

# **CETEM**

**Centro de Tecnologia Mineral  
Ministério da Ciência e Tecnologia**

**Coordenação de Processos Mineraiis – COPM**

## **Processos de Agregação**

Carlos Adolpho Magalhães Baltar

**Rio de Janeiro  
Agosto/2010**

**CCL00350010**

**Comunicação Técnica elaborada para o Livro Tratamento de Minérios, 5ª Edição – Capítulo 13 – pág. 559–594.  
Editores: Adão B. da Luz, João Alves Sampaio e  
Sílvia Cristina A. França.**

## PROCESSOS DE AGREGAÇÃO

**Carlos Adolpho Magalhães Baltar**

Engenheiro de Minas pela UFPE, Doutor em  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela COPPE-UFRJ  
Professor do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE



## INTRODUÇÃO

---

Em uma operação de espessamento, com partículas de mesma densidade, as de maior tamanho têm maior velocidade de sedimentação. Esse fato é quantificado pela Lei de Stokes, para partículas esféricas, incompressíveis, em queda livre e regime laminar:

$$V = gd^2 (\rho_1 - \rho_2) / 18 \eta \quad [1]$$

onde:

V é a velocidade terminal da partícula, g é a aceleração gravitacional;

d é o diâmetro da esfera;

$\rho_1$  e  $\rho_2$  a densidade da partícula e do líquido, respectivamente;

$\eta$  representa a viscosidade absoluta do meio.

Considerando-se que a eficiência do espessamento depende da velocidade de sedimentação das partículas, a equação de Stokes evidencia a importância da agregação das partículas finas como meio de se aumentar a eficiência da operação.

## SISTEMAS COLOIDAIS

---

Partículas com dimensões coloidais sedimentam com velocidade extremamente lenta, conforme pode ser observado nos dados de Zajic (1971), apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Velocidade de sedimentação de partículas coloidais (Zajic, 1971).

Tamanho da partícula ( $\mu\text{m}$ )	Velocidade de sedimentação
1	1 mm/h
0,01	1 mm/ano

Não existe um limite granulométrico rígido para que uma partícula seja classificada como colóide. Embora, frequentemente, considere-se, como tal, partículas com pelo menos uma das dimensões entre 1  $\mu\text{m}$  e 1 nm (Hughes, 1981; Napper, 1983). A característica fundamental e comum a todos os colóides é uma elevada relação entre a área e o volume. Em uma partícula coloidal, uma fração significativa das moléculas situa-se na superfície (Tabela 2), ou seja, próximo à interface sólido-líquido, onde ocorrem fenômenos como o da formação da dupla camada elétrica e da adsorção. Isso explica a forte relação existente entre a ciência dos colóides e a química de superfície.

Tabela 2 – Proporção do número de moléculas na superfície em função do tamanho da partícula (Everett, 1988).

Tamanho <sup>(1)</sup> , mm	Relação $M_s/M_T$ <sup>(2)</sup>
10	2-3/10 milhões
$10^{-3}$	1/450
$10^{-5}$	1/4-5
(1) partículas cúbicas, considera-se o tamanho do lado.	
(2) $M_s/M_T$ , relação entre o número de moléculas na superfície e o número total de moléculas na partícula.	

À medida que o tamanho da partícula diminui, as forças de natureza física (como a da gravidade) tornam-se desprezíveis, enquanto as chamadas forças de superfície (forças estruturais, ou interações coloidais) crescem de importância e passam a determinar o comportamento dos sistemas coloidais que são caracterizados pela estabilidade, estrutura e reologia, reportados no Capítulo 14 deste livro.

A separação sólido-líquido, em uma planta de beneficiamento de minérios, envolve as operações de espessamento e filtração. Em ambos os casos, o processo é favorecido por uma desestabilização do sistema, provocada por uma agregação das partículas, geralmente, obtida com a ajuda de substâncias químicas. Na presença de partículas coloidais, o desempenho e a capacidade dos equipamentos dependem fortemente da eficiência do processo de agregação.

## PROCESSOS DE AGREGAÇÃO

A sedimentação de uma partícula coloidal, com uma velocidade próxima as que são mostradas na Tabela 1, tornaria inviável a operação de espessamento em uma planta industrial. No entanto, a equação de Stokes mostra que o aumento da velocidade de sedimentação ( $V$ ) é possível com o “aumento” do diâmetro da esfera ( $d$ ), obtido por meio de agregação das partículas.

Há três alternativas principais para o processo de agregação de partículas coloidais (Lyklema, 1988; Attia, 1992), conforme é apresentado a seguir.

**Coagulação** - ocorre quando as forças superficiais de natureza atrativa superam as de natureza repulsiva. O agregado assim formado é chamado “coágulo”.

**Floculação** - resulta da ação de um polímero de elevado peso molecular que, em geral, adsorve-se de forma simultânea na superfície de várias partículas. O agregado é denominado “floc”.

**Aglomerado** - acontece quando as partículas são agregadas por ação de um líquido imiscível, por exemplo, um óleo em uma suspensão aquosa. Nesse caso, o agregado é chamado “aglomerado”.

Apenas os dois primeiros processos (coagulação e floculação) são utilizados em operações de separação sólido-líquido.

O entendimento dos mecanismos envolvidos nos processos de agregação de partículas finas é de grande importância para as operações de espessamento e filtragem, onde a presença de partículas dispersas, com dimensões coloidais, pode resultar em significativa redução na capacidade do equipamento.

### Coagulação

Uma partícula mineral, em suspensão aquosa, adquire uma carga elétrica superficial como resultado das interações entre as espécies iônicas presentes na superfície e as moléculas de água. A consequência natural do excesso de carga elétrica na superfície de um sólido é a aproximação de íons com carga elétrica contrária (contra-íons), dando origem à formação da dupla camada elétrica na interface sólido-líquido. Como deve prevalecer a neutralidade elétrica, a quantidade de contra-íons atraídos para a proximidade da partícula deve ser exatamente a que corresponde ao excesso de carga elétrica da superfície do sólido. Nessa interface observa-se, também, a presença de íons com mesmo sinal, denominados co-íons. A presença da “nuvem” formada por contra-íons (Figura 1) dificulta a aproximação das partículas em rota de colisão impedindo a manifestação das forças atrativas de “van der Waals”.

A estabilidade dos sistemas coloidais é tratada pela teoria de DLVO, desenvolvida independentemente pelos cientistas Derjaguin e Landau (1941) e Verwey e Overbeek (1948), cujas iniciais deram origem ao nome com o qual a teoria tornou-se conhecida. Essa teoria baseia-se nas variações de energia que são observadas quando as partículas aproximam-se umas das outras. Apenas as interações de van der Waals (atrativas) e eletrostáticas (repulsivas) são consideradas. A energia potencial total de interação ( $V_T$ ) é obtida por meio de balanço das energias potenciais das interações atrativas ( $V_A$ ) e repulsivas ( $V_R$ ):

$$V_T = V_A + V_R \quad [2]$$

A agregação ocorre quando  $V_A > V_R$ , enquanto a dispersão é estável quando acontece o contrário.

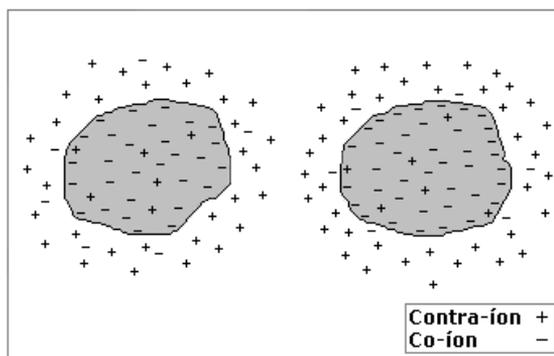


Figura 1 – Ilustração de partículas com excesso de carga elétrica negativa na superfície e contra-íons atraídos para a proximidade.

Para o caso de duas partículas esféricas e idênticas (Gregory, 1993):

$$V_A = - Aa / 12 d \quad [3]$$

$$V_R = 2 \pi \varepsilon a \zeta^2 \exp(-\kappa d) \quad [4]$$

Onde:

- A é a constante de Hamaker;
- a é o raio das partículas;
- d é a distância de separação entre as partículas;
- $\varepsilon$  é a permissividade da solução;
- $\zeta$  representa o potencial zeta;
- $\kappa$  é o parâmetro de Debye-Huckel ou o inverso da espessura da dupla camada elétrica.

Portanto, a coagulação é obtida com a redução, ou mesmo eliminação, da barreira energética repulsiva. Observa-se na Equação [4], que o objetivo pode ser alcançado pelo abaixamento do potencial zeta ( $\zeta$ ) ou pela redução da espessura da dupla camada elétrica ( $1/\kappa$ ). Alguns procedimentos práticos permitem a minimização da barreira energética:

(a) Alterar a carga elétrica superficial da partícula.

A alteração da carga elétrica superficial ocorre por ação de íons determinantes de potencial (idp). Em sistemas com minerais em que as espécies  $H^+$  e  $OH^-$  são determinantes de potencial (especialmente, óxidos e silicatos), a coagulação pode ser obtida por meio do controle do pH.

(b) Promover a adsorção específica de íons.

A presença, na camada de Stern, de íons especificamente adsorvidos provoca o abaixamento do potencial zeta, se forem de carga elétrica oposta à da superfície.

(c) Provocar a compressão da dupla camada elétrica.

A compressão da dupla camada elétrica verifica-se com adição de eletrólitos. É o que ocorre nas estações de tratamento de água, onde se costuma usar sulfato de alumínio para precipitar os sólidos em suspensão.

A coagulação é conseguida com a adição de eletrólitos inorgânicos multivalentes. Usam-se, em geral, cátions hidrolisáveis, como  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ . Ainda que alguns polímeros sintéticos com baixo peso molecular ( $2 \times 10^4$  a  $1 \times 10^5$ ), geralmente catiônicos, são citados como coagulantes (Richstfdon e Connelly, 1988; Hogg, 2000). A rigor, a ação desses reagentes, apesar de estar relacionada a uma neutralização da carga elétrica da

superfície mineral, representa um mecanismo de floculação por reversão localizada de carga (Attia, 1992; Gregory, 1978; Somasundaran e Ramachandran, 1988).

Na verdade, além das forças eletrostáticas e de van der Waals, outras interações superficiais podem participar do processo de coagulação: as forças repulsivas de hidratação (Pashley e Israelachvili, 1984), as atrativas de natureza hidrofóbica (Claesson e Christenson, 1988) e as forças estéricas, que em geral são repulsivas (Napper, 1977).

### **Floculação**

A floculação caracteriza-se pela ação de um polímero, necessariamente solúvel em água, denominado floculante, que promove a agregação de partículas finas em forma de flocos.

Os polímeros podem ser classificados quanto à sua origem, carga elétrica e peso molecular. Dessa forma, os floculantes podem ser: naturais, modificados ou sintéticos; neutros, aniônicos ou catiônicos e de baixo, médio ou elevado peso molecular.

### **FATORES QUE INFLUENCIAM A EFICIÊNCIA DA FLOCULAÇÃO**

---

A floculação é um processo complexo cuja eficiência depende, entre outros, dos seguintes fatores: (a) escolha apropriada do floculante; (b) forma de aplicação; (c) ambiente químico; (d) sistema hidrodinâmico (e) estado da molécula; e (f) tamanho das partículas.

