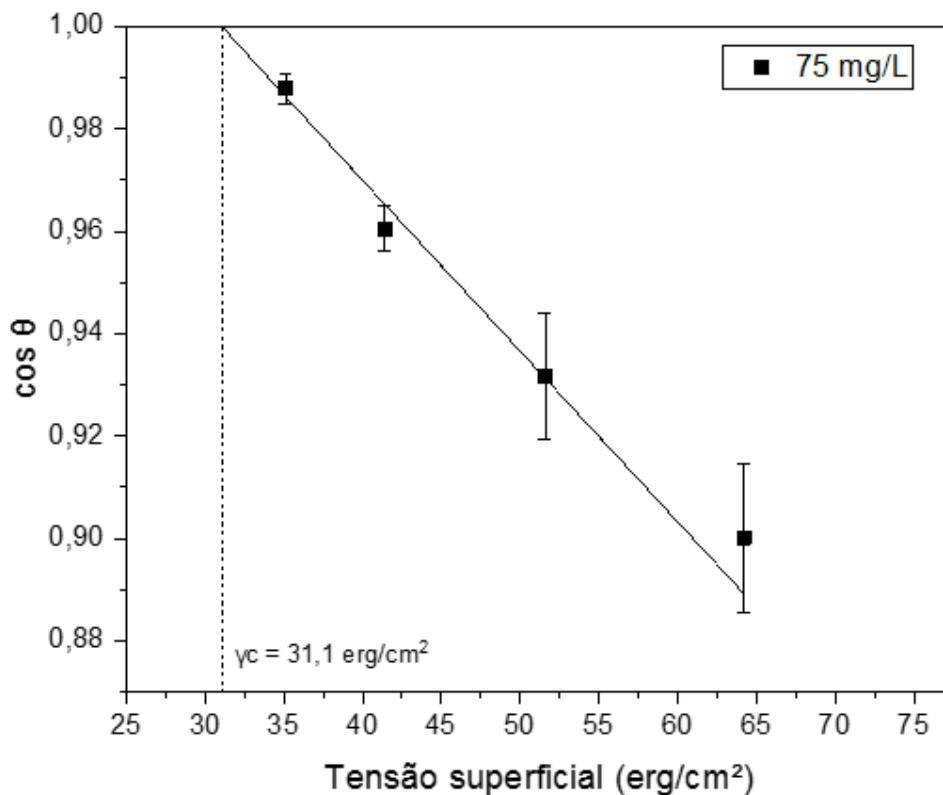
### 6.3 Determinação da tensão superficial crítica de molhabilidade para hematita

Dos estudos anteriores se sabe que os coletores catiônicos Flotigam®EDA e Flotisor®5530 apresentam interação com hematita menos intensa do que com o quartzo. Contudo, a depender da concentração do coletor em solução, pode haver suficiente adsorção para aumentar o ângulo de contato, permitindo a flotação de

hematita. Desta maneira, optou-se por estudar de forma comparativa a interação dos coletores Flotigam<sup>®</sup>EDA com o Flotisor<sup>®</sup>5530 com hematita, visando determinar qual dos reagentes abordados nesta pesquisa apresenta melhores condições de flotação.

O resultado das medidas de ângulo de contato de seção polida de hematita previamente condicionada com 75mg/L de Flotigam<sup>®</sup>EDA (pH=10) em função da tensão superficial de soluções encontra-se na Figura 16, onde se pode determinar graficamente um valor para a tensão superficial crítica de molhabilidade de  $\gamma_c = 31,1$  erg/cm<sup>2</sup>. Tal magnitude indica que a superfície do mineral encontra-se bastante saturada de coletor.

Figura 16 – Ângulo de contato de hematita (\*) versus tensão superficial de soluções (20°C)



(\*) Hematita previamente condicionada com 75mg/L de Flotigam<sup>®</sup>EDA.

Comparando-se os resultados da Figura 16 com os da Figura 11 se verifica que os valores do  $\cos\theta$  obtidos com hematita/éter amina são inferiores aos obtidos com o quartzo com mesmo coletor na mesma concentração (75mg/L), pois o maior ângulo de contato obtido foi de 21°, indicando que o coletor Flotigam<sup>®</sup>EDA apresenta menor afinidade pela superfície da hematita. Tal comportamento já era esperado em função das partículas de hematita apresentarem potencial zeta menos negativo que o quartzo nesta faixa de pH.

