

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de doutorado

**COLETORES POTENCIALMENTE SELETIVOS NA SEPARAÇÃO
DE APATITA, CALCITA E DOLOMITA**

Autora: Gilmara Mendonça Lopes
Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

março / 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Gilmara Mendonça Lopes

COLETORES POTENCIALMENTE SELETIVOS NA SEPARAÇÃO DE APATITA,
CALCITA E DOLOMITA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia mineral
Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2013

L684c

Lopes, Gilmar Mendonça.
Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita [manuscrito] / Gilmar Mendonça Lopes. – 2013.
xxii, 159 f., enc.: il.

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão.

Tese (doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais,
Escola de Engenharia.

Anexos: f.144-162.

Bibliografia: f. 140-143.

1. Engenharia de minas – Teses. 2. Tecnologia mineral – Teses.
3. Flotação – Teses. 4. Carbonatos – teses. 5. Potencial zeta – Teses.
6. Fosfatos – Teses.I. Brandão, Paulo Roberto Gomes. II.
Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III.
Título.

CDU: 622(043)

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.” (José de Alencar)

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente ao meu orientador, Paulo Brandão, pelas longas conversas, sempre inspiradoras (fossem elas científicas ou não) e pela solicitude em todos os momentos do trabalho.

Agradeço a minha bolsista de iniciação científica, Loudiana Mosqueira que, sempre muito cuidadosa, colaborou na execução deste trabalho.

Agradeço aos mestres Toninho, Carlão, que, ao longo da realização deste trabalho, me auxiliaram em muitos aspectos técnicos, profissionais e pessoais.

Agradeço também aos funcionários administrativos e técnicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e do Departamento de Engenharia de Minas pela ajuda em questões burocráticas e na realização de análises.

Agradeço aos meus amigos que tornaram a convivência na UFMG mais fácil e prazerosa: Otávia, Denilson, Dayane Santos, Andreia, Danusa, Aline. Minhas novas BFF's Kátia, Cely, Adriana: é sempre bom ter amigos de verdade no trabalho.

Minha, mais que amiga, Júnia, sem você as tardes no laboratório não seriam as mesmas. Obrigada por tudo!

Agradeço ao José Henrique, meu marido e geólogo preferido por sempre me ouvir. Você torna cada um dos meus dias mais serenos e mais "afetivos".

Minha família, em especial as tias Marta e Marina que me deram "abrigo", respectivamente, no início e no final do doutorado e em todos os outros momentos também. Tizentônio, um paizão (pra mim também). Ah, os primos! Vocês foram minha terapia em muitas das nossas reuniões de família.

Obrigada minha mãe "Dona Geisa", por sempre me incentivar e não me deixar desistir.

Meu irmão Marcus, cumplicidade nos define. Precisamos apenas de olhares para entender um ao outro.

Meu pai, sempre presente, estaria orgulhoso nesse momento.

Sumário

1	Introdução	18
2	Objetivos e relevância	20
3	Revisão Bibliográfica	21
3.1	Reservas, produção, mercado e consumo de fosfatados	21
3.2	Classificação dos depósitos	25
3.3	Geologia (AMARAL, 1997; CARVALHO & BRESSAN, 1997; MELO, 1997)	26
3.4	Métodos de concentração de minérios fosfáticos (PERES et al., 2007).....	27
3.5	Especificações de mercado para concentrados fosfáticos.....	31
3.6	Aspectos teóricos	32
3.6.1	A interface sólido-líquido e sua relação com a flotação (FUERSTENAU & PALMER, 1976).....	32
3.6.2	Físico-química das superfícies e interfaces (SOMASUNDARAN et al., 2007)36	
3.6.3	Equilíbrios químicos envolvidos (GARRELS & CHRIST, 1965; HANNA & SOMASUNDARAN, 1976).....	40
3.6.4	Flotação de sais semissolúveis (MILLER & NALASKOWSKI, 2007).....	42
3.7	Reagentes.....	45
3.7.1	Surfactantes zwitteriônicos SMITH (1988)	45
3.7.2	Surfactantes catiônicos	52
3.7.3	Surfactantes aniônicos.....	52
3.8	Medidas Eletrocinéticas – Potencial zeta.....	54
3.9	Trabalhos relevantes	56
4	Metodologia.....	66
4.1	Amostras minerais.....	66
4.2	Caracterização das amostras minerais.....	69
4.3	Experimentos	70
4.4	Preparo dos reagentes	70
4.4.1	Preparo do Hamposyl O (oleoilsarcosina, Hampshire) e oleoilsarcosina P.A saponificados	70
4.4.2	Preparo do Hamposyl L saponificado (lauroilsarcosina, Hampshire).....	70
4.4.3	Preparo do AERO830 (sulfossuccinamato, Cytec).....	71
4.4.4	Preparo do AERO845 (sulfossuccinamato, Cytec).....	71
4.4.5	Preparo do MC711 (sulfossuccinamato, Cognis – fornecido pela Vale Fertilizantes).....	71

4.4.6	Preparo do Flotigam EDA (eteramina, Clariant)	71
4.4.7	Preparo do ácido oleico saponificado (Sigma Aldrich, 99%)	72
4.4.8	Preparo do Hidrocol saponificado* (fornecido pela Vale Fertilizantes)	72
4.5	Ensaio de microflotação.....	74
4.6	Determinações de potencial zeta.....	75
5	Resultados e discussão.....	77
5.1	Caracterização das amostras minerais.....	77
5.1.1	Apatita	77
5.1.2	Calcita.....	77
5.1.3	Dolomita	77
5.2	Ensaio de microflotação.....	80
5.1.4	Coletores zwitteriônicos	81
5.1.5	Coletor catiônico	97
5.1.6	Coletores aniônicos	99
5.2	Microflotação na presença de CO ₂	103
5.3	Medidas de potencial zeta	107
5.3.1	Coletores zwitteriônicos	109
5.3.2	Coletor catiônico	125
5.3.3	Coletores aniônicos	127
5.4	Medidas de potencial zeta na presença de CO ₂	133
5.4.1	Medidas de potencial zeta na presença de CO ₂ e ausência de reagente....	133
5.4.2	Medidas de potencial zeta na presença de CO ₂ e reagentes	133
6	Conclusões	138
7	Sugestões para trabalhos futuros	139
8	Referências Bibliográficas	140
9	Anexos	144
9.1	Quantificação do arraste hidrodinâmico e tempos de condicionamento para apatita, calcita e dolomita na presença de Hamposyl O (oleoilsarcosina comercial), Hidrocol (derivado de óleos vegetais), Aero 830 (sulfossuccinamato comercial)	144
9.2	Informações relevantes sobre os reagentes usados nesta tese.....	147
9.3	Difratogramas das amostras minerais usadas nos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta	148
9.4	Obtenção das medidas de potencial zeta	151

Lista de figuras

Figura 3.1: Maiores detentores de reservas de fosfato (U.S. Geological Survey, 2010).	21
Figura 3.2: Evolução da produção mundial de fosfatos (IBRAM, 2009).	22
Figura 3.3: Evolução do consumo mundial de fertilizantes de 1990 a 2008 (DNPM, 2009).	25
Figura 3.4: Circuito de beneficiamento da Vale Fertilizantes, Tapira, MG.	29
Figura 3.5: Esquema simplificado do processo <i>Crigo Double Float</i> (Peres <i>et al.</i> , 2007).	31
Figura 3.6: Representação esquemática da dupla camada elétrica (LUZ <i>et al.</i> , 2002).	33
Figura 3.7: Diagrama de espécies para o Ca^{2+} (FUERSTENAU e PALMER, 1976). 38	
Figura 3.8: Isoterma de adsorção de oleato em calcita em pH 9,6 (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 2007).	39
Figura 3.9: Isoterma de adsorção de oleato sobre apatita (Fuerstenau e Raghavan, 2007).	40
Figura 3.10: Diagrama de espécies para o sistema calcita/água (SOMASUNDARAN <i>et al.</i> , 1985).	41
Figura 3.11: Diagrama de espécies para o sistema hidroxiapatita/água (Somasundaran <i>et al.</i> , 1985).	42
Figura 3.12: Isoterma de adsorção de oleato sobre calcita, fluorita e apatita (Miller e Nalaskowski, 2007).	43
Figura 3.13: Ligação coordenada definindo a quimissorção do carboxilato na superfície da fluorita (Miller e Nalaskowski, 2007).	45

Figura 3.14: Surfatante anfotérico e seu comportamento em pH ácido, neutro e básico (Smith, 1988).....	46
Figura 3.15: Flotabilidade do quartzo usando cloreto de dodecilamônio (DAC), N-dodecil-2-aminopropionato de sódio (SDAP) e dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) como coletores em função do pH (Smith, 1988).....	47
Figura 3.16: Flotabilidade da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecil sulfato de sódio (DAC), N-dodecil-2-aminopropionato de sódio (SDAP) e dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) como coletores em função do pH (Smith, 1988) ..	47
Figura 3.17: Radical sarcosinato.	49
Figura 3.18: Molécula do oleoil-sarcosinato.....	50
Figura 3.19: Molécula do lauroil-sarcosinato.....	50
Figura 3.20: Radical sulfossuccinamato.	51
Figura 3.21: Molécula do N-octadecil - 1,2-dicarboxietilsulfossuccinamato (principal componente do AERO 830 e 845, Cytec).....	51
Figura 3.22: Diagrama de distribuição de espécies para o ácido oleico em função do pH (Rao, 2004).	53
Figura 3.23: Estrutura química de uma molécula de ácido oleico.	54
Figura 3.24: Zeta Meter 4.0 usado na aquisição das medidas eletrocinéticas (Universidade Federal de Ouro Preto).....	55
Figura 3.25: Recuperação/teor de apatita e calcita usando $1,7 \times 10^{-4}\text{M}$ de oleato como coletor e 500g/t de silicato de sódio como depressor em função do pH (Hanumantha Rao et al., 1989).....	58
Figura 3.26: Recuperação/teor de apatita e calcita usando $3,3 \times 10^{-4}\text{M}$ de oleato como coletor em pH 8 em função da dosagem de silicato de sódio (Hanumantha Rao et al., 1989).....	59

Figura 3.27: Recuperação x teor de P_2O_5 no concentrado obtido em testes de flotação em bancada com N-sarcosina, em três diferentes temperaturas (Kiukkola, 1980)....	60
Figura 3.28: Equilíbrio químico do Cataflot CP1 em meio ácido e meio básico (Clerici et al., 1984).	61
Figura 3.29: Estrutura química do dodecil-N-carboxietil-N-hidroxi-etil-imidazolina.	63
Figura 3.30: Efeito do pH na flotabilidade e densidade de adsorção do surfatante nas superfícies minerais (Khalek, 2001).....	63
Figura 3.31: Efeito dos íons dissolvidos sobre a flotabilidade dos minerais (Khalek, 2001).....	64
Figura 3.32: Efeito da dosagem de coletor na separação de (a) um minério sintético e (b) minério fosfático natural (Khalek, 2001).	64
Figura 4.1: Representação esquemática da preparação da amostra de apatita.	67
Figura 4.2: Representação esquemática da preparação da amostra de calcita.	68
Figura 4.3: Representação esquemática da preparação da amostra de dolomita.....	69
Figura 4.4: Representação esquemática do tubo de Hallimond modificado.....	74
Figura 5.1: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 2mg/L de Hamposyl O (oleoilsarcosina).....	81
Figura 5.2: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de Hamposyl O (oleoil sarcosina).	82
Figura 5.3: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Hamposyl O (oleoil sarcosina).	82
Figura 5.4: Diagrama de distribuição de espécies, baseado em dados termodinâmicos para $C_3H_7NO_2$ (aminoácido sarcosina), (Autoria própria).	84
Figura 5.5: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 2mg/L de Oleoilsarcosina (P.A.).....	85

Figura 5.6: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de Oleoilsarcosina (P.A.).....	85
Figura 5.7: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Oleoilsarcosina (P.A.).....	86
Figura 5.8: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 2mg/L de Hamposyl L (lauroilsarcosina).....	87
Figura 5.9: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de Hamposyl L (lauroilsarcosina).....	87
Figura 5.10: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Hamposyl L (lauroilsarcosina).....	88
Figura 5.11: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 2mg/L de Berol 867 (derivado de amina).....	89
Figura 5.12: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de Berol 867 (derivado de amina).....	89
Figura 5.13: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de Berol 867 (derivado de amina).....	90
Figura 5.14: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Aero 830 (sulfossuccinamato).....	91
Figura 5.15: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de Aero 830 (sulfossuccinamato).....	91
Figura 5.16: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de Aero 830 (sulfossuccinamato).....	92
Figura 5.17: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Aero 845 (sulfossuccinamato).....	93
Figura 5.18: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de Aero 845 (sulfossuccinamato).....	93

Figura 5.19: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de Aero 845 (sulfossuccinamato).....	94
Figura 5.20: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de MC711 (sulfossuccinamato).....	95
Figura 5.21: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de MC711 (sulfossuccinamato).....	95
Figura 5.22: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de MC711 (sulfossuccinamato).....	96
Figura 5.23: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de amina (Flotigam EDA).....	97
Figura 5.24: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de amina (Flotigam EDA).....	98
Figura 5.25: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de amina (Flotigam EDA).....	98
Figura 5.26: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de Hidrocol (derivado de óleos vegetais).	99
Figura 5.27: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Hidrocol (derivado de óleos vegetais).	100
Figura 5.28: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de Hidrocol (derivado de óleos vegetais).	100
Figura 5.29: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de ácido oleico.....	101
Figura 5.30: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de ácido oleico.....	102
Figura 5.31: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de ácido oleico.....	102

Figura 5.32: Evolução do pH das suspensões minerais na presença de CO ₂	103
Figura 5.33: Flotabilidade de apatita e calcita usando 5mg/L de Hamposyl O na presença de CO ₂	104
Figura 5.34: Flotabilidade de apatita e calcita usando 5mg/L de ácido oleico P.A. na presença de CO ₂	105
Figura 5.35: Flotabilidade de apatita e calcita usando 10mg/L de MC711 na presença de CO ₂	105
Figura 5.36: Flotabilidade de apatita e calcita usando 20mg/L de Flotigam EDA (amina) na presença de CO ₂	106
Figura 5.37: Potencial zeta x pH para apatita na presença de KCl como eletrólito de suporte (10 ⁻³ e 10 ⁻⁴ mol/L).....	107
Figura 5.38: Potencial zeta x pH para calcita na presença de KCl como eletrólito de suporte (10 ⁻³ e 10 ⁻⁴ mol/L).....	108
Figura 5.39: Potencial zeta x pH para dolomita na presença de KCl como eletrólito de suporte (10 ⁻³ e 10 ⁻⁴ mol/L).....	108
Figura 5.40: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 2mg/L de Hamposyl O em função do pH.....	110
Figura 5.41: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 2mg/L de Hamposyl O em função do pH.....	110
Figura 5.42: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 2mg/L de Hamposyl O em função do pH.....	111
Figura 5.43: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 2mg/L de Oleoilsarcosina P.A. em função do pH.....	112
Figura 5.44: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 2mg/L de Oleoilsarcosina P.A. em função do pH.....	113

Figura 5.45: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 2mg/L de Oleoilsarcosina P.A. em função do pH.....	113
Figura 5.46: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 10mg/L Hamposyl L em função do pH.....	114
Figura 5.47: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 10mg/L de Hamposyl L em função do pH.....	115
Figura 5.48: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 10mg/L de Hamposyl L em função do pH.....	115
Figura 5.49: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 50mg/L de Berol 867 em função do pH.	116
Figura 5.50: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 50mg/L de Berol em função do pH.	117
Figura 5.51: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 50mg/L de Berol em função do pH.	117
Figura 5.52: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 20mg/L de Aero 830 em função do pH.	118
Figura 5.53: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 20mg/L de Aero 830 em função do pH.	119
Figura 5.54: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 20mg/L de Aero 830 em função do pH.	119
Figura 5.55: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 20mg/L de Aero 845 em função do pH.	121
Figura 5.56: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 20mg/L de Aero 845 em função do pH.	121
Figura 5.57: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 20mg/L de Aero 845 em função do pH.	122

Figura 5.58: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 20mg/L de MC 711 em função do pH.	123
Figura 5.59: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 20mg/L de MC 711 em função do pH.	124
Figura 5.60: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 20mg/L de MC 711 em função do pH.	124
Figura 5.61: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 50mg/L de Flotigam EDA (amina) em função do pH.....	125
Figura 5.62: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 50mg/L de Flotigam EDA (amina) em função do pH.....	126
Figura 5.63: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 50mg/L de Flotigam EDA (amina) em função do pH.....	126
Figura 5.64: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 10mg/L de Hidrocol em função do pH.	128
Figura 5.65: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 10mg/L de Hidrocol em função do pH.	128
Figura 5.66: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 10mg/L de Hidrocol em função do pH.....	129
Figura 5.67: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 10mg/L de ácido oleico P.A. em função do pH.....	131
Figura 5.68: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 10mg/L de ácido oleico P.A. em função do pH.	131
Figura 5.69: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 10mg/L de ácido oleico P.A. em função do pH.	132
Figura 5.70: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita em função do tempo de contato com CO ₂	133

Figura 5.71: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita na presença de CO ₂ e Hamposyl O.....	134
Figura 5.72: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita na presença de CO ₂ e Flotigam EDA (amina).	135
Figura 5.73: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita na presença de CO ₂ e ácido oleico P.A.	136
Figura 5.74: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita na presença de CO ₂ e MC711.....	137
Figura 9.1: Flotabilidade x tempo de condicionamento de apatita, calcita e dolomita com Hamposyl O (oleoilsarcosina). Dosagem aplicada: 5mg/L; pH 9.....	145
Figura 9.2: Flotabilidade de apatita, calcita e dolomita em função do tempo de condicionamento com Hidrocol. Dosagem usada: 10mg/L; pH 8,5.	145
Figura 9.3: Flotabilidade de apatita, calcita e dolomita em função do tempo de condicionamento com Aero 830 (sulfossuccinamato, Cytec). Dosagem usada: 5mg/L; pH 5.....	146
Figura 9.4: Difratoograma da amostra de apatita.....	148
Figura 9.5: Difratoograma da amostra de dolomita.....	149
Figura 9.6: Difratoograma da amostra de calcita.	150
Figura 9.7.: Suspensão mineral preparada em proveta.	153

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Evolução mundial da produção de concentrado fosfático de 1999 a 2008 (IFA, 2010)	23
Tabela 3.2: Evolução do consumo mundial de concentrado fosfático de 1999 a 2008 (IFA, 2010)	24
Tabela 3.3: Teores médios dos concentrados expedidos pela Vale Fertilizantes – Tapira (Santos <i>et al.</i> , 2002)	32
Tabela 3.4: Constantes de solubilidade, PCZ e PIE de alguns minerais semissolúveis (Hanna e Somasundaran, 1976).....	35
Tabela 3.5: Comparação da densidade de adsorção, ângulo de contato e recuperação na flotação para minerais apatíticos usando 5×10^{-4} M de oleato como coletor em pH 10 (Miller e Nalaskowski, 2007).....	44
Tabela 3.6: Comparação entre calores de adsorção medidos por calorimetria e calculados a partir de dados termodinâmicos na interface fluorita-água (Miller e Nalaskowski, 2007)	44
Tabela 3.7: Estrutura de surfatantes anfotéricos (Smith, 1988)	48
Tabela 3.8: pK_a e ponto isoelétrico de alguns surfatantes anfotéricos (Smith, 1988).	49
Tabela 3.9: Resultados obtidos pelos esquemas de reagentes (A) usando ácidos graxos, (B) usando coletor anfotérico e (C) usando coletor anfotérico + ácidos graxos (Clerici et al., 1984)	61
Tabela 4.1: Reagentes utilizados no trabalho experimental.....	73
Tabela 5.1: Caracterização da amostra de apatita.....	78
Tabela 5.2: Caracterização da amostra de calcita	78
Tabela 5.3: Caracterização da amostra de dolomita.....	79

Tabela 5.4: Classes de reagentes usados nos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta 80

Tabela 5.5: Comparativo dos valores das medidas de potencial zeta para apatita, calcita e dolomita (Fonte: Fuerstenau, 1976)..... 109

RESUMO

A crescente demanda por alimentos e o crescimento da agricultura motivam a expansão da produção de fertilizantes. No Brasil, os minérios fosfáticos ocorrem associados a silicatos, filossilicatos e carbonatos. A similaridade química entre as superfícies da apatita, calcita e dolomita tornam a sua separação por flotação extremamente complexa. Este trabalho buscou identificar potenciais coletores zwitteriônicos para a concentração dos minerais constituintes do minério fosfatático de Catalão.

Inicialmente foram realizados testes de microflotação de apatita, calcita e dolomita com 10 diferentes coletores em concentrações diversas: Hamposyl O (oleoilsarcosina comercial), Oleoilsarcosina P.A., Hamposyl L (lauroilsarcosina comercial) e Berol 867 (sarcosinato), Aero 830, Aero 845 e MC 711 (sulfossuccinamatos comerciais), (zwitteriônicos); Flotigam EDA (amina, catiônico) e Hidrocol (derivado de óleos vegetais) e ácido oleico P.A. (aniônicos). Foram feitas medidas de potencial zeta nas condições que conduziram à maior seletividade. Foram feitos ainda ensaios de microflotação na presença de CO₂ como modificador de superfície.

As condições mais seletivas na separação de apatita, calcita e dolomita foram: (i) 50mg/L de Flotigam EDA (amina) em 4<pH<8 e (ii) 20mg/L de ácido oleico P.A. em 6<pH<10 onde atingiu-se diferença de flotabilidade de até 80% entre apatita e os minerais de ganga sem uso de depressor. As medidas de potencial zeta indicaram que o Flotigam EDA (amina) adsorve sobre a apatita pelo mecanismo de atração eletrostática e o ácido oleico provavelmente por quimissorção. Os demais reagentes não indicaram seletividade razoável e as medidas de potencial zeta confirmaram a falta de afinidade e/ou baixa densidade de adsorção sobre os minerais.

Os testes de microflotação usando CO_{2(g)} como modificador de superfície não aumentaram, de forma significativa, a diferença de flotabilidade entre apatita, calcita e dolomita com os reagentes testados. Contudo, o condicionamento das suspensões minerais com CO₂ provocou mudanças na química aquática das suspensões minerais, evidenciada pelo abaixamento do pH da suspensão, sobretudo, para calcita.

ABSTRACT

The growing need for food and agricultural growth motivate the expansion of fertilizer production. In Brazil, the phosphate ores occur associated with silicates and carbonates. The chemical similarity between apatite, calcite and dolomite surfaces make their concentration by froth flotation extremely complex. This work aimed to identify potential zwitterionic collectors to improve the concentration of the phosphate ore named Catalão I.

Initially microflotation tests were performed using apatite, calcite and dolomite with 10 different collectors in different concentrations: Hamposyl O (commercial grade oleoilsarcosine), Oleoilsarcosine (analytical grade), Hamposyl L (commercial grade lauroylsarcosine), Berol 867 (sarcosinate), Aero 830, Aero 845 and MC 711 (commercial grade sulphosuccinamates) as zwitterionic collectors; Flotigam EDA (amine) as cationic and Hidrocol (derived from vegetable oils) and oleic acid (analytical grade) as anionic ones. Zeta potential values were measured under the conditions which led to the highest selectivity. Microflotation tests using CO₂ as a surface modifier were also carried out.

The most selective conditions in the separation of apatite, calcite and dolomite were: (i) 50mg/L Flotigam EDA (amine) at 4<pH<8 and (ii) 20mg/L of oleic acid at 6<pH<10 where differences in floatability up to 80% were reached between apatite and gangue minerals without depressant. The zeta potential measurements indicated that Flotigam EDA (amine) adsorbing on apatite by electrostatic attraction and oleic acid probably by chemisorption. The other reagents have not indicated reasonable selectivity and zeta potential measurements confirmed the lack of affinity and/or low density of adsorption on the minerals.

The microflotation tests using CO_{2(g)} as a surface modifier have not increased the difference of floatability between apatite, calcite and dolomite with the reagents tested. However, the conditioning of mineral suspensions with CO₂ caused changes in the aquatic chemistry of mineral suspensions, evidenced by the pH lowering of the suspension, especially in the case of calcite.

1 Introdução

A crescente demanda por alimentos está atrelada à maior produção de fertilizantes e para aumentar a produção de concentrados de rochas fosfáticas e processar minérios cada vez mais complexos, torna-se necessário aumentar a recuperação metalúrgica de fósforo dos processos de beneficiamento, bem como aproveitar frações finas e minérios de mais baixo teor. Os depósitos minerais, a partir dos quais é obtido o concentrado de rocha fosfática, podem ser de origem sedimentar marinha (fosfatos da Flórida), de origem ígnea ou biogenética. No Brasil, os principais depósitos são de origem ígnea (cerca de 80% das reservas) associados à complexos carbonatíficos com baixos teores (5-15% de P_2O_5). Cerca de 78% das reservas economicamente explotáveis estão no estado de Minas Gerais, 11% em Goiás e 11% em São Paulo (EL-SHALL et al., 2004; GUIMARÃES et al., 2005).

O minério do complexo sílico-carbonático de Catalão I contribui com um percentual significativo das reservas de minério fosfático do Brasil e apresenta mineralogia complexa. A concentração deste minério fosfático por flotação é difícil e outras reservas apresentam as mesmas características como Araxá e Tapira (MG) e Itataia (CE). O consagrado binômio amido/ácido graxo não produz concentrados de apatita com as características desejáveis, sendo necessárias várias etapas de limpeza. O elevado grau de intemperismo, a diversidade de minerais de ganga (micas, quartzo, ilmenita, magnetita, calcita, dolomita), presença de minério compacto e friável na mesma frente de lavra, grande quantidade de lamas naturais e *slime coating* por óxidos de ferro justificam o desafio no beneficiamento do minério sílico-carbonático de Catalão I LEAL FILHO (1999).

A separação seletiva de minerais semissolúveis através da flotação tem sido tema recorrente nas pesquisas da área mineral. Estudos fundamentais como medidas de potencial zeta, medidas de ângulos de contato, flotabilidade em tubo de Hallimond e também testes de flotação em escala de bancada e piloto tem sido conduzidos com minérios diversos usando a mais variada gama de reagentes. O grande desafio da separação dos minerais semissolúveis associados a minérios fosfáticos se deve à similaridade química de suas superfícies. O melhor entendimento dos mecanismos envolvidos na interação os reagentes e as superfícies minerais e o desenvolvimento de novos coletores, em geral, de origem sintética, tem mostrado seletividade em alguns minérios portadores de minerais semissolúveis. Os novos coletores sintéticos podem

ser usados sozinhos ou em associação com óleos vegetais, gerando ganhos de seletividade e recuperação metalúrgica ALBUQUERQUE (2010).

Nesta tese, foram realizados testes de microflotação em tubo de Hallimond utilizando diferentes coletores para os minerais apatita, calcita e dolomita. Buscou-se, através das medidas eletrocinéticas, explicar as interações entre cada um dos minerais e o reagente.

2 Objetivos e relevância

Objetivo geral: estudar a seletividade na flotação de minérios apatíticos com ganga composta principalmente de carbonatos, com coletores zwiteriônicos, catiônicos e aniônicos.

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

1. Avaliar condições de flotabilidade dos minerais apatita, calcita e dolomita usando reagentes zwiteriônicos da família dos sarcosinatos e sulfossuccinamatos, reagentes catiônicos e aniônicos.
2. Avaliar as propriedades eletrocinéticas dos minerais apatita, calcita e dolomita na presença de reagentes zwiteriônicos, catiônicos e aniônicos.
3. Avaliar as condições de flotabilidade e as propriedades eletrocinéticas dos minerais apatita, calcita e dolomita na presença de reagentes zwiteriônicos, catiônicos e aniônicos na presença de CO₂.

Dado que as principais reservas de minério fosfático do Brasil tem mineralogia complexa e ganga de carbonatos faz necessária a busca por métodos de concentração mais efetivos. A similaridade química entre as superfícies dos minerais semissolúveis como apatita, calcita e dolomita torna sua separação por flotação extremamente difícil e faz-se necessário o desenvolvimento de novos coletores de flotação.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Reservas, produção, mercado e consumo de fosfatados

As reservas medidas e indicadas de minério fosfatado no Brasil alcançaram 319 milhões de toneladas (0,6% do total das reservas mundiais), as quais estão concentradas principalmente nos estados de Minas Gerais, Santa Catarina, São Paulo e Goiás, sendo a maioria relacionada a ambientes geológicos vulcânicos. O Brasil está em 7º lugar entre os detentores de reservas enquanto que as maiores reservas estão localizadas no Marrocos, China, Estados Unidos e África do Sul, como pode ser visto na figura 3.1 IBRAM (2009); SOUZA (2001).

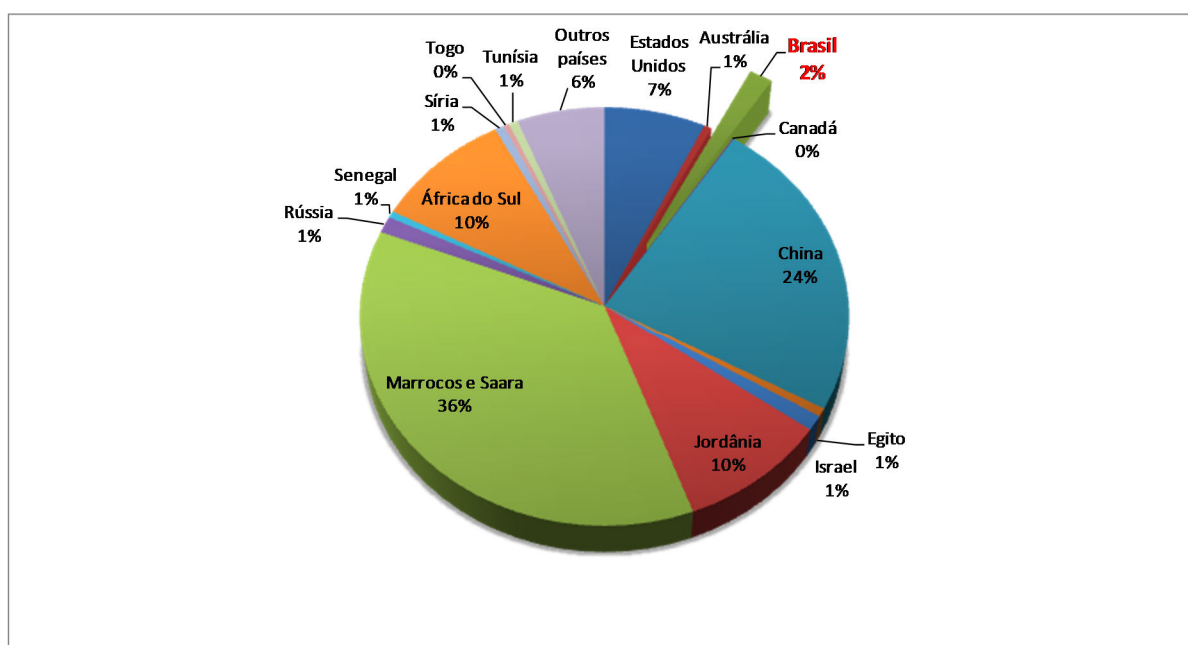


Figura 3.1: Maiores detentores de reservas de fosfato (U.S. Geological Survey, 2010).

Segundo dados do IBRAM (2009) o Brasil é o sexto maior produtor de fosfato, com produção aproximada de 6,34 milhões de toneladas de concentrado em 2008. Tal volume corresponde a 4,3% da produção mundial estimada em 167 milhões de toneladas, das quais cerca de 50 milhões são provenientes da China. A figura 3.2 mostra a evolução da produção mundial comparada com a produção brasileira de fosfatos.