#### *(a) Escolha do Floculante*

A escolha do reagente deve levar em consideração, inicialmente, a finalidade da floculação. Assim, na operação de espessamento o mais importante é o tamanho do floco, enquanto na filtração o floco deve ser compacto, com um mínimo de água retida em seu interior. Flocos resistentes são desejáveis em situações onde o manuseio envolve etapas de bombeamento.

Em todos os casos, o tamanho da cadeia (peso molecular), a natureza da carga elétrica (neutra, positiva ou negativa), a densidade de carga e as características químicas dos grupos ativos da molécula são características importantes que devem ser considerados na escolha do floculante.

Com relação ao tamanho da cadeia, os polímeros podem ser classificados como de baixo ( $PM < 10^5$ ), médio ( $10^5 < PM < 10^6$ ) ou elevado peso molecular ( $PM > 10^6$ ). O peso molecular de um polímero pode ser estimado a partir da determinação da viscosidade intrínseca da solução (Baltar, 1997). Por sua vez, um polieletrólito pode ser considerado como de baixa (abaixo de 25%), média (entre 25% e 50%) ou de alta densidade de carga (acima de 50%), dependendo da quantidade de monômeros ionizados. A densidade de carga de um polieletrólito pode ser estimada por titulação (Bolto e Gregory, 2007).

(b) Forma de Adição

Conforme é ilustrado na Figura 2, na desestabilização de uma suspensão por ação de um floculante polimérico, vários processos podem ocorrer de forma simultânea (Hogg, 1988; Gregory, 1992):

- (i) homogeneização do polímero na suspensão;
- (ii) adsorção da molécula na superfície do sólido,
- (iii) acomodação das moléculas adsorvidas;
- (iv) formação e crescimento dos flocos;
- (v) quebra dos flocos.

A completa homogeneização de um polímero em uma suspensão ocorre após haver decorrido um determinado tempo de sua adição. Assim, a adsorção pode acontecer antes da homogeneização. É fácil imaginar que no instante imediato à adição do polímero forma-se uma região com uma grande concentração de floculante (Hogg, 1988; Gregory, 1988). Como consequência, as partículas nessa região ficam inteiramente recobertas pelas moléculas poliméricas e adquirem uma estabilização estérica. Na prática, esse fenômeno é refletido na turbidez do sobrenadante.

Portanto, a forma de adição do polímero é um fator determinante no desempenho do floculante. Para se evitar a *overdose* em parte das partículas, a solução do floculante deve ser adicionada na forma mais diluída possível e sob forte agitação.

A agitação durante a adição do polímero deve ser tal que contribua o máximo possível para a redução do tempo necessário à completa homogeneização. O limite da agitação deve estar relacionado ao início do processo de ruptura da molécula do polímero que reduz drasticamente a sua capacidade para a formação de “pontes”.

A adição do floculante por etapas foi sugerida por diversos autores (Moudgil e Shah, 1986; Moss, 1978) como forma de promover uma melhor distribuição do polímero na suspensão.

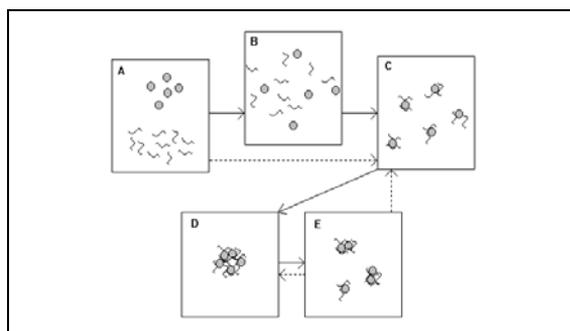


Figura 2 – Ilustração das etapas observadas com a adição de um polímero a uma suspensão (Gregory, 1988). (A) adição, (B) homogeneização, (C) adsorção, (D) floculação e (E) quebra do floco.

### *(c) Ambiente Químico*

A eficiência do floculante depende fortemente do ambiente químico da suspensão (Rey, 1988). A presença de íons dissolvidos tem influência na adsorção e na conformação da molécula do polímero. As espécies químicas presentes tanto podem facilitar quanto inibir a adsorção do polímero na superfície das partículas. O efeito positivo ocorre quando a pré-adsorção de íons na superfície mineral resulta em sítios atrativos à adsorção do polímero (Michaels e Morelos, 1955; Mporu *et al.*, 2005) ou quando neutralizam parte da carga elétrica da molécula do polímero de modo a reduzir uma eventual repulsão eletrostática com a superfície (Khangaonkar e Subramani, 1993). O efeito prejudicial é verificado nos casos de competição por sítios disponíveis na superfície mineral (Kitchener, 1978; Lee e Somasundaran, 1991) ou quando espécies ionizadas, de carga contrária, interagem com grupos iônicos do polímero provocando a precipitação ou completa desativação do floculante (Henderson e Wheatley, 1987; Peng e Di, 1994), além do encolhimento da molécula (Dahlgren, 1994).

### *(d) Sistema Hidrodinâmico*

A ocorrência de colisões entre as partículas é um pré-requisito para que haja uma agregação. A velocidade de floculação aumenta com a quantidade de colisões.

O movimento browniano de partículas coloidais, devido à energia térmica, proporciona colisões que podem resultar em uma agregação pericinetica. No entanto, tal agregação ocorre de forma lenta. A frequência e a intensidade das colisões podem ser aumentadas por um sistema de agitação que promove uma movimentação ortocinética das partículas.

A agitação tem a função de provocar e intensificar as colisões entre as partículas. Considerando-se que o número de colisões aumenta com a turbulência, o aumento da agitação contribui para uma maior velocidade na formação dos flocos.

No entanto, a partir de uma determinada velocidade crítica, característica de cada sistema, as forças de cisalhamento resultantes da agitação promovem a quebra dos flocos formados. A facilidade com que ocorre a quebra aumenta significativamente com o tamanho do floco, ou seja, a velocidade crítica diminui à medida que o agregado cresce (La Mer e Smellie, 1957). Isso significa que o tamanho do floco pode ser controlado pela velocidade de agitação. Para cada sistema de agitação corresponde um tamanho limite que representa um balanço dinâmico entre o crescimento e a quebra do floco.

O sistema hidrodinâmico é um fator determinante para as características dos flocos produzidos (Owen *et al.*, 2007). Esse fato sugere que a obtenção de resultados reprodutíveis, em testes de floculação, só é possível com um rigoroso controle do sistema de agitação.

(e) Estado de Conservação da Molécula do Polímero

A molécula do polímero sofre degradação, podendo diminuir ou perder totalmente seu poder floculante. Alguns fatores externos podem ser responsáveis por essas alterações do polímero (Henderson e Wheatley, 1987):

- (i) Forças de cisalhamento (Nagashiro e Tsunoda, 1977; Bolto e Gregory, 2007) – Em sistemas com forte agitação, as moléculas são esticadas provocando um grande esforço na região central da cadeia polimérica que pode resultar na ruptura da molécula. A redução do tamanho da molécula diminui a sua capacidade de formar “pontes”;
- (ii) Oxidação da molécula (Heitner, 1988; Kheradmand *et al.*, 1990) - A presença de radicais livres pode provocar a oxidação e ruptura da molécula polimérica;
- (iii) Envelhecimento da solução - Durante o período entre a preparação da solução e o seu consumo, as moléculas passam por um processo inicial de espalhamento (Owen, *et al.*, 2007) e, posteriormente, de ruptura (Shyluk e Stow, 1969).

(f) Tamanho das Partículas

Há uma correlação importante entre o tamanho das partículas e peso molecular do floculante. A cada tamanho de partícula corresponde um peso molecular mínimo, a partir do qual a floculação é possível. Esse peso molecular mínimo aumenta com o tamanho da partícula. Moudgil *et al.*, (1993) observaram que um poli(óxido)etileno, com peso molecular de  $10^6$ , promoveu a floculação de uma amostra de dolomita com tamanho abaixo de  $37 \mu\text{m}$ . Com o mesmo polímero, no entanto, não foi possível a floculação da fração mais grosseira da amostra com tamanho entre  $53$  e  $43 \mu\text{m}$ .

O tamanho da partícula também está relacionado à quantidade de floculante que se deve usar (Scheiner, 1988). Uma maior concentração de floculante é necessária em sistema com partículas ultrafinas, devido à maior área superficial total a ser coberta pelas moléculas do polímero. Nos sistemas com partículas ultrafinas, deve-se ter um cuidado especial com a forma de adição do polímero, considerando-se que essas partículas são mais susceptíveis a um recobrimento total (*overdose*) e, conseqüentemente, uma estabilização estérica (Lewellyn e Avotins, 1988).

O mecanismo de formação dos flocos também é influenciado pelo tamanho das partículas (Otsubo, 1992). A tendência à predominância da floculação por pontes (*bridging flocculation*) aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, devido à menor quantidade de sítios disponíveis, por partícula, para a interação com a molécula do floculante.

## POLÍMEROS SINTÉTICOS

---

Os reagentes utilizados para promover a formação dos flocos são denominados floculantes. Em geral, são polímeros sintéticos que podem ser neutros ou iônicos.

### Características

São polímeros solúveis em água que, em geral, apresentam peso molecular elevado. Um polímero é uma macromolécula formada por vários segmentos unitários, denominados monômeros. Em sua composição pode haver monômeros iguais ou diferentes entre si, resultando na formação de homopolímeros ou copolímeros, respectivamente.

Os polímeros podem ser neutros ou apresentar grupamentos ionizáveis. Nesse caso, são denominados polieletrólitos, que podem ser tratados de forma mais específica como poliânions ou policátions, dependendo da natureza da carga. A presença de segmentos ionizados provoca o estiramento da macromolécula devido à repulsão eletrostática resultante. A conformação esticada da molécula favorece a formação de flocos e acarreta um aumento na viscosidade da solução.

Em meio ácido (onde se apresenta na forma não-iônica) uma molécula de um ácido poli(acrílico), com peso molecular de  $7 \times 10^4$ , assume uma conformação esférica semelhante a de um fio aleatoriamente encolhido com um raio de cerca de 20 nm. Com o aumento do pH e, conseqüentemente, da densidade iônica, a molécula do polímero estende-se gradualmente atingindo um comprimento de 250 nm (Vincent, 1974).

Os floculantes mais eficientes em operações de espessamento são os polieletrólitos aniônicos com cadeia linear e elevado peso molecular, em geral, entre  $10^6$  e  $10^7$ . Os catiônicos são usados em operações de filtragem e devem possuir uma cadeia menor, sendo preferidos aqueles com peso molecular entre  $10^4$  e  $10^5$ . Os polímeros aniônicos com baixo peso molecular são utilizados como dispersantes (Dupont *et al.*, 1993).

A solubilidade do polímero decresce com o aumento do tamanho da molécula. Essa tendência não pode ser compensada com uma agitação vigorosa já que a turbulência provoca a degradação do polímero por meio de rupturas ao longo da molécula (Thomas e Wang, 1985; Dupuis *et al.*, 1994). Os polieletrólitos, devido ao caráter hidrofílico de seus grupos iônicos, são mais solúveis em água do que seu correspondente não-iônico. O esforço no desenvolvimento tecnológico dos floculantes tem sido direcionado no sentido de produzir polímeros que, sem perder a solubilidade em água, possam apresentar moléculas cada vez maiores.