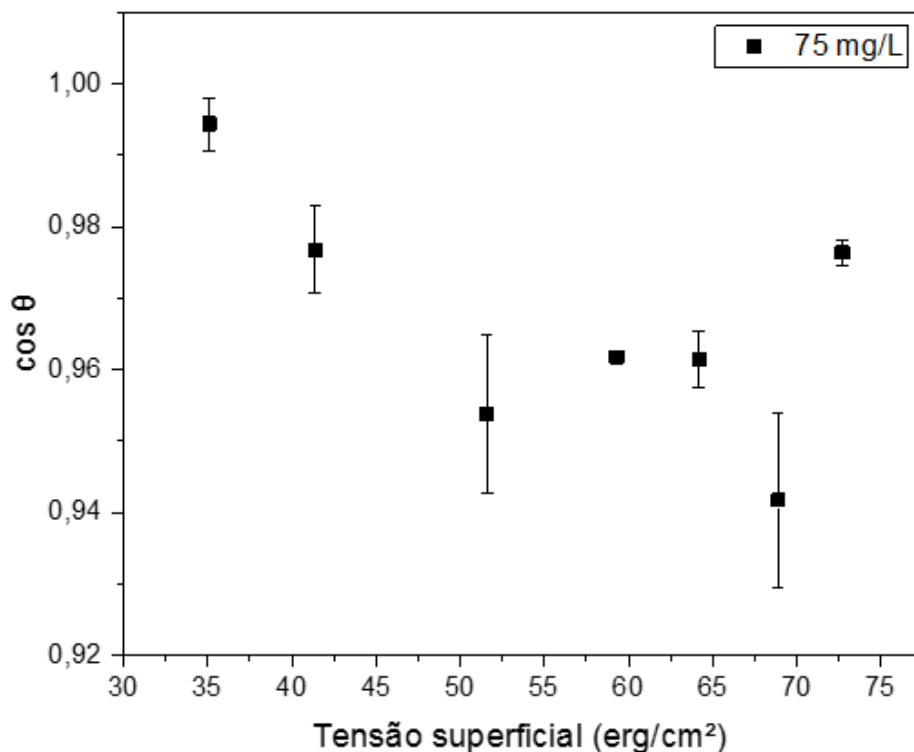
Também se constata que, para a hematita, a total molhabilidade por água é atingida em menor tensão superficial do que para o quartzo ( $\gamma_c = 35,1$  erg/cm<sup>2</sup>). Portanto, caso a tensão superficial do bulk no sistema



de flotação reversa de minério de ferro apresente valores  $31,1 < \gamma_{SG} < 35,1 \text{ erg/cm}^2$ , a superfície do quartzo ficaria hidrofílica, enquanto a superfície da hematita, se não estiver deprimida por amido, estaria ainda hidrofobizada pela ação do Flotigam<sup>®</sup>EDA (em tensão superficial maior que  $31,1 \text{ erg/cm}^2$ ). Frente à atual rota de concentração de minério de ferro por flotação nas usinas da Vale, a hematita não iria flotar, pois a superfície hidrofílica é garantida pela prévia adsorção do depressor (amido). Porém, partículas de hematita que não foram adequadamente deprimidas pelo amido poderiam ir para a espuma por flotação verdadeira. De fato, saber se a hematita se reporta ao rejeito por flotação verdadeira ou por arraste hidrodinâmico é uma condição chave para o controle do processo de flotação em escala industrial. Resultados do convênio EPUSP/ITV geraram subsídios neste sentido e foram publicados em prestigiada revista internacional (NYKANEN et al, 2018).

Após o condicionamento de uma seção polida de hematita com Flotisor<sup>®</sup>5530 (concentração de 75 mg/L em pH=10), mergulhou-se o corpo de prova em soluções aquosas de tensão superficial conhecida (Tabela 5), medindo-se o ângulo de contato ( $\Theta$ ). Plotando-se o cosseno de  $\Theta$  em função da tensão superficial das soluções, obtiveram-se os resultados exibidos na Figura 17.

Figura 17 – Ângulo de contato de hematita (\*) versus tensão superficial de soluções (20°C)



(\*) Após condicionamento com Flotisor<sup>®</sup>5530 (75mg/L em pH=10).

Observam-se na Figura 17 os mesmos resultados incoerentes também verificados para o quartzo com o coletor Flotisor<sup>®</sup>5530 e nas mesmas condições experimentais (75mg/L em pH=10), conforme Figura 15. Este comportamento pode indicar interação fraca e reversível entre coletor e mineral. De fato, a adsorção de Flotisor<sup>®</sup>5530 em hematita pode ser tão reversível que, após condicionamento, ao se colocar a superfície do mineral em contato com soluções de água/metanol, o produto é removido da superfície e se incorpora à solução. Trata-se de um comportamento que causa preocupação e deve ser o objeto de estudos mais detalhados na próxima fase deste projeto. Devido às características do coletor Flotisor<sup>®</sup>5530 não serem ainda bem conhecidas e os estudos fundamentais sobre sua interação com o quartzo estão em fase de desenvolvimento, faz-se necessário dar bastante ênfase à caracterização desse coletor nas próximas etapas.