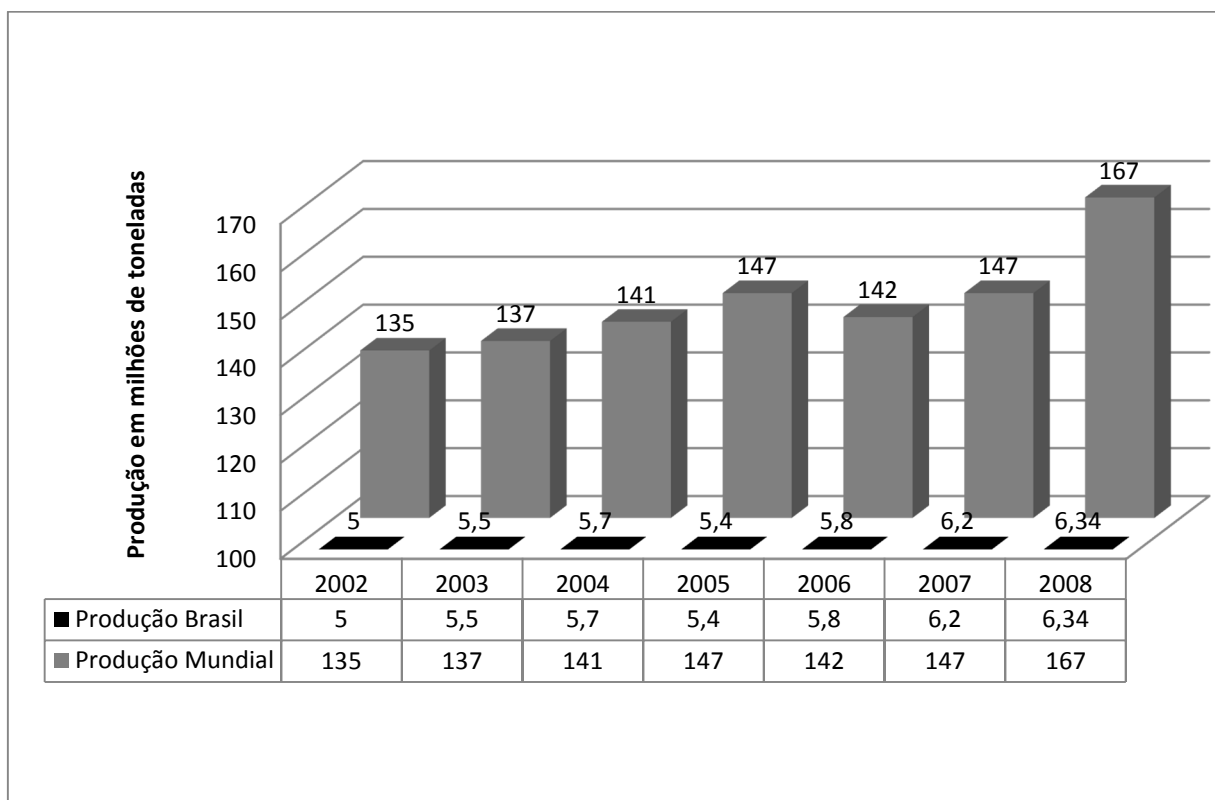


Figura 3.2: Evolução da produção mundial de fosfatos (IBRAM, 2009).

De acordo com o IFA (2010) entre os anos de 2007 e 2008, a produção mundial de concentrado fosfático cresceu 2% e o consumo no mesmo período também cresceu 2%, como pode ser visto nas tabelas 3.1 e 3.2.

O consumo mundial aumentou cerca de 26% entre 1990 e 2008, segundo dados do DNPM (2009) enquanto que o consumo brasileiro cresceu cerca de 240% de 1990 até 2008, saltando de 3,2% para 10,8% do consumo mundial, como pode ser visto na figura 3.3.

Os concentrados fosfáticos são empregados principalmente na fabricação de fertilizantes, embora também sejam usados na fabricação de sabão, detergentes, outros produtos de limpeza e ração animal. O Brasil é o 4º consumidor mundial de fertilizantes, ficando atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos (IBRAM (2009)).

Tabela 3.1: Evolução mundial da produção de concentrado fosfático de 1999 a 2008 (IFA, 2010)

Produção mundial de concentrado fosfático X1000 ton												
Regiões	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	aumento nos últimos 9 anos	participação mundial
Europa ocidental	734	751	767	800	799	838	823	858	831	780	0,70%	0,40%
Europa oriental e Ásia Central	12 315	11 662	11 685	12 387	12 766	13 534	13 320	12 445	12 581	12 981	0,6%	7,4%
América do Norte	40 867	39 491	32 484	37 205	35 046	36 392	36 404	30 999	30 913	31 833	-2,7%	18,3%
América Latina	5 683	6 207	6 040	5 503	5 556	6 028	6 026	6 233	6 524	7 620	3,3%	4,4%
África	38 697	37 887	37 139	38 759	40 562	43 566	44 618	43 077	44 036	40 558	0,5%	23,3%
Ásia (meio leste)	12 526	12 102	11 697	13 430	12 385	12 053	12 793	12 368	12 274	12 404	-0,1%	7,1%
Ásia (sul)	1 293	1 226	987	1 279	1 291	1 405	1 402	1 578	1 547	1 638	2,7%	0,9%
Ásia (oeste)	32 980	34 991	40 503	42 398	45 763	48 732	53 873	58 211	64 286	62 817	7,4%	36,0%
Oceania	1 256	2 071	2 766	2 769	2 888	2 777	2 868	2 575	3 118	3 759	13,0%	2,2%
Total	146 349	146 388	144 068	154 529	157 056	165 325	172 126	168 344	176 110	174 389	2,0%	100,0%

Tabela 3.2: Evolução do consumo mundial de concentrado fosfático de 1999 a 2008 (IFA, 2010)

Consumo mundial de concentrado fosfático X1000 ton												
Regiões	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	aumento nos últimos 9 anos	participação mundial
Europa ocidental	9 918	8 377	8 195	7 797	7 429	7 402	7 068	6 432	6 819	6 159	-5,2%	3,5%
Europa central	2 417	2 625	2 425	2 584	2 664	2 872	2 893	2 872	2 945	2 457	0,2%	1,4%
Europa oriental e Ásia Central	9 662	8 878	9 265	10 250	10 976	12 171	12 247	11 866	12 117	13 087	3,4%	7,5%
América do Norte	43 472	41 494	35 128	39 851	37 428	38 901	39 028	33 420	33 710	34 587	-2,5%	19,8%
América Latina	8 516	8 959	8 503	7 954	8 089	8 912	8 644	9 021	10 073	10 456	2,3%	6,0%
África	22 025	23 086	22 102	23 312	25 546	27 536	26 897	24 624	24 787	24 006	1,0%	13,8%
Ásia (meio leste)	7 697	7 964	7 195	8 373	7 928	6 041	7 516	7 437	6 869	6 644	-1,6%	3,8%
Ásia (sul)	5 093	6 003	6 478	6 657	5 332	6 701	6 831	7 338	7 277	7 341	4,1%	4,2%
Ásia (oeste)	36 048	36 282	40 590	43 693	47 776	50 801	57 119	62 142	67 722	65 407	6,8%	37,5%
Oceania	1 494	2 693	4 164	4 058	3 888	3 988	3 865	3 173	3 676	4 200	12,2%	2,4%
Outros	8	27	22	1			14	20	115	43	21,3%	0,0%
Total	146 349	146 388	144 068	154 530	157 057	165 325	172 121	168 344	176 110	174 388	2,0%	100,0%

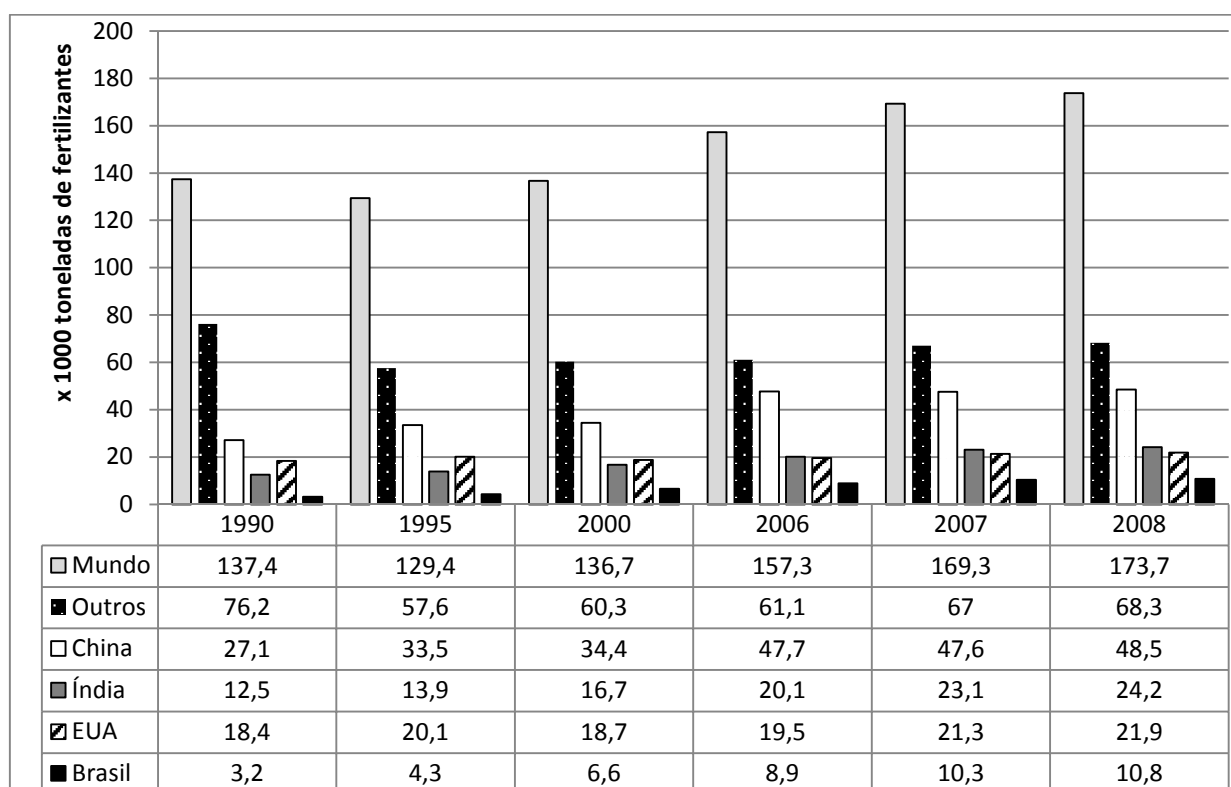


Figura 3.3: Evolução do consumo mundial de fertilizantes de 1990 a 2008 (DNPM, 2009).

3.2 Classificação dos depósitos

Os fosfatos de origem mineral são chamados erroneamente de “rochas fosfatadas”, devido a um erro de tradução da língua inglesa, cujo termo *phosphate rock* refere-se ao concentrado fosfático. A denominação mais correta seria rocha fosfática. Essas rochas contêm um ou mais minerais de fósforo, geralmente do grupo da apatita, de composição química variável. A apatita cristaliza no sistema hexagonal, com cristais prismáticos, tabulares ou massas granulares compactas. As apatitas possuem coloração verde-azul, castanho ou incolor, dureza 5,0 na escala de Mohs, densidade variando de 3,15 a 3,2 e teor de P_2O_5 de 41-42% ALECRIM (1982).

Segundo AMARAL (1997), existem cerca de 300 minerais portadores de fosfato (PO_4^{3-}). Os mais abundantes pertencem à família da apatita, que ocorre mais frequentemente nas rochas ígneas e metamórficas, sob a forma de uma espécie rica em flúor denominada fluorapatita. A substituição parcial do flúor por hidroxila (OH^-) ou cloreto (Cl^-) gera, respectivamente, as variedades hidroxiapatita e cloroapatita.

De acordo com ALECRIM (1982), a apatita ocorre como mineral acessório em diversas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares em pegmatitos ou associada a rochas alcalinas. Em rochas carbonatíficas ocorre associada à magnetita (impureza). As variedades de apatita de alto nível de cristalinidade não representam o maior interesse na produção mundial de fertilizantes, mas sim os fosforitos. Os fosfatos tribásicos de cálcio de origem sedimentar são denominados fosforitos. As principais impurezas associadas a eles são carbonatos de cálcio e magnésio, óxidos de ferro, alumínio e urânio. O fosforito é também composto por minerais do grupo da apatita, mas com nível de cristalinidade bastante baixo (RODRIGUES e BRANDÃO, 1996).

Os fosforitos ocorrem em massas compactas de consistência argilosa ou arenosa, muitas vezes associada a folhelhos e calcários, às vezes, como capeamento destes. Os fosforitos também podem estar associados a fosfatos de baixa cristalinidade que se originam da dissolução e precipitação de fosfatos de origem magmática. Os aluminofosfatos são constituídos de fosfatos hidratados de alumínio de estrutura amorfa associados a fosfatos de ferro. Guano são fosfatos de origem orgânica recente, oriundo do acúmulo de dejeções de aves marinhas. Esse tipo de fosfato pode ser usado diretamente na adubação mas não tem grande importância no Brasil.

3.3 Geologia (AMARAL, 1997; CARVALHO & BRESSAN, 1997; MELO, 1997)

O fósforo é um elemento muito ativo, mesmo a baixas temperaturas, e por isso, não é encontrado na forma livre na natureza. Seu estado de oxidação mais estável é o pentavalente e apresenta-se na natureza na forma de sais, conhecidos como fosfatos (PO_4^{3-}). A fonte primária de fósforo na natureza é o magma, onde, durante a diferenciação magmática, forma-se a apatita. O fósforo participa da composição química da crosta terrestre com 0,23% e as rochas ígneas tem participação acentuada nesse valor.

Nos depósitos fosfáticos primários do tipo complexo intrusivo alcalino/ hiperalkalino e ultrabásico, a apatita ocorre associada juntamente a outros elementos de importância econômica como nióbio, titânio e terras raras. Os principais depósitos com estas características podem ser encontrados no maciço de Khibini (Rússia), complexo de Palabora (África do Sul) e no Brasil, Anitápolis (SC), Jacupiranga, Juquiá e Iperó (SP), Tapira, Araxá, Salitre (MG), Catalão I (GO), Angico dos Dias (BA) e Maicuru (PA).

O minério fosfático brasileiro é composto principalmente de apatita macrocristalina de origem magmática associado a intrusões alcalina e ultrabásica. Os minerais mais frequentemente associados a esse tipo de minério, em ordem decrescente, são: apatita, calcita, magnetita, flogopita, pirita, perovskita, pirocoloro, ilmenita, dolomita, titanita, monazita e barita.

O complexo ultramáfico-alcalino Catalão I é constituído por um conjunto de rochas ultramáficas serpentinizadas e flogopitizadas cortadas por veios de carbonatitos de espessura variável. Processos intempéricos foram os responsáveis pela formação supergênica de várias zonas mineralizadas contendo importantes reservas de fosfato, nióbio, titânio, terras raras e vermiculita.

3.4 Métodos de concentração de minérios fosfáticos (PERES et al., 2007)

Nos fosfatos de origem ígnea, o principal portador de fósforo é a apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$). Os minerais de ganga típicos são quartzo, carbonatos, micas e argilas. A apatita também pode ocorrer como mineral de ganga em minérios de ferro. Os depósitos explotáveis de minérios fosfatados tem 7%, no mínimo, de P_2O_5 ou cerca de 17% de apatita. Os concentrados obtidos têm 38-42% P_2O_5 ou 87-97% de apatita e a recuperação de apatita é cerca de 80-90%.

O tamanho de liberação típico desses minerais está em torno de 250 μm . Em muitos casos, é feita a subsequente deslamagem (<10-20 μm ou mais fino) usando hidrociclones. Grande quantidade de finos resulta em elevada área superficial que, eventualmente, são responsáveis pelo elevado consumo de coletor e conduzem a formação de uma espuma consistente. As lamas também diminuem a seletividade e recuperação da apatita. Se há minerais de ferro presentes (hematita e magnetita), estes podem ser removidos via separação magnética para prevenir a flotação não desejada. Nos anos 90 a tecnologia de flotação em colunas para recuperação de lamas foi aplicada no Brasil em Catalão (GO) e Tapira (MG, Vale Fertilizantes), Cajati (SP, Bunge) e Copebrás (Catalão, GO).

Após a preparação da alimentação da flotação, um depressor para silicatos e/ou carbonatos é condicionado com o minério, geralmente em polpa contendo alta fração de sólidos (70%) por cerca de 3 minutos. O silicato de sódio é usado como depressor

da ganga silicatada e o amido gelatinizado é usado como depressor para os carbonatos. Após a adição desses reagentes, o pH da polpa é ajustado em 10-10,5.

No estágio seguinte, o coletor é adicionado e o sistema é novamente condicionado por cerca de 2 minutos. A maioria das plantas industriais usa ácidos graxos como coletor. O circuito de flotação usualmente contém um *rougher*, um *scavenger* e alguns estágios *cleaner*.

Na Finlândia, na planta de Siilinjärvi, o coletor empregado é um reagente anfotérico (N-sarcosina substituída). O fluxograma consiste de uma etapa *rougher*, uma *scavenger*, e três ou quatro estágios *cleaner*.

A usina da Vale Fertilizantes em Catalão (GO) opera três circuitos de flotação de acordo com a faixa granulométrica: grossos, finos e ultrafinos. O circuito de grossos consiste de quatro estágios, todos operados em células mecânicas, sendo o primeiro de pré-flotação de barita, *rougher*, *cleaner* e *scavenger*. O circuito de ultrafinos consiste de um estágio *rougher* e estágios *cleaner* em colunas de flotação e pré-flotação de barita e *scavenger* em células mecânicas.

A usina de Tapira, também operada pela Vale Fertilizantes, consiste de dois circuitos maiores onde são concentrados dois tipos de minérios: granulado e friável. O circuito friável é subdividido em grossos, finos e ultrafinos que são processados em células mecânicas. O minério granular e grosseiro e os finos friáveis são processados em circuito que consiste de *rougher*, *cleaner*, *re-cleaner* e *scavenger* em células mecânicas. O circuito dos ultrafinos friáveis consiste em uma etapa *rougher* e uma *cleaner* em colunas de flotação e *scavenger* em células mecânicas.

A figura 3.4 mostra um fluxograma simplificado do circuito de tratamento do minério fosfático de Tapira.

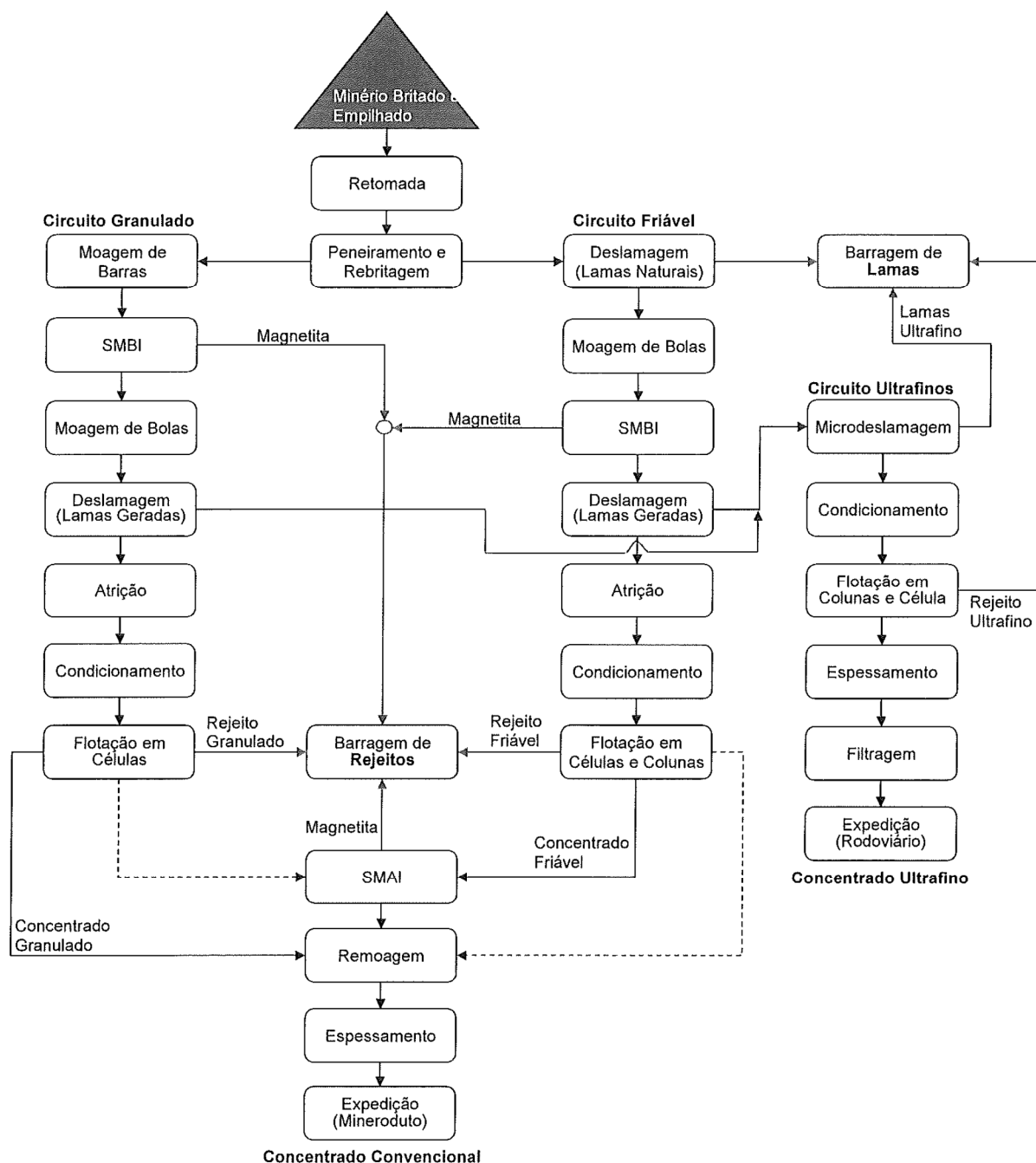


Figura 3.4: Circuito de beneficiamento da Vale Fertilizantes, Tapira, MG.

Os depósitos de fosfatos de origem sedimentar constituem a maioria dos depósitos mundiais. Entre os principais esquemas de reagentes usados, destacam-se o processo “Crago”, flotação aniônica e flotação dos carbonatos.

Arthur Crago revolucionou a flotação dos fosfatos ao propor o que ficaria conhecido como processo *Crago Double Float*. A figura 3.5 mostra uma representação

esquemática desse processo praticado na Flórida há mais de meio século. O processo *Crago* é bastante eficiente na produção de concentrados fosfáticos de baixo teor de sílica. A atual versão do processo envolve peneiramento, condicionamento, flotação *rougher*, escrubagem (*de-oiling*) e flotação com amina.

Como pode ser visto na figura 3.5, o pH é ajustado para 9 com solução concentrada de soda e a alimentação da flotação é condicionada com o ácido graxo coletor, óleo diesel e, se necessário, uma pequena quantidade de depressor/dispersante (silicato de sódio ou aditivos orgânicos). Após a flotação, o concentrado *rougher* é desaguado, e passa por uma escrubagem ácida para remover o coletor adsorvido e o óleo diesel que recobre a superfície das partículas. Em seguida, é lavado e a fração de sólidos é ajustada por diluição. Em seguida, a sílica é flotada usando aminas.

Algumas plantas que processam minérios fosfatados de origem sedimentar efetuam apenas a flotação aniônica. No Senegal, após deslamagem e peneiramento, o fosfato é concentrado usando *tall oil*. A sílica e os óxidos de ferro e alumínio são deprimidos e o concentrado final apresenta 37%P₂O₅. Na Jordânia, o esquema de reagentes usados na flotação aniônica envolve a mistura de *tall oil* e óleo diesel para formar o coletor dos fosfatos. O silicato de sódio é usado como dispersante das argilas e deprime a sílica e são necessários vários estágios *rougher* e *cleaner*. No México é usada emulsão de ácido graxo, sulfonato de petróleo e óleo diesel.

Os minérios que apresentam ganga carbonatada constituem cerca de 80% dos depósitos de fosfato da China. Diante disso, a indústria chinesa tem criado alguns depressores chamados de “série-S”, derivados da indústria do petróleo. Também podem ser citados novos reagentes como PA-42, desenvolvido a partir de rejeitos do processamento de óleos vegetais e que apresentou-se como um coletor efetivo para os minérios fosfatados de Dayukou.

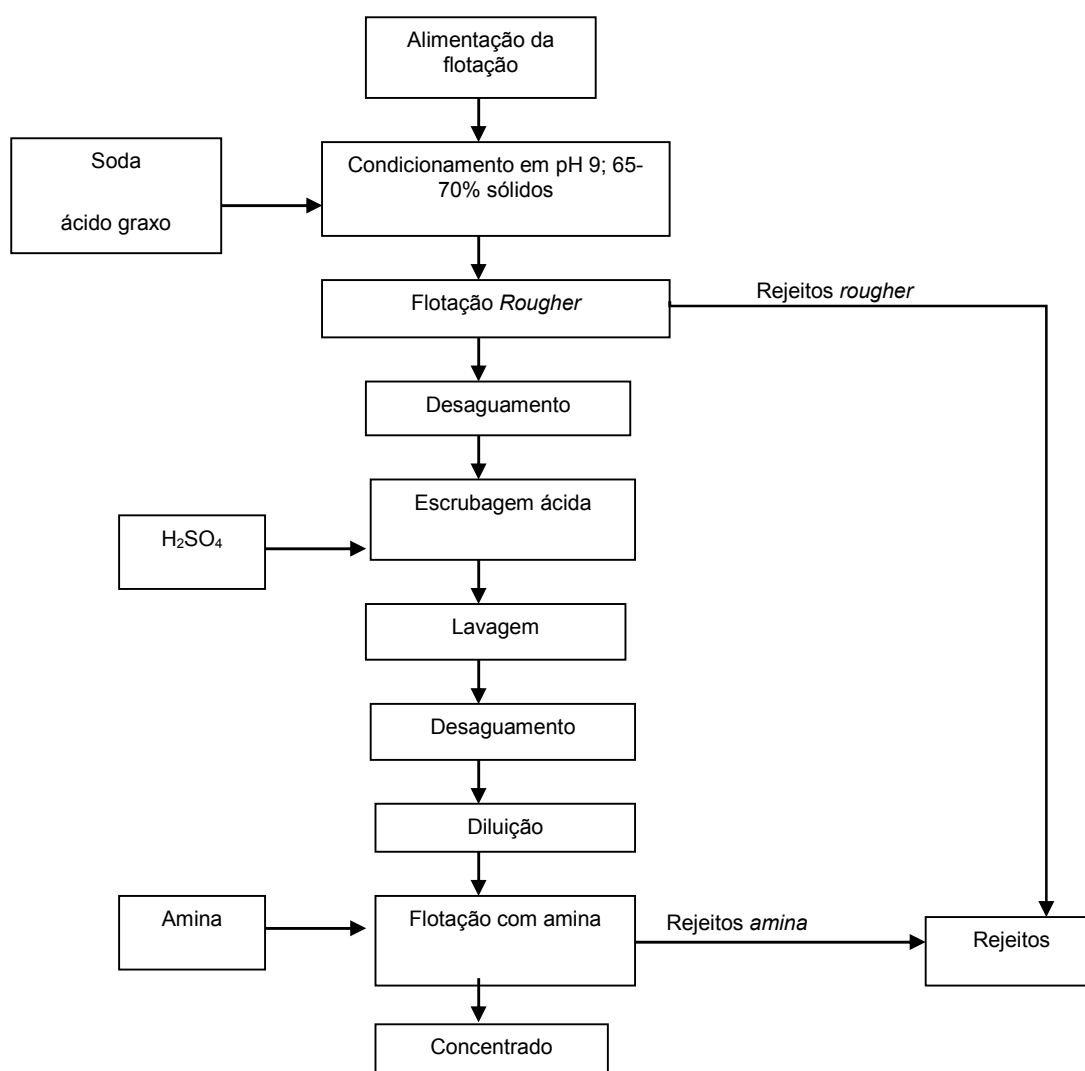


Figura 3.5: Esquema simplificado do processo *Crago Double Float* (Peres et al., 2007).

3.5 Especificações de mercado para concentrados fosfáticos

De acordo com (SIS & CHANDER, 2003) as especificações de concentrados fosfáticos para a indústria de fertilizantes são:

1. Teor de $P_2O_5 > 30\%$;
2. Relação $CaO/P_2O_5 < 1,6\%$;
3. Teor de $MgO < 1\%$.

Os teores médios do produto expedido pela Vale Fertilizantes (Tapira) estão listados na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Teores médios dos concentrados expedidos pela Vale Fertilizantes – Tapira (SANTOS et. al., 2002)

P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO/P ₂ O ₅	>100#
35,5±0,5%	1,2±0,3%	máx. 1,0%	1,41 a 1,44%	máx. 8%

3.6 Aspectos teóricos

Os fundamentos da química envolvida na flotação de minerais fosfatados usando ácidos graxos têm sido estudados extensivamente e os resultados têm ajudado a entender a prática industrial. Contudo, ainda não são conhecidos os mecanismos pelos quais se dá a adsorção de coletor e os fenômenos de extensão da hidrofobicidade que ocorrem nas operações de processamento de fosfatos. A qualidade da água e a estrutura e composição das fases minerais fornecem informações valiosas relacionadas ao comportamento desses minerais durante o processamento.

3.6.1 A interface sólido-líquido e sua relação com a flotação (FUERSTENAU & PALMER, 1976)

Fatores que afetam a carga superficial dos sólidos e o comportamento (adsorção) dos contraíons, cuja principal função é manter a eletroneutralidade, afetam diretamente a dupla camada elétrica e, conseqüentemente, a adsorção na interface mineral/água. A figura 3.6 mostra uma representação esquemática da dupla camada elétrica e os contraíons se estendendo de fora para o interior da fase líquida. A figura 3.7 mostra ainda a queda no potencial através da dupla camada, desprezando-se o potencial devido aos efeitos de dipolo. O plano de Stern δ é aquele localizado entre a superfície sólida e os contraíons. Dependendo do grau de hidratação dos íons remanescentes da adsorção, eles podem localizar-se interna ou externamente ao plano de Stern. Na superfície do sólido o potencial é ψ_0 ; no plano de Stern é ψ_δ e do plano de Stern para o seio da solução o potencial cai para zero.