Um polímero pode adsorver-se por meio de uma grande quantidade de pontos de contato. De acordo com Moss (1978), uma poli(acrilamida), com peso molecular de  $10^6$ , pode estabelecer até 15.000 ligações com uma superfície mineral. Ainda que individualmente essas ligações possam ser frágeis, o conjunto das interações torna a adsorção praticamente irreversível (Kitchener, 1992).

## Vantagens

Embora alguns polímeros naturais (polissacarídeos) ou modificados (carboximetilcelulose) tenham sido bastante utilizados no passado (Moody, 1992), a partir da década de 60, essa prática foi gradualmente substituída pelo uso de polímeros sintéticos. Embora mais caros, os polímeros sintéticos apresentam uma série de vantagens com relação aos seus antecessores (Kitchener, 1978; Molyneux, 1982).

- (i) Possibilidade de manipulação de sua estrutura. Devido ao fato de serem inteiramente desenvolvidos em laboratório, é possível modificar a sua estrutura de modo a moldar suas características no sentido de melhorar o desempenho;
- (ii) Composição química definida;
- (iii) Ampla disponibilidade (os naturais, eventualmente, podem apresentar limitações de natureza política ou climática);
- (iv) Maior estabilidade química e biológica.

As desvantagens estão relacionadas ao custo mais elevado (Bolto, 1995), dificuldade de manuseio (Rogers e Poling, 1978), fenômeno do “envelhecimento” da solução (Vincente, 1974) e dificuldade de informações técnicas detalhadas sobre os produtos (Bolto, 1995).

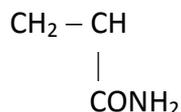
## Os Mais Utilizados

### A) Neutros

Os mais importantes polímeros neutros para a indústria mineral são as poliacrilamidas (PAM) e o poli(óxido)etileno (POE).

#### (i) Poliacrilamidas

Os floculantes do tipo poliacrilamida e seus derivados predominam amplamente em operações de separação sólido-líquido na indústria mineral. O polímero neutro mais utilizado é a poliacrilamida, obtida a partir da polimerização da acrilamida:



Recomenda-se que o polímero deve ser, o tanto quanto possível, isento de agentes iniciadores e monômeros livres. A presença de traços dessas substâncias acarreta, respectivamente, a degradação do polímero e riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Apesar de não ser alvo de grandes preocupações ambientais (Thomas e Wang, 1985; Bolto, 1995) as poliacrilamidas não são bio-degradáveis.

## (ii) Poli(óxido)etileno (POE).

O POE é um polímero neutro, que se adsorve por meio de pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas (Rubio e Kitchener, 1976; Rubio, 1981). Comercialmente, pode ser encontrado com diferentes tamanhos de molécula. Os de baixo peso molecular são polimerizados na presença de ácidos ou base de Lewis, enquanto os de peso molecular elevado são obtidos em reações complexas que envolvem a participação de agentes catalisadores (Vorchheimer, 1986). A fórmula do poli(óxido)etileno é apresentada a seguir:



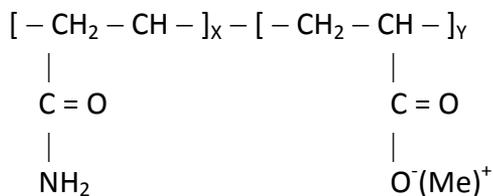
O POE é facilmente solúvel em água e caracteriza-se por uma forte atividade superficial que se reflete no espalhamento de uma película molecular estável na interface água-ar (Rubio e Kitchener, 1976; Sauer e Yu, 1989).

## B) Aniônicos

Os principais polímeros aniônicos são obtidos a partir da copolimerização da acrilamida com o ácido acrílico ou por reações de hidrólise da poli(acrilamida).

Em solução aquosa, a principal reação química da poli(acrilamida) é a hidrólise do grupo amida, dando origem à forma ionizada mais solúvel. Na hidrólise, o grupo amida é substituído por um grupo carboxílico. Como consequência, a molécula adquire uma carga negativa em meio neutro ou alcalino. A repulsão eletrostática entre os grupamentos ionizados resulta no estiramento da molécula.

Considerando-se que a PAM é um polímero sintético, a macromolécula pode ser obtida com a quantidade de monômeros hidrolizados que se deseja. Dessa forma, o grau de hidrólise (ou grau de ionização) passa a ser uma característica importante do floculante.



onde  $\text{Me}^+$  representa um hidrogênio ou cátion monovalente.

O grau de hidrólise ( $\Upsilon$ ) é definido pela expressão abaixo, onde X e Y representam o número de monômeros com grupamento amida e com grupamento carboxílico, respectivamente.

$$\Upsilon = Y / (X + Y)$$

Observando-se as fórmulas estruturais da poliacrilamida e de sua forma hidrolisada, percebe-se que o número total de grupamentos ( $n$ ) é dado pela equação:  $n = X + Y$ . Nas poliacrilamidas não-hidrolisadas  $Y = 0$  e, conseqüentemente, o grau de hidrólise é zero. O contrário ocorre nos ácidos poli(acrílicos), no qual  $X = 0$ , e  $Y = 1$ , representando uma hidrólise completa. Em geral, nas poliacrilamidas que despertam maior interesse comercial predominam os grupamentos não hidrolisados, ou seja,  $X > Y$ .

Na indústria mineral, as poliacrilamidas usadas possuem até 45% de grupamentos carboxilatos (Rogers e Poling, 1978). Considera-se que um grau de hidrólise em torno de 30% proporciona os melhores resultados (Michaels, 1954; Vincent, 1974). Um valor menor pode ser insuficiente para promover o necessário estiramento da molécula, importante na formação de flocos por pontes (*bridging flocculation*). Por outro lado, uma densidade iônica muito elevada pode resultar em dificuldade para adsorção em superfícies com carga de mesmo sinal, devido à repulsão eletrostática. A tolerância máxima à densidade de ionização do polímero vai depender do potencial elétrico da superfície da partícula.

Naturalmente, a densidade iônica de uma poliacrilamida hidrolisada (PAMH) depende do pH (Tabela 3) e da concentração de sais na solução. Em meio ácido, a incorporação de íons  $H^+$  pelo grupamento carboxil resulta na neutralização da molécula. Por sua vez, as poliacrilamidas hidrolisadas (PAMH), na presença de cátions, especialmente os divalentes, podem formar precipitados. O grupamento carboxil forma compostos insolúveis com algumas espécies catiônicas, especialmente, os alcalinos terrosos (Albonico e Lockhart, 1995; Baltar, 2008). Em alguns casos, esse fato provoca a completa desativação do floculante (Henderson e Wheatley, 1987; Rey, 1988; Peng e Di, 1994).

De um modo geral, pode-se considerar que praticamente todas as poliacrilamidas apresentam pelo menos 1 a 3% de grupamentos carboxílicos, resultantes de reações inadvertidas de hidrólise durante a preparação e a estocagem (Vincent, 1974; Bolto, 1995).

Tabela 3 – Influência do pH na ionização da uma poliacrilamida 20,6% hidrolisada (Hollander *et al.*, 1981).

pH	COO <sup>-</sup> /COOH
4	0,29
5	2,9
6	29
7	290
8	2900

### C) Catiônicos

Os floculantes catiônicos são reagentes que se caracterizam pela presença de monômeros com um átomo de nitrogênio e uma carga positiva como, por exemplo, o grupo amina ( $-NH_3^+$ ). A carga positiva tem origem na protonação ou quaternização do grupo funcional. Em geral, esses floculantes são obtidos a partir da copolimerização da acrilamida com um monômero catiônico (Lewellyn e Avotins, 1988; Krishnan e Attia, 1988).



Como a maioria das partículas minerais tem superfície com excesso de carga negativa, os polímeros catiônicos adsorvem-se, principalmente, por interação eletrostática e apresentam uma configuração horizontal com predominância dos pontos de contato (*trains*). Como consequência, esse tipo de polímero não é indicado para a formação de flocos por pontes *bridging flocculation*. Os polímeros catiônicos de baixo peso molecular são amplamente utilizados como floculante em operações de filtragem.

## MECANISMOS DE ADSORÇÃO DOS FLOCULANTES

---

Os polímeros podem adsorver-se na superfície mineral por meio de uma ou mais das alternativas descritas a seguir.

### Ligações de Hidrogênio

Constitui-se no principal mecanismo de adsorção dos polímeros na superfície mineral. O átomo de hidrogênio possui pequeno tamanho e tendência a tornar-se polarizado positivamente. Em razão dessas características, pode interagir com átomos vizinhos eletronegativos promovendo a ligação.

Uma molécula de poli(acrilamida) pode estabelecer ligações de hidrogênio por meio do grupo funcional carbonila ( $C=O$ ) em sítios eletropositivos da superfície mineral ou através do grupamento amida  $NH_2$  em sítios eletronegativos (Koksal, *et al.*, 1990; Mathur e Moudgil, 1997; Mpofu *et al.*, 2005).

Na molécula do poli(óxido)etileno, a ligação de hidrogênio ocorre por meio do grupo éter (Sauer e Yu, 1989; Koksal, *et al.*, 1990). Sítios com grupos  $OH^-$  isolados servem como principal opção para a adsorção do POE na superfície mineral, a exemplo de grupos isolados do tipo silanol ( $SiOH$ ) na superfície de silicatos (Mathur e Moudgil, 1997; Bjelopavlic *et al.*, 2000). Moléculas de água, adsorvidas fisicamente na superfície, também podem funcionar como sítios para o estabelecimento de ligações de hidrogênio com o átomo de oxigênio da molécula do POE (Brhl e Moudgil, 1993).

As ligações de hidrogênio proporcionam interações que são individualmente frágeis ( $10-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) se comparadas, por exemplo, com ligações covalentes com energia em torno de  $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Rose e John, 1985). Essas interações são

constantemente estabelecidas e desfeitas, em um processo contínuo. O tamanho da molécula do floculante garante uma grande quantidade de pontos de interação, tornando improvável a desorção simultânea em todos os sítios. Isso significa que a adsorção é praticamente irreversível (Hollander *et al.*, 1981). A energia de adsorção aumenta com o número de sítios de interação.

### **Interações Hidrofóbicas**

A adsorção por interações hidrofóbicas ocorre através da cadeia hidrocarbônica do polímero e é sempre possível nos casos em que a superfície da partícula é naturalmente hidrofóbica ou foi hidrofobizada.

O Poli(óxido-etileno) adsorve-se por meio do grupo etileno ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) em sítios hidrofóbicos da superfície mineral, como os do tipo siloxano (Si-O-Si) da sílica (Mathur e Moudgil, 1997; Rubio, 1981). Nos sistemas onde prevalece esse tipo de interação, a densidade de adsorção do polímero aumenta com a hidrofobização da superfície (Broseta e Medjahed, 1995; Baltar e Oliveira, 1999).

### **Interações Eletrostáticas**

Ocorrem sempre que a superfície mineral e o polímero apresentam cargas contrárias e constitui-se na principal forma de adsorção dos floculantes catiônicos (Kitchener, 1992).

É evidente que esse mecanismo não pode ser considerado em sistemas com polímeros neutros, como nos casos da poli(acrilamida) e do poli(óxido)etileno.

Em sistemas com a poli(acrilamida) hidrolisada (polímero aniônico), a adsorção por interação eletrostática tem uma importância secundária. Isso, porque o pré-requisito para a adsorção eletrostática é que a superfície mineral esteja abaixo do seu ponto de carga zero. Como, em geral, isso ocorre em meio bastante ácido, a poli(acrilamida) perde o seu caráter aniônico devido à hidrólise do grupo carboxílico ( $-\text{COOH}$ ).