## 7 CONCLUSÕES

Com relação ao quartzo e hematita na presença de Flotigam<sup>®</sup>EDA, é possível concluir:

- (a) Medidas de ângulo de contato de quartzo após condicionamento em pH=10 com 75mg/L e 200mg/L do coletor tradicionalmente adotado nos circuitos industriais da Vale (Flotigam<sup>®</sup>EDA) mostraram ângulos de contato abaixo de 40°. Isto significa que as dosagens adotadas nos experimentos deste relatório são muito superiores àquelas utilizadas comumente em ensaios de flotação em bancada ou escala industrial. Trata-se de uma ilustração do que pode acontecer numa usina quando seus operadores, no afã de diminuir o teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado, aumentam excessivamente a dosagem de coletor. Mesmo nessas condições agudas, a tensão superficial crítica de molhabilidade do mineral foi de 35,1 erg/cm<sup>2</sup> (para concentração de 75mg/L) e 33,7 erg/cm<sup>2</sup> (para a concentração de 200mg/L). Estes resultados sinalizam uma interação robusta entre quartzo e éter amina, com baixa reversibilidade quando a superfície do corpo de prova foi imersa em água pura ou soluções metanol/água (com mais baixa tensão superficial). Conhecendo-se o comportamento do mineral e de sua interação com o coletor sob condições extremas, pode-se inferir a robustez da interação.
- (b) Se nos processos industriais da Vale, o coletor for dosado de modo a gerar tensões superficiais tão baixas como 35,1 erg/cm<sup>2</sup>, espera-se que os ângulos de contato do quartzo serão inferiores a 40° e isto acarretará em prejuízo ao desempenho do processo de flotação;
- (c) As medidas de ângulo de contato de hematita após condicionamento em pH=10 com 75mg/L do coletor Flotigam<sup>®</sup>EDA produziram valores máximos da ordem de 30°. Este comportamento indica que a hematita interage com o coletor em menor intensidade do que com o quartzo. Na presença de depressor, tal comportamento seria ainda mais evidenciado;
- (d) A tensão superficial crítica de molhabilidade da hematita previamente condicionada com o coletor foi de 31,1 erg/cm<sup>2</sup>, indicando que a superfície do mineral se encontrava bastante saturada de coletor nesta

concentração de 75mg/L. Tal situação indica que o mineral teria pouca tendência de se reportar ao produto flutuado (rejeito) por flotação verdadeira.

Com relação ao quartzo e hematita na presença de Flotador<sup>®</sup>5530, é possível concluir:

- (a) Medidas de ângulo de contato obtidas com quartzo e hematita após condicionamento com o coletor Flotador<sup>®</sup>5530 em concentrações tão altas como 75mg/L apresentaram resultados com tão baixo grau de reprodutibilidade que se levanta suspeita sobre uma fraquíssima interação de tal coletor com ambos minerais.
- (b) Devido ao fato do coletor Flotador<sup>®</sup>5530 ainda ser pouco estudado e caracterizado, faz-se necessário nas próximas etapas realizar estudos complementares de adsorção na interface quartzo/solução e hematita/solução a fim de elucidar tal comportamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CONVÊNIO ITV/EPUSP (2018) **Subsídios para otimizar a concentração de minério de ferro – do laboratório à indústria**. Relatório parcial, São Paulo.
- DRZYMALA, J. (1994) Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.50, p.143-185.
- FOWKES, F.M. (1962) Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v.66, p.383.
- FOWKES, F.M. (1964) Attractive forces at interfaces. **Industrial and Engineering Chemistry**, Easton, v.56, n.12, p.40-52.
- FOX, H.W.; ZISMAN, W.A. (1950) The spreading of liquids on low energy surfaces I: polytetrafluoroethylene. **Journal of Colloid Science**, New York, v.5, p.514-531.
- GOOD, R.J.(1993) Contact angle, wetting and adhesion: a critical review. In: MITTAL, K.L. (Ed.) **Contact angle, wettability and adhesion**. Utrecht: VSP, p.3-36.
- LASKOWSKI, J. (1986) The relationship between floatability and hydrophobicity. In: SOMASUNDARAN, P. (Ed.) **Advances in mineral processing**. Littleton: SME, Chapter 11, p.189-208.
- LEJA, J. (1982) **Surface chemistry of froth flotation**. New York: Plenum Press.
- MARTINS, M. (2009) **Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação**. Tese de doutorado em engenharia mineral - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- MOY, E.; LI, D. (1992) Solid/fluid interfacial tensions from contact angles: corroboration by independent approaches. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.39, p.257-297.
- NEUMANN, A.W.; GOOD, R.J. (1979) Techniques of measuring contact angles. In: GOOD, R.J. and STROMBERG, R.R. (Eds) **Surface and colloid science**. Plenum Press, New York, p.31-91.
- NYKANEN, V.P.S; BRAGA, A.S.; SOUZA PINTO, T.C.; MATAI, P.H.L.S.; LIMA, N.P.; LEAL FILHO, L.S.; MONTE, M.B.M. (2018) True Flotation versus Entrainment in Reverse Cationic Flotation for the Concentration of Iron Ore at Industrial Scale. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, .
- OWENS, D.K.; WENTD, R.C. (1969) Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.13, p.1741-1747.
- OZCAN, O. (1992) Classification of minerals according to their critical surface tension of wetting values. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, n.34, p.191-204.
- RABOCKAI, T. (1979) **Físico-química de superfícies**. Washington: OEA, 128 p. (Série de Química).
- SHAW, D.J.(1975) **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher, 185 p.
- SOMORJAI, G.A. (1972) **Principles of surface chemistry**. New Jersey: Prentice-Hall,. Chapter 2, p.52-81.
- ZISMAN, W.A. (1964) Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. **Advances in Chemistry Series**, Washington, v.43, p.1-51.