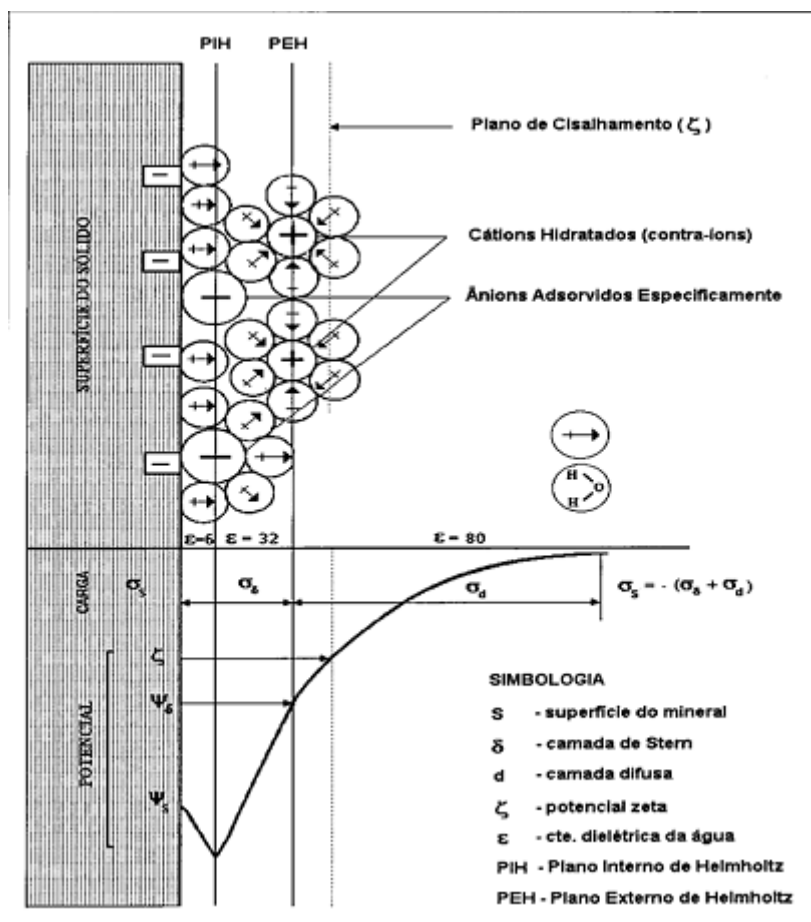


Figura 3.6: Representação esquemática da dupla camada elétrica (LUZ et al., 2002).

Alguns íons têm passagem livre da fase aquosa para a superfície sólida. Eles estabelecem um equilíbrio dinâmico com a DCE e são chamados *íons determinadores de potencial* (IDP). Para um sólido como a calcita, CaCO_3 , os íons determinadores de potencial são Ca^{2+} e CO_3^{2-} , e também H^+ , OH^- e HCO_3^- devido ao equilíbrio químico entre esses íons e o CO_3^{2-} . Analogamente, os íons determinadores de potencial para a apatita são Ca^{2+} , PO_4^{3-} e OH^- , juntamente com os demais produtos da hidrólise envolvidos no equilíbrio químico desse sistema.

A carga superficial, σ_s , de um sólido em água é determinada pela densidade de adsorção dos IDP's na superfície sólida. Para um sólido 1:1, como AgI, σ_s será dado pela equação 3.1:

$$\sigma_s = F(\Gamma_{M^+} - \Gamma_{A^-}) \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

F = constante de Faraday;

Γ_{M^+} = densidade de adsorção em mols/cm² do cátion determinador de potencial;

Γ_{A^-} = densidade de adsorção em mols/cm² do ânion determinador de potencial.

Para um óxido, M^+ e A^- podem ser considerados H^+ e OH^- , respectivamente e para AgI, M^+ e A^- são simplesmente os íons Ag^+ e I^- . O ponto de carga zero, PCZ (ou *point of zero charge, PZC*) é o parâmetro mais importante na descrição da carga superficial σ_s . A atividade dos IDP's nessa condição é chamada de ponto de carga zero ou PCZ. A tabela 3.4 mostra o PCZ de alguns sólidos iônicos.

A importância PCZ consiste no fato que o sinal da carga superficial implica na adsorção de outros íons na interface sólido-líquido, particularmente, dos íons de carga oposta à carga da superfície, por isso esses íons funcionam como contra-íons para manter a eletroneutralidade.

O ponto isoelétrico (PIE ou *isoelectric point, IEP*) tem o mesmo sentido do PCZ quando não há íons adsorvidos no plano interno de Helmholtz, ou seja, quando não há íons especificamente adsorvidos considera-se que PCZ=PIE.

Fenômenos eletrocinéticos, que envolvem a interação entre efeitos mecânicos e elétricos como movimento na interface, têm grande aplicação em química coloidal e superficial. Os dois efeitos eletrocinéticos mais importantes nesse campo são a eletroforese e as medidas de potencial de escoamento. Os resultados de medidas eletrocinéticas são, geralmente, expressos em termos do potencial zeta (ζ), que é definido como o potencial no plano de cisalhamento quando o líquido é forçado a se mover em relação ao sólido; alguns desses íons na camada difusa fora do plano de cisalhamento estão envolvidos no processo eletrocinético. Na tabela 3.4 estão listados os PIE e PCZ de apatitas, calcitas e dolomitas sob diferentes condições.

Tabela 3.4: Constantes de solubilidade, PCZ e PIE de alguns minerais semissolúveis (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Mineral	Propriedades eletroquímicas				Observações
	$pK_{\text{solubilidade}}$	PIE	PCZ ou PIE	Método *	
Calcita, CaCO_3	8,4		PIE 10,8	ME	Natural, idade Horas
Calcita, CaCO_3	8,4	pCa 3,5 pCO ₃ 3,0	PIE 8,0-8,5	SP	Natural, idade dias
Calcita, CaCO_3	8,4		PIE 8,2	TD	Natural, idade dias
Calcita, CaCO_3	8,4		PCZ 5-5,6	SP	Idade 30 min
Fluorapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$			PIE 5,6	SP	Natural, idade horas, KNO ₃
Fluorapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$			PIE ~ 4	SP	Natural, idade horas, KNO ₃
Fluorapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$			PIE ~ 6	SP	Natural, idade dias, KNO ₃
Fluorapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$			PCZ 6,9±0,2	TI	Sintética, idade 504 horas, KNO ₃
Fluorapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	119,1	pCa 4,38 pF 4,63 pHPO ₄ 5,2	PIE 7,0	ME	Sintética,
Hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$			PCZ 8,5±0,2	TI	Sintética, idade 504 horas, KNO ₃
Hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	115,3	pCa 4,38 pHPO ₄ 4,19	PIE 8,5	ME	Sintética
Francolita, $\text{Ca}_{10}(\text{C}, \text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{OH})_2$			PCZ 3,8-4,9	SP	Natural, microcristalina, idade 30 min, KCl

*: SP= *streaming potential*, ME= microeletroforese, TD= dados termodinâmicos, TI = ($\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}$), determinado por titulação.

3.6.2 Físico-química das superfícies e interfaces (SOMASUNDARAN et al., 2007)

A adsorção de surfatantes na interface sólido-líquido pode alterar drasticamente as propriedades interfaciais como molhabilidade e hidrofobicidade que são críticas no processo de flotação. A separação entre minerais de interesse e de ganga depende da adsorção seletiva de coletores e depressores sobre os respectivos minerais que se deseja flotar ou deprimir.

A adsorção consiste da partição seletiva do surfatante na região interfacial como resultado de interações energeticamente favoráveis entre surfatante, superfície sólida e solução. As forças que governam a adsorção envolvem diversos fatores, entre eles: interações coulômbicas, ligações covalentes, dessolvatação do grupo polar do coletor, dessolvatação da superfície, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e de van der Waals. A densidade de adsorção do coletor é frequentemente interpretada usando a equação de Stern-Grahame (equação 3.2):

$$\Gamma_{\delta} = 2rC \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

Γ_{δ} = é a densidade de adsorção no plano de Stern δ ;

r = raio efetivo do íon adsorvente;

C = concentração *bulk* do surfatante;

R = constante dos gases;

T = temperatura absoluta e

$-\Delta G_{ads}^0$ = é a energia livre padrão de adsorção.

Na adsorção de coletores orgânicos de interesse em flotação, $-\Delta G_{ads}^0$ tem os seguintes componentes:

$$-\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta G_{\text{elec}}^0 + \Delta G_{\text{quim}}^0 + \Delta G_{\text{CH}_2}^0 + \Delta G_{\text{solv}}^0 + \dots$$

Onde:

ΔG_{elec}^0 é a contribuição eletrostática à energia livre total;

$\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ representa a contribuição devido à associação entre as cadeias carbônicas do coletor adsorvidas na interface, muitas vezes chamadas ligações hidrofóbicas;

ΔG_{quim}^0 representa a energia livre devido à formação de ligações covalentes com a superfície e,

ΔG_{solv}^0 é a contribuição dos efeitos de solvatação das cabeças polares do adsorvato (coletor) e do adsorvente (mineral) para a adsorção.

A adsorção de reagentes sobre os minerais pode se dar por dois mecanismos principais: atração eletrostática ou quimissorção.

Em sistemas onde partículas minerais e surfatantes têm cargas elétricas opostas, a interação eletrostática governa o processo de adsorção. No caso dos minerais semissolúveis como apatita e calcita, a geração de carga se dá pela dissolução preferencial dos íons da rede cristalina, seguida pela hidrólise das espécies dissolvidas no seio da solução e subsequente adsorção dessas espécies na forma de hidroxocomplexos. Na figura 3.7 é possível observar a formação dos diferentes hidrocomplexos de cálcio em função do pH e concentração de Ca.

Adsorção química ou quimissorção consiste de um mecanismo de adsorção em que estão envolvidas forças químicas da mesma natureza daquelas envolvidas na formação de compostos químicos. A quimissorção está envolvida em sistemas nos quais os íons metálicos da rede cristalina não têm dissolução preferencial e por isso a adsorção é limitada à monocamada de íons surfatantes. Os surfatantes que se adsorvem no mineral através de forças químicas mostram-se mais seletivos para alguns minerais particulares e isso reflete em uma separação mineral, por flotação, mais efetiva. Na quimissorção ocorre uma reação química entre a cabeça polar do surfatante, catiônico ou aniônico, e os sítios superficiais aniônicos ou catiônicos, respectivamente, através de ligações covalentes ou coordenadas, o que resulta na formação de um novo composto químico. Contudo os surfatantes que têm habilidade de quimissorção no mineral podem adsorver-se em superfícies carregadas com o mesmo sinal de sua cabeça polar.

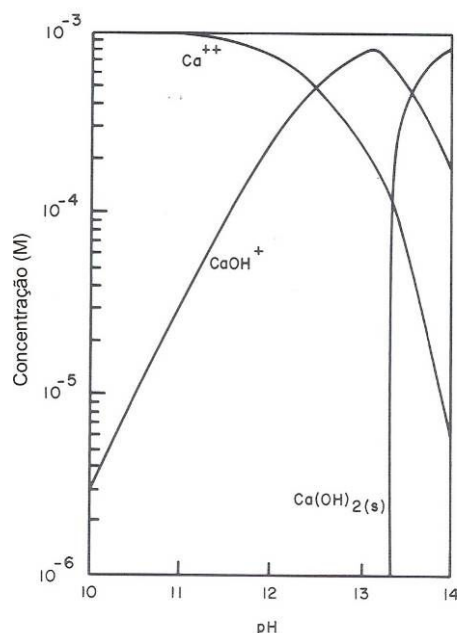


Figura 3.7: Diagrama de espécies para o Ca^{2+} (FUERSTENAU e PALMER, 1976).

Nos sistemas em que ocorre quimissorção, o PCZ do mineral não é determinante na adsorção do surfatante como nos casos em que a adsorção se dá por mecanismos de atração eletrostática.

Um outro tipo de adsorção química chamada reação superficial ou precipitação ocorre quando os íons metálicos do mineral se movem para fora de seus sítios da rede e interagem com o coletor. A “reação superficial” é, provavelmente, o mecanismo de adsorção química dominante nos sistemas de flotação. Entre os exemplos desse mecanismo podem ser citadas as interações entre xantato e minerais sulfetados, ácidos graxos e minerais semissolúveis, ácidos graxos-hidroxamatos e óxidos insolúveis e silicatos.

A figura 3.8 mostra a isoterma de adsorção de oleato sobre calcita em pH 9,6. A reação do oleato com os minerais semissolúveis é bastante complexa pois, além da quimissorção, podem ocorrer a reação na superfície e a precipitação dos compostos oleato. Se o cátion metálico da rede cristalina do mineral forma oleatos metálicos insolúveis, a isoterma de adsorção terá a forma observada na figura 3.9. A mudança de inflexão da curva notada a partir de $3 \times 10^{-5} \text{M}$ de oleato residual indica que, a partir dessa condição, o oleato de cálcio se deposita na superfície da calcita.

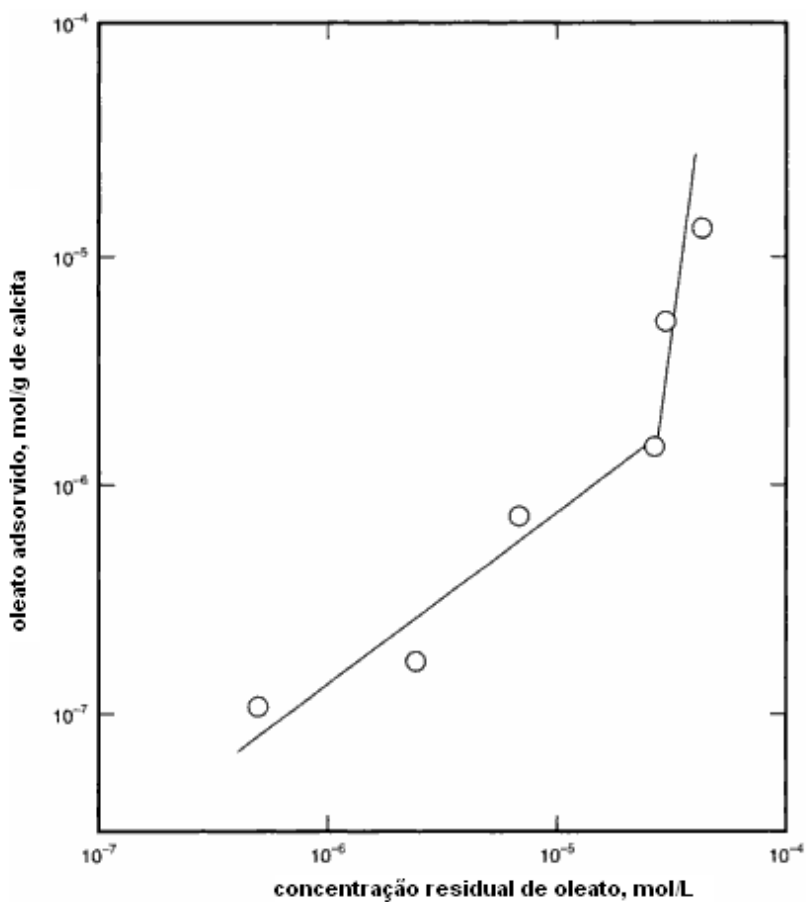


Figura 3.8: Isoterma de adsorção de oleato em calcita em pH 9,6 (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 2007).

Na figura 3.9, onde está mostrada a isoterma de adsorção de oleato sobre apatita, podem ser observadas 4 regiões distintas. Na região I, onde a concentração de oleato está abaixo do necessário para precipitação do oleato de cálcio, admite-se que ocorra quimissorção. Na região II, assume-se que prevalece a precipitação do dioleato de cálcio e co-adsorção do oleato. Na região III, a precipitação superficial é dominante e ocorre precipitação de oleato de cálcio no seio da solução. A região IV se aproxima do limite de saturação superficial.

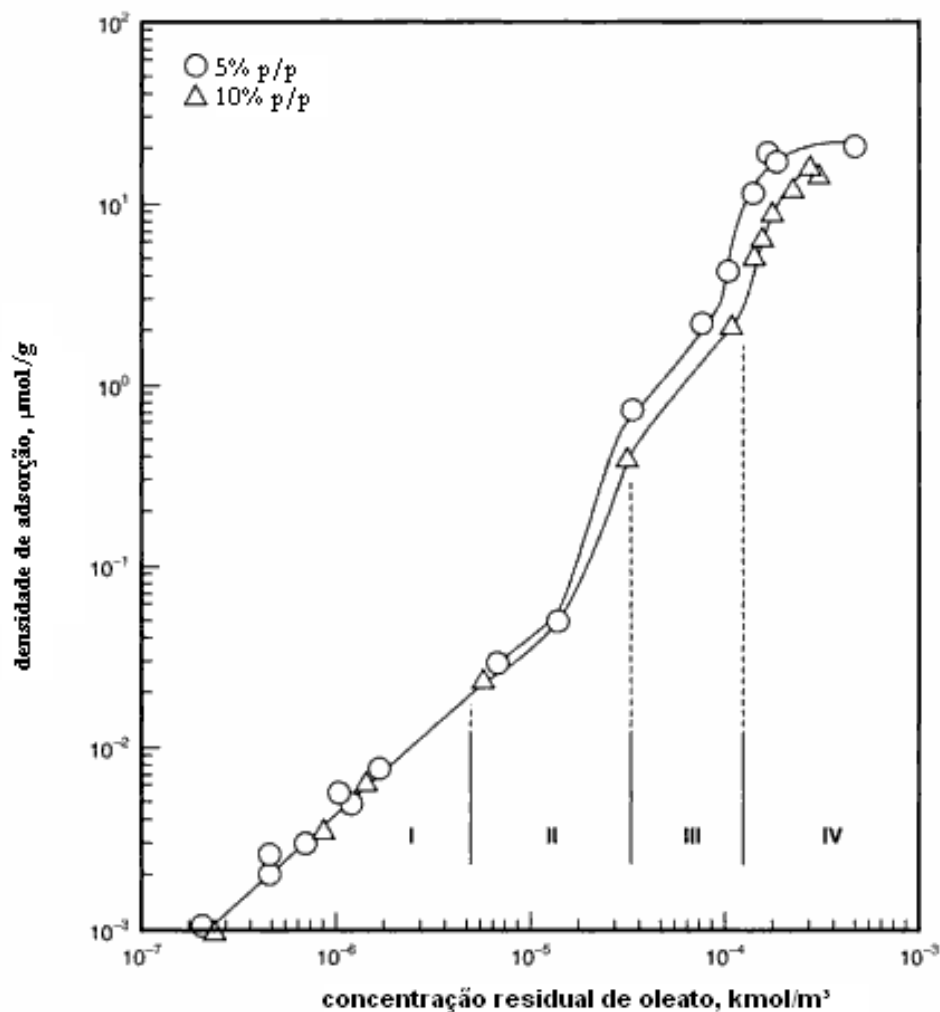


Figura 3.9: Isoterma de adsorção de oleato sobre apatita (Fuerstenau e Raghavan, 2007).

3.6.3 Equilíbrios químicos envolvidos (GARRELS & CHRIST, 1965; HANNA & SOMASUNDARAN, 1976)

Existem diversas variáveis envolvidas no equilíbrio químico dos carbonatos e fosfatos em água. A temperatura constante, podem ser citadas 7 variáveis envolvidas na determinação das constantes de equilíbrio: p_{CO_2} , $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, $a_{\text{HCO}_3^-}$, $a_{\text{CO}_3^{2-}}$, a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{Ca}^{2+}}$. As equações 3.3 a 3.7 ilustram a dissociação do CaCO_3 em água e suas constantes de equilíbrio a 25°C .

$$\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3(c)]} = K_{CaCO_3} = 10^{-8,3} \quad \text{Equação 3.3}$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} = 10^{-6,4} \quad \text{Equação 3.4}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_{HCO_3^-} = 10^{-10,3} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_{H_2O} = 10^{-14,0} \quad \text{Equação 3.6}$$

$$\frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2(g)}} = K_{CO_2} = 10^{-1,47} \quad \text{Equação 3.7}$$

As figuras 3.10 e 3.11 ilustram a complexidade do sistema calcita/água e hidroxiapatita/água, respectivamente. Além dessas espécies citadas nas figuras, incluem-se os íons presentes na água de processo que podem afetar os diagramas de espécies além de moléculas de surfatantes, reguladores de pH, floculantes entre outros.

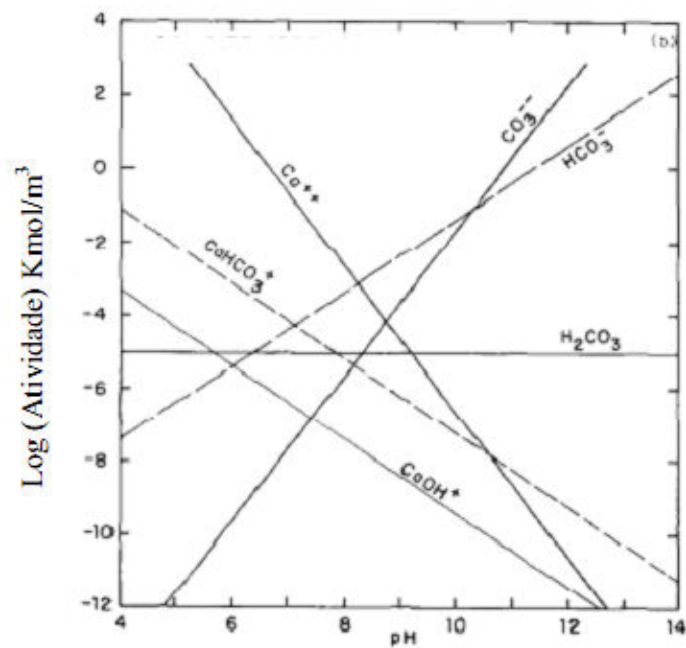


Figura 3.10: Diagrama de espécies para o sistema calcita/água (SOMASUNDARAN et al., 1985).

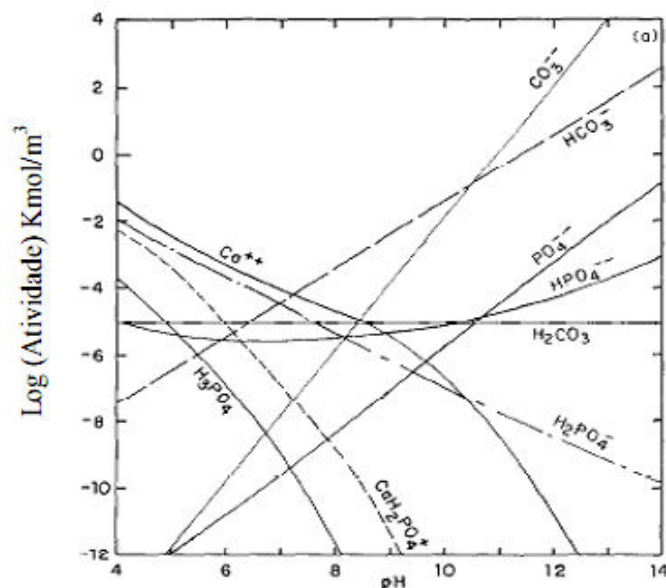


Figura 3.11: Diagrama de espécies para o sistema hidroxiapatita/água (Somasundaran et al., 1985).

3.6.4 Flotação de sais semissolúveis (MILLER & NALASKOWSKI, 2007)

Diversos minerais semissolúveis, como os minerais fosfatados, fluorita, calcita, barita, scheelita e celestita, são recuperados usando a técnica de flotação. Em muitos casos o estado hidrofóbico é criado pela quimissorção ou precipitação das espécies do coletor solúveis em água na superfície mineral. Os reagentes mais empregados para esse fim são os aniônicos, especialmente os ácidos carboxílicos e sulfonatos.

Em geral as isotermas de adsorção do oleato sob os minerais semissolúveis apresentam duas regiões distintas. Em baixas concentrações de oleato ($<10^{-5}$ M, região I), como pode ser visto na figura 3.12, a fluorita mostra um patamar com densidade de adsorção quase constante, que pode ser entendido como a formação da monocamada de oleato. Para calcita e apatita, esse patamar é menos pronunciado, mostrando que não há formação de monocamada nesses dois minerais e que, por isso, o ângulo de contato fornecido por eles é menor do que o da fluorita sob as mesmas condições. A região I mostrada na isoterma de adsorção é bastante sensível à quantidade de íons cálcio dissolvidos e um excesso de íons cálcio poderia impedir a formação da monocamada. Ainda na figura 3.12 observa-se a região II, concentração de oleato maior que 10^{-4} M, onde a adsorção excede a monocamada efetiva e a máxima densidade de adsorção encontrada para calcita foi $300\mu\text{mol}/\text{m}^2$, $100\mu\text{mol}/\text{m}^2$ para a fluorita e apenas $11\mu\text{mol}/\text{m}^2$

para a apatita. Nessa região a adsorção pode ser atribuída à precipitação do dioleato de cálcio na superfície dos minerais ou heterocoagulação (adesão) da espécie dioleato de cálcio coloidal. Em resumo, calcita e apatita formam monocamada incompleta durante a quimissorção na região I da figura 3.12 e com isso cria-se um estado fracamente hidrofóbico nessas superfícies.

A importância da composição mineral está apresentada na tabela 3.5 mostrando estudos de adsorção de oleato sobre diferentes apatitas. A sensibilidade da reação de adsorção e do estado hidrofóbico tem relação direta com a composição da apatita. A maior hidrofobicidade, ilustrada pelo maior ângulo de contato e maior recuperação na flotação, foi observada para a fluorapatita.

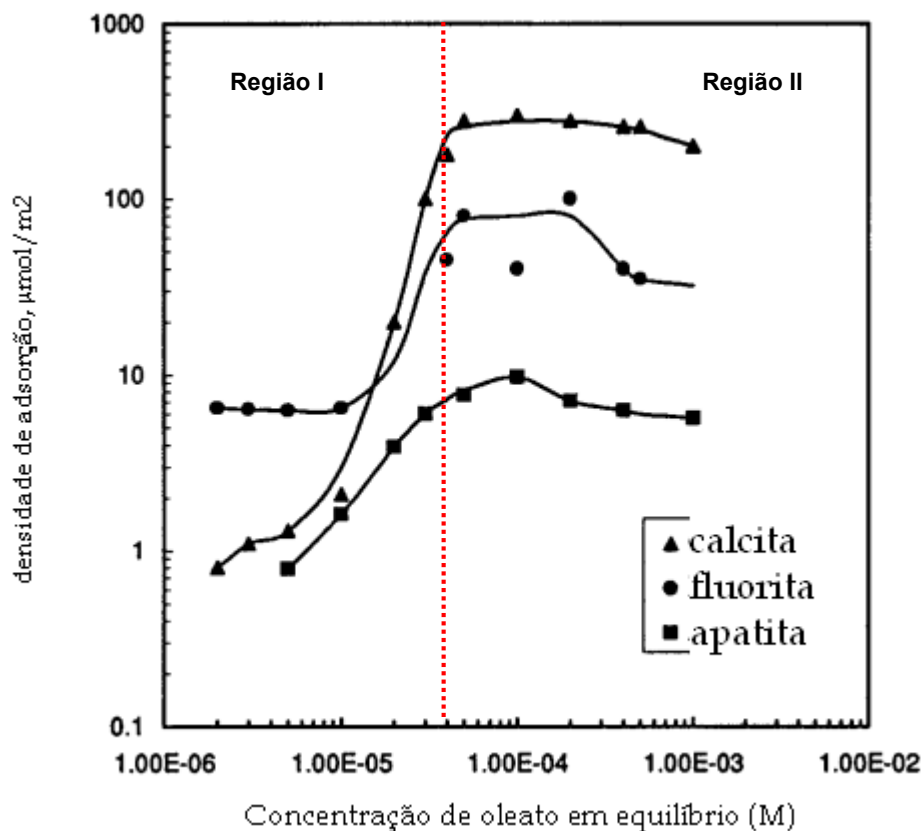


Figura 3.12: Isoterma de adsorção de oleato sobre calcita, fluorita e apatita (Miller e Nalaskowski, 2007).

Tabela 3.5: Comparação da densidade de adsorção, ângulo de contato e recuperação na flotação para minerais apatíticos usando 5×10^{-4} M de oleato como coletor em pH 10 (Miller e Nalaskowski, 2007)

Mineral	Densidade de adsorção, mg/m ²	Cobertura da superfície	Ângulo de contato, graus	Recuperação na flotação, %
Fluorapatita	1,08	0,49	55	88,7
Carbonatoapatita	0,86	0,39	43	71,3
Hidroxiapatita	0,52	0,24	38	62,5
Cloroapatita	0,34	0,20	Não houve adesão	53,2

As duas regiões mostradas na figura 3.12 também podem ser interpretadas de acordo com parâmetros termoquímicos, como pode ser visto na tabela 3.6. A adsorção em baixas concentrações de equilíbrio de oleato revelam uma reação endotérmica entre o oleato e a superfície da fluorita enquanto que, para concentrações mais elevadas de oleato, nota-se uma reação exotérmica associada à adsorção em multicamadas pela precipitação química do dioleato de cálcio.

Tabela 3.6: Comparação entre calores de adsorção medidos por calorimetria e calculados a partir de dados termodinâmicos na interface fluorita-água (Miller e Nalaskowski, 2007)

	Calores de adsorção de oleato, kcal mol ⁻¹	
	Medido por microcalorimetria	Calculado de dados de isotermas de adsorção
Quimissorção (cobertura monocamada)	2,36	2,77
Precipitação na superfície (além da monocamada)	-5,31	-6,60

A organização do carboxilato quimissorvido na superfície da fluorita está ilustrada na figura 3.13.

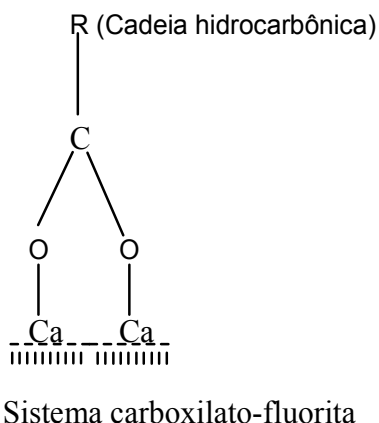


Figura 3.13: Ligação coordenada definindo a quimissorção do carboxilato na superfície da fluorita (Miller e Nalaskowski, 2007).

É evidente que, em concentrações maiores do que a solubilidade limite dos coletores carboxilados de cadeia longa, aparecem no sistema o óleo coletor (ácido oleico) ou o coloide coletor (dioleato de cálcio). Sob essas condições, a superfície pode assumir um estado hidrofóbico criado pela adesão dessas novas espécies oriundas do coletor. Giesekke e Harris (1985) sugerem que a interação do dioleato de cálcio coloidal com a superfície da fluorita é forte o suficiente para torná-la muito hidrofóbica.

3.7 Reagentes

3.7.1 Surfactantes zwitteriônicos SMITH (1988)

Os surfatantes anfotéricos de cadeia longa têm se mostrado bastante promissores ao uso como coletores na flotação. Essas substâncias são compostos orgânicos heteropolares que possuem pelo menos dois grupos funcionais com cargas opostas. Na tabela 3.7 estão relacionadas estruturas de surfatantes anfotéricos de cadeia longa. É possível “construir” muitas outras estruturas, por exemplo, variando-se o número de grupos $-CH_2$ que separam os grupos amino ou fósforo dos ânions carboxilato, sulfonato ou sulfato. Também podem ser introduzidos na molécula grupos cíclicos e aromáticos, gerando uma infinidade de estruturas possíveis.

Quando um surfatante anfotérico é dissolvido em água, em meio ácido, o par de elétrons não ligantes do nitrogênio tem a capacidade de aceitar um próton. A aceitação desse próton promove o aparecimento de uma carga positiva na molécula, ou seja, em solução ácida, o surfatante é um sal catiônico de amina. Na região isoelétrica, as cargas positiva e negativa são iguais e diz-se que a molécula está na forma zwitteriônica: carga positiva

e negativa simultaneamente. A figura 3.14 exemplifica o comportamento zwitteriônico do ácido alquil-2-aminopropiônico.

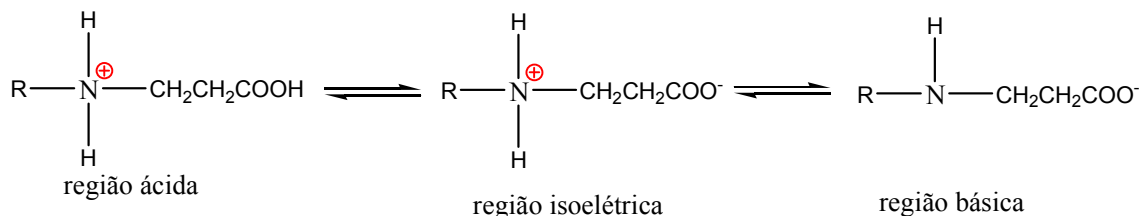


Figura 3.14: Surfatante anfotérico e seu comportamento em pH ácido, neutro e básico (Smith, 1988).