### **Ligações Químicas**

A adsorção resulta de uma interação química entre grupos ativos da molécula do polímero e sítios metálicos disponíveis na superfície do mineral formando compostos insolúveis por meio de ligações covalentes ou iônicas (Attia, 1992). Essa forma de adsorção é específica e pode contribuir para uma floculação seletiva.

### **Ligações Coordenadas**

Os polímeros adsorvem-se na superfície mineral formando complexos ou quelatos (Krishnan e Attia, 1988). A molécula do poli(óxido)etileno pode formar complexos com íons como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e outras espécies presentes na superfície mineral (Rubio, 1991; Mathur e Moudgil, 1997).

## VELOCIDADE DE ADSORÇÃO

Em geral, as primeiras moléculas do polímero adsorvem-se prontamente na superfície mineral. Esse fato pode ser observado na Figura 3, onde a isoterma de adsorção coincide com o eixo das ordenadas para pequenas concentrações de floculante. A adsorção é um processo controlado pelo transporte, pelo menos em sua etapa inicial, quando existe uma grande disponibilidade de sítios na superfície (Gregory, 1988). Isso significa que a velocidade de adsorção é função da frequência com que as moléculas chegam até à superfície, ou seja, depende da difusão ou do gradiente de velocidade induzido.

À medida que a adsorção prossegue, no entanto, o recobrimento parcial da superfície dificulta a adsorção das moléculas seguintes, de modo a provocar um retardamento do processo. Em geral, a saturação verifica-se em concentrações bastante baixas. De acordo com Lyklema (1988), o semi-platô é atingido entre 1,5 e 3,0 mg.m<sup>-2</sup> para os polímeros neutros e em torno de 0,5 mg.m<sup>-2</sup> para os polieletrólitos. A presença de eletrólitos, de carga contrária, modifica a forma da curva do polieletrólito, aproximando-a da curva do polímero não-iônico.

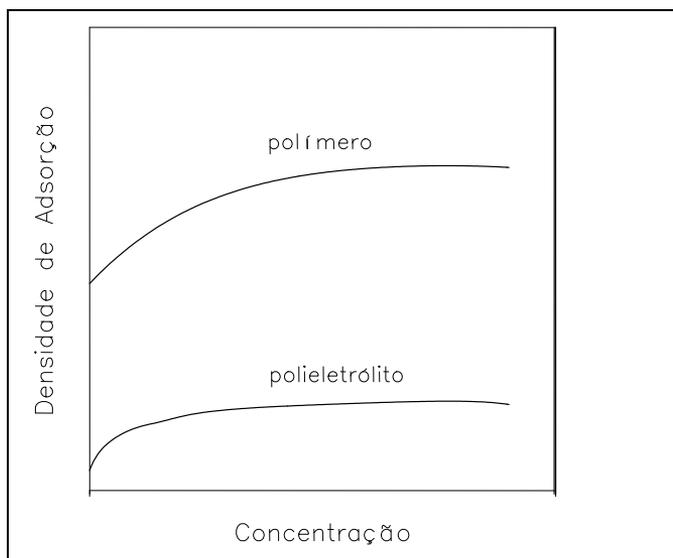


Figura 3 – Formas típicas para as isotermas de adsorção, no caso de polímeros não iônicos, e de polieletrólitos<sup>(6)</sup>.

A quantidade de colisões por unidade de volume e unidade de tempo ( $J_{12}$ ) entre  $N_1$  partículas e  $N_2$  moléculas do polímero, existentes na suspensão no instante inicial do processo, pode ser dada por (Gregory, 1978; Gregory, 1988):

$$J_{12} = \kappa_{12} N_1 N_2 \quad [5]$$

Se toda colisão resultar em adsorção, a velocidade de adsorção é dada por:

$$-dN_2 / dt = \kappa_{12} N_1 N_2 \quad [6]$$

Supondo-se que tanto as moléculas do polímero quanto as partículas comportam-se como esferas, a constante de velocidade ( $\kappa_{12}$ ) pode ser obtida por meio das expressões de Smoluchowski:

$$\kappa_{12} = (2 k T / 3 \mu) (r_1 + r_2)^2 / r_1 r_2 \quad [7]$$

e

$$\kappa_{12} = (4 / 3) G (r_1 + r_2)^3 \quad [8]$$

Para os sistemas pericinéticos (onde prevalece o transporte por difusão) e para os sistemas ortocinéticos (na presença de um gradiente de velocidade induzido e uniforme "G"), respectivamente. Onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta,  $\mu$  é a viscosidade,  $r_1$  é o raio da partícula e  $r_2$  é o raio do polímero.

Para os sistemas pericinéticos, esse último parâmetro pode ser calculado, com base na determinação do coeficiente de difusão da molécula (D) (Spielman, 1978), por meio da equação de Stokes-Einstein:

$$D = k T / 6 \pi \mu r_2 \quad [9]$$

Nos sistemas agitados, o raio de giração da molécula ( $R_g$ ) que está relacionado ao peso molecular do polímero, pode ser obtido pela relação (Flory, 1990):

$$[\eta] M = 6^{3/2} \phi (R_g^2)^{3/2} \quad [10]$$

Onde,  $[\eta]$  é a viscosidade intrínseca do polímero, M é o peso molecular, e  $\phi$  é uma constante (parâmetro de Flory-Fox).

Supondo-se que o número de partículas por unidade de volume ( $N_1$ ) permanece inalterado e que a constante de velocidade ( $\kappa_{12}$ ) independe da fração da superfície coberta pelas moléculas do polímero, o tempo ( $t_A$ ) necessário para a adsorção de uma fração (f) do polímero presente na suspensão pode ser obtido por meio da relação (Gregory, 1978; Gregory, 1988):

$$t_A = -\ln(1 - f) / \kappa_{12} N_1 \quad [11]$$

A expressão é útil para estimar o tempo mínimo necessário para a adsorção (Napper, 1977). Na verdade, sabe-se que  $N_1$  e  $\kappa_{12}$  diminuem com a evolução do processo, o que significa um tempo real para a adsorção maior que o calculado.

## FATORES QUE INFLUENCIAM NA DENSIDADE DE ADSORÇÃO

---

A adsorção de um polímero em uma superfície mineral é influenciada por parâmetros relacionados à molécula do floculante, à superfície e ao meio. A densidade de adsorção depende, principalmente, dos fatores descritos a seguir.

### (A) Superfície Mineral

A densidade de adsorção é consequência da afinidade da molécula do floculante pela superfície mineral. Dependendo do mecanismo de adsorção, a existência de sítios metálicos atrativos, o excesso de carga de sinal oposto à da molécula e a hidrofobicidade são características da superfície mineral que podem contribuir para uma maior adsorção do polímero.

Mpofu *et al.*, (2005) observaram que a densidade de adsorção de uma poliácridamida em uma esmectita é fortemente influenciada pela presença de espécies metal-hidroxilados na superfície mineral.

### (B) Tamanho da Molécula

A influência do tamanho da molécula do polímero está relacionada ao tamanho do floco produzido e ao mecanismo de formação dos mesmos. Deve-se lembrar que a solubilidade do floculante diminui com o aumento do tamanho da molécula.

À medida que cresce o tamanho da molécula do polímero, aumenta sua capacidade em agregar partículas, produzindo flocos grandes, pesados, que sedimentam com facilidade. Portanto, floculantes com peso molecular elevado devem ser usados em operação de espessamento. Por outro lado, em operação de filtração, onde os flocos devem ser formados por reversão localizada de carga (*patch flocculation*), os polímeros com cadeia curta são mais eficientes, já que devem ocupar apenas parte da superfície mineral.

Em sistemas onde a adsorção do polímero ocorre através de muitos monômeros, ou seja, quando a molécula espalha-se sobre a superfície em uma adsorção horizontal (*flat adsorption*), a massa de molécula adsorvida por unidade de área é independente do peso molecular. O número de moléculas adsorvidas, no entanto, diminui com o aumento do peso molecular. Uma situação inversa acontece quando a molécula assume uma conformação vertical em relação à superfície. Nesse caso, a massa adsorvida por unidade de área da superfície aumenta com o peso molecular (Bajpai, 1994), enquanto o número de moléculas adsorvidas não é afetado pelo tamanho da molécula.

Há uma relação empírica que relaciona a massa adsorvida por unidade de área “ $\Gamma$ ” com o peso molecular “ $M$ ” (Vincent, 1974; Rose e John, 1985):

$$\Gamma = k' M^a \quad [12]$$

Onde,  $k'$  e “ $a$ ” são constantes. A constante “ $a$ ” relaciona-se à conformação do polímero, e pode variar de 0 (conformação inteiramente estendida sobre a superfície) a 1 (quando interage com a superfície em apenas um único ponto, proporcionando uma configuração vertical).

### **(C) Densidade de Carga da Molécula**

Esse parâmetro está intimamente associado à conformação da molécula do polímero. Quanto maior for a densidade iônica da molécula, maior será o seu estiramento. A variação na conformação da molécula do polímero é refletida nas propriedades reológicas da solução e pode ser monitorada por meio da viscosidade (Mackenzie, 1964; Otsubo, 1994).

Nos polímeros não-iônicos, as interações entre as suas cadeias hidrocarbônicas e as ligações de hidrogênio intramolecular acarretam uma retração da macromolécula, enquanto nos polímeros iônicos, a repulsão eletrostática resultante da interação entre os monômeros ionizados provoca o estiramento da molécula. Na presença de eletrólitos, no entanto, os polímeros iônicos comportam-se como os polímeros neutros.

A densidade iônica do polímero também pode influenciar a densidade de adsorção em superfícies com excesso de carga de mesmo sinal. A densidade de adsorção de poliacrilamidas hidrolisadas (PAMH), em superfícies com carga negativa, diminui com aumento do grau de hidrólise da molécula (Bajpai, 1994). Isso ocorre devido à repulsão eletrostática molécula-superfície e entre moléculas adsorvidas.

### **(D) Salinidade**

Enquanto os polímeros não-iônicos são pouco sensíveis à salinidade, os floculantes aniônicos são fortemente afetados pela presença de espécies catiônicas dissolvidas na suspensão (Dupont *et al.*, 1993). Diversos fatores contribuem para isso:

- (i) As moléculas inicialmente esticadas, devido à repulsão eletrostática entre os grupamentos ionizados, vão sendo gradualmente neutralizadas e contraídas à medida que aumenta a concentração de sais.
- (ii) No caso das poliacrilamidas hidrolizadas, algumas espécies catiônicas como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  formam complexos insolúveis com o grupamento carboxil do polímero, podendo provocar a sua completa desativação (Kitchener, 1978; Henderson e Wheatley, 1987).

A Figura 4 ilustra o efeito da presença de sais na densidade de adsorção de uma poliacrilamida aniônica (Peng e Di, 1994).