Uma propriedade importante relacionada ao poder de coleta dos surfatantes anfotéricos, além das propriedades convencionais dos surfatantes catiônicos e aniônicos, são os valores de pK_a do grupo catiônico e do aniônico e os valores de ponto isoelétrico. Na tabela 3.8 estão apresentados alguns valores de pK_a e o ponto isoelétrico de cada família de surfatantes anfotéricos.

Próximo ao ponto isoelétrico os surfatantes anfotéricos exibem um comportamento especial como solubilidade, espumação e molhabilidade mínimos. Na função de coletor de partículas minerais, a extensão desse comportamento está relacionada com as interações entre as partes iônicas do surfatante (na forma zwitteriônica ou não) e a carga superficial do sólido além da interação entre as cadeias carbônicas e, se houver afinidade química, interação específica entre a superfície mineral e um dos grupos polares do surfatante, características espumantes da solução e do ponto isoelétrico do surfatante. Como pode ser observado na figura 3.15, o coletor anfotérico dipalmitoilfosfatilcolina mostrou-se efetivo na flotação de quartzo em ampla faixa de pH, embora o mesmo não seja observado para a alumina (figura 3.16) em nenhum valor de pH.

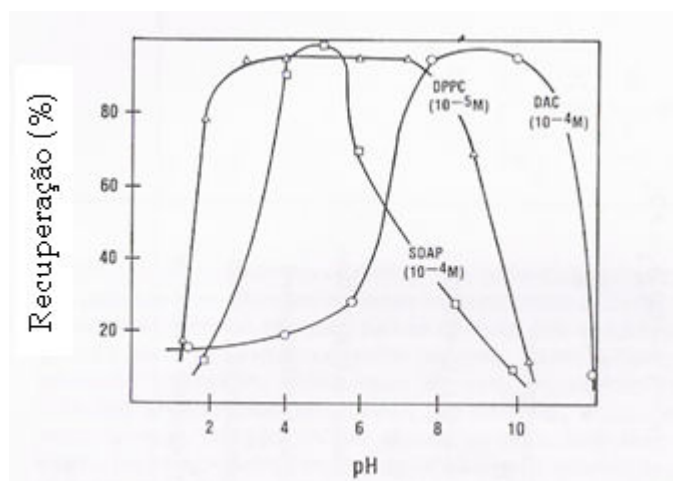


Figura 3.15: Flotabilidade do quartzo usando cloreto de dodecilamônio (DAC), N-dodecil-2-aminopropionato de sódio (SDAP) e dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) como coletores em função do pH (Smith, 1988).

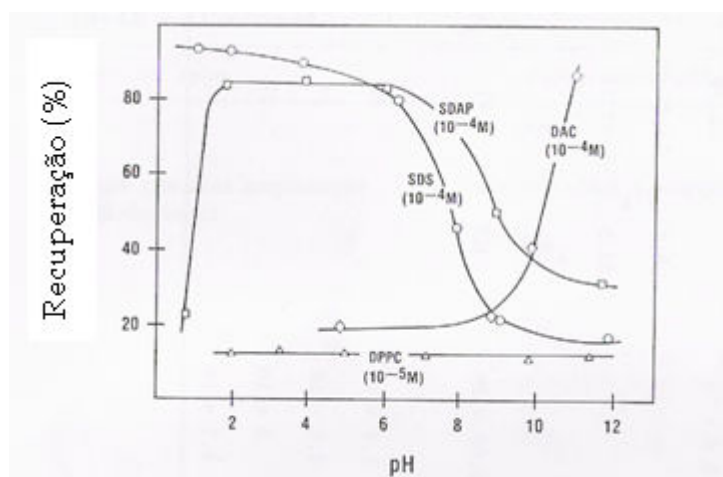


Figura 3.16: Flotabilidade da α -Al₂O₃ usando dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecil sulfato de sódio (DAC), N-dodecil-2-aminopropionato de sódio (SDAP) e dipalmitoilfosfatidilcolina (DPPC) como coletores em função do pH (Smith, 1988).

Tabela 3.7: Estrutura de surfatantes anfotéricos (Smith, 1988)

Coletor (classe química)	Estrutura química (forma zwitteriônica)
ácidos alquilaminopropiônicos	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
Alquildimetilglicinas	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2\text{COO}^-$
Alquilbetaínas	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_3$
Alquildimetilamoniopropano sulfonato	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} (\text{CH}_2)_3\text{SO}_4^-$
Fosfatidilcolinas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{P} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{H}_2-\text{C}-\text{H}_2-\text{N}^{\oplus} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Outras estruturas possíveis	$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} (\text{CH}_2)_3\text{COO}^- & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{P}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^- \\ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}_2\text{COO}^- & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} (\text{CH}_2)_3\text{SO}_4^- \end{array}$

Tabela 3.8: pK_a e ponto isoelétrico de alguns surfatantes anfotéricos (Smith, 1988)

Substância	pK_{a1}	pK_{a2}	Ponto isoelétrico
ácido dodecil-2-aminopropiônico	0,8-1,0	7,8	4,1-4,3
Dipalmitoilfosfatidilcolina	1	13,9	6,8-7,0
Flúor-aquilbetaína substituída (~ C7)	2,2	11,6	6,9
ácidos alquilaminossulfônicos	-	-	6,3-6,6

3.7.1.1 Sarcosinatos

Os sarcosinatos são moléculas de caráter anfotérico nas quais estão presentes, simultaneamente, um grupo amino e um grupo carboxilato. O átomo de nitrogênio constitui o sítio positivo e grupo carboxilato, o sítio negativo da molécula. Quando os dois sítios estão carregados, diz-se que a molécula está na forma zwitteriônica. A figura 3.17 mostra o radical sarcosinato.

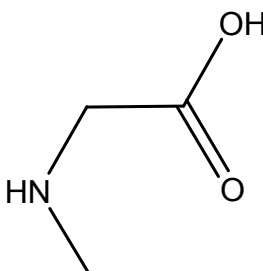


Figura 3.17: Radical sarcosinato.

Os sarcosinatos de cadeia longa podem ser obtidos a partir de ácidos graxos naturais. O comprimento da cadeia carbônica está intimamente relacionado à solubilidade e mudança da tensão interfacial. As figuras 3.18 e 3.19 mostram oleilsarcosinato e laouilsarcosinato, respectivamente. As moléculas diferem pela presença de uma ligação dupla no carbono C9 do oleilsarcosinato e pelo tamanho da cadeia hidrocarbônica que no oleilsarcosinato é constituída de 18 átomos de carbono e no laouilsarcosinato, de 12.

Tradicionalmente, os sarcosinatos são empregados na indústria farmacêutica e de domissanitários, na formulação de xampus, sabonetes e outros produtos de limpeza. Também são usados como inibidores de corrosão CHEMICAL (2007); CRODASINICS (2007).

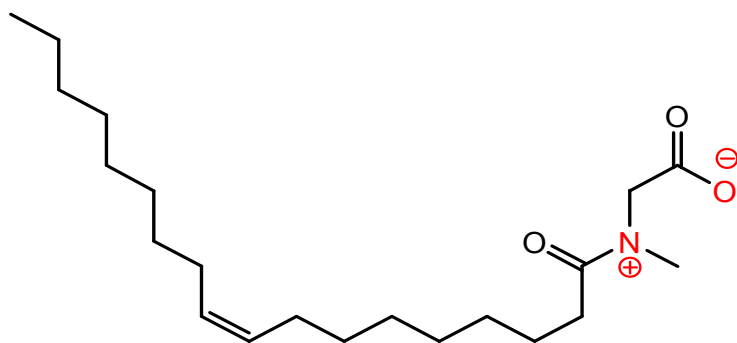


Figura 3.18: Molécula do oleilsarcosinato.

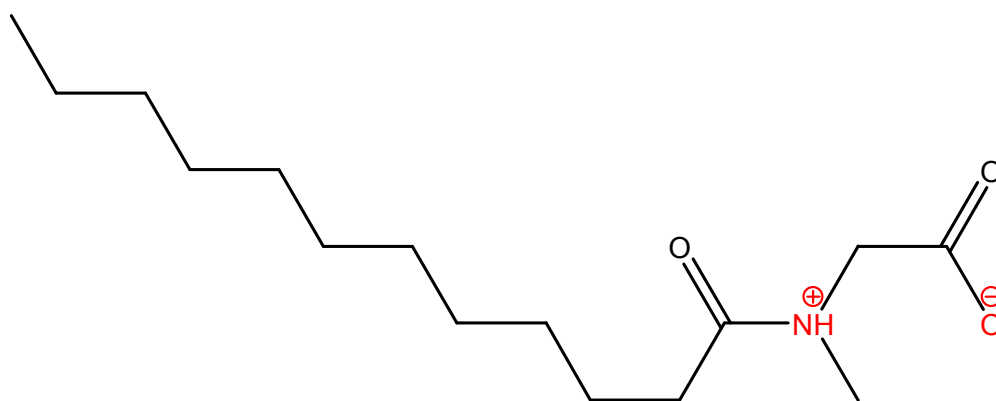


Figura 3.19: Molécula do lauroilsarcosinato.

3.7.1.2 Sulfossuccinamatos

Os sulfossuccinamatos são moléculas de caráter anfotérico e que podem exibir-se na forma zwitteriônica, de maneira similar aos sarcosinatos. Em sua estrutura, observa-se um átomo de enxofre ligado a oxigênio (grupo sulfono) (sítio aniônico) e um grupo amina (sítio catiônico), como pode ser visto na figura 3.20.

Os sulfossuccinamatos podem ser obtidos a partir da reação entre carboxilatos e ácido succínico. O aumento do poder de coleta em detrimento da seletividade é característica marcante da performance desses reagentes BULATOVIC (2007).

ARBITER (1969), em sua patente, descreve a aplicação dos sulfossuccinamatos como coletores para flotação de cassiterita, galena e esfalerita.

Tanto a cadeia carbônica quanto as cabeças polares podem ser manipuladas, como pode ser visto na figura 3.21 onde está apresentada a estrutura química do N-octadecil - 1,2-dicarboxietilsulfossuccinamato CYTEC (2006).

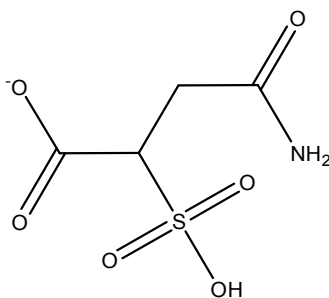


Figura 3.20: Radical sulfossuccinamato.

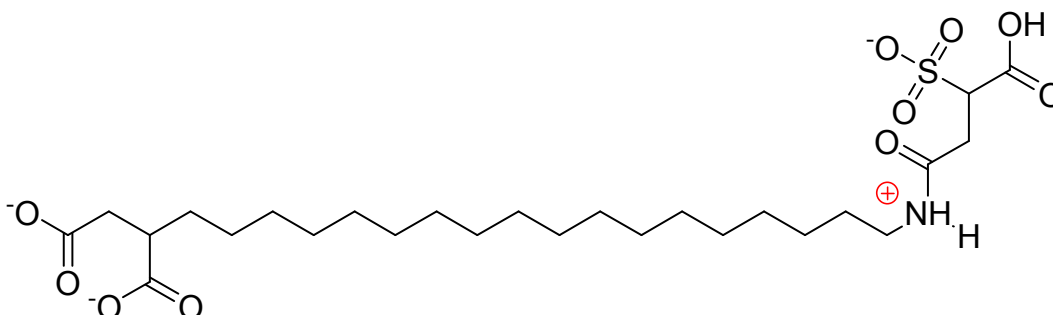


Figura 3.21: Molécula do N-octadecil - 1,2-dicarboxietilsulfossuccinamato (principal componente do AERO 830 e 845, Cytec).

3.7.2 Surfactantes catiônicos

Coletores catiônicos são compostos orgânicos que desenvolvem carga positiva em meio aquoso. Em geral, a carga positiva é desenvolvida pelo nitrogênio, que pode formar ligações de hidrogênio com seu par de elétrons não ligantes exibindo um déficit de carga negativa. As aminas são o grande representante dessa classe de coletores. Elas podem ser classificadas em primárias, secundárias, terciárias e quaternárias em função da quantidade de grupos alquila ligados ao átomo de nitrogênio (BULATOVIC, 2007).

As alquileteraminas são, tradicionalmente, usadas em flotação como coletores de quartzo e outros silicatos. Os homólogos com cadeia hidrocarbônica C_6 a C_{20} são empregados como coletores de flotação: cadeias menores do que C_6 não apresentam atividade superficial satisfatória e maiores do que C_{20} tem solubilidade muito baixa. A química aquática das soluções destes compostos é bastante afetada pelo pH, isto é, a extensão da dissociação afeta fortemente a atividade superficial pela maior proporção de espécies iônicas ou moleculares (LEJA, 1982).

3.7.3 Surfactantes aniônicos

De acordo com RAO (2004), ácidos graxos ou carboxílicos e seus sabões alcalinos são amplamente usados em flotação como coletores-espumantes, principalmente no processamento de minerais não-sulfetados. O ácido caproico é o homólogo de cadeia mais curta empregado em flotação ($C_5H_{11}COOH$), enquanto o ácido octadecanoico (C_{18}), na forma de ácido oleico (cis-9), linoleico (cis-9 e cis-12) e linolênico (cis-9, cis-12 e cis-15) e seus sabões alcalinos são os ácidos graxos de maior cadeia hidrocarbônica que ainda são suficientemente solúveis em sistema aquoso para serem usados em flotação. Ácidos graxos com comprimento de cadeia de C_{12} - C_{18} (saturados ou insaturados) representam o mais importante grupo de materiais para a formação de sabões e outros surfactantes sintéticos.

Ácidos graxos de cadeia longa são fracamente solúveis em água. O pH no qual o ácido é precipitado é chamado pHs. Neste pH a concentração de espécies neutras $RCOOH$ é igual à solubilidade limite C_s e a concentração de $RCOO^-$ é igual à diferença entre a concentração total do ácido originalmente adicionado C_T e a solubilidade C_s (equação 3.8) (Fuerstenau apud Rao, 2004):

$$pH_s = pka - \log C_s + \log(C_T - C_s)$$

Equação 3.8

A precipitação do ácido dissociado (forma molecular) ocorre quando o $\text{pH} < \text{pH}_s$.

Este é um parâmetro significativo na compreensão da ação coletora. Ácidos graxos como ácido oleico (mais usado como coletor mineral), se dissociam para formar ânions R^- em regiões de pH alto e as moléculas neutras existem em regiões de pH mais baixo. Na região de pH intermediário, os íons e as moléculas neutras podem combinar-se e formar um complexo ionomolecular. Como a concentração de coletor é aumentada, micelas ou precipitados de coletor podem se formar na solução. As espécies surfactantes também podem formar dímeros (R_2^{2-}) num estado pré-micelar.

A figura 3.22 mostra o diagrama de distribuição de espécies para o ácido oleico.

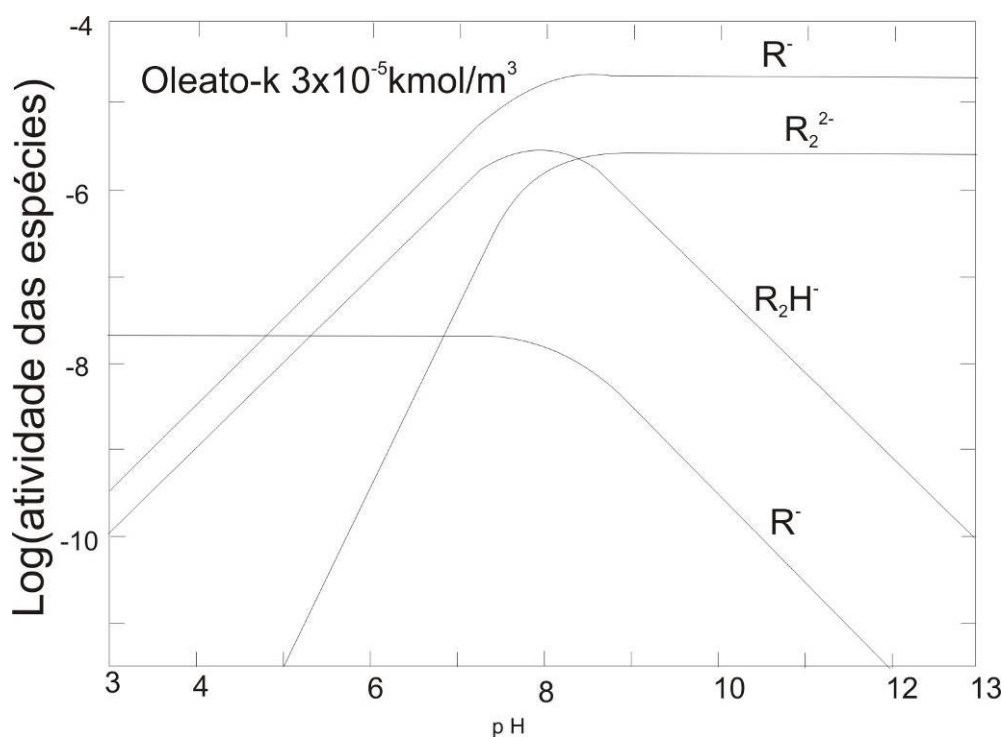


Figura 3.22: Diagrama de distribuição de espécies para o ácido oleico em função do pH (Rao, 2004).

RAO (2004) descreve a ação coletora dos ácidos carboxílicos. Eles são usados, na maioria das vezes, na forma de seus sais de sódio, já que estes são mais facilmente solúveis em água. A natureza química das espécies em solução, contudo, é determinada pelo pH, da mesma forma pela qual o grau de dissociação dos ácidos carboxílicos é governado pelo pH. Os ácidos carboxílicos podem adsorver-se química ou fisicamente na superfície mineral. A figura 3.23 mostra a estrutura química do ácido oleico.

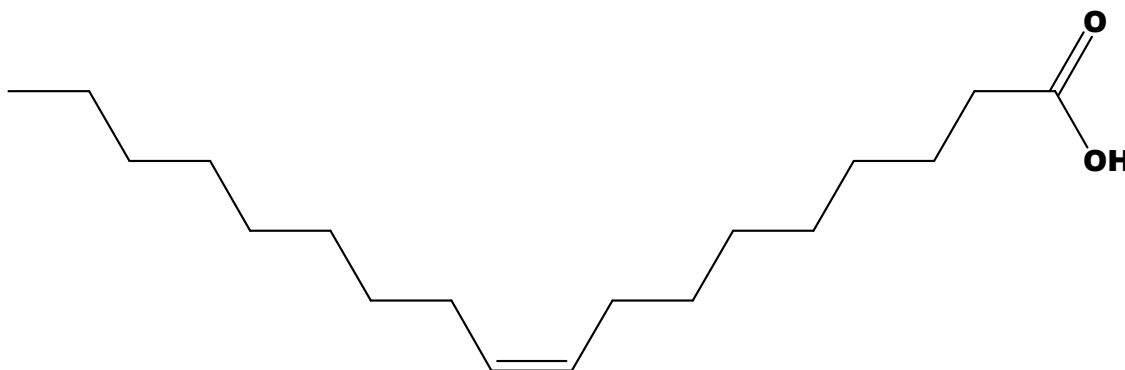


Figura 3.23: Estrutura química de uma molécula de ácido oleico.

O pH onde a concentração do complexo ionomolecular sabão-ácido $[(RCOO)_2H^-]$ é máxima foi relacionado por PUGH e STENIUS (1985) com o pH de máxima flotabilidade e mínima tensão superficial para diversos minerais parcialmente solúveis como apatita e fluorita.

OLIVEIRA et al., (2006) estudaram a influência do grau de saponificação do ácido oleico na flotação de apatita do minério carbonatítico de Tapira/MG e concluíram que o grau de saponificação que apresentou melhores resultados (entenda-se teor e recuperação de P_2O_5 , proporção CaO/P_2O_5) e teor de MgO no concentrado) foi de 55%. Com isso, sugere-se que a saponificação dos óleos coletores em níveis elevados, próximos a 100%, não necessariamente implicará em melhor condição de flotação da apatita, representando apenas aumento no consumo de reagentes.

GUIMARÃES et al., (2004) estudaram flotação em escala de bancada de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG, usando o coletor óleo de soja hidrogenado (“Hidrocol”) e concluíram que o melhor pH para a flotação da apatita está entre 8 e 11 e que a dosagem de coletor que produz melhores resultados é de 250g/t.

3.8 Medidas Eletrocinéticas – Potencial zeta

O potencial zeta é uma medida baseada num efeito eletrocinético. Os métodos mais comuns são :

- a) eletroforese, onde as partículas se movem num fluido estacionário;
- b) potencial de escoamento e eletrosmose, nos quais o fluido se move através de um leito estacionário de partículas.

No método conhecido como (micro)eletroforese, partículas com dimensões nanométricas são suspensas em um meio, geralmente aquoso, e se movimentam num campo elétrico aplicado externamente através de eletrodos metálicos que estão conectados a uma fonte de corrente contínua, geradora de diferença de potencial elétrico. Assim, obtém a mobilidade eletroforética das partículas na condição aplicada e o potencial zeta é calculado através de uma equação apropriada que leva em conta características do equipamento, da célula, temperatura, tamanho das partículas, força iônica, entre outros parâmetros (BRANDÃO, 2009^b). A figura 3.24 mostra o Zeta-Meter 4.0 usado nas medidas de potencial zeta neste trabalho.



Figura 3.24: Zeta Meter 4.0 usado na aquisição das medidas eletrocinéticas (Universidade Federal de Ouro Preto).

3.9 Trabalhos relevantes

Diante do exposto anteriormente faz-se necessária a busca por rotas alternativas de concentração dos minérios fosfatados de origem ígnea. Tal objetivo é extremamente complexo uma vez que os minerais que compõe esse tipo de minério, sobretudo apatitas e carbonatos, têm superfícies quimicamente muito similares. Os reagentes tradicionalmente usados na flotação de minérios fosfáticos são os ácidos graxos, embora não sejam muito seletivos. Reagentes da família da sarcosina e sulfossuccinatos foram testados e apresentam-se promissores quanto à seletividade entre apatita e carbonatos.

SIS & CHANDER (2003) citam os principais esquemas de reagentes usados na flotação de minérios fosfáticos. Entre os coletores, ácidos graxos e aminas são, respectivamente, os mais usados na flotação direta e reversa de minérios fosfáticos. Entre os coletores aniônicos os mais usados são os ácidos graxos de cadeia longa e seus sais, especialmente o ácido oleico e oleato de sódio. Quase 100% dos ácidos graxos usados na flotação de fosfatos sedimentares são derivados do *tall oil*, que é um co-produto da indústria do papel. Nos minérios ígneos, no Brasil, usam-se óleos que são subprodutos da indústria alimentícia, principalmente óleo de soja e de arroz. As principais desvantagens dos ácidos graxos na flotação são sua sensibilidade a lamas e à presença de íons. Muitas vezes seu consumo é elevado e requer temperaturas relativamente altas para a saponificação. Sulfossuccinatos e sulfossuccinatos foram testados na presença e ausência de oleato de sódio na flotação de apatita e a cinética foi mais rápida com os primeiros reagentes. Os hidroxamatos também já foram testados como coletores para flotar os óxidos de ferro e titânio presentes em minérios fosfáticos e a solubilidade dos minerais foi um fator relevante na falta de seletividade encontrada. Testes com minérios fosfáticos da Flórida usando um único estágio de flotação na presença de hidroxamatos como coletores foram muito eficientes e seletivos. Ésteres fosfóricos mostraram-se eficientes na flotação de carbonatos presentes em minérios fosfatados de origem sedimentar, em pH ácido e usando ácido sulfúrico ou fluorsilícico como depressor de fosfato. Os coletores catiônicos são usados na flotação reversa de silicatos bem como na flotação de minerais calcíticos e dolomíticos presentes em minérios fosfáticos. *Tallow* acetato de amina e querosene já foram usados como coletores de minérios fosfatados ricos em carbonatos. Os principais coletores de caráter anfotérico usados na flotação de minérios fosfatados são os sarcosinatos, cuja principal aplicação industrial é a flotação de carbonatos presentes no minério fosfático em Siilinjärvi, na Finlândia e no Brasil, em Cajati. Outros reagentes anfotéricos citados são a

carboxietilimidazolina, que se apresenta como um reagente bastante seletivo para a flotação de dolomita e menos sensível a íons dissolvidos do que o oleato. O sal sódico do ácido aminopropiônico também foi testado como coletor na flotação reversa de minérios fosfáticos da Síria: os carbonatos foram flotados em pH 11 (1º estágio) e em seguida a sílica foi flotada em pH 4, usando o mesmo coletor. Atrac 1586 ® é um reagente comercial que combina ácidos graxos e amida e é usado na flotação de contaminantes fosforados presentes em minérios magnetíticos e onde mostrou-se mais seletivo do que o oleato.

Os depressores empregados na flotação de fosfatos podem ser divididos em duas categorias: depressores para carbonato e sílica e depressores de fosfato. No primeiro caso, os principais reagentes usados são o silicato de sódio, carboximetilcelulose e amido de milho. O ácido fosfórico e seus derivados são usados como depressores na flotação reversa de minério fosfático para deprimir a apatita.

Além dos esquemas tradicionais de reagentes, podem ser empregadas misturas de surfatantes, cujo efeito sinérgico apresenta inúmeras vantagens como redução do consumo de coletor, melhora nas propriedades da espuma entre outras.

Segundo PEARSE (2005) os ácidos graxos são misturas de ácidos carboxílicos de cadeia hidrocarbônica longa. As cadeias hidrocarbônicas constituem a parte hidrofóbica enquanto o grupo carboxila é hidrofílico, fornecendo aos ácidos graxos o caráter anfifílico. As principais aplicações dos ácidos graxos são a flotação de fosfatos e fluorita. Quando usado como coletor de flotação, o sal sódico do ácido graxo é preparado adicionando-se soda cáustica ao tanque de reagente ou ajustando o circuito de flotação em pH alcalino. O processo de saponificação produz o sabão carboxilado. As moléculas neutras de ácido graxo permanecem insolúveis em água e têm papel importante na neutralização da repulsão elétrica entre as moléculas carregadas. Os ácidos graxos usados em flotação são misturas de vários ácidos carboxílicos naturais extraídos de vegetais, gordura animal e óleos. A grande maioria dos ácidos graxos coletores são derivados do *tall oil* (*TOFA=tall oil fatty acid*), extraído do licor da madeira pinho durante o processo Kraft. Os componentes ativos dos ácidos graxos baseados em *tall oil* são, geralmente, ácidos graxos C18. O ácido linoleico é, geralmente, o constituinte majoritário, o ácido oleico, o segundo e, em seguida, o ácido esteárico saturado. O principal efeito deletério associado aos ácidos graxos derivados do *tall oil* está relacionado à presença dos ácidos rosínicos ou ácido abiético, que não possuem a

capacidade de adsorver nas superfícies minerais e se concentram na espuma, conduzindo a dificuldades no manejo e baixa seletividade no processo.

HANUMANTHA RAO et al., (1989) estudaram a flotação de minério fosfatado proveniente de Kiruna (Suécia) usando oleato de sódio como coletor e silicato de sódio como depressor. Os ensaios de flotação em bancada mostraram que em pH 8 a flotabilidade da apatita foi máxima e que o aumento do pH provocou queda na flotabilidade. O melhor teor de apatita (56%) com considerável recuperação (80%) foi alcançado em pH 8 e o silicato de sódio adicionado como depressor não exercia nenhuma influência sobre os resultados na faixa de pH entre 8-9, embora com o aumento da dosagem de depressor houvesse queda na recuperação. Na presença de soluções diluídas de silicato de sódio, estima-se que a adsorção de oleato de sódio nas superfícies dos minerais portadores de cálcio ocorra pela troca Ca-ácido silícico por Ca-oleato de sódio devido à grande interação química entre esses cátions e o íon oleato. Contudo a adsorção de espécies poliméricas em altas concentrações de silicato de sódio parece ser responsável pela depressão desses minerais. A adsorção seletiva de sílica polimérica sob calcita, em vez de adsorção sob apatita, explica a maior depressão da calcita e a seletividade na depressão dos minerais. As figuras 3.25 e 3.26 mostram, respectivamente, a flotabilidade da apatita em função do pH e em função da dosagem de silicato de sódio.

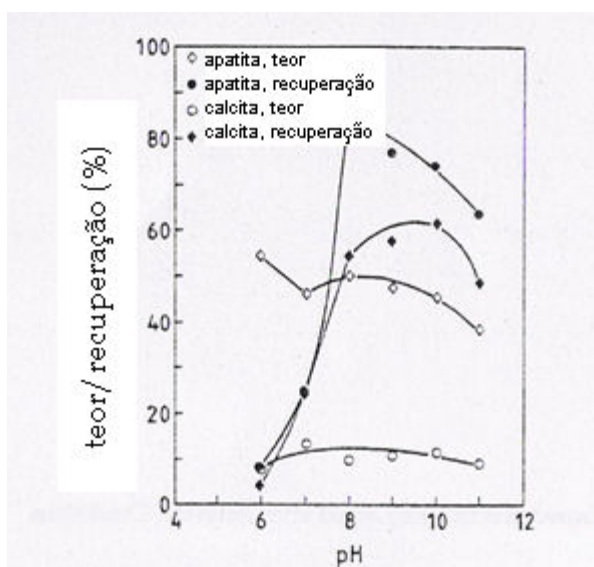


Figura 3.25: Recuperação/teor de apatita e calcita usando $1,7 \times 10^{-4} M$ de oleato como coletor e 500g/t de silicato de sódio como depressor em função do pH (Hanumantha Rao et al., 1989).

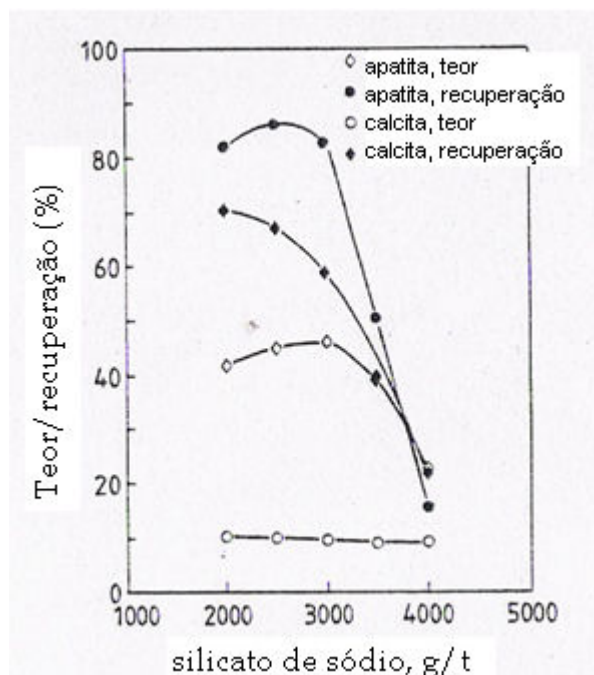


Figura 3.26: Recuperação/teor de apatita e calcita usando $3,3 \times 10^{-4} M$ de oleato como coletor em pH 8 em função da dosagem de silicato de sódio (Hanumantha Rao et al., 1989).

KIUKKOLA et al., (1982) descreveram o processo de beneficiamento do minério fosfático de Siilinjärvi, na Finlândia. O minério fosfatado é composto basicamente de fluorapatita (10%), calcita/dolomita (19%), flogopita (65%) e richterita (5%). São minérios de origem ígnea, apresentam-se bem cristalizados e têm granulometria grosseira. A apatita é flotada usando sarcosina N-substituída como coletor. São quatro estágios de flotação e o teor de P_2O_5 no concentrado final foi maior que 36%. Do rejeito dessa etapa, os carbonatos foram flotados usando ácidos graxos como coletores em pH 9-10.