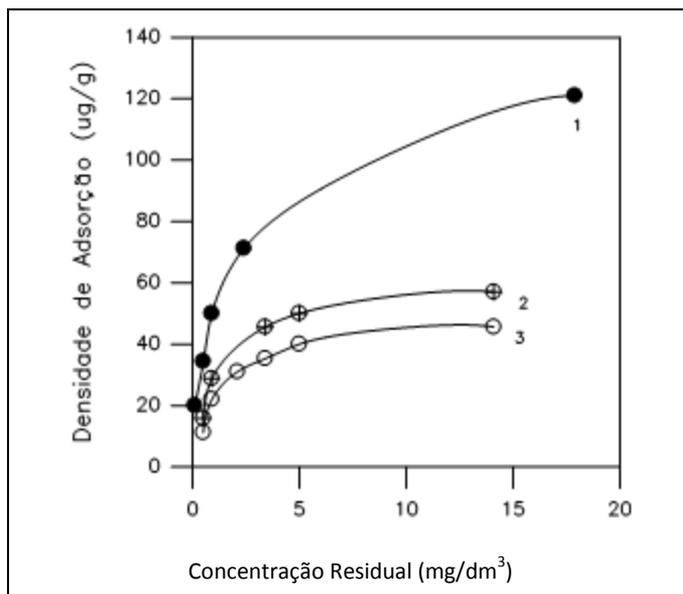


Figura 4 – Influência de espécies catiônicas na isoterma de adsorção de uma poliacrilamida aniônica em rejeitos finos de carvão (Peng e Di, 1994). Curva 1 - ausência de sais. Curva 2 - presença de  $\text{CaCl}_2$  ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ). Curva 3 - presença de  $\text{AlCl}_3$  ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ).

(iii) A repulsão entre o floculante aniônico e a superfície mineral com carga elétrica negativa dificulta a adsorção do polímero. A partir de um determinado potencial elétrico negativo da superfície, a adsorção da poliacrilamida aniônica só é possível com a adição de sais que promovam a redução das forças repulsivas (Lecourtier *et al.*, 1990).

(iv) A presença de algumas espécies catiônicas adsorvidas na superfície mineral pode favorecer a adsorção de polímeros aniônicos, como a poliacrilamida hidrolisada (Baltar, 1997; Bolto e Gregory, 2007), seja por meio físico (estabelecimento de pontes) ou químico (formação de poliacrilatos na superfície). Esse efeito é análogo ao dos ativadores em flotação.

Nas situações (i) e (ii) a presença de sais prejudica a adsorção do polímero, enquanto nas situações (iii) e (iv) a adsorção é favorecida.

### (E) pH da Suspensão

A influência do pH está relacionada principalmente à ionização da molécula do polímero e à carga elétrica da superfície mineral. Além disso, o pH tem grande influência no estabelecimento de ligações de hidrogênio, principal mecanismo de adsorção dos polímeros.

A densidade de adsorção da poliacrilamida na superfície da sílica, por exemplo, diminui com o aumento do pH (Griot e Kitchener, 1965-a; Griot e Kitchener, 1965-b). Os íons  $\text{OH}^-$  exercem o papel de catalisadores no processo de hidratação da sílica. A completa hidratação da superfície inibe a formação das pontes de hidrogênio necessárias à adsorção do polímero.

### CONFORMAÇÃO DA MOLÉCULA ADSORVIDA

---

Ao adsorver-se na superfície mineral, a molécula do polímero passa por um período de arrumação. O tempo necessário para a molécula atingir a sua conformação de equilíbrio é proporcional à densidade de adsorção. A conformação da molécula adsorvida, pouco a pouco, tende a tornar-se horizontal à medida que os pontos de fixação da cadeia do polímero na partícula vão sendo estabelecidos (Muhle e Domasch, 1991). O rearranjo permite a adsorção adicional de outras moléculas do polímero, em uma sequência contínua de adsorção-arrumação-adsorção que pode tornar o tempo necessário para o equilíbrio bastante longo.

Devido ao grande tamanho da molécula, na conformação de equilíbrio, em geral, apenas uma parte da molécula permanece em contato direto com a superfície, o restante estende-se em direção à fase líquida, formando pontos de contato (*trains*), alças (*loops*) e caudas (*tails*), conforme é ilustrado na Figura 5.

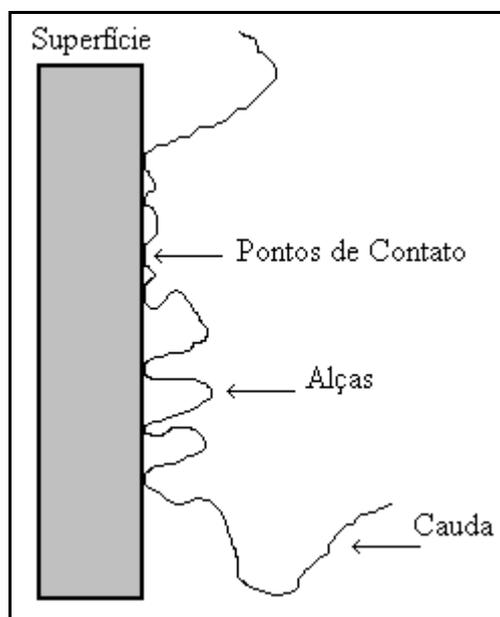


Figura 5 – Conformação de uma molécula polimérica adsorvida sobre a superfície de um sólido.

A conformação de equilíbrio da molécula adsorvida (ou seja, a quantidade e tamanho das alças e caudas) vai depender da natureza da interação dos segmentos do polímero com a fase líquida e com a superfície mineral. Nos casos em que a molécula do polímero e a superfície possuem cargas contrárias, a conformação de equilíbrio é alcançada em menor tempo e a molécula assume uma conformação horizontal, com maior quantidade de pontos de contato. No entanto, quando as partes possuem cargas de mesmo sinal ou, nos casos de polímeros não-iônicos, a molécula tende a permanecer com uma conformação vertical durante um maior período de tempo, formando grandes alças e caudas.

Portanto, a conformação da molécula depende da afinidade do polímero pela superfície. De modo geral, os pontos de contato prevalecem em condições de grande afinidade como, por exemplo, nos casos de atração eletrostática (Dahlgren, 1994; Otsubo, 1994), dando origem a uma adsorção horizontal (*flat adsorption*), enquanto as alças e caudas prevalecem quando a molécula e a superfície possuem carga de mesmo sinal.

## FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DOS FLOCOS

---

De forma análoga ao que ocorre com a adsorção, a Equação [5] pode ser usada para definir a velocidade de floculação, fazendo-se  $N_1 = N_2$ . Dessa forma, a variação da quantidade de flocos por unidade de volume ( $N_f$ ) com o tempo é dada pela frequência de colisão entre as partículas:

$$dN_f / dt = \kappa N_1^2 \quad [13]$$

A Equação [13] supõe que toda colisão resulta na formação de flocos. No entanto, como na realidade apenas algumas colisões são efetivas, La Mer e colaboradores (Smillie e La Mer, 1956; Healy e La Mer, 1962) introduziram um termo relacionada à eficiência de colisão (E):

$$E = \theta (1 - \theta) \quad [14]$$

Onde  $\theta$  é a fração da superfície recoberta pelo polímero. O modelo de La Mer considera que a colisão só resulta na formação de floco quando ocorre entre uma região ( $\theta$ ) da superfície de uma partícula recoberta pelo floculante e uma região ( $1 - \theta$ ) descoberta de outra partícula. Choques entre regiões cobertas ou descobertas são inúteis. De acordo com esse modelo, a eficiência máxima de colisão é de 1/4 e ocorre quando o recobrimento da superfície é de 50% ( $\theta = 1/2$ ).

Adicionando-se a expressão [14] à [13], obtém-se a expressão de La Mer para a velocidade de floculação (F):

$$F = dN_f / dt = \kappa \theta (1 - \theta) N_1^2 \quad [15]$$

A Equação [15] indica que a velocidade com que os flocos são formados é proporcional à eficiência de colisão e ao quadrado da concentração de sólidos na suspensão.

Na década de 80, o fator da eficiência de colisão de La Mer foi modificado (Hogg, 1984). O modelo de Hogg supõe uma distribuição aleatória das moléculas do polímero na superfície, mas considera a possibilidade de uma reorientação das partículas no momento do choque no sentido de possibilitar a adesão. Hogg considerou ainda que a colisão eficiente não ocorre somente quando a região coberta da primeira partícula encontra a região descoberta da segunda, mas também na situação inversa, ou seja, quando o encontro ocorre entre a região descoberta da primeira e a região coberta da segunda.

Portanto, o modelo de Hogg considera a quantidade de sítios na superfície da partícula onde as moléculas do polímero podem adsorver-se. De acordo com esse modelo, a colisão entre duas partículas seria estéril apenas nos casos em que ambas as superfícies estivessem inteiramente cobertas pelo polímero ou inteiramente descobertas. A expressão para o fator de eficiência de colisão ( $E_{ij}$ ) de Hogg é dada por:

$$E_{ij} = 1 - \theta^{n_i + n_j} - (1 - \theta)^{n_i + n_j} \quad [16]$$

Onde,  $n_i$  e  $n_j$  representam o número de sítios existentes nas partículas  $i$  e  $j$ . Nos casos em que esse número de sítios ( $n$ ) é o mesmo em todas as partículas, o termo para a eficiência de colisão torna-se:

$$E = 1 - \theta^{2n} - (1 - \theta)^{2n} \quad [17]$$

O modelo de La Mer corresponde à situação particular em que  $n_i = n_j = 1$ . Nesse caso, a Equação [17] reduz-se à [18]:

$$E = 2 \theta (1 - \theta) \quad [18]$$

O modelo de Hogg é válido para valores de  $n \geq 1$ . Um valor  $n < 1$  indica que a partícula é menor do que a molécula do polímero, com o fator da eficiência de colisão tornando-se irreal.

Posteriormente, Moudgil *et al.*, (1987) observaram que, em alguns casos, o modelo de Hogg superestima a eficiência de colisão e sugeriram um modelo onde se considera que apenas uma fração dos sítios existentes na superfície são ativos. A expressão para a eficiência de colisão é dada por:

$$E = 2 \theta \phi^2 (1 - \theta) \quad [19]$$

Onde  $\phi$  representa a fração de sítios ativos na superfície da partícula. No caso particular em que todos os sítios são ativos ( $\phi = 1$ ), a Equação [19] reduz-se à [18].

## MECANISMOS DE FLOCULAÇÃO

---

Em sistemas onde se usa polímeros não-iônicos, ou quando o polieletrólito e a superfície mineral têm carga de mesmo sinal, prevalecem o mecanismo de floculação por pontes (*bridging flocculation*). Quando a molécula do floculante e a superfície possuem carga de sinais opostos, a floculação pode ocorrer por reversão localizada de carga (*patch flocculation*) ou neutralização de cargas.

A floculação por pontes predomina em sistemas com polímeros de elevado peso molecular, que podem ser não iônicos, ou com carga elétrica de mesmo sinal da superfície mineral. Nesses sistemas apenas uma parte da molécula interage diretamente com o sólido (Figura 6). O restante da cadeia polimérica estende-se em forma de “alças” e “caudas” a partir da superfície, de modo a possibilitar o contato e adsorção em outras partículas, dando origem à formação de agregados que, por sua vez, tendem a unirem-se em agregados maiores que podem conter, de acordo com Vreugde e Poling (1975), centenas ou mesmos milhares de partículas individuais.

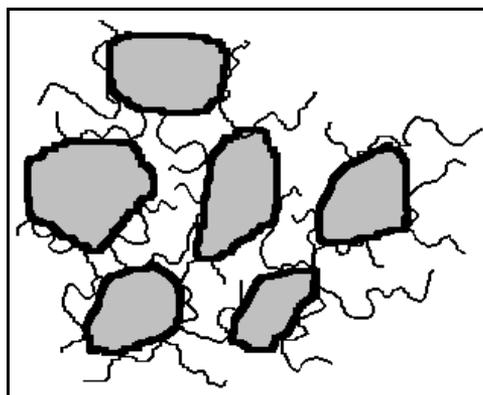


Figura 6 – Mecanismo da formação de flocos por meio de pontes com a molécula do polímero (*bridging flocculation*).