KIUKKOLA (1980) testou a concentração do mesmo minério fosfatado citado acima, usando diferentes reagentes, na tentativa de deprimir os carbonatos e silicatos. Foi proposta uma flotação *bulk* da apatita e carbonatos e subsequente separação da apatita em um segundo estágio de flotação. Os testes em escala de bancada usando sarcosina N-substituída mostraram que o reagente desenvolvido pela Berol Kemi AB era bastante seletivo a apatita em condições apropriadas. O pH da polpa foi mantido em 9,6-9,7 (natural), mas durante a flotação caía para 9,2. Os resultados podem ser observados na figura 3.27, onde a melhor condição forneceu um concentrado com teor de $P_2O_5 > 35\%$ e recuperação maior do que 85%.

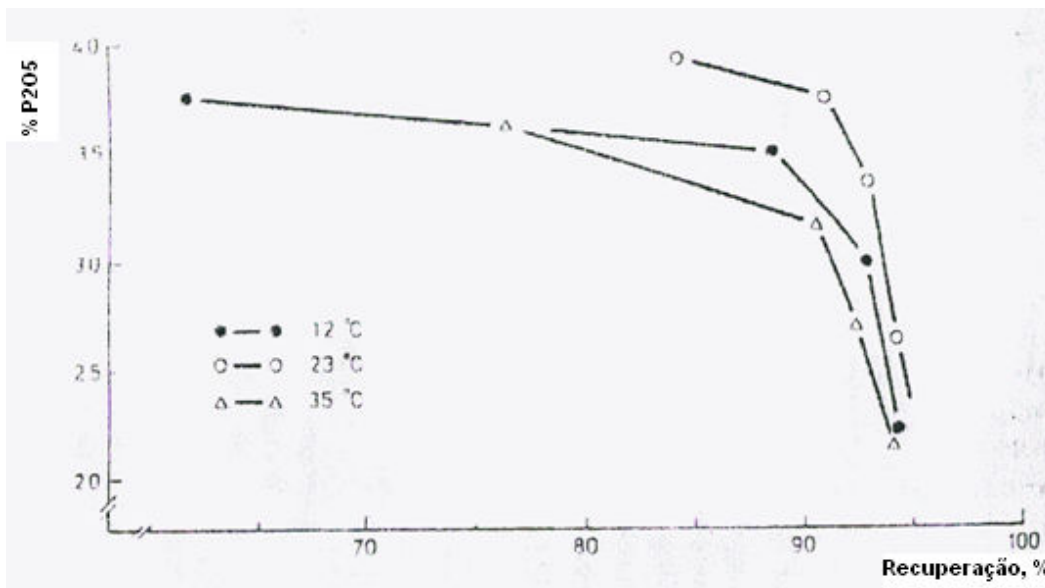


Figura 3.27: Recuperação x teor de P₂O₅ no concentrado obtido em testes de flotação em bancada com N-sarcosina, em três diferentes temperaturas (Kiukkola, 1980).

BOYKO et al. (1988) investigaram o mecanismo da flotação de apatita usando N-acilaminoácidos como coletores. O minério estudado era proveniente da mina Khibiny, na Rússia, e constituído principalmente de apatita, nefelina e silicatos de titânio e cálcio, além de piroxênios. O principal objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento dessa classe de reagentes na flotação do minério apatítico usando água recirculada, onde estavam presentes os íons cálcio e sulfato. O reagente estudado é da família das sarcosinas e mostrou-se bastante seletivo na flotação de apatita, mesmo na presença de outros íons e lamas. Segundo o autor, a seletividade do reagente N-acilaminoácido se deve à adsorção específica desse reagente sobre apatita, de modo que a adsorção específica do grupo nitrogenado ativa a adsorção do grupo carboxila. A espectrometria infravermelha foi usada na investigação do mecanismo de adsorção. O espectro do reagente N-acilaminoácido mostrou uma banda de absorção em 3280cm^{-1} e outra banda em 1630cm^{-1} oriunda das vibrações do grupo funcional amida. O espectro infravermelho do oleato de sódio quimissorvido em apatita, é confirmado pelo deslocamento da banda 1570cm^{-1} para 1540cm^{-1} , devido a interações do grupo carboxila com o Ca^{2+} presente na superfície dos minerais. Nos casos em que o oleato está adsorvido também na forma molecular, aparece uma banda de absorção em 1730cm^{-1} , referente às vibrações do grupo carbonila ($-\text{C}=\text{O}$). A principal diferença entre o N-acilaminoácido e os ácidos carboxílicos (no caso, oleato), está na presença da ligação peptídica do acilaminoácido (grupo funcional amida), que o torna mais seletivo para apatita.

CLERICI et al., (1984) também testaram um coletor anfotérico para flotação seletiva de fosfatos com ganga carbonato-quartzo. Tratava-se de um minério de origem sedimentar, proveniente de um depósito da Síria. O conteúdo de minerais fosfáticos no minério estava em torno de 70%: 25,6% P₂O₅, 49,7% CaO, 10,4% CO₂ e 6,5% SiO₂. Foram testados 3 métodos de flotação:

- depressão dos fosfatos com ácido fluorsilícico e flotação dos carbonatos com ácidos graxos;
- flotação dos carbonatos em pH 11 e flotação da sílica em pH 4, usando um coletor anfotérico (ácido alquilaminopropiônico) e,
- flotação dos carbonatos usando coletor anfotérico e floculação/flotação dos fosfatos usando ácidos graxos.

Os resultados estão mostrados na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Resultados obtidos pelos esquemas de reagentes (A) usando ácidos graxos, (B) usando coletor anfotérico e (C) usando coletor anfotérico + ácidos graxos (Clerici et al., 1984)

Método	Concentrado fosfático		Recuperação %
	Recuperação mássica, %	Teor de P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅
A	49,7	30,8	56,7
B	56,0	32,1	66,7
C	68,9	31,0	79,3

Como pode ser observado da tabela 3.9, o método B, onde foi usado o coletor anfotérico, apresentou melhores resultados quanto ao teor de P₂O₅. O coletor anfotérico é comercializado sob o nome *Cataflot CP1*. Ele é usado emulsionado com óleo diesel a fim de melhorar as características da espuma e de adesão. Sua estrutura química está representada na figura 3.28.

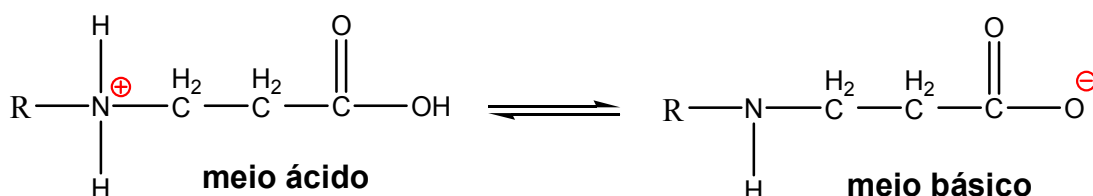


Figura 3.28: Equilíbrio químico do Cataflot CP1 em meio ácido e meio básico (Clerici et al., 1984).

KHALEK (2001) testou a seletividade de um novo reagente anfotérico na separação de dolomita e minerais fosfatados. Este reagente é comercializado sob o nome dodecil-N-carboxietil-N-hidroxietil-imidazolina e sua estrutura química pode ser vista na figura 3.29. Os testes de flotação foram realizados usando francolita (Egito) e dolomita de alta pureza para compor um minério sintético. A figura 3.30 mostra o efeito do pH sobre a seletividade do reagente na separação de fosfato e dolomita. Pode-se notar que o coletor tem caráter catiônico em pH ácido e comportamento aniônico em pH básico. O PIE do fosfato e da dolomita foram, respectivamente, 6,8 e 8,5. Em pH's acima desses, as superfícies desses minerais estariam carregadas negativamente. Assim, a maior densidade de adsorção observada na figura 3.31 sobre a dolomita pode ser atribuída à quimissorção do coletor nos sítios Mg da superfície da dolomita. Da mesma forma, a menor densidade de adsorção observada para a francolita pode ser atribuída à maior afinidade do coletor pelos sítios Mg do que pelos sítios Ca presentes em sua superfície. A queda na flotabilidade observada em $\text{pH} > 10$ pode ser atribuída ao aumento na repulsão eletrostática entre as moléculas de coletor e a superfície mineral, ambas carregadas negativamente. A figura 3.32 mostra que o reagente não é sensível à presença de íons. Observa-se que a flotabilidade da dolomita cai cerca de 3% em pH 10, provavelmente devido ao efeito do íon PO_4^{3-} , que em valores de pH mais elevados, adsorve-se sobre a dolomita mas não tem efeito depressor. Esses resultados não são passíveis de serem obtidos usando-se ácidos graxos como coletores porque eles são extremamente sensíveis a espécies dissolvidas. A figura 3.32 (a) mostra o comportamento de um minério sintético formado pela mistura dos dois minerais puros (francolita e dolomita). Os teores de P_2O_5 e MgO da mistura foram 24,1 e 10,2 %, respectivamente. À medida que a dosagem de coletor aumenta, o teor de P_2O_5 no concentrado também aumenta e nota-se que existe grande seletividade entre o coletor e a superfície da dolomita. Os teores de P_2O_5 e MgO no concentrado foram, respectivamente, 32,2% e 0,5%, com recuperação de 88%. A figura 3.33 (b) mostra o perfil de desempenho do reagente anfotérico para um minério fosfático natural, cujos teores de P_2O_5 e MgO foram, respectivamente, 23,5% e 13,9%. O comportamento foi bastante semelhante ao observado na figura 3.32 (a) (minério sintético) e os teores de P_2O_5 e MgO no concentrado foram, respectivamente, de 31,2% e 0,8% com recuperação 82%. O menor teor de P_2O_5 no concentrado de minério real comparado ao da mistura (minério sintético) pode ser atribuído a diferenças na composição química entre os minerais de ganga presentes no minério real e liberação incompleta entre os fosfatos e os minerais de ganga.

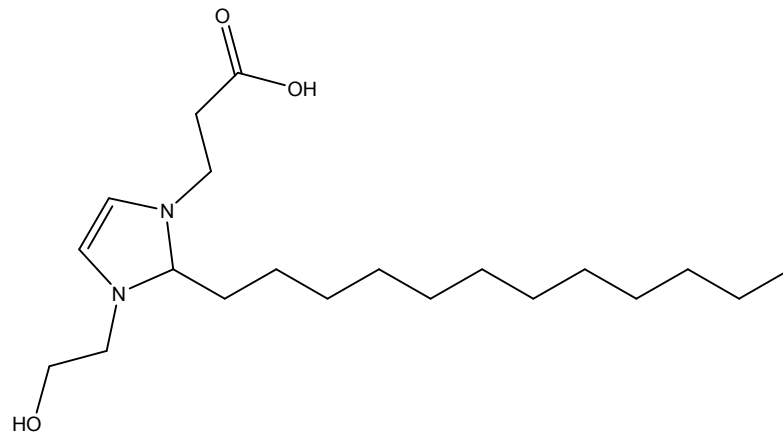


Figura 3.29: Estrutura química do dodecil-N-carboxietil-N-hidroxi-etil-imidazolina.

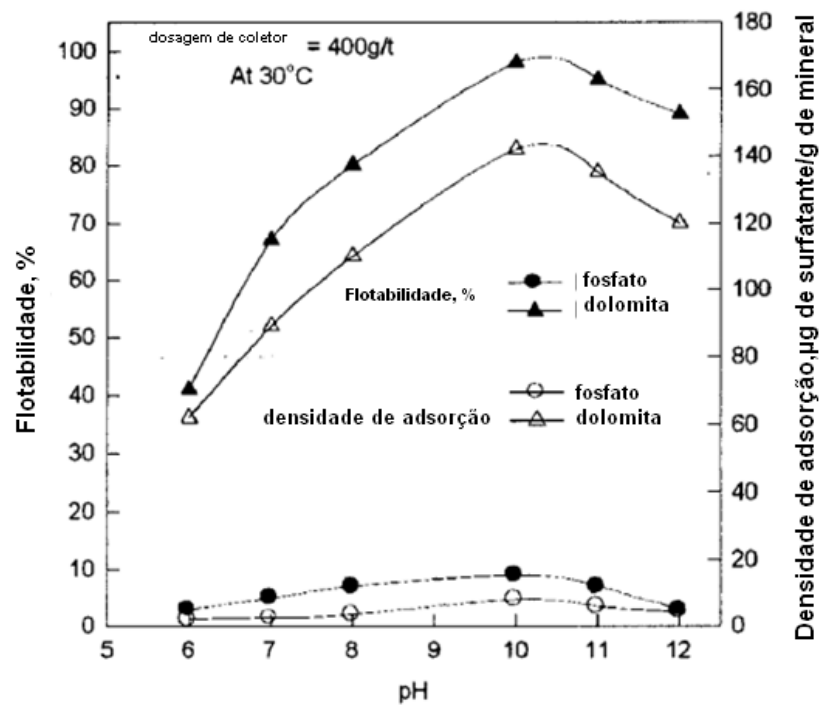


Figura 3.30: Efeito do pH na flotabilidade e densidade de adsorção do surfatante nas superfícies minerais (Khalek, 2001).

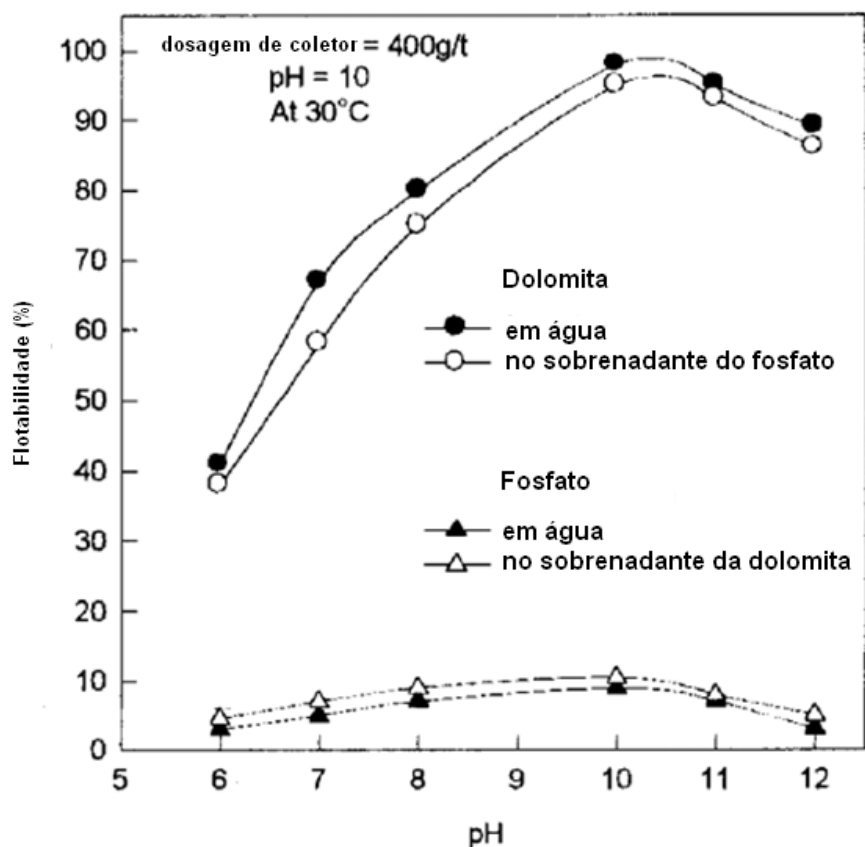


Figura 3.31: Efeito dos íons dissolvidos sobre a flotabilidade dos minerais (Khalek, 2001).

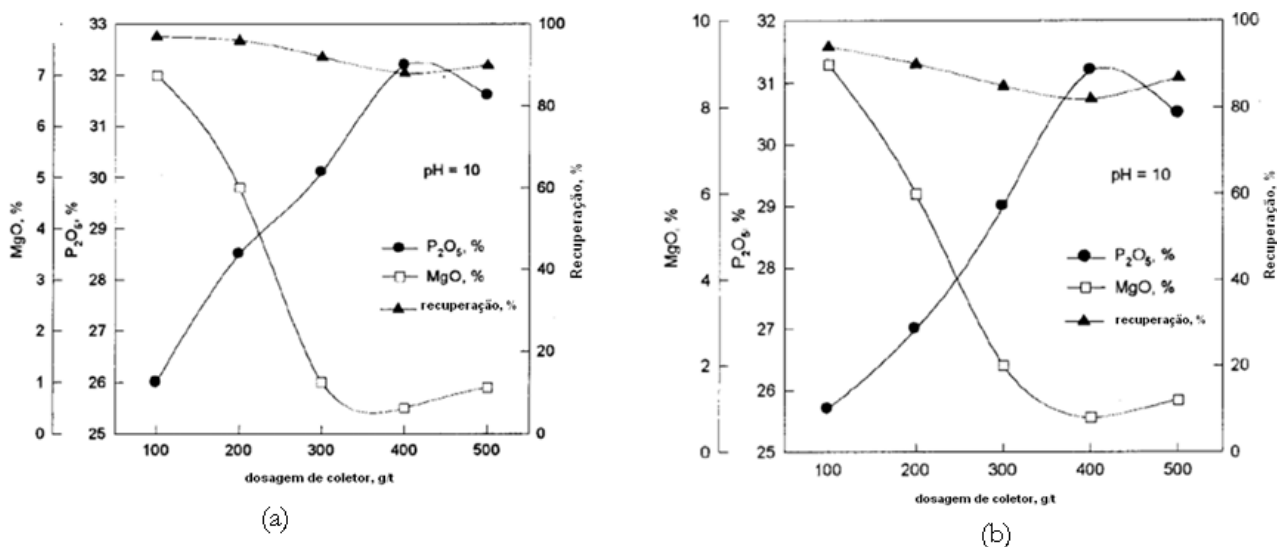


Figura 3.32: Efeito da dosagem de coletor na separação de (a) um minério sintético e (b) minério fosfático natural (Khalek, 2001).

OZCAN et al., (1994) estudaram a flotação de scheelita usando oleilsarcosina como coletor, quebracho como depressor e alquiloxina como modificador. Os autores citam

que a seletividade da oleoilsarcosina não é suficiente para promover separação efetiva no caso de minérios calcíticos com baixo teor de scheelita.

BUNNAUL (1984) testou reagentes da família dos sulfossuccinamatos na flotação de cassiterita. De acordo com o autor o ponto de carga zero (PCZ) da cassiterita ocorre em pH 4 e em valores de pH abaixo de 4 sua superfície estaria carregada positivamente. Apesar da adsorção específica do coletor em cassiterita, coletores aniônicos podem flotar cassiterita em pH abaixo de 4 e, por outro lado, os coletores catiônicos seriam melhor empregados em pH acima de 4. O autor infere que o mecanismo de coleta se deve apenas a adsorção dos ânions do coletor na superfície da cassiterita como contraíons da dupla camada elétrica. Como as superfícies de cassiterita são portadoras de grupos $-OH$, a adsorção de ânions coletores pode ocorrer através do processo de troca entre o íon OH^- na superfície mineral pelos ânions oriundos do coletor.

4 Metodologia

4.1 Amostras minerais

Foram usadas amostras de apatita e carbonatos puros. As amostras são provenientes de minas da Vale Fertilizantes em Catalão (GO) e em Tapira (MG).

As amostras foram preparadas no Laboratório de Tratamento de Minérios da UFMG. As amostras passaram por operações de homogeneização, quarteamento, classificação e separação magnética. A homogeneização das amostras foi realizada por pilhas cônicas e o quarteamento no divisor de rifles. A cominuição dos minerais puros foi feita em gral de ágata ou porcelana para evitar contaminação.

A amostra de apatita coletada em Catalão (GO) foi recebida na forma granular. Segundo informações da Vale Fertilizantes, a amostra foi deslamada e “desmagnetizada” conforme procedimento próprio. A amostra de apatita foi homogeneizada e quarteada. Foi realizado um peneiramento manual usando a série Tyler a fim de separar a fração granulométrica de interesse (-150+75 μ m). A seguir, essa fração foi submetida à separação magnética de alta intensidade a úmido. Cada alíquota passou pelo processo de separação magnética por 10 vezes com intensidade de corrente de 8A. A figura 4.1 ilustra o procedimento.

A amostra de calcita foi coletada em Tapira (MG) e apresentava-se na forma de bloco maciço com cerca de 4kg. A amostra foi cominuída em britador de mandíbulas e algumas partículas centimétricas foram reservadas para análises posteriores. As partículas nas quais não eram observadas impurezas visíveis foram selecionadas e passadas pelo britador de rolos. Novamente, as partículas que não apresentavam impurezas visíveis foram selecionadas. Essa amostra foi então quarteada e pulverizada para análise química e difração de raios-X. A figura 4.2 ilustra a sequência dos procedimentos adotados na preparação da amostra de calcita.

A amostra de dolomita coletada em Catalão (GO) foi recebida na forma de blocos com cerca de 400g. A amostra foi homogeneizada, quarteada e peneirada e a fração de interesse foi desmagnetizada usando apenas ímã de mão. A figura 4.3 ilustra o procedimento de preparação.

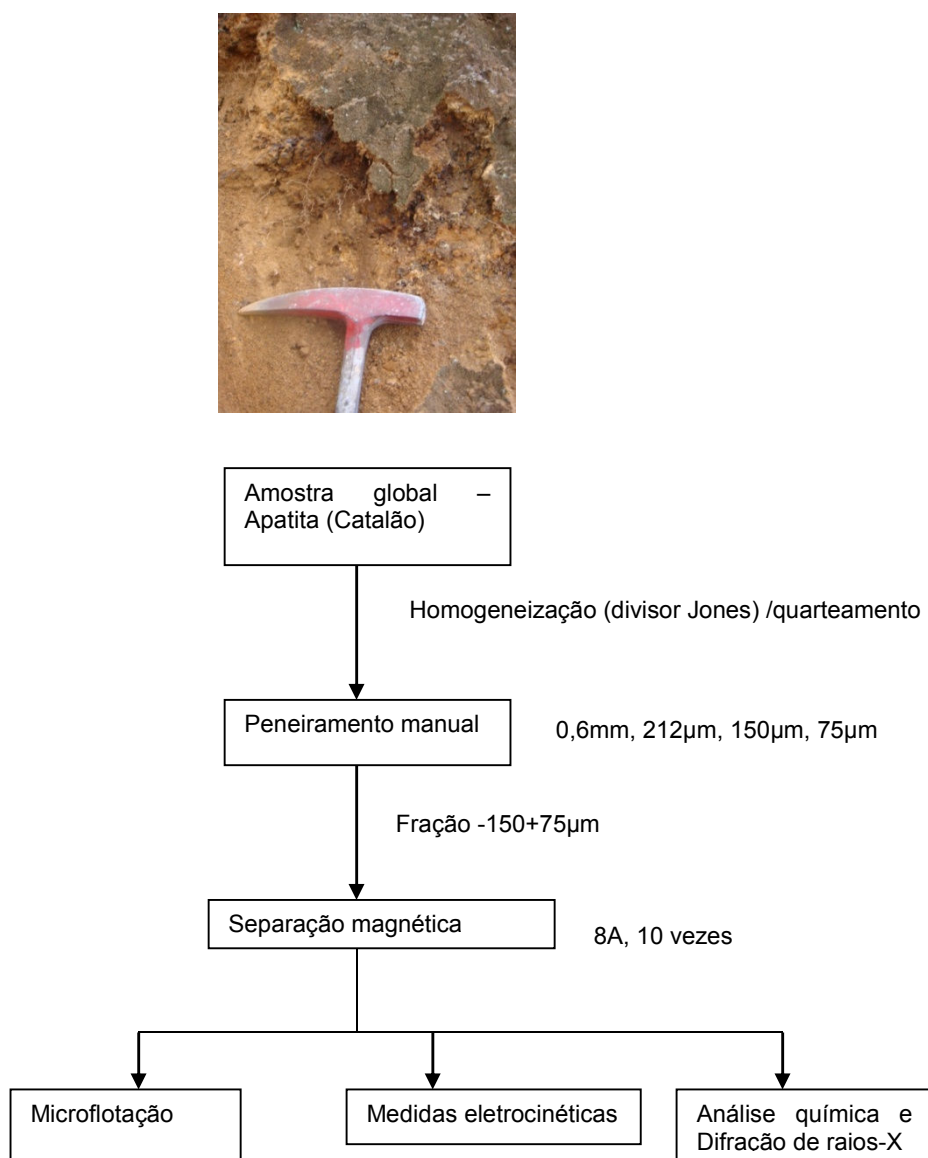


Figura 4.1: Representação esquemática da preparação da amostra de apatita.

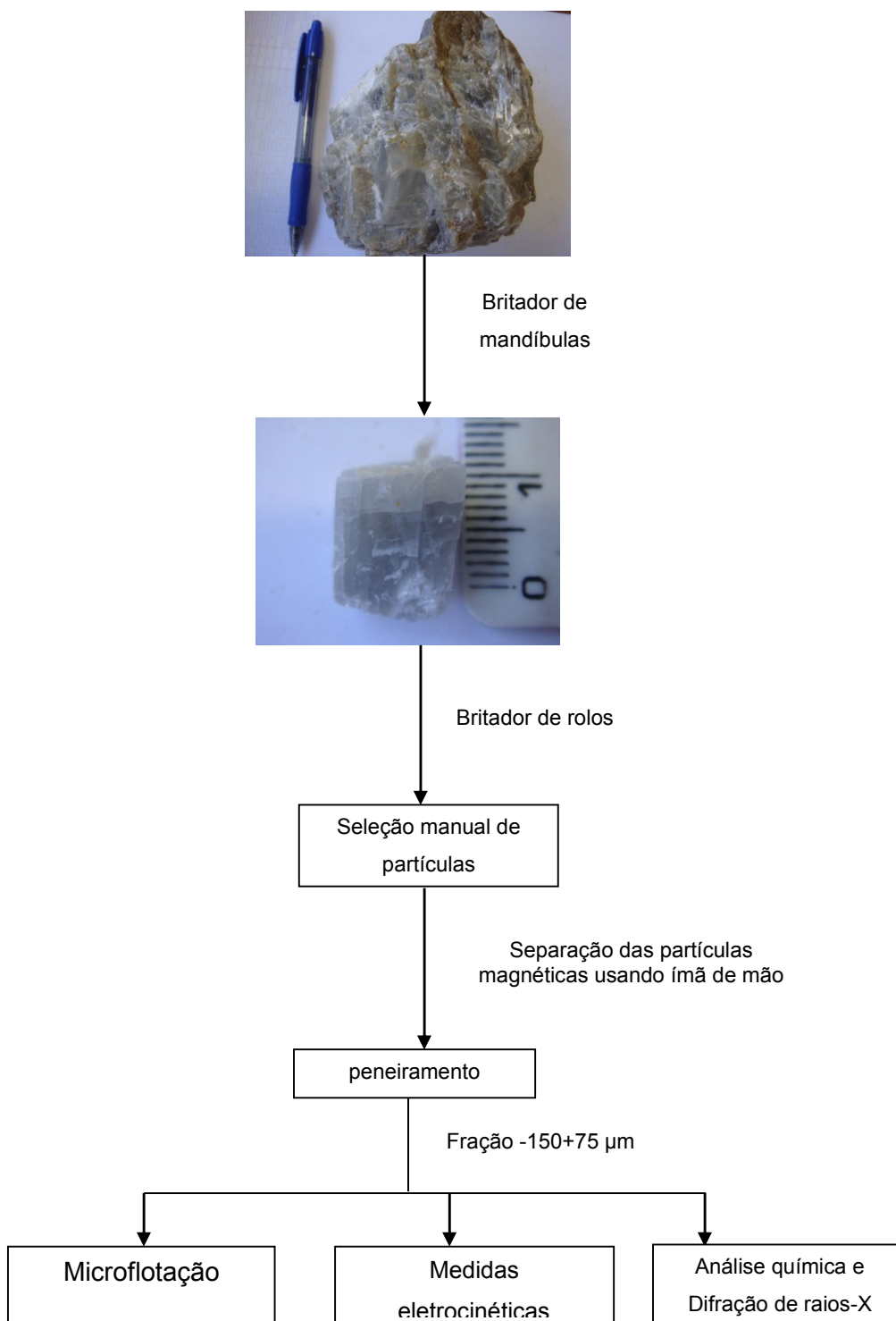


Figura 4.2: Representação esquemática da preparação da amostra de calcita.

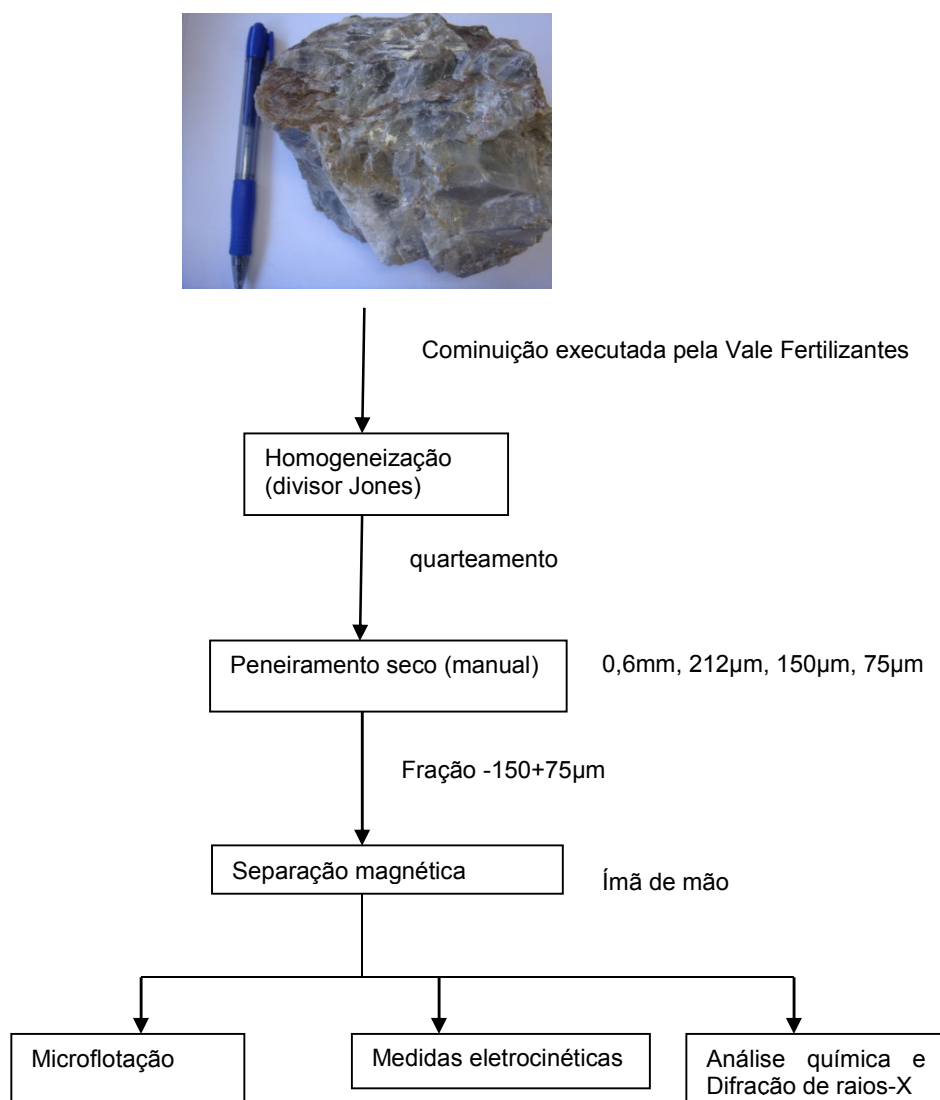


Figura 4.3: Representação esquemática da preparação da amostra de dolomita.