A conformação vertical (molécula esticada no sentido da fase líquida) facilita o processo de floculação por pontes. Quanto maior for o peso molecular, e quanto mais estendida estiver, maior será o tamanho das alças e caudas e, conseqüentemente, a probabilidade de contato e adsorção em outras partículas para a formação e o crescimento do floc.

Os flocos formados através de pontes são maiores e mais resistentes se comparado com aqueles formados por neutralização ou reversão localizada de carga. No entanto, em caso de quebra dos flocos, a refloculação dos flocos formados por pontes é difícil em função da ruptura das moléculas do polímero (Yoon e Deng, 2004; Owen *et al.*, 2007).

A floculação por reversão localizada de carga ocorre quando um polímero com peso molecular médio ou baixo, e com elevada densidade de carga, interage com uma superfície com baixa densidade de carga oposta (Yan *et al.*, 2004). O excesso da carga da molécula reverte a carga elétrica na área da superfície coberta pelo polímero. Como consequência, a superfície passa a apresentar uma distribuição heterogênea de cargas, com áreas positivas e outras negativas (Figura 7). Quando a colisão de duas partículas ocorre entre regiões com cargas opostas, acontece a formação do floco.

A floculação por neutralização de cargas ocorre quando a molécula do polímero tem baixa densidade de carga, suficiente apenas para neutralizar a carga oposta da superfície mineral, reduzindo a repulsão eletrostática entre as partículas.

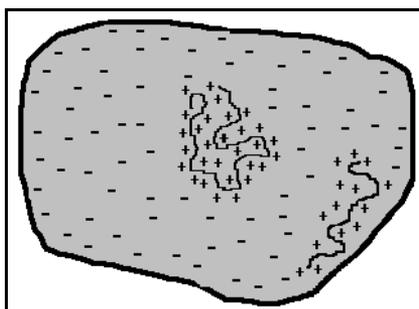


Figura 7 – Adsorção de um polímero catiônico em uma superfície com excesso de carga negativa, resultando na reversão localizada de carga.

Outros mecanismos de floculação são citados na literatura, como a floculação por rede molecular (*network flocculation*) e a floculação por depleção (*depletion flocculation*). A floculação por rede molecular é possível com polímeros que apresentam molécula bastante ramificada, que podem aprisionar partículas dando origem ao floco. A floculação por depleção, ou adsorção negativa do polímero, ocorre quando a distância entre as partículas é menor do que a molécula do flocculante. A molécula é ejetada da região e as partículas se agregam (Rawson, *et al.*, 1988).

## ESTRUTURA E CARACTERÍSTICAS DOS FLOCOS

---

Por meio do monitoramento das condições de adsorção e conformação da molécula do flocculante, na superfície mineral, é possível controlar o mecanismo predominante na formação dos flocos e, conseqüentemente, a estrutura e características do floco.

A floculação por pontes produz flocos com estrutura aberta, onde as partículas não se tocam (Figura 8a). As ligações entre partículas ocorrem por meio da macromolécula do flocculante. Nos sistemas onde predomina esse tipo de mecanismo, o crescimento dos flocos é um processo rápido. Os flocos têm forma helicoidal, são grandes, flexíveis e aprisionam água em seu interior (Eriksson, *et al.*, 1988). Apesar da

água retida diminuir a densidade média, os flocos apresentam alta velocidade de sedimentação, devido ao tamanho. Flocos com essas características são apropriados para operações de espessamento. A reconstrução dos flocos destruídos pelas tensões de cisalhamento é mais difícil nos sistemas onde predomina esse tipo de mecanismo (Claesson *et al.*, 1994) devido à quebra de moléculas do polímero.

No caso de predominância do mecanismo de floculação por reversão localizada de carga são produzidos flocos com estrutura fechada (Figura 8b). Existe o contato direto partícula-partícula, os flocos têm crescimento lento, apresentam formas esféricas e uniformidade de tamanho, são pequenos, compactos, rígidos, densos e permeáveis (Rose e John, 1985; Krishnan e Attia, 1988), sendo adequados para operações de filtragem. A forma do agregado é semelhante à que ocorre em processos de coagulação com eletrólitos.

A resistência do floco cresce com a quantidade de pontos de contato da molécula com a superfície e com a intensidade energética de cada interação.

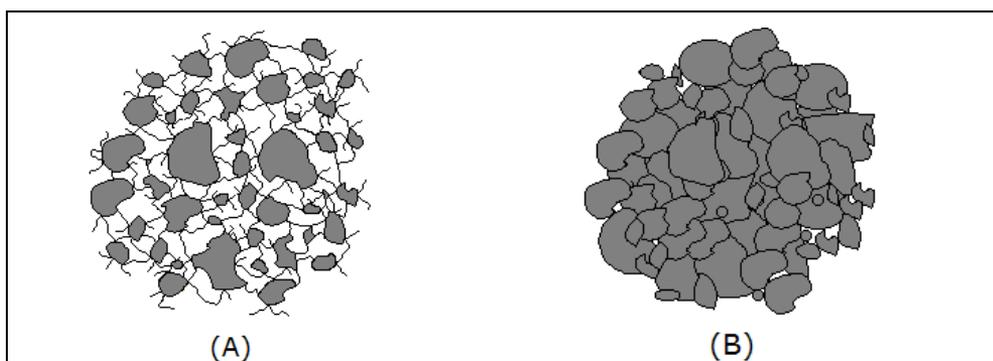


Figura 8 – Estrutura dos flocos resultante do mecanismo de adsorção do floculante. (A) floco aberto; (b) floco fechado.

## PRÉ-TRATAMENTO

---

O pré-tratamento da suspensão, seja com eletrólitos ou com surfatantes, resulta na formação prévia de micro-agregados. Como consequência, do aumento de volume e redução da superfície específica total, a velocidade de floculação aumenta consideravelmente e o consumo de floculante é reduzido.

O pré-condicionamento com um surfatante tem grande influência na adsorção, conformação do polímero na superfície mineral, na estrutura e características dos flocos. A presença de moléculas de surfatante, previamente adsorvidas, pode aumentar a resistência dos flocos e a compactação do sedimento (Baltar, 1997; Baltar e Oliveira, 1998). A Figura 9 mostra que a altura do sedimento diminui com o aumento da concentração do surfatante, com todos os testes sendo realizados na proximidade do pcz.

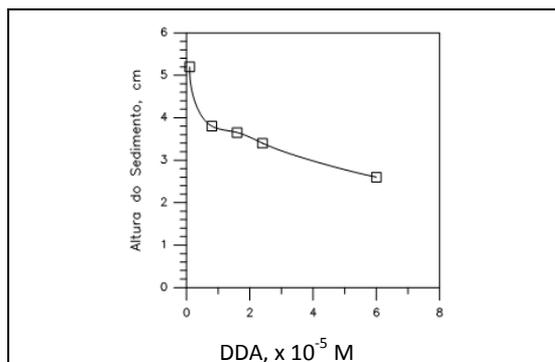


Figura 9 – Influência da concentração de surfatante na altura do sedimento formado por sílica coloidal nas proximidades do pcz, após floculação com poliácridamida (Baltar e Oliveira, 1998).

Recentemente, alguns autores observaram vantagens do uso simultâneo de dois polímeros. Em pelo menos duas situações esse efeito positivo torna-se evidente: (1) A adsorção prévia de um polímero aniônico de baixo peso molecular vai ocupar uma parte dos sítios, disponíveis na superfície mineral, forçando uma conformação mais estendida para o segundo poliânion de elevado peso molecular (Bolto e Gregory, 2007); (2) A adsorção de um policátion de baixo peso molecular pode mudar a carga em uma determinada região de uma partícula com carga negativa servindo de âncora para a adsorção de um poliânion de elevado peso molecular.

Lee e Liu (2000), trabalhando com lodo ativado, usaram um polímero não-iônico e outro iônico, obtendo flocos maiores com menor retenção de água. A formação de flocos maiores e mais resistentes também foi observada por Yan *et al.*, (2004), com partículas de alumina e dois policátions de diferentes pesos moleculares e por Vorob'ev *et al.*, (2008) usando uma combinação de um policátion e um poliânion para a floculação de um caulim.

## AVALIAÇÃO DO PROCESSO

---

Em geral, a avaliação do processo é feita indiretamente mediante a determinação de parâmetros como velocidade de sedimentação, turbidez, compressibilidade do sedimento, resistência do floco, tamanho do floco, velocidade de filtração e características reológicas da suspensão.

Não se deve avaliar um processo de floculação com base em um único parâmetro (Moudgil e Shah, 1986; Somasundaran e Ramachandran, 1993). As condições operacionais ótimas mudam conforme o parâmetro considerado. Por exemplo, a concentração de floculante que proporciona a melhor velocidade de sedimentação pode não ser exatamente a concentração que vai proporcionar a melhor clarificação do sobrenadante.

## FLOCULAÇÃO SELETIVA

---

A floculação pode ser usada como técnica para a concentração de finos, desde que haja uma adsorção seletiva do floculante. Nesse caso, ocorre a agregação entre partículas de uma mesma espécie mineral, enquanto as demais espécies permanecem dispersas. A separação do agregado pode ser feita por sedimentação, elutrição, peneiramento ou flotação dos flocos (floco-flotação).

A floculação seletiva envolve as seguintes etapas: (i) dispersão; (ii) adsorção do floculante; (iii) formação e crescimento do floco; (iv) separação e, quando necessário, (v) limpeza, para libertar impurezas aprisionadas no interior dos flocos.

A eficiência do processo exige a completa dispersão inicial das partículas, a dosagem adequada do floculante e a seleção de um polímero seletivo. A dispersão inicial da polpa é necessária para promover a individualização das partículas. Os polifosfatos, o silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ou um polímero aniônico de baixo peso molecular são os dispersantes mais utilizados (Rubio e Marabini, 1987; Mathur, *et al.*, 2000).

A concentração do floculante merece uma atenção especial. Uma concentração acima do ponto ótimo pode favorecer uma heterofloculação, enquanto uma concentração insuficiente compromete a estrutura e eficiência da floculação.

O maior obstáculo com relação à seletividade decorre da facilidade com que os polímeros adsorvem-se nas superfícies minerais. Conforme foi comentado anteriormente, um floculante pode adsorver-se por meio de diferentes mecanismos (ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, atração eletrostática e interação química). Essa variedade de opções torna difícil uma ação específica do polímero sobre a superfície de uma única espécie mineral.

Na escolha de um polímero para um processo de floculação seletiva, deve-se considerar as seguintes possibilidades:

- 1) Alguns polímeros possuem grupos funcionais com capacidade para formar compostos químicos com determinados íons presentes na superfície do sólido (Muhle, 1993). O grupamento carboxil ( $-\text{COO}^-$ ) presente nas poliacrilamidas hidrolisadas tem grande afinidade por determinados cátions, especialmente os alcalinos terrosos ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ , e  $\text{Sr}^{+2}$ ), com os quais forma sais insolúveis, de modo semelhante ao que ocorre na flotação de calcita, fluorita, barita, etc. com coletores carboxílicos, como os sais do ácido oléico, por exemplo.