4.2 Caracterização das amostras minerais

A caracterização foi realizada nos laboratórios dos Departamentos de Engenharia de Minas e Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais e pela Vale Fertilizantes.

A caracterização mineralógica foi realizada por difratometria de raios-X usando um difratômetro Philips, modelo PW1710, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita. A caracterização química foi feita usando fluorescência de raios-X (FRX Axios PW4400) de acordo com metodologia própria da Vale Fertilizantes.

4.3 Experimentos

Neste trabalho foram realizados testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado usando dez coletores para apatita, calcita e dolomita. Também foram realizados testes de microflotação usando CO₂ como modificador de superfície. Os reagentes usados nesta tese estão sumarizados na tabela 4.1.

As medidas eletrocinéticas foram realizadas com cada um dos dez coletores citados na tabela 4.1 e também foram executadas medidas de potencial zeta usando CO₂ como modificador de superfície.

4.4 Preparo dos reagentes

4.4.1 Preparo do Hamposyl O (oleoilsarcosina, Hampshire) e oleoilsarcosina P.A saponificados

1. Pesar 0,1g do reagente em béquer limpo e seco.
2. Adicionar 20mL de água deionizada e levar ao agitador magnético em velocidade moderada por 3 minutos.
3. Adicionar 0,5mL de NaOH 1%p/v.
4. Transferir para balão volumétrico de 100mL lavando bem as paredes e ajustar o volume.
5. Anotar o pH da solução final.

Concentração final obtida: 0,1% p/v ou 1 g/L.

4.4.2 Preparo do Hamposyl L saponificado (lauroilsarcosina, Hampshire)

- 1 Pesar 0,1g do reagente em béquer limpo e seco.
- 2 Adicionar 30mL de água deionizada e levar ao agitador magnético em velocidade moderada por 3 minutos e aquecer até 50°C.
- 3 Adicionar 0,5mL de NaOH 1%p/v.
- 4 Transferir para balão volumétrico de 100mL lavando bem as paredes e ajustar o volume.
- 5 Anotar o pH da solução final.

Concentração final obtida: 0,1% p/v ou 1 g/L.

4.4.3 Preparo do AERO830 (sulfossuccinamato, Cytec)

1. Pesar 0,1g do reagente em béquer limpo e seco.
2. Adicionar 20mL de água destilada e levar ao agitador magnético em velocidade moderada por 3 minutos.
3. Anotar o pH da solução final.
4. Transferir para balão volumétrico de 100mL lavando bem as paredes e ajustar o volume.

Concentração final obtida: 0,1% p/v ou 1 g/L.

4.4.4 Preparo do AERO845 (sulfossuccinamato, Cytec)

1. Pesar 0,1g do reagente em béquer limpo e seco.
2. Adicionar 20mL de água destilada e levar ao agitador magnético em velocidade moderada por 3 minutos.
3. Anotar o pH da solução final.
4. Transferir para balão volumétrico de 100mL lavando bem as paredes e ajustar o volume.

Concentração final obtida: 0,1% p/v ou 1 g/L.

4.4.5 Preparo do MC711 (sulfossuccinamato, Cognis – fornecido pela Vale Fertilizantes)

1. Pesar 1g do reagente em béquer limpo e seco.
2. Adicionar 50mL de água destilada lavando bem as paredes do béquer e levar ao agitador magnético em velocidade elevada por 5 minutos.
3. Anotar o pH da solução final.
4. Transferir para balão volumétrico de 100mL lavando bem as paredes e ajustar o volume.

Concentração final obtida: 1% p/v ou 10 g/L.

4.4.6 Preparo do Flotigam EDA (eteramina, Clariant)

- 1 Pesar 1g do reagente em béquer limpo e seco.
- 2 Adicionar 50mL de água destilada lavando bem as paredes do béquer e levar ao agitador magnético em velocidade elevada por 5 minutos.

- 3 Anotar o pH da solução final.
- 4 Transferir para balão volumétrico de 100mL lavando bem as paredes e ajustar o volume.

Concentração final obtida: 1% p/v ou 10 g/L.

4.4.7 Preparo do ácido oleico saponificado (Sigma Aldrich, 99%)

1. Pesar 0,25g de ácido oleico em béquer limpo e seco.
2. Adicionar 5mL de água deionizada lavando bem as paredes do béquer.
3. Agitar em velocidade elevada por 1 minuto e aquecer até 50°C.
4. Adicionar 1,5mL de NaOH 10%p/v e manter agitação.
5. Adicionar mais 5mL de água deionizada e manter agitação.
6. Anotar o pH da solução final.
7. Transferir a solução para balão volumétrico de 50mL e completar o volume.

Concentração final obtida: 0,5% p/v ou 5g/L.

4.4.8 Preparo do Hidrocol saponificado* (fornecido pela Vale Fertilizantes)

*metodologia adaptada do procedimento usado na Vale Fertilizantes

1. Pesar 1g de Hidrocol em béquer limpo e seco.
2. Aquecer até que o reagente se torne bem líquido.
3. Adicionar 2mL de água deionizada lavando bem as paredes do béquer.
4. Adicionar 0,3mL de NaOH 50%p/v e manter agitação.
5. Adicionar mais 17mL de água deionizada e manter agitação.
6. Anotar o pH da solução final.
7. Transferir a solução para balão volumétrico de 100mL e completar o volume.

Concentração final obtida: 1% p/v ou 10g/L.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados no trabalho experimental

Reagente	Função	Citação Bibliográfica
Hidróxido de sódio	Modificador de pH	-
Ácido clorídrico	Modificador de pH	-
KCl	Eletrólito de suporte nas medidas eletrocinéticas	-
CO ₂ (gasoso)	Modificador de superfície	Albuquerque (2010)
Acetato de decileteramina (Flotigam EDA)	Coletor	Leja (1982); Hanna e Somasundaran (1976)
Hidrocol (ácido graxo)	Coletor	Vale Fertilizantes
Hamosyl O (oleoilsarcosinato) e Hamosyl L (lauroilsarcosinato)	Coletor	Ozcan et al (1994), Ozcan e Bulutcu (1993), Kiukolla (1980), Boyko (1988)
Aero 830 (sulfossuccinamato) e Aero 845 (sulfossuccinamato)	Coletor	Khangaonkar e Kamarudin (1994), Bunnaul (1984), Arbiter (1969)
MC711 (coletor "sintético", sulfossuccinamato)	Coletor	Vale Fertilizantes, Santos Oliveira (2007)

4.5 Ensaio de microflotação

Os ensaios de microflotação visaram determinar as concentrações do coletor e uma faixa bastante ampla de pH onde houvesse modulação do grau de flotabilidade do reagente coletor, desde flotabilidade muito baixa até muito alta (100% se possível); também o tempo de condicionamento ideal para que o coletor possa interagir com o mineral. Estas condições foram determinadas tanto para o mineral econômico (apatita), como também para os minerais de ganga (calcita e dolomita). A geração de bolhas se deu pela passagem de nitrogênio gasoso (vazão de 40mL/min) por uma placa porosa no fundo do tubo cuja função é distribuir o fluxo de gás na suspensão. As partículas foram classificadas entre 75 e 212 μ m. Uma representação esquemática do sistema de microflotação é mostrada na figura 4.4.

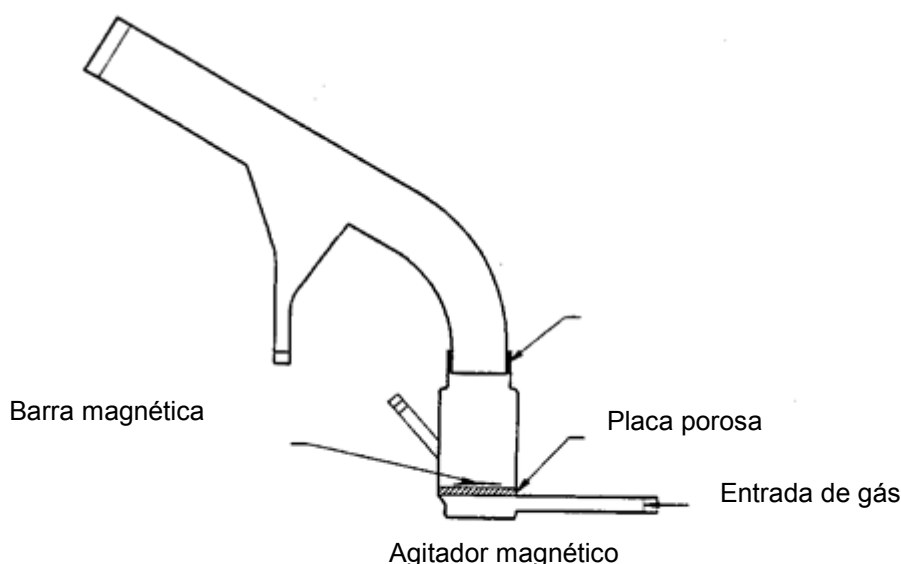


Figura 4.4: Representação esquemática do tubo de Hallimond modificado

Nos ensaios de microflotação na presença de $\text{CO}_{2(g)}$, a suspensão era condicionada sob agitação usando apenas a parte inferior do tubo de Hallimond, de modo que o gás era igualmente distribuído pela placa porosa durante o condicionamento. Nestes ensaios, o $\text{CO}_{2(g)}$ também foi usado como gás de flotação.

Todos os ensaios de microflotação foram efetuados de acordo com o procedimento descrito por LOPES (2009):

1. Pesar 1g de amostra (apatita, calcita, dolomita) e transferir para o tubo de Hallimond.
2. Adicionar a solução do reagente em pH e dosagem adequada ao tubo.
3. Disparar o cronômetro, ligar o agitador magnético e marcar o tempo de condicionamento.
4. Abrir o registro de nitrogênio na vazão de 40mL/min e marcar o tempo de flotação de 1 minuto.
5. Fechar o registro de nitrogênio e recolher as frações flotada e afundada em béqueres separados.
6. Filtrar.
7. Secar.
8. Pesar e calcular a flotabilidade de acordo com a fórmula:

$$flotabilidade\% = \left[\frac{(massa\ de\ flotado)}{(massa\ de\ flotado + massa\ de\ afundado)} \times 100 \right] - arraste^*$$

arraste* : teste realizado usando o mineral em água destilada, tempo de flotação 1 minuto.

Os ensaios de microflotação foram feitos em duplicata. Os ensaios cujo erro foi maior que 5% foram repetidos.

4.6 Determinações de potencial zeta

As medidas eletrocinéticas foram executadas no equipamento ZETAMETER 4.0 (UFOP). O procedimento detalhado da obtenção dos valores de potencial zeta estão descritos no anexo III.

A mesma fração mineral usada nos ensaios de microflotação (+212 - 75µm) foi pulverizada em gral de ágata (tamanho de partículas <38µm) e colocada em suspensão em concentração adequada (aproximadamente 0,2% de sólidos). No caso de medidas eletroforéticas na presença dos reagentes, foi adicionada, previamente à execução do ensaio, a dosagem adequada e ajuste de pH caso necessário. Para cada condição estudada, foram feitas dez medidas e a série de medidas que apresentava erro superior a 5% era repetida (preparava-se uma nova suspensão).

No caso de medidas eletrocinéticas na presença de $\text{CO}_{2(g)}$, o gás era borbulhado na proveta contendo a suspensão em estudo e após o tempo de condicionamento adequado e previamente estabelecido, as medidas eram realizadas.

5 Resultados e discussão

5.1 Caracterização das amostras minerais

5.1.1 Apatita

A amostra foi submetida à análise química tal qual recebida. Esta continha cerca de 12% de óxidos de ferro e após purificação, apenas 1%. O teor de P_2O_5 da amostra de apatita após a purificação (separação magnética) foi 39,08%. A proporção de apatita presente na amostra foi 92,5% calculada por estequiometria. Os resultados estão apresentados na tabela 5.1.

5.1.2 Calcita

A amostra de calcita também foi submetida à análise química tal qual recebida e apresentou teores de CaO e MgO 51,1 e 1,41%, respectivamente. Após a seleção de partículas mais puras e classificação granulométrica, os teores de CaO e MgO foram 52,9 e 0,98%, respectivamente. A proporção de calcita na amostra foi 94,5% calculada por estequiometria. Os resultados estão apresentados na tabela 5.2

5.1.3 Dolomita

A amostra de dolomita foi submetida à análise química tal qual recebida e apresentou teores de CaO e MgO de 28,88 e 18,31%, respectivamente. Após a seleção manual de partículas mais puras e classificação granulométrica, os teores de CaO e MgO foram 29,19 e 18,58%, respectivamente. A proporção de dolomita na amostra foi 96,11% calculada por estequiometria. Os resultados estão apresentados na tabela 5.3.

Os teores dos respectivos minerais de interesse em cada amostra são maiores que 90%, e portanto elas são adequadas ao estudo fundamental a que foram propostas.

Tabela 5.1: Caracterização da amostra de apatita

Identificação	Amostra global	Amostra purificada (-150+75 μ m)
Origem	Catalão - GO	
Minerais identificados na difratometria de raios-X	Fluorapatita, quartzo	Fluorapatita, quartzo
%P ₂ O ₅	32,15	39,08
%Fe ₂ O ₃	12,51	1,09
%MgO	0,23	0,1
%CaO	41,63	50,67
%Al ₂ O ₃	0,36	0,03
%SiO ₂	5,69	2,86
%TiO ₂	1,07	0,04
% apatita (calculada por estequiometria)	76,08	92,48

Tabela 5.2: Caracterização da amostra de calcita

Identificação	Amostra global	Amostra purificada (-150+75 μ m)
Origem	Tapira - MG	
Minerais identificados na difratometria de raios-X	Calcita, dolomita, quartzo	calcita
%P ₂ O ₅	1,04	0,16
%Fe ₂ O ₃	0,35	0,2
%MgO	1,41	0,98
%CaO	51,13	52,93
%Al ₂ O ₃	0,09	0,02
%SiO ₂	0,69	0,32
%TiO ₂	0,05	0,03
% calcita (calculada por estequiometria)	91,30	94,52

Tabela 5.3: Caracterização da amostra de dolomita

Identificação	Amostra global	Amostra purificada (-150+75 μ m)
Origem	Catalão - GO	
Minerais identificados na difratometria de raios-X	Dolomita, barita, calcita	Dolomita, barita
%P ₂ O ₅	0,27	0,22
%Fe ₂ O ₃	2,15	1,95
%MgO	18,31	18,58
%CaO	28,88	29,19
%Al ₂ O ₃	0,06	0,04
%SiO ₂	0,49	0,71
%TiO ₂	0,09	0,08
% dolomita (calculada por estequiometria)	95,09	96,11

5.2 Ensaios de microflotação

Os resultados dos ensaios de microflotação estão divididos de acordo com os critérios da tabela 5.4.

Para cada classe de reagentes, o tempo de condicionamento que conduzia à maior recuperação dos minerais foi determinado individualmente. A representação gráfica de cada um dos ensaios está no anexo I, nas figuras de 1 a 3.

Tabela 5.4: Classes de reagentes usados nos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta

Classe de reagentes		
Zwiteriônicos	Catiônico	Aniônicos
Hamposyl O (oleoilsarcosina)	Amina (Flotigam EDA)	Hidrocol (derivado de óleo de soja comercial)
Oleoilsarcosina (P.A)		Ácido oleico P.A. (saponificado, fornecido pela Sigma Aldrich)
Hamposyl L (lauroilsarcosina)		
Berol 867 (Akzo Nobel)		
Aero 830 (sulfossuccinamato, Cytec)		
Aero 845 (sulfossuccinamato, Cytec)		
MC711 (sulfossuccinamato, Cognis)		

5.1.4 Coletores zwitteriônicos

5.1.4.1 Hamposyl O (oleoilsarcosina comercial fornecida pela Hampshire)

A flotabilidade de apatita, calcita e dolomita na presença de 2, 5 e 10mg/L de Hamposyl O (oleoilsarcosina comercial) está mostrada nas figuras de 5.1 a 5.3. Em toda a faixa de pH estudada, os três minerais apresentaram flotabilidade similar, evidenciando a falta de seletividade do reagente para essas superfícies minerais. Quando usou-se 2mg/L de Hamposyl O, a flotabilidade máxima da apatita foi cerca de 35% em pH~4. A flotabilidade da apatita caiu consideravelmente com o aumento do pH. Em pH~10, a flotabilidade dos três minerais foi de 15%. À medida que a dosagem de reagente aumenta, a flotabilidade dos três minerais aumentou na mesma proporção, contudo, sem seletividade. Quando usou-se 5mg/L de Hamposyl O, a flotabilidade de apatita e calcita se manteve em torno de 90% até pH~8, caindo bruscamente em pH's mais elevados. A dolomita apresentou flotabilidade em torno de 50% em toda a faixa de pH estudada. Na presença de 10mg/L de Hamposyl O, todos os minerais apresentaram flotabilidade maior que 90%.

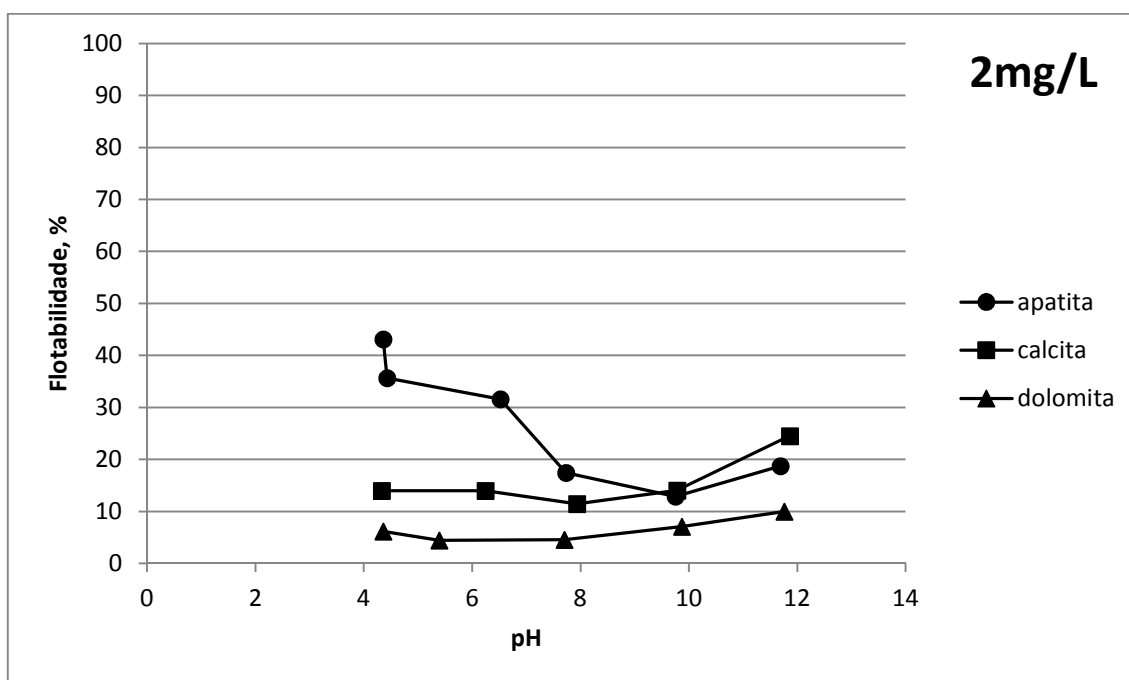


Figura 5.1: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 2mg/L de Hamposyl O (oleoilsarcosina).

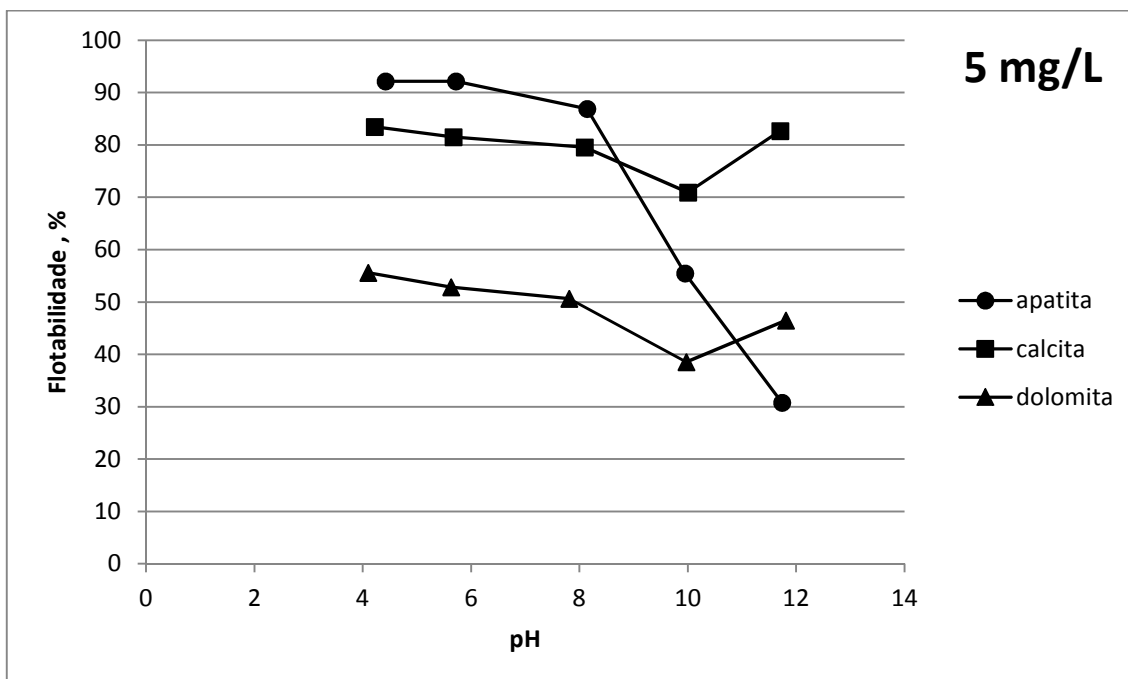


Figura 5.2: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de Hamposyl O (oleoil sarcosina).

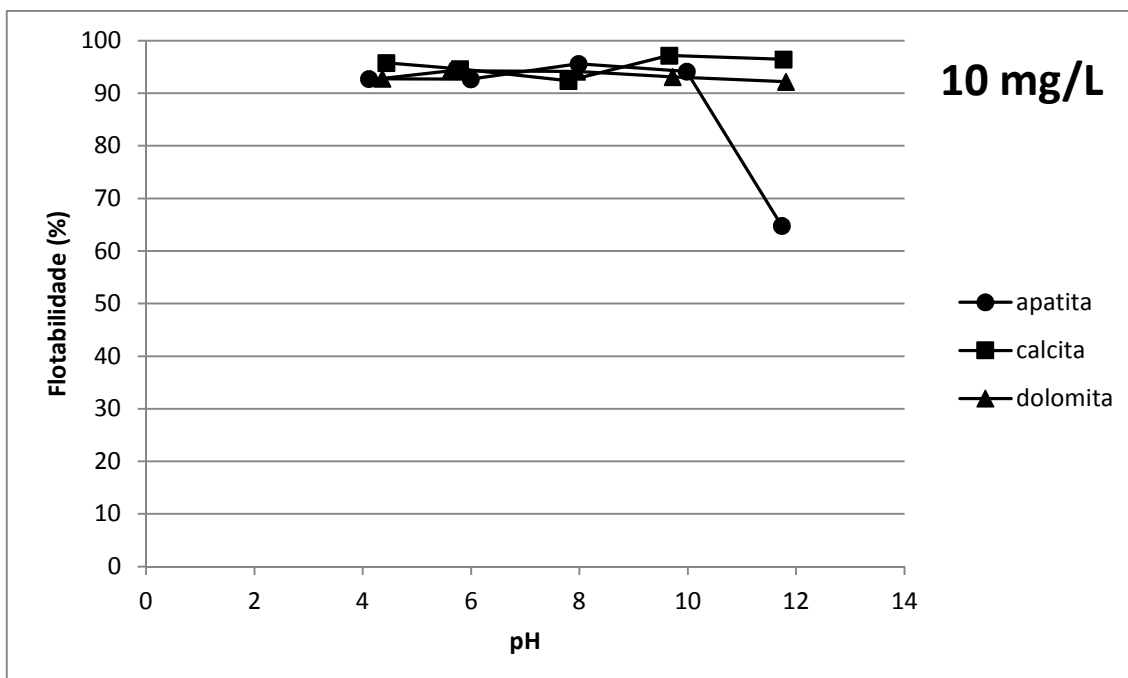


Figura 5.3: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Hamposyl O (oleoil sarcosina).

Na figura 5.4, está representado o diagrama de espécies para o aminoácido sarcosina ($C_3H_7NO_2$). A representação esquemática foi construída com base em dados

termodinâmicos. Por analogia, o comportamento da molécula de oleoilsarcosina pode ser entendido de acordo com esse diagrama. Os três minerais estudados mostraram recuperação mais elevada na faixa de pH entre 4 e 8 (figuras 5.1 a 5.3). Nessa região, as moléculas de oleoilsarcosina, provavelmente, estão com os dois sítios polares ativados: o grupamento amino (sítio catiônico) e o grupamento carboxila (sítio aniônico). A brusca queda na flotabilidade observada a partir de pH 8, pode ser atribuída à maior proporção de espécies coletoras com o sítio aniônico ativado.

Boyko *et al.* (1988) sugerem que a seletividade do reagente sarcosinato se deve à adsorção específica desse reagente sobre apatita, de modo que a adsorção específica do grupo nitrogenado ativa a adsorção do grupo carboxila. A principal diferença entre o sarcosinato e os ácidos carboxílicos (no caso, oleato), está na presença da ligação peptídica do acilaminoácido (grupo funcional amida), que o torna mais seletivo para apatita.

HIRVA e TIKKA (2002) explicam que o ânion sarcosina é capaz de formar quelatos tridentados através do oxigênio do carboxilato e oxigênio da carbonila, enquanto que o oleato só pode formar complexos bidentados (Figura 3.133, complexo bidentado entre oleato e Ca da fluorita). Ainda segundo os autores, a ligação tridentada pode não resultar em uma energia de interação muito maior, provavelmente devido ao impedimento estérico que ocorre com os grupos carbonatos na superfície da calcita e dolomita. Além disso, o fato de formar uma ligação tridentada faz com que o sarcosinato necessite de mais espaço na superfície do carbonato mineral do que o íon oleato. Esse fato resulta em uma menor cobertura da superfície das partículas minerais pelo sarcosinato, o que resulta em menor hidrofobicidade em relação ao oleato.

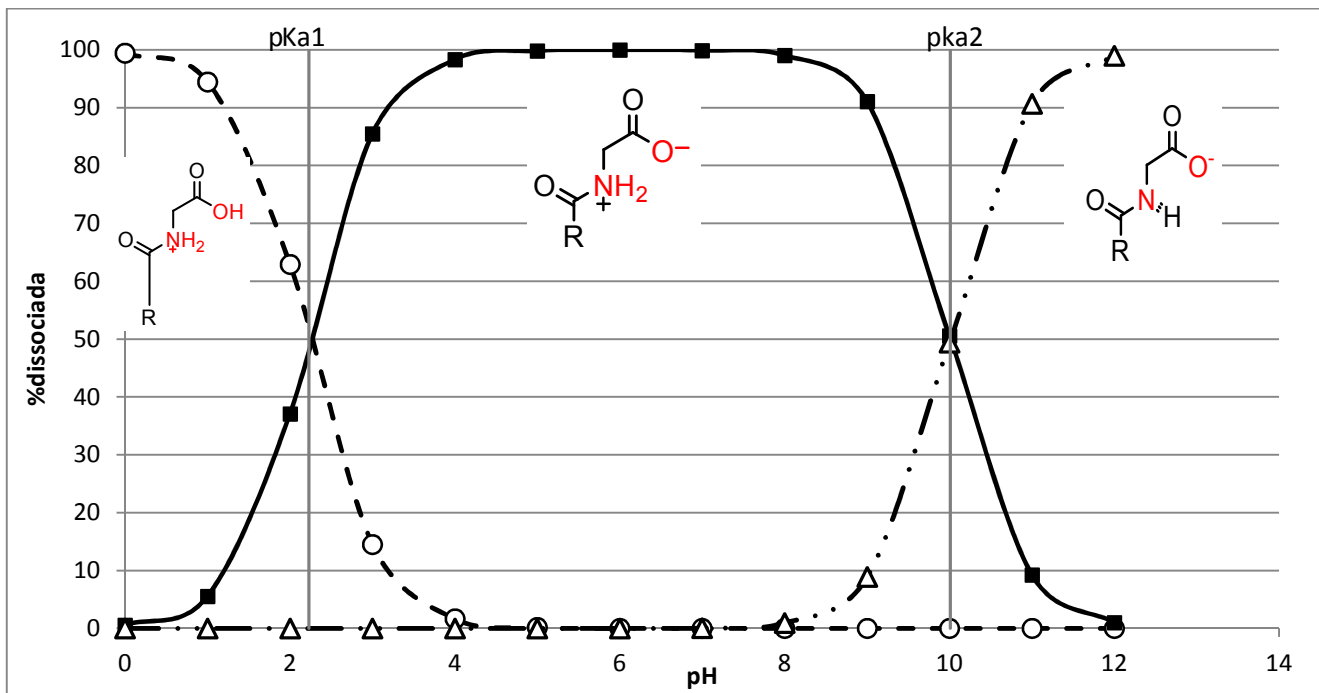


Figura 5.4: Diagrama de distribuição de espécies, baseado em dados termodinâmicos para $C_3H_7NO_2$ (aminoácido sarcosina), (Autoria própria).

5.1.4.2 Oleoilsarcosina P.A.

Nas figuras de 5.5, 5.6 e 5.7, estão mostrados, respectivamente, os resultados da flotabilidade de apatita, calcita e dolomita na presença de 2, 5 e 10mg/L de Oleoilsarcosina P.A. Os resultados são praticamente idênticos aos obtidos com Hamposyl O, onde ficou evidenciada a falta de seletividade entre o reagente e as três superfícies minerais em estudo.

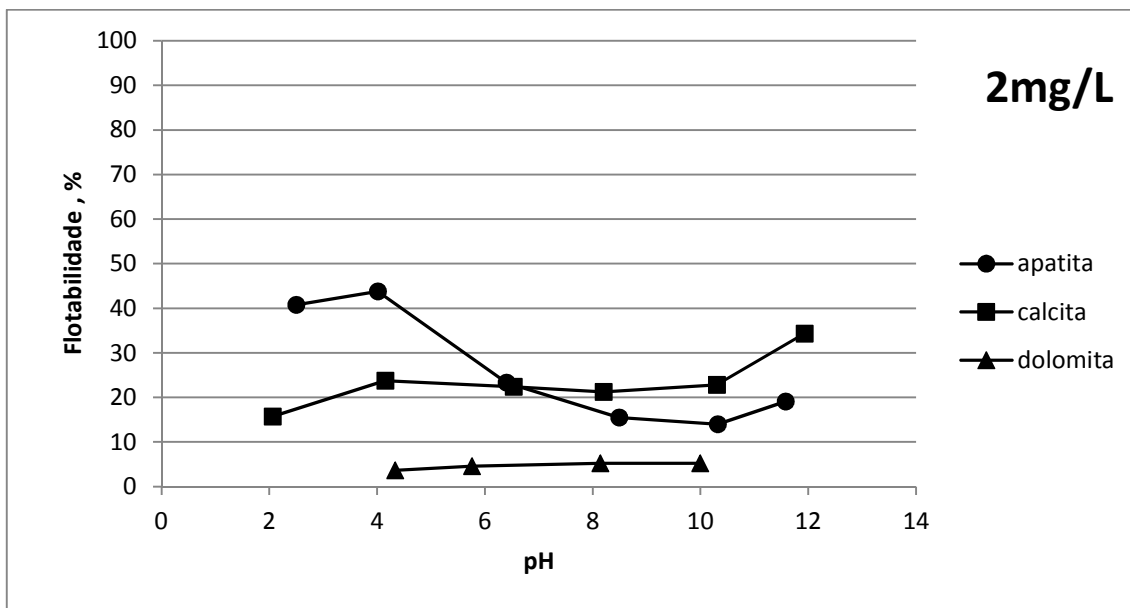


Figura 5.5: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 2mg/L de Oleoilsarcosina (P.A.).