No caso da poliacrilamida aniônica, o aumento do grau de hidrólise implica em uma maior quantidade de grupos carboxil na molécula e, conseqüentemente, em maior probabilidade de formar ligações químicas com os sítios favoráveis da superfície mineral (Jin *et al.*, 1987). A seletividade do processo também pode ser favorecida se a superfície

da espécie que deve permanecer dispersa apresentar excesso de carga negativa, já que com o aumento do grau de hidrólise há uma maior repulsão eletrostática e dificuldade para a adsorção do polímero.

- 2) A adsorção por ligações de hidrogênio pode ocorrer de forma seletiva. O poli(óxido)etileno (POE) adsorve-se, por ligações de hidrogênio, preferencialmente, em sítios silanol livres presentes na superfície de silicatos (Rubio e Kitchener, 1976). Em um estudo com minerais oxidados, Mathur e Moudgil (1997) relacionaram a seletividade à existência de ligações de hidrogênio específicas, com o POE adsorvendo-se por meio de reações ácido-base. Moléculas do polímero adsorvem-se fortemente em óxidos minerais com elevada acidez como os do tipo  $MO_3$ ,  $M_2O_5$  e  $MO_2$ , ao contrário do que ocorre com minerais oxidados do tipo  $MO_2$ ,  $M_2O_3$  e  $MO$ .
- 3) Outra possibilidade consiste na hidrofobização seletiva de uma determinada espécie mineral (como na flotação), seguida da adsorção do polímero, por meio de sua cadeia hidrocarbônica, em sítios hidrofóbicos da superfície mineral (Rubio, 1977; Rubio, 1981). As partículas hidrofílicas devem permanecer dispersas.

A densidade de adsorção do polímero aumenta com a hidrofobização da superfície. Broseta e Medjahed (1995) verificaram uma variação na adsorção de uma poli(acrilamida não-iônica em função do tratamento dado à superfície de partículas de areia quartzítica. A densidade de adsorção aumentou de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^2$  (amostra com menor hidrofobicidade) para até  $1070 \mu\text{g}/\text{m}^2$  (amostra mais hidrofóbica).

Outras possibilidades estão relacionadas ao uso de agentes inibidores de sítios (Behl e Moudgil, 1993-a; Behl e Moudgil, 1993-b) e a síntese de polímeros que considerem as características químicas de superfície e o tamanho das partículas (Mathur *et al.*, 2000).

Um obstáculo para uma aplicação comercial mais ampla da floculação seletiva está relacionado à dificuldade de se reproduzir resultados de testes com espécies individuais em sistemas mistos e naturais. A perda de seletividade pode ser atribuída a diversos fatores:

- (i) interferência de íons dissolvidos de outra espécie mineral;
- (ii) recobrimento superficial *slimes coating*;
- (iii) aprisionamento de partículas no floco;
- (iv) contaminação durante a moagem.

Para a solução desses problemas pode-se recorrer ao uso de agentes complexantes (Acar e Somasundaran, 1989), dispersantes e à introdução de um estágio de limpeza do floco (Mathur *et al.*, 2000).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1) ACAR, S.; SOMASUNDARAN, P., (1988). Flocculation of sulfides and the role of a complexing agent in it. *International Journal of Mineral Processing*, 27, 111-123.
- 2) ALBONICO, P., LOCKHART, T.P., 1995. pH Effects on the Solubility of Polyacrylamides in Hard Brines. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 55, pp. 69-73.
- 3) ATTIA, Y.A., 1992. Flocculation. In.: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. Laskowski, J.S.; Ralston, J. (eds.). Elsevier Science Publishers, Chapter 9, p. 277-308.
- 4) BAJPAI, A.K., 1994. "Kinetics of Poly(acrylic acid) Adsorption at the Liquid-Glass Interface". *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 51, pp. 651-659.
- 5) BALTAR, C.A.M., 1997. Influência da Interação Polímero-Surfatante na Flocculação de uma Sílica Coloidal com Poliacrilamida. Tese de Doutorado, COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 198 p.
- 6) BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.F., 1998. Flocculation of colloidal silica with polyacrylamide and the effect of dodecylamine and aluminium chloride pre-conditioning. *Minerals Engineering*, 11, 5, 463-467.
- 7) BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.F., 1998. Interação polímero-surfatante e seu efeito nas características dos flocos. In.: *Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XVII, Anais. Águas de São Pedro-SP*, 626-643.
- 8) BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.F., 1999. In.: Influência de interações hidrofóbicas na compactação de um sedimento. *Congresso Brasileiro de Química, XXXIX, Anais. Goiânia*, p.146.
- 9) BALTAR, C.A.M., 2008. Flotação no Tratamento de Minérios. Universidade Federal de Pernambuco, 213p.
- 10) BEHL, S.; MOUDGIL, B.M., 1993. Control of active sites in selective flocculation. II Role of site blocking agents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 161, 422-429.
- 11) BEHL, S.; MOUDGIL, B.M., 1993. Control of active sites in selective flocculation. III Mechanism of site blocking. *Journal of Colloid and Interface Science*, 161, 430-436.
- 12) BJELOPAVLIC, M.; SINGH, P.K.; EI-SHALL, H.; MOUDGIL, B.M., 2000. Role of surface molecular architecture and energetics of hydrogen bonding sites in adsorption of polymers and surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 226, 159-165.
- 13) BOLTO, B.A., 1995. Soluble Polymers in Water Purification, *Progress Polymer Science*, 20, 987-1041.

- 14) BOLTO, B.; GREGORY, J., 2007. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 41, 2301-2324.
- 15) BRHL, S.; MOUDGIL, B.M., 1993. Mechanisms of poly(ethylene oxide) interactions with dolomite and apatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 161, 443-449.
- 16) BROSETA, D., MEDJAHED, F., 1995. Effects of Substrate Hydrophobicity on Polyacrylamide Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 170, pp. 457-465.
- 17) CLAEISSON, P.M., CHRISTENSON, H.K., 1988. Very Long Range Attractive Forces between Uncharged Hydrocarbon and Fluorocarbon Surfaces in Water. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, pp. 1650-1655.
- 18) CLAEISSON, P.M., DAHLGREN, M.A.G., ERIKSSON, L., 1994. Forces between Polyelectrolyte-Coated Surfaces: Relations between Surface Interaction and Floc Properties, *Colloids and Surfaces*, vol. 93, pp. 293-303.
- 19) DAHLGREN, M.A.G., 1994. Effect of Counterion Valency and Ionic Strength on Polyelectrolyte Adsorption. *Langmuir*, vol. 10, pp. 1580-1583.
- 20) DUPONT, L.; FOISSY, A; MERCIER, R.; MOTTET, B., 1993. Effect of calcium ions on the adsorption of polyacrylic acid onto alumina. *Journal Colloid and Interface Science*, 161, 455-464.
- 21) DUPUIS, D.; LEWANDOWSKI, F.Y.; STEIERT, P., 1994. Shear thickening and time-dependent phenomena: the case of polyacrylamide solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 54, 11-32.
- 22) ERIKSSON, L., ALM, B., ALDÉN, L., 1988. Relations between Flocculation Mechanisms, Floc Structures and Separation Properties. In: Moudgil, B.M., Scheiner, B.J. (eds), *Flocculation & Dewatering*, New York, USA, Engineering Foundation.
- 23) EVERETT, D.H., 1988. *Basic Principles of Colloid Science*. London, Royal Society of Chemistry.
- 24) FLORY, P.J., 1990. In: Otsubo, Y., Watanabe, K. *Rheological Studies on Bridging Flocculation*, *Colloids and Surfaces*, vol. 50, pp. 341-352.
- 25) GREGORY, J., 1978. Effects of Polymers on Colloid Stability. In.: *The Scientific Basis of Flocculation*. Ives, K.J. (Editor). Sijthoff & Noordhoff, 101-130.
- 26) GREGORY, J., 1988. Polymer Adsorption and Flocculation in Sheared Suspensions, *Colloids and Surfaces*, 31, 231-253.
- 27) GREGORY, J., 1992. Flocculation of Fine Particles. In: Mavros, P., Matis, K.A. (eds), *Innovations in Flotation Technology*, Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 101-124.

- 28) GREGORY, J., 1993. The role of colloid interactions in solid-liquid separation. *Water Science and Technology*, 27, 10, 1-17.
- 29) GRIOT, O., KITCHENER, J.A., 1965. Role of Silanol Groups in the Flocculation of Silica Suspensions by Polyacrylamide. Part 1 - Chemistry of the Adsorption Process. *Transaction Faraday Science*, vol. 61, pp. 1026-1032.
- 30) GRIOT, O., KITCHENER, J.A., 1965. Role of Silanol Groups in the Flocculation of Silica Suspensions by Polyacrylamide. Part 2 - Surface Changes of Silica Suspensions on Ageing. *Transaction Faraday Science*, vol. 61, pp. 1032-1038.
- 31) HEALY, T.W., La MER, V.K., 1962. The Adsorption-Flocculation Reactions of a Polymer with an Aqueous Colloidal Dispersion, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 66, pp. 1835-1838.
- 32) HEITNER, H.I., 1988. Effect of Functional Groups on Stability of Anionic Polyacrylamide Flocculants in the Presence of  $Fe^{2+}$  and Oxygen". In: Moudgil, B.M., Scheiner, B.J. (eds), *Flocculation Dewatering*, New York, Engineering Foundation.
- 33) HENDERSON, J.M., WHEATLEY, A.D., 1987. Factors Effecting a Loss of Flocculation Activity of Polyacrylamide Solutions: Shear Degradation, Cation Complexation, and Solution Aging. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 33, pp. 669-684.
- 34) HOGG, R., 1984. Collision Efficiency Factors for Polymer Flocculation, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 102, n° 1, pp. 232-236.
- 35) HOGG, R., 1988. The Dynamics of Polymer-Induced Flocculation of Fine-Particle Suspensions. In: Moudgil, B.M., Scheiner, B.J. (eds.), *Flocculation Dewatering*, New York, USA, Engineering Foundation.
- 36) HOGG, R., 2000. Flocculation Dewatering. *International Journal of Mineral Processing*, 58 (1-4), 223-236.
- 37) HOLLANDER, A.F., SOMASUNDARAN, P., GRYTE, C.C., 1981. Adsorption Characteristics of Polyacrylamide and Sulfonate-Containing Polyacrylamide Copolymers on Sodium Kaolinite. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.26, pp. 2123-2138.
- 38) HUGHES, M.A., 1981. Coagulation and Flocculation. In.: Svarovsky, L. (ed.), *Solid-Liquid Separation*. 2 ed. Butterworths.
- 39) JIN, R.; HU, W.; HOU, X., 1987. Mechanism of selective flocculation of hematite from quartz with hydrolyzed polyacrylamide. *Colloids and Surfaces*, 26, 317-331.
- 40) KHANGAONKAR, P.R., SUBRAMANI, K.J.B., 1993. Flocculation of Hematite Fines by Anionic Polyacrylamide Polymers. *Minerals Engineering*, vol. 6, n° 7, pp. 765-774.

- 41) KHERADMAND, H., FRANÇOIS, J., PLAZANET, V., 1990. Effect of Additives on the Degradation of Acrylamide-Acrylic Acid Copolymer in Aqueous Solution. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 39, pp. 1847-1857.
- 42) KITCHENER, J.A., 1978. Flocculation in Mineral Processing. In: Ives (ed), *The Scientific Basis of Flocculation*, Alphen aan den Rijn, The Netherlands, Sijthoff & Noordhoff International Publishers.
- 43) KITCHENER, J.A., 1992. Minerals and Surfaces. In: Laskowski, J.S., Ralston, J. (eds.), *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, chapter 1, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Science Publishers.
- 44) KOKSAL, E.; RAMACHANDRAN, R.; SOMASUNDARAN, P.; MALTESH, C., 1990. Flocculation of oxides using Polyethylene Oxide. *Powder Technology*, 62, 253-259.
- 45) KRISHNAN, S.V.; ATTIA, Y.A., 1988. Polymeric Flocculants. In.: *Reagents in Mineral Technology*. Somasundaran, P. and Moudgil, B.M. Marcel Dekker, Inc. New York, 485-518.
- 46) LA MER, V.K., SMELLIE, JR., R.H., LEE, P-K., 1957. Flocculation, Subsidence, and Filtration of Phosphate Slimes. IV. Flocculation by Gums, and Polyelectrolytes and Their Influence on Filtration Rate. *Journal of Colloid Science*, vol. 12, pp. 230-239.
- 47) LECOURTIER, J., LEE, L.T., CHAUVETEAU, G., 1990. Adsorption of Polyacrylamides on Siliceous Minerals. *Colloids and Surfaces*, vol. 47, pp. 219-231.
- 48) LEE, C.H.; LIU, J.C., 2000. Enhanced sludge dewatering by dual polyelectrolytes. *Water Research*, 34, 18, 4430-4436.
- 49) LEE, L.T., SOMASUNDARAN, P., 1991. Effects of Inorganic and Organic Additives on the Adsorption of Nonionic Polyacrylamide on Hematite. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 142, n° 2, pp. 470-479.
- 50) LEWELLYN, M.E.; AVOTINS, P.V., 1988. Dewatering/Filtering Aids. In.: *Reagents in Mineral Technology*. Somasundaran, P. and Moudgil, B.M. Marcel Dekker, Inc. New York, 559-578.
- 51) LYKLEMA, J., 1988. The Colloidal Background of Flocculation and Dewatering. In: Moudgil, B.M., Scheiner, B.J. (eds.), *Flocculation Dewatering*, New York, USA, Engineering Foundation, 1-20.
- 52) MACKENZIE, J.M.W., 1964. Relationships between Rheological and Flocculating Properties of Polymer Flocculants, *Transactions Society of Mining Engineering*, vol. 299, pp. 44-48.
- 53) McCORMICK, C.L., NONAKA, T., JOHNSON, C.B., 1988. Water-Soluble Copolymers. Synthesis and Aqueous Solution Behaviour of Associative Acrylamide/N-Alkylacrylamide Copolymers. *Polymer*, vol. 29, pp. 731-739.

- 54) MATHUR, S.; MOUDGIL, B.M., 1997. Adsorption mechanism(s) of poly(ethylene oxide) on oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196, 92-98.
- 55) MATHUR, S.; SINGH, P.; MOUDGIL, B.M., 2000. Advances in selective flocculation technology for solid-solid separations. *International Journal of Mineral Processing*, 58, 1-4, 201-222.
- 56) MICHAELS, A.S., 1954. Aggregation of Suspensions by Polyelectrolytes. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 46, pp. 1485-1490.
- 57) MICHAELS, A.S., MORELOS, O., 1955. Polyelectrolyte Adsorption by Kaolinite. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 47, n° 9, pp. 1801-1809.
- 58) MOLYNEUX, P., 1982. *Water-Soluble Synthetic Polymers: Beauty with Performance*. vol. 1, Florida, USA, CRC Press.
- 59) MOODY, G., 1992. The Use of Polyacrylamides in Mineral Processing. *Minerals Engineering*, v. 5. n. 3-5, pp. 479-492.
- 60) MOSS, N., 1978. Theory of Flocculation, *Mine and Quarry*, vol. 7, n° 5, pp. 57-61.
- 61) MOUDGIL, B.M., SHAH, B.D., 1986. Selection of Flocculants for Solid-Liquid Separation Processes. In: *Advances in Solid-Liquid Separation*. Muralidhara, H.S. (ed.). New York, USA, Battelle Press, pp. 191-204.
- 62) MOUDGIL, B.M., SHAH, B.D., SOTO, H.S., 1987. Collision Efficiency Factors in Polymer Flocculation of Fine Particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 119, n° 1, pp. 466-473.
- 63) MOUDGIL, B.M.; BEHL, S.; PRAKASH, T.S., 1993. Effect of particle size in flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 158, 511-512.
- 64) MPOFU, P., ADDAI-MENSAH, J., RALSTON, J., 2005. Interfacial chemistry, particle interactions and improved dewatering behaviour of smectite clay dispersions. *International Journal of Mineral Processing*, 75, 155-171.
- 65) MUHLE, K., DOMASCH, K., 1991. Stability of Particle Aggregates in Flocculation with Polymers, *Chemical Engineering Processing*, vol. 29, pp. 1-8.
- 66) MUHLE, K., 1993. Floc Stability in Laminar and Turbulent Flow. In: Dobiás, B. (ed.), *Coagulation and Flocculation*, chapter 8, New York, USA, Marcel Dekker, Inc.
- 67) NAGASHIRO, W., TSUNODA, T., 1977. Degradation of Polyacrylamide Molecules in Aqueous Solutions by High-Speed Stirring. *Journal of Applied Polymer Science*, 21, 1149-1153.
- 68) NAPPER, D.H., 1977. Steric Stabilization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 58, 2, 390-407.

- 69) NAPPER, D.H., 1983. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, London, Academic Press.
- 70) OTSUBO, Y., 1992. Effect of particle size on the bridging structure and elastic properties of flocculated suspensions. *Journal Colloid and Interface Science*, 153, 2, 584-586.
- 71) OTSUBO, Y., 1994. Effect of Surfactant Adsorption on the Polymer Bridging and Rheological Properties of Suspensions. *Langmuir*, vol. 10, pp. 1018-1022.
- 72) OWEN, A.T.; FAWELL, J.D.; SWIFT, J.D., FARROW, J.B., 2002. The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance. *International Journal of Mineral Processing*, 67, 123-144.
- 73) OWEN, A.T., FAWELL, J.D., SWIFT, J.D., 2007. The preparation and ageing of acrylamide/acrilate copolymer flocculant solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 84, 3-14.
- 74) PASHLEY, R.M., ISRAELACHVILI, J.N., 1984. DLVO and Hydration Forces between Mica Surfaces in  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Ba^{2+}$  Chloride Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 97, n° 2, pp. 446-455.
- 75) PENG, F.F., DI, P., 1994. Effect of Multivalent Salts - Calcium and Aluminum on the Flocculation of Kaolin Suspension with Anionic Polyacrylamide. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 164, pp. 229-237.
- 76) RAWSON, S.; RYAN, K.; VINCENT, B., 1988. Depletion flocculation in sterically stabilized aqueous systems using polyelectrolytes. *Colloids and Surfaces*, 34, 89-93.
- 77) REY, P.A., 1988. The Effect of Water Chemistry on the Performance of Anionic Polyacrylamide-Based Flocculants. In: *Flocculation & Dewatering*. Moudgil, B.M., Scheiner, B.J. (eds.). New York, USA, Engineering Foundation. p. 195-214.
- 78) RICHSTFDON, P.F.; CONNELLY, L.J., 1988. Industrial Coagulants and Flocculants. In: *Reagents in Mineral Technology*. Somasundaran, P. and Moudgil, B.M. (editors). Marcel Dekker, Inc., 519-558.
- 79) ROGERS, D.W., POLING, G.W., 1978. Compositions and Performance Characteristics of some Commercial Polyacrylamide Flocculants, *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, pp. 1-7.
- 80) ROSE, G.R., JOHN, M.R., 1985. Flocculation. In: Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G. (eds), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2 ed. New York, John Wiley & Sons.

- 81) RUBIO, J., KITCHENER, J.A., 1976. The Mechanism of Adsorption of Poly(ethylene oxide) Flocculant on Silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 57, n° 1, pp. 132-142.
- 82) RUBIO, J., 1977. New basis for selective flocculation of mineral slimes. *Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy*, section C, 86, C97-C100.
- 83) RUBIO, J., 1981. The flocculation properties of poly(ethylene oxide). *Colloids and Surfaces*, 3, 79-95.
- 84) RUBIO, J.; MARABINI, A.M., 1987. Factors affecting the selective flocculation of hydroxyapatite from quartz and/or calcite mixtures. *International Journal and Minerals Processing*, 20, 59-71.
- 85) SAUER, B.B; YU, H., 1989. *Macromolecules*, 22, 786-791.
- 86) SCHEINER, B.J., 1988. New dewatering technique for fine particle waste. In.: *International Mineral Processing Congress, Proceedings, XVI*. Forssberg, E. (Editor), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1951-1961.
- 87) SHYLUK, W.P., STOW, Jr., F.S., 1969. Aging and Loss of Flocculation Activity of Aqueous Polyacrylamide Solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, pp. 1023-1036.
- 88) SMELLIE, Jr., R.H., La MER, V.K., 1956. Flocculation, Subsidence, and Filtration of Phosphate Slimes. III. Subsidence Behavior, *Journal of Colloid Science*, vol. 11, pp. 720-731.
- 89) SOMASUNDARAN, P.; RAMACHANDRAN, R., 1988. Innovative Approaches to Elucidate Floc Structures and Polymer Conformations at Interfaces. In.: *Flocculation Dewatering*. Moudgil, B.M; Scheiner, B.J. (Editors). Engineering Foundation, 21-41.
- 90) SOMASUNDARAN, P.; RAMACHANDRAN, R., 1993. Mineral aggregate formation and the measurement of aggregate size. In.: *Coagulation and Flocculation*. Dobiás, B. (editor), Marcel Dekker, New York, 627-652.
- 91) SPIELMAN, L.A., 1978. Hydrodynamic Aspects of Flocculation. In: Ives, K.J. (ed), *The Scientific Basis of Flocculation*, Alphen aan den Rijn, The Netherlands, Sijthoff & Noordhoff.
- 92) SHYLUK, W.P., STOW Jr., F.S., 1969. Ageing and loss of flocculation activity of aqueous polyacrylamide solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 1023-1036.
- 93) THOMAS, W.M., WANG, D.W., 1985. Acrilamide Polymers. In: Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G. (eds), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2 ed. New York, John Wiley & Sons.

- 94) VINCENT, B., 1974. The Effect of Adsorbed Polymers on Dispersion Stability. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 4, pp. 193-277.
- 95) VOROB'EV, P.D., KRUT'KO, N.P., VOROB'EVA, E.V., STRNADOVA, N., 2008. Successive Adsorption of polyacrylamide Compounds from Electrolyte Solutions on the Surface of Kaolinitic Clay Particles. *Colloid Journal*, 70, 2, 148-151.
- 96) VREUGDE, M.J.A., POLING, G.W., 1975. The Effect of Flocculation on Reclaim Water Quality for Flotation, *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, pp. 1-6.
- 97) YAN, Y.D., GLOVER, S.M., JAMERSON, G.J., BIGGS, S., 2004. The flocculation efficiency of polydisperse polymer flocculants. *International Journal of Mineral Processing*, 73, 161-175.
- 98) YOUNG, S-Y; DENG, Y., 2004. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 139-145.
- 99) ZAJIC, J.E., 1971. *Water Pollution – Disposal and Reuse*, 2 ed. New York, Marcel Dekker, Inc.