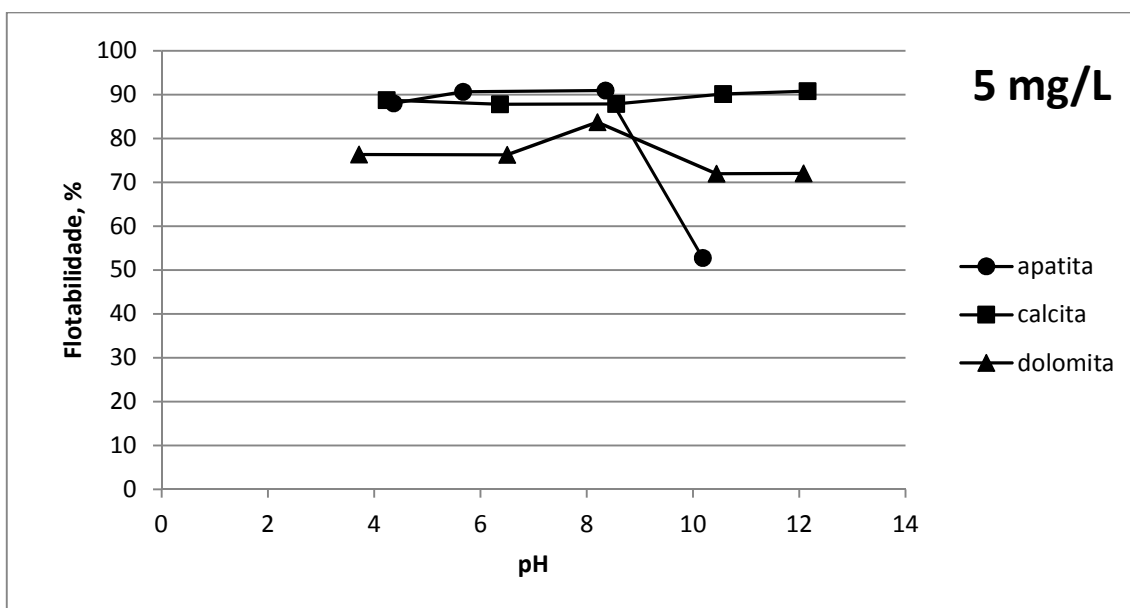


Figura 5.6: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de Oleoilsarcosina (P.A.).

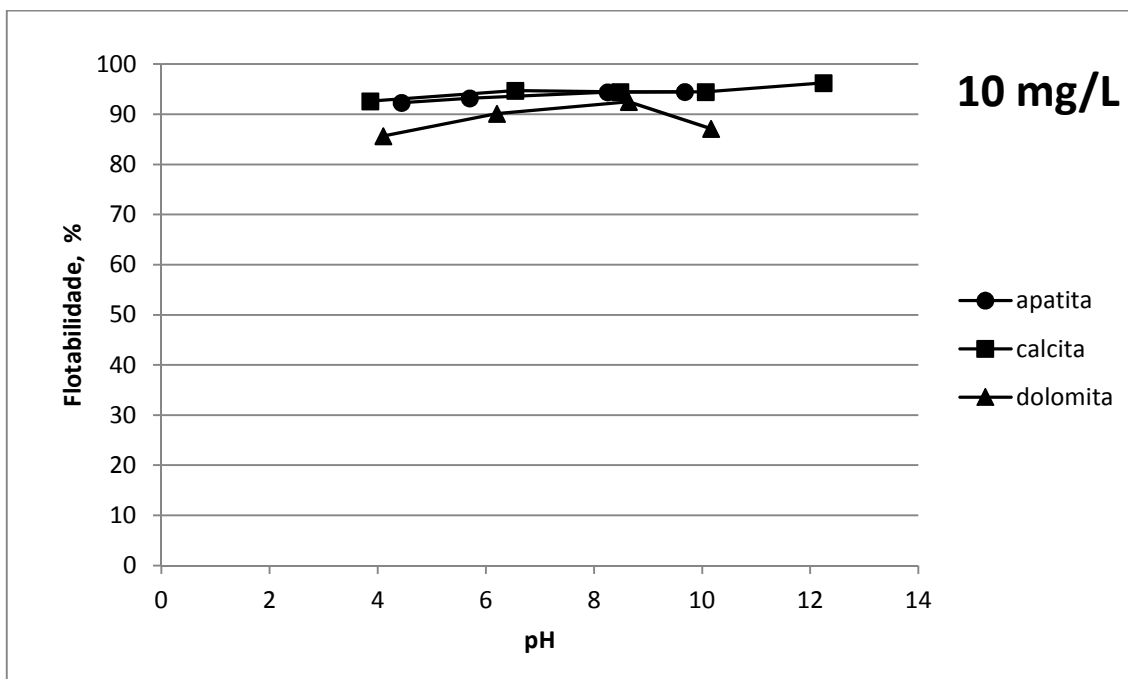


Figura 5.7: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Oleoilsarcosina (P.A.).

5.1.4.3 *Hamposyl L (lauroilsarcosina, fornecida pela Hampshire)*

Nas figuras 5.8 a 5.10, estão mostrados, respectivamente, os resultados da flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita na presença de 2, 5 e 10mg/L de Hamposyl L (lauroilsarcosina comercial). Nota-se que a lauroilsarcosina não foi efetiva na flotação da apatita, calcita e dolomita nas condições estudadas. À medida que a dosagem de reagente foi aumentando, a flotabilidade dos três minerais aumentou proporcionalmente.

A falta de afinidade da lauroilsarcosina pelas superfícies minerais nas condições estudadas pode ser explicada pelo reduzido tamanho de sua cadeia hidrocarbônica (C12) quando comparada à cadeia hidrocarbônica da oleoilsarcosina (C18). Leja (1982) explica que um aumento na cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos provoca um maior abaixamento da tensão superficial na interface líquido/gás, o que favorece o processo de flotação. Bulatovic (2007) cita que a solubilidade de ácidos graxos de cadeia longa contendo dupla ligação, como o ácido oleico, é maior do que seus homólogos saturados, pois a dupla ligação confere característica levemente polar ao reagente, tornando-o um pouco mais hidrofílico.

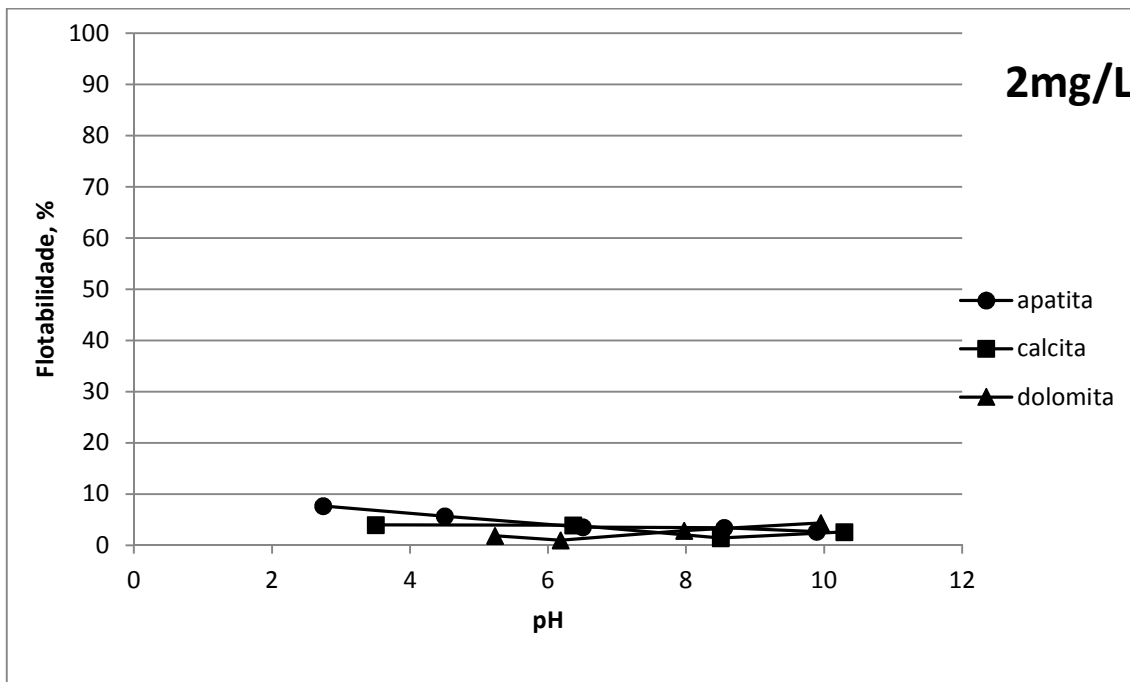


Figura 5.8: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 2mg/L de Hamposyl L (lauroilsarcosina).

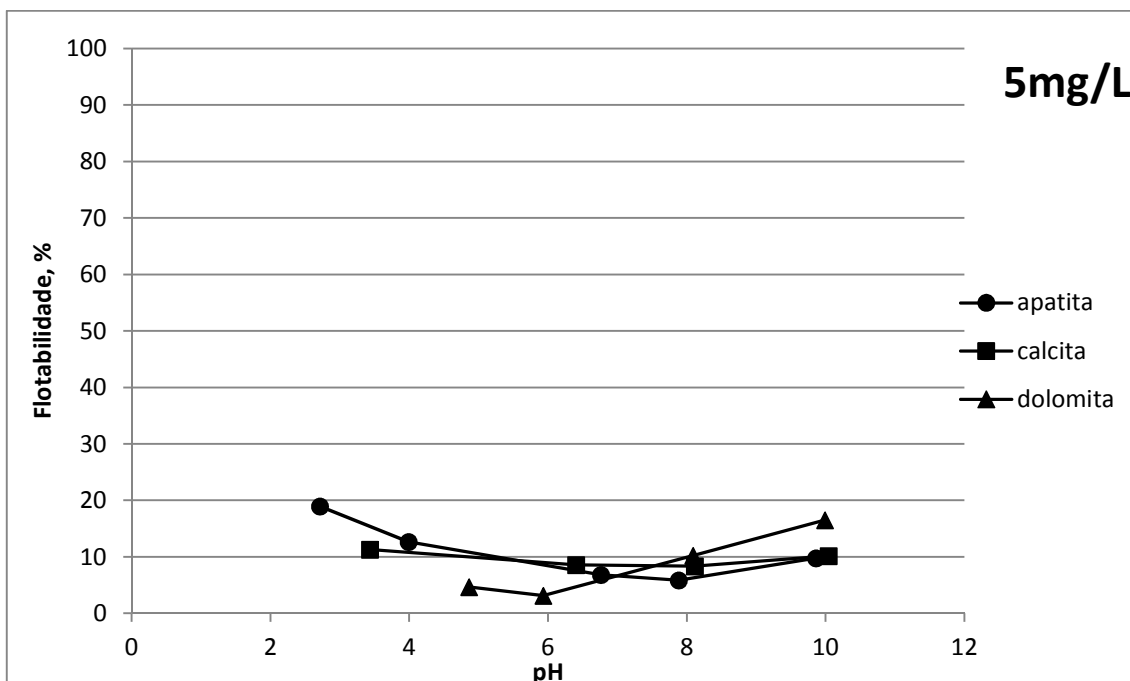


Figura 5.9: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de Hamposyl L (lauroilsarcosina).

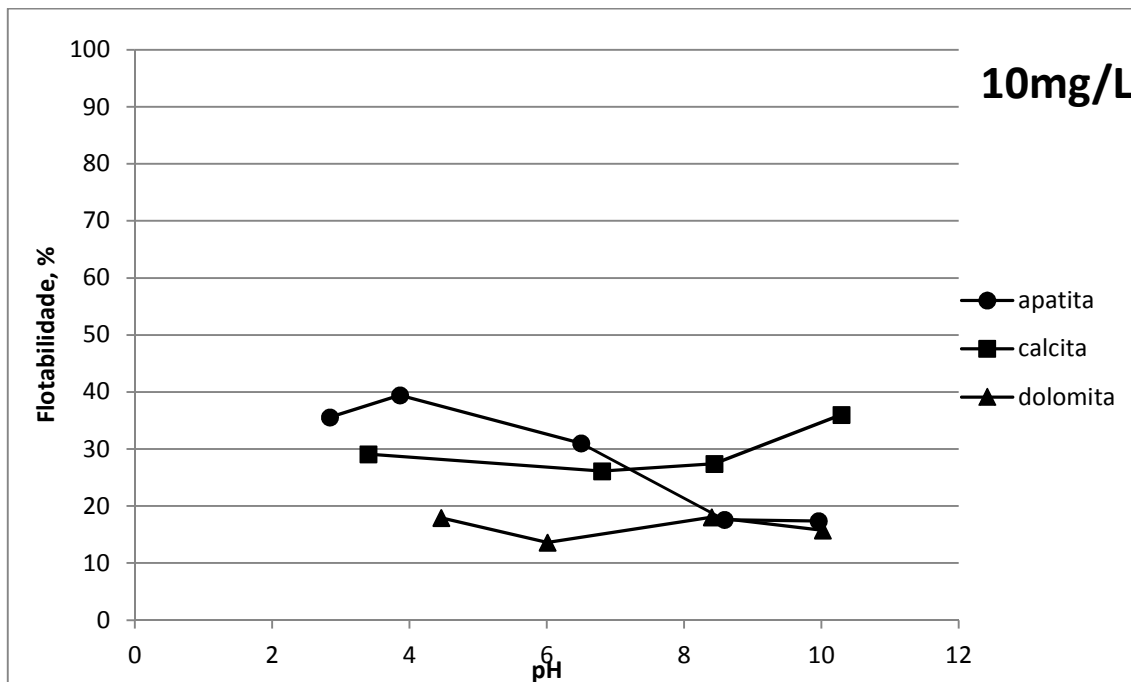


Figura 5.10: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Hamposyl L (lauroilsarcosina).

5.1.4.4 Berol 867 (derivado de amina, fornecido pela Akzo Nobel)

A flotabilidade de apatita, calcita e dolomita na presença de 2, 20 e 50mg/L de Berol 867 está mostrada respectivamente nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13. À medida que a dosagem de reagente aumentou, a flotabilidade dos minerais também aumentou, de forma não seletiva.

Segundo GUIMARÃES et al. (2005) e SAMPAIO et al. (2001), este coletor é empregado na flotação de fosfato na unidade Cajati da Bunge (SP), tendo amido de milho como depressor em pH alcalino. Deve-se salientar que particularmente para a calcita desta mina, testes de microflotação em tubo de Hallimond realizados por ASSIS et al. (1988) mostraram que sua baixa flotabilidade deve-se às características de rugosidade de superfície, tamanho de grão e contaminação pelo elemento ferro. Provavelmente devido à estas características é possível sua separação seletiva do mineral útil apatita. EL-SHALL et al. (2004), citam o uso do Berol 867 no tratamento de um minério fosfático de origem ígnea, realizado na planta de Siilinjärvi - Finlândia. Mineralogicamente, este minério apresenta a apatita como mineral útil e ganga constituída pelos minerais flogopita, calcita e dolomita. A flotação é realizada em meio básico, obtendo-se concentrados dentro das especificações requeridas, com excelente recuperação.

Contudo, não foi observada seletividade na interação entre o Berol 867 e as superfícies minerais das amostras de apatita, calcita e dolomita estudadas.

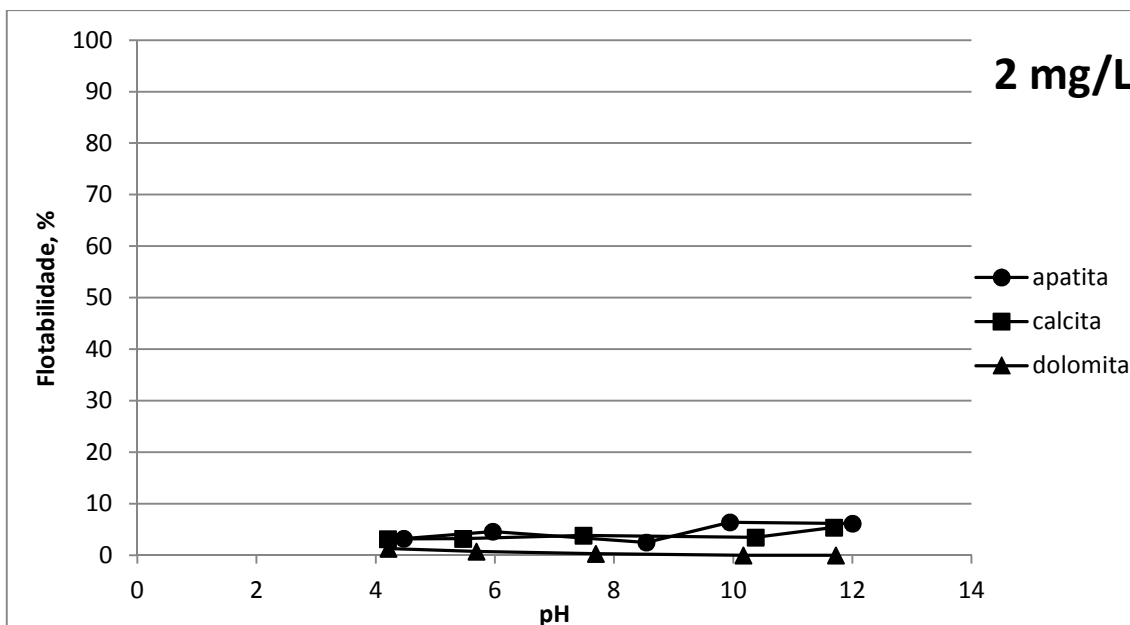


Figura 5.11: Flotação em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 2mg/L de Berol 867 (derivado de amina).

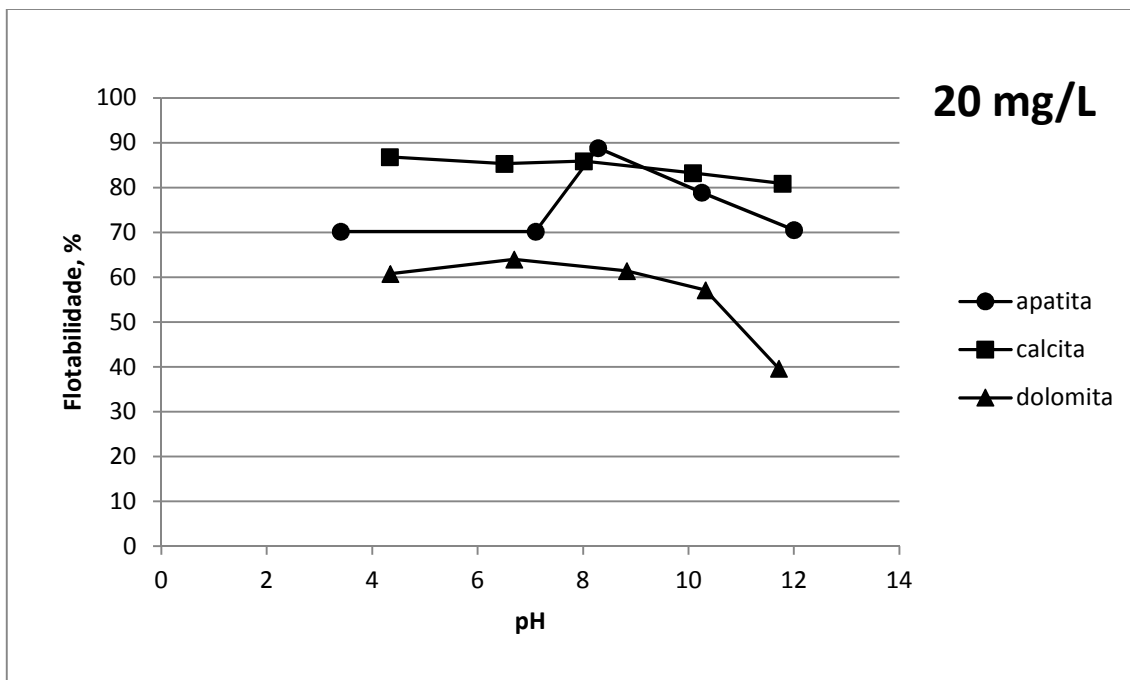


Figura 5.12: Flotação em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de Berol 867 (derivado de amina).

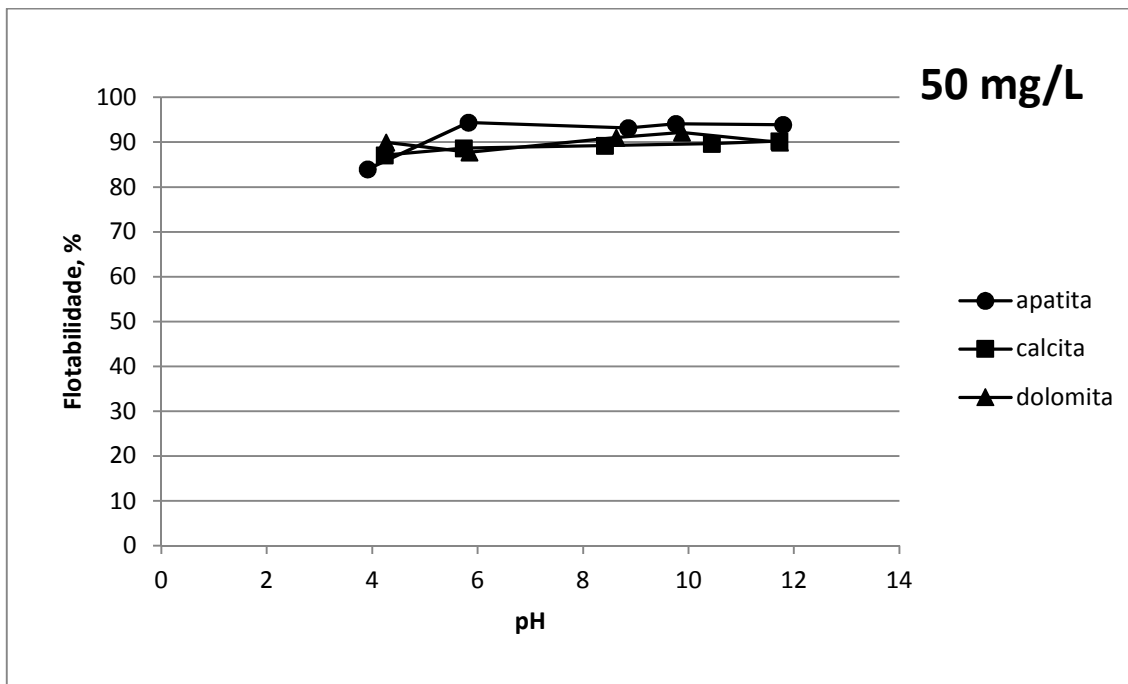


Figura 5.13: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de Berol 867 (derivado de amina).

5.1.4.5 Aero 830 (sulfossuccinamato comercial)

As figuras de 5.14 a 5.16 mostram a flotabilidade de apatita, calcita e dolomita na presença de 10, 20 e 50mg/L de Aero 830 (sulfossuccinamato comercial). A maior flotabilidade da apatita foi observada apenas em pH's ácidos ($\text{pH} < 4$), enquanto que calcita e dolomita não interagiram com este coletor em dosagens menores do que 50mg/L.

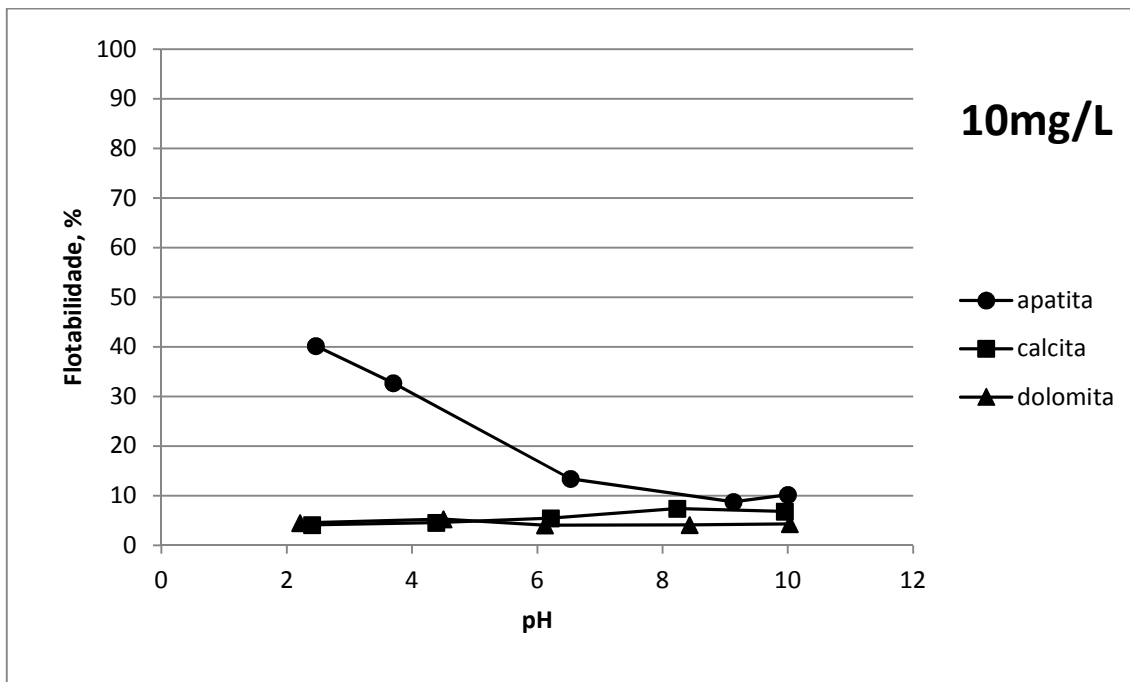


Figura 5.14: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Aero 830 (sulfossuccinato).

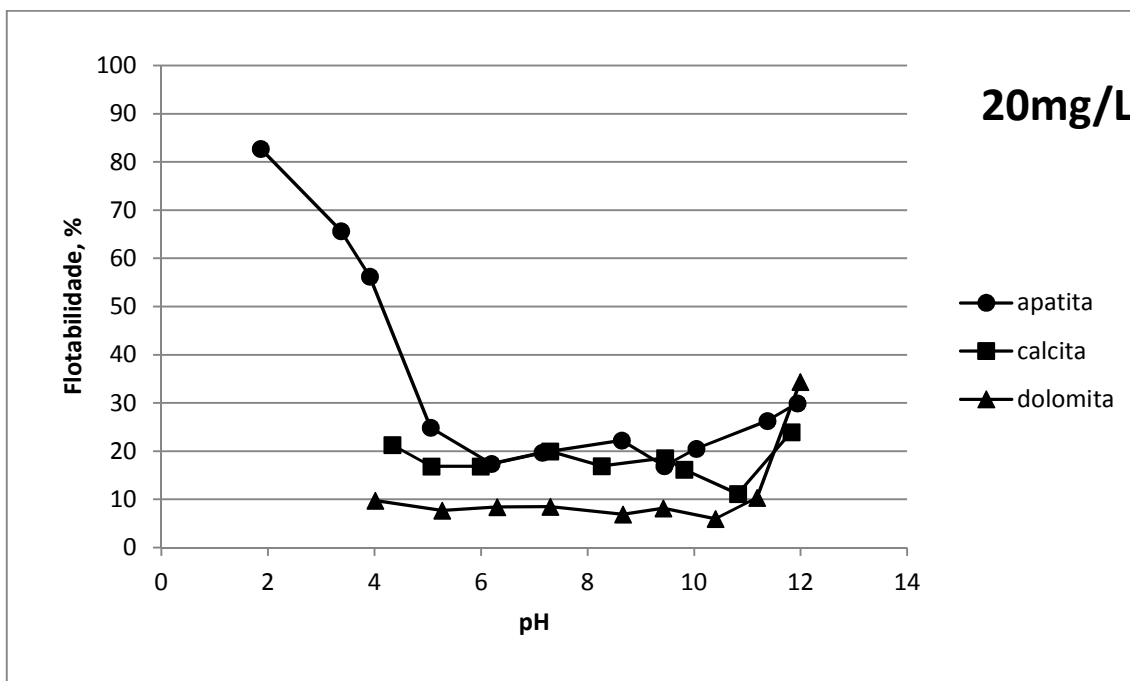


Figura 5.15: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de Aero 830 (sulfossuccinato).

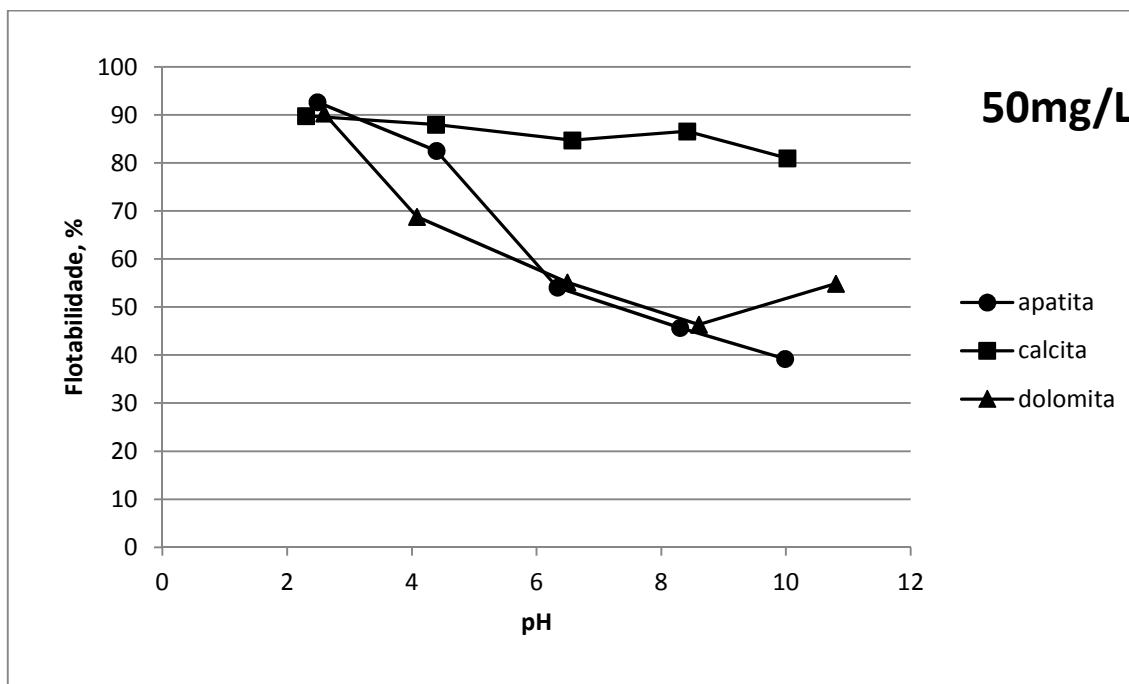


Figura 5.16: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de Aero 830 (sulfossuccinato).

5.1.4.6 Aero 845 (sulfossuccinato comercial)

Nas figuras 5.17 a 5.19 estão representadas a flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita na presença de 10, 20 e 50mg/L de AERO 845. De forma análoga ao AERO 830, a maior flotabilidade da apatita foi observada apenas em pH<4. A maior flotabilidade da apatita foi observada apenas em pH's ácidos (pH<6), enquanto que calcita e dolomita não interagiram com este coletor em dosagens menores do que 50mg/L.

Considerando-se as composições químicas aproximadas para os reagentes Aero 830 e Aero 845 (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e fazendo uma analogia com o diagrama de espécies apresentado para a sarcosina (Figura 5.4), espera-se que em pH<4, as moléculas de coletor estejam apenas com o sítio aniônico sulfonato ativado. A maior seletividade observada para o Aero 845 pode ser atribuída à sua composição química, onde estão citados etanol e octadecenilsulfossuccinato, cuja ligação dupla no C16 pode conferir uma condição estérica mais favorável à adsorção.

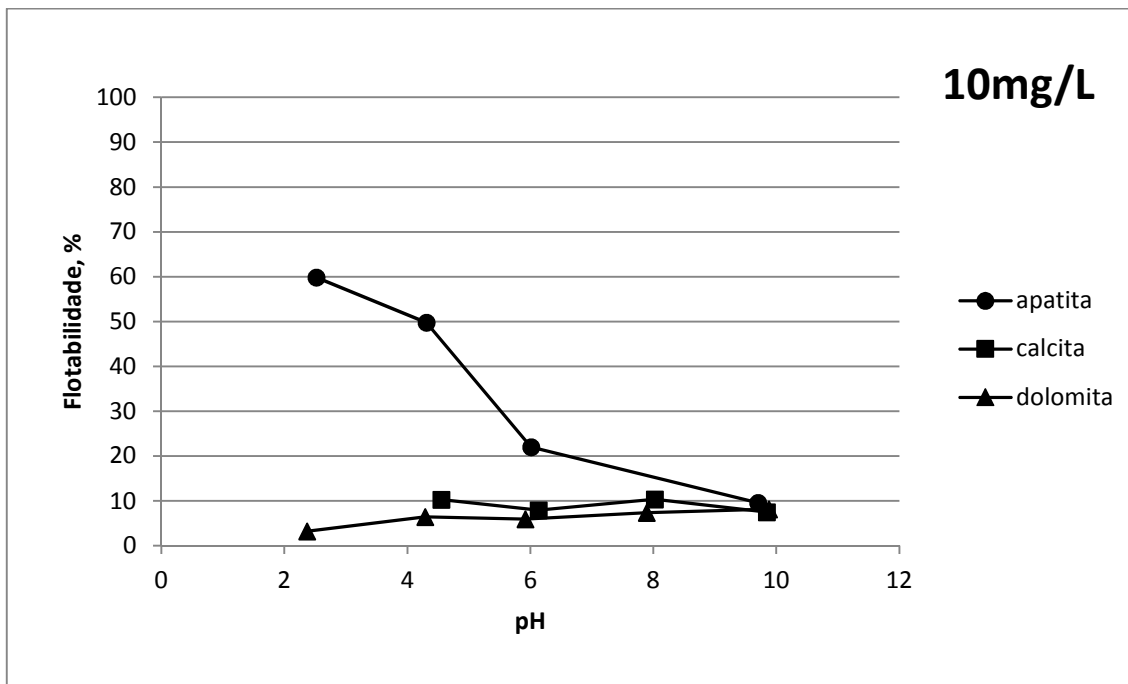


Figura 5.17: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Aero 845 (sulfossuccinamato).

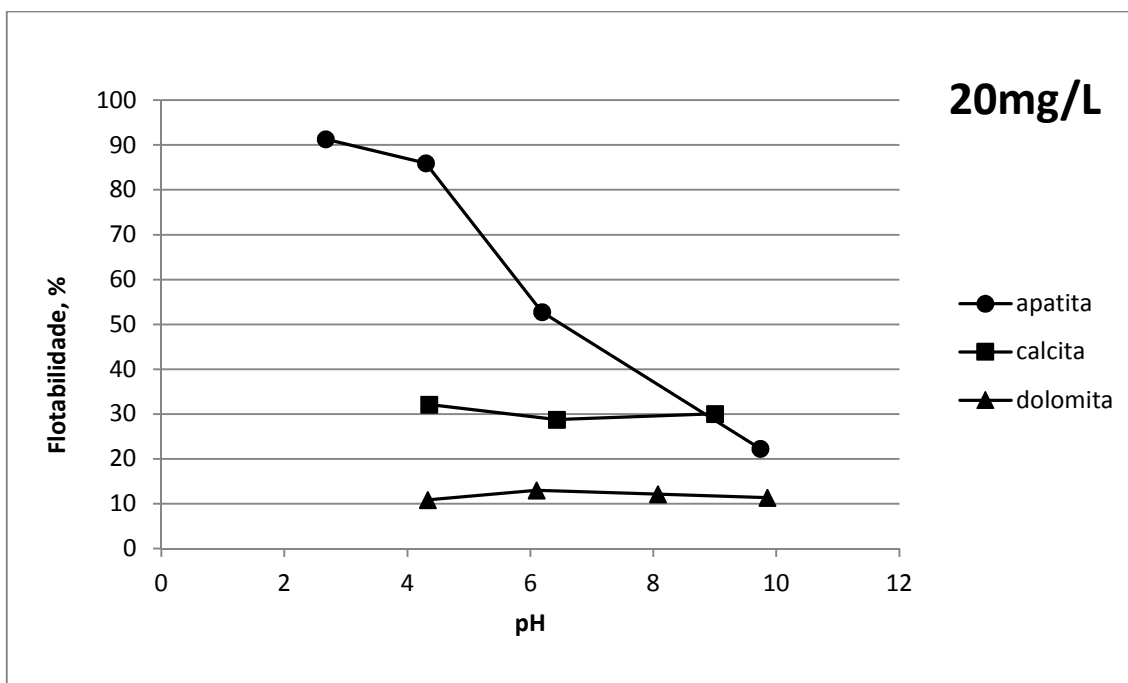


Figura 5.18: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de Aero 845 (sulfossuccinamato).

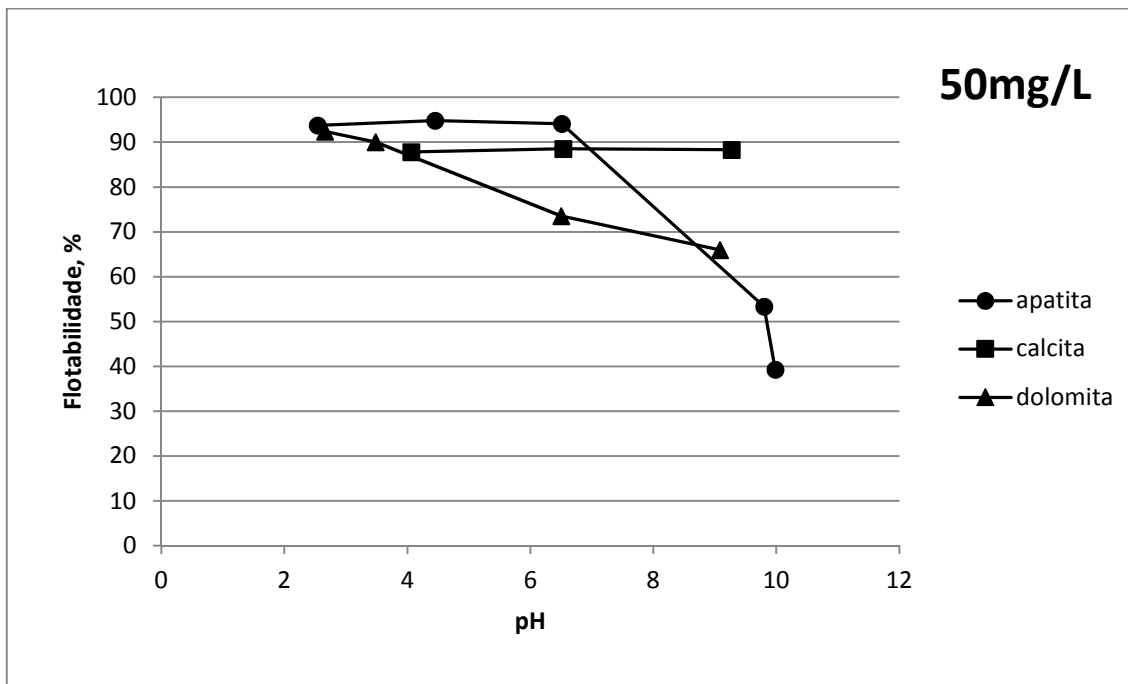


Figura 5.19: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de Aero 845 (sulfossuccinamato).

5.1.4.7 MC711 (sulfossuccinamato usado em Catalão)

A flotabilidade de apatita, calcita e dolomita na presença de 10, 20 e 50mg/L de MC711 (sulfossuccinamato comercial) está mostrada nas figuras de 5.20 a 5.22. De maneira bastante similar aos outros dois sulfossuccinamatos testados, a flotabilidade da apatita é mais pronunciada em $\text{pH} < 5$ e à medida que aumenta-se a dosagem de reagente, a flotabilidade de calcita e dolomita também aumenta.

SANTOS OLIVEIRA (2007) descreve o uso do MC711 como reagente auxiliar na flotação de fosfatos na unidade Tapira da Vale Fertilizantes, cuja função principal é aumentar a seletividade do Hidrocol (óleo vegetal). O mecanismo de adsorção dos MC711 é descrito como semelhante ao dos ácidos graxos em minerais portadores de cálcio, contudo, nenhuma explicação detalhada sobre o mecanismo de ação dos sulfossuccinamatos e sua ação sobre carbonatos foi encontrada.

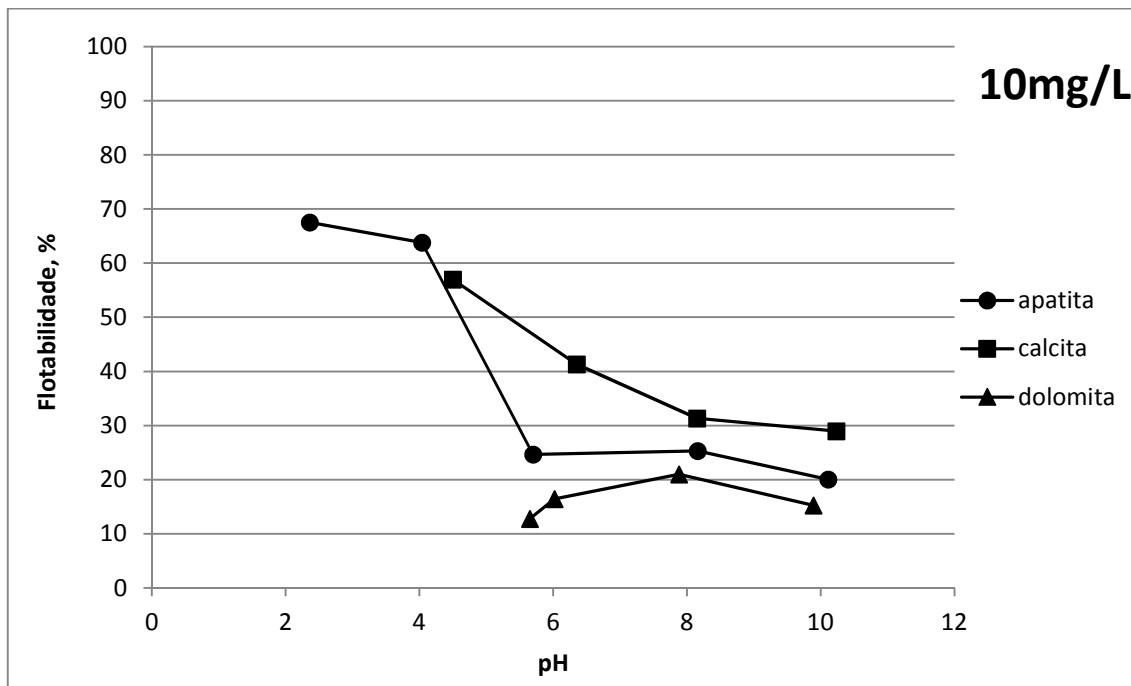


Figura 5.20: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de MC711 (sulfossuccinamato).

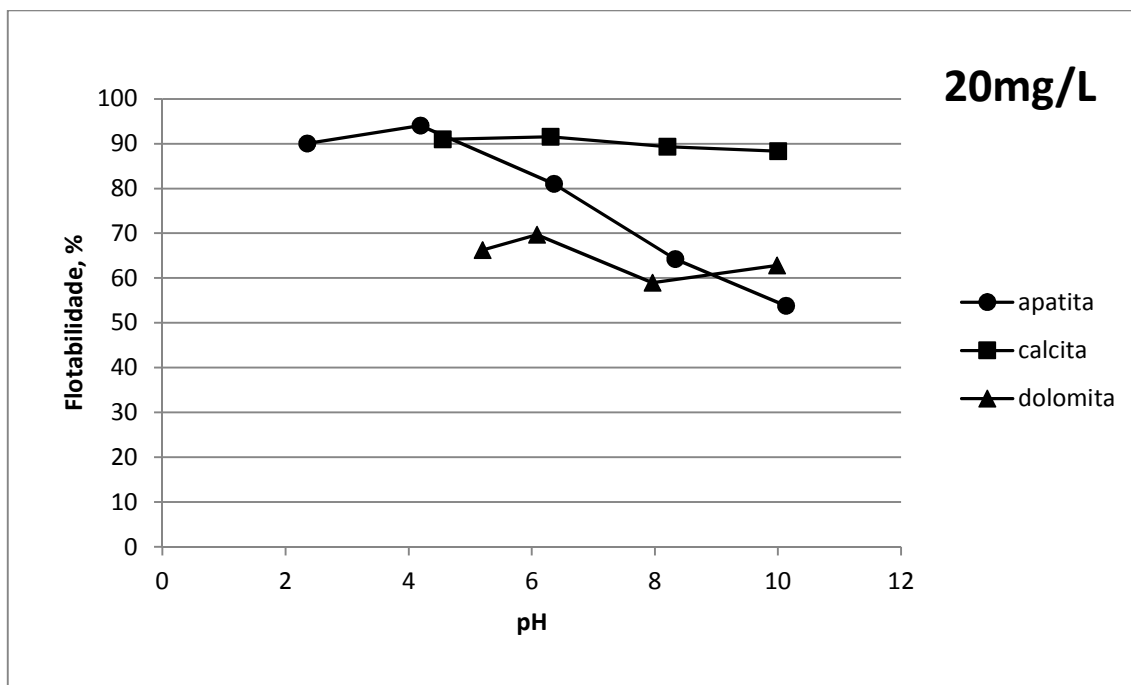


Figura 5.21: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de MC711 (sulfossuccinamato).

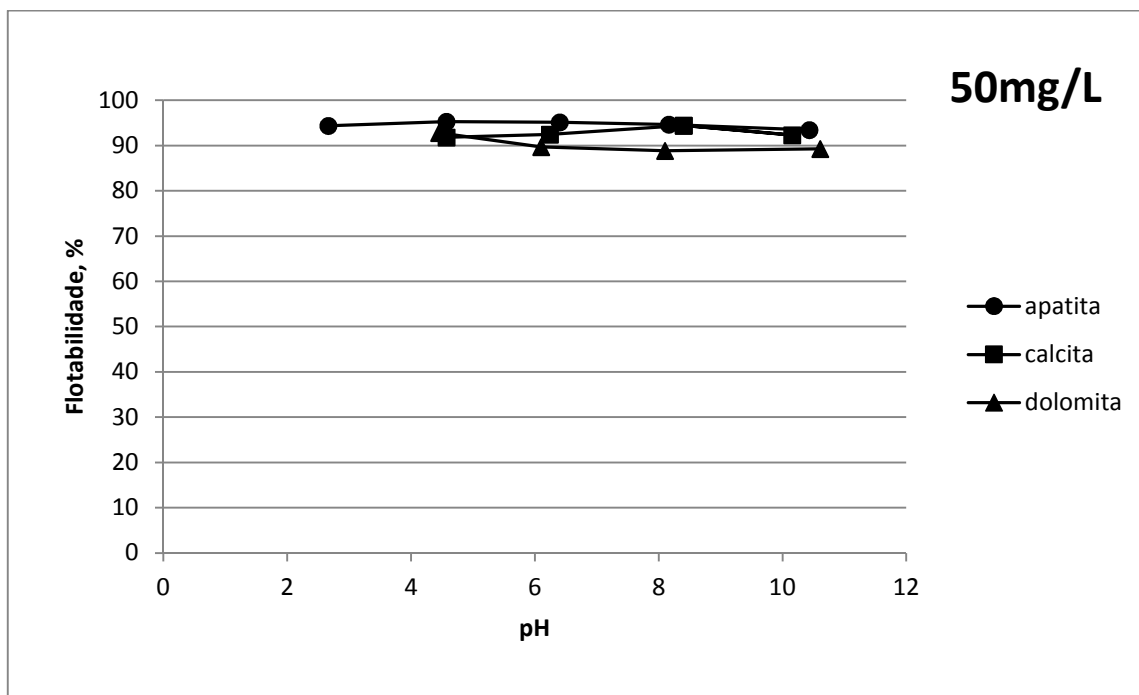


Figura 5.22: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de MC711 (sulfossuccinamato).

5.1.5 Coletor catiônico

5.1.5.1 Amina (Flotigam EDA, Clariant)

A flotabilidade de apatita, calcita e dolomita na presença de 10, 20 e 50mg/L de Flotigam EDA (acetato de decileteramina comercial) está mostrada nas figuras 5.23, 5.24 e 5.25, respectivamente. À medida que a dosagem de reagente aumenta, a flotabilidade da apatita também aumenta, em detrimento de calcita e dolomita. Surpreendentemente, o Flotigam EDA (amina) mostrou-se seletivo na flotação da apatita. A modulação da coleta manteve-se mesmo em dosagens mais elevadas.

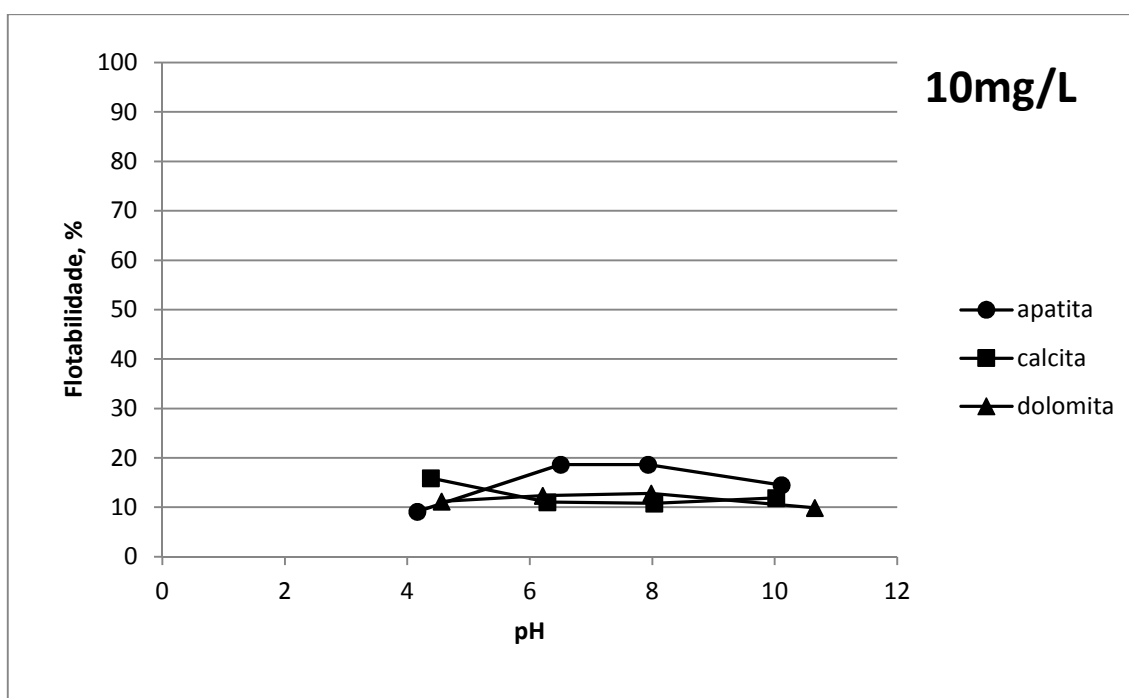


Figura 5.23: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de amina (Flotigam EDA).

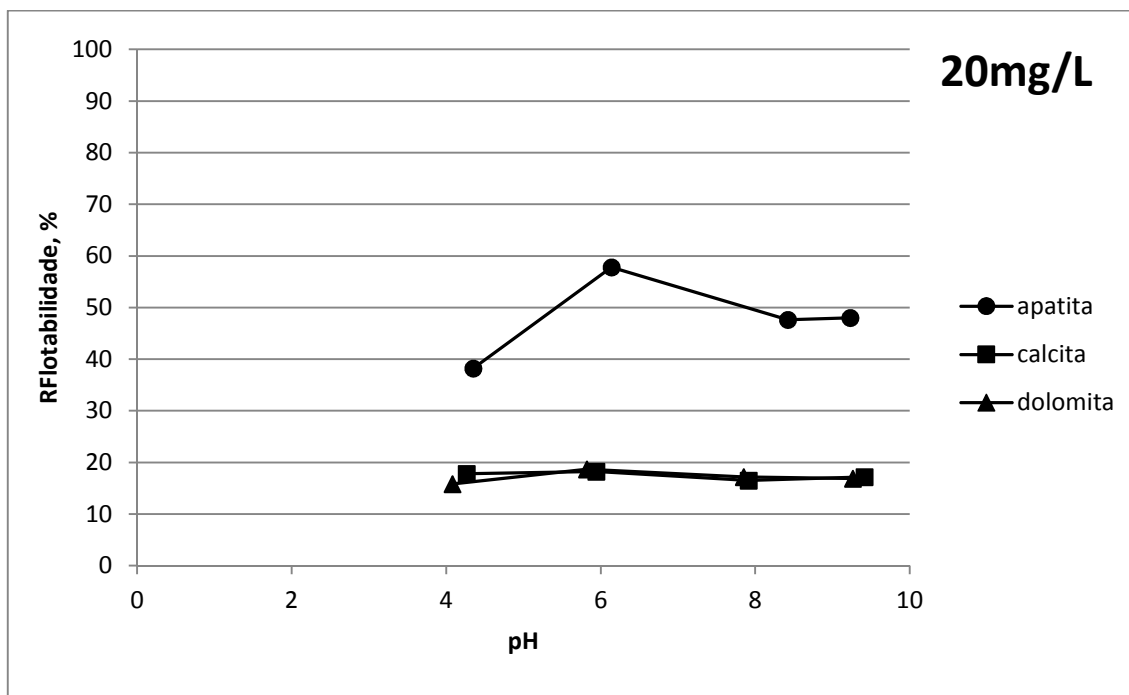


Figura 5.24: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de amina (Flotigam EDA).

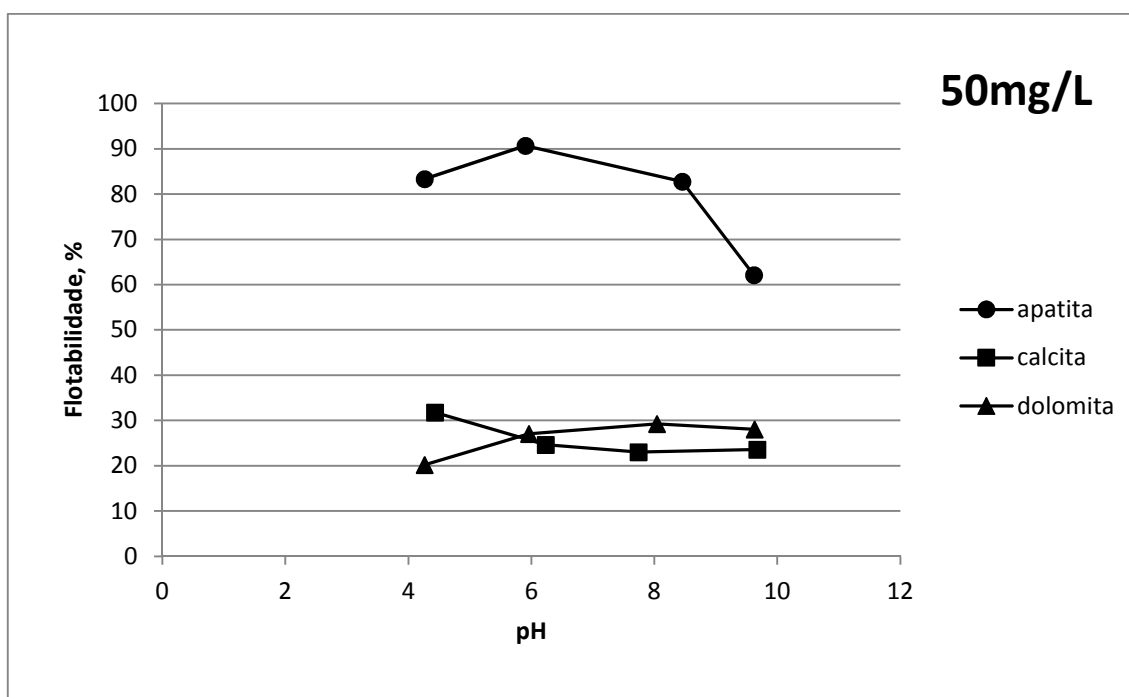


Figura 5.25: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 50mg/L de amina (Flotigam EDA).

5.1.6 Coletores aniônicos

5.1.6.1 Hidrocol

A flotabilidade de apatita, calcita e dolomita na presença de 5, 10 e 20 mg/L de Hidrocol (derivado de óleos vegetais) está representada nas figuras 5.26, 5.27 e 5.28, respectivamente. O reagente não foi seletivo na flotação dos três minerais nas condições estudadas e à medida que aumentou-se a dosagem, a flotabilidade dos três minerais também aumentou. Apenas a apatita mostrou sensibilidade ao pH da solução, mostrando baixa flotabilidade em pH~4.

SANTOS OLIVEIRA (2007) cita ensaios de flotação em bancada realizados pela Vale Fertilizantes (Catalão) usando uma mistura de Hidrocol (ácido graxo hidrogenado) e MC 711 (sulfossuccinato de sódio) como coletores na proporção de 1:1. Os resultados obtidos não foram satisfatórios: foi obtido um concentrado *cleaner* com 31% de P_2O_5 e recuperação de apenas 36,5%. Guimarães et al (2005) concluíram que a melhor performance de plantas de flotação de fosfato está diretamente relacionada ao maior conteúdo de ácido oleico presente no coletor.

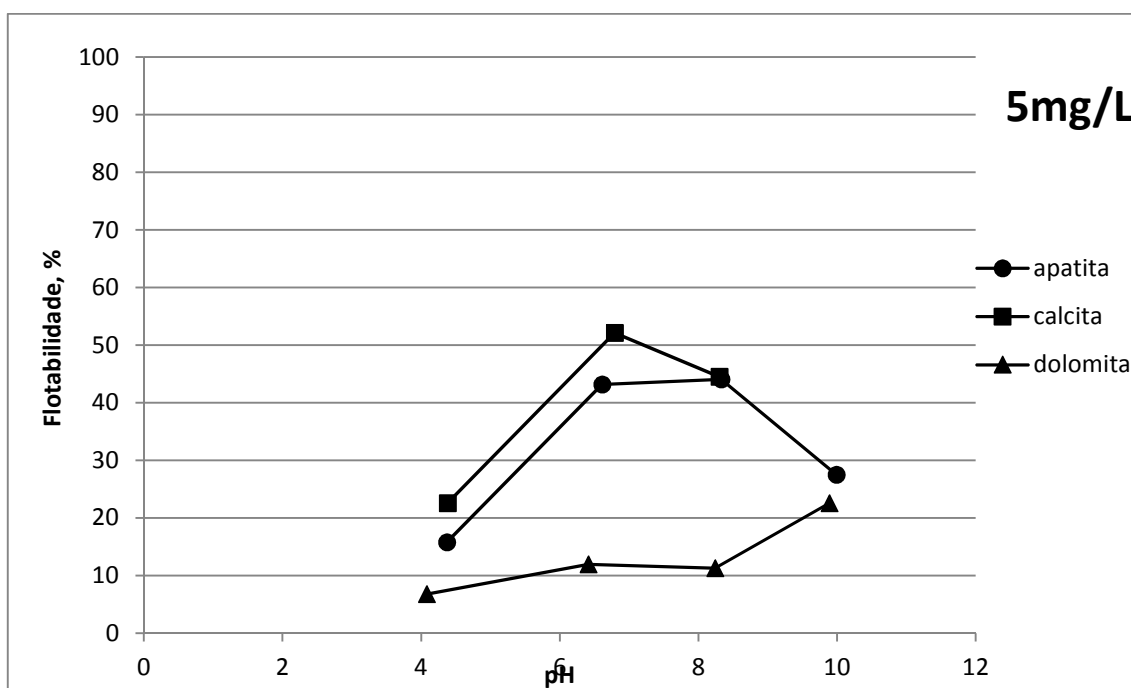


Figura 5.26: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de Hidrocol (derivado de óleos vegetais).

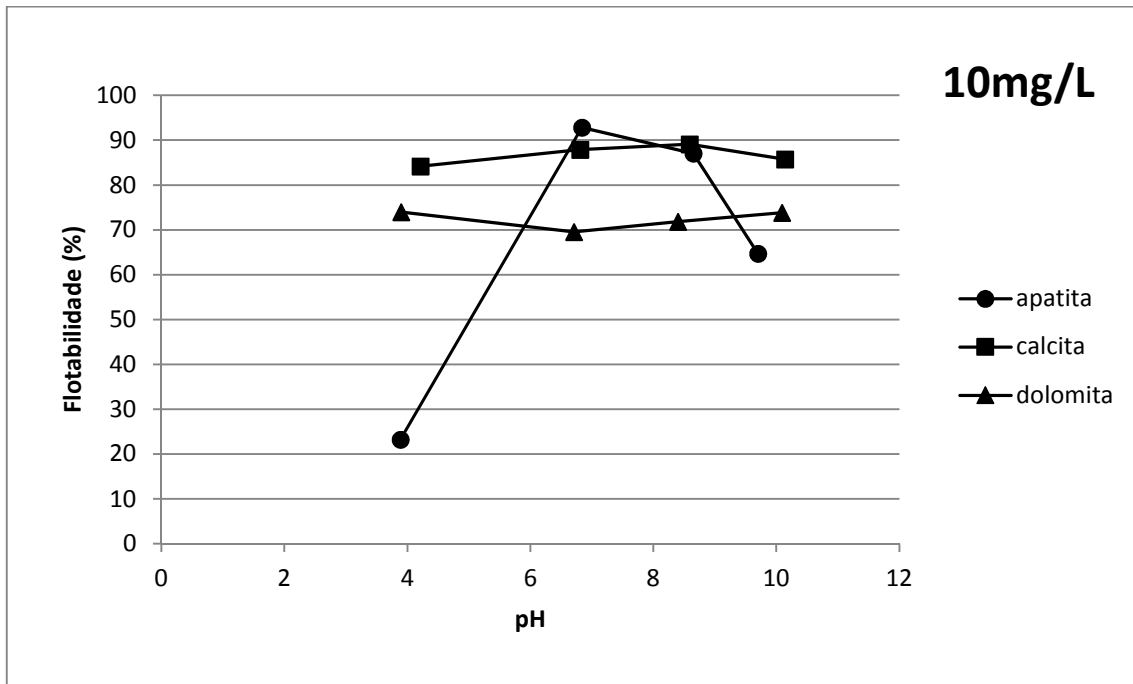


Figura 5.27: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 10mg/L de Hidrocol (derivado de óleos vegetais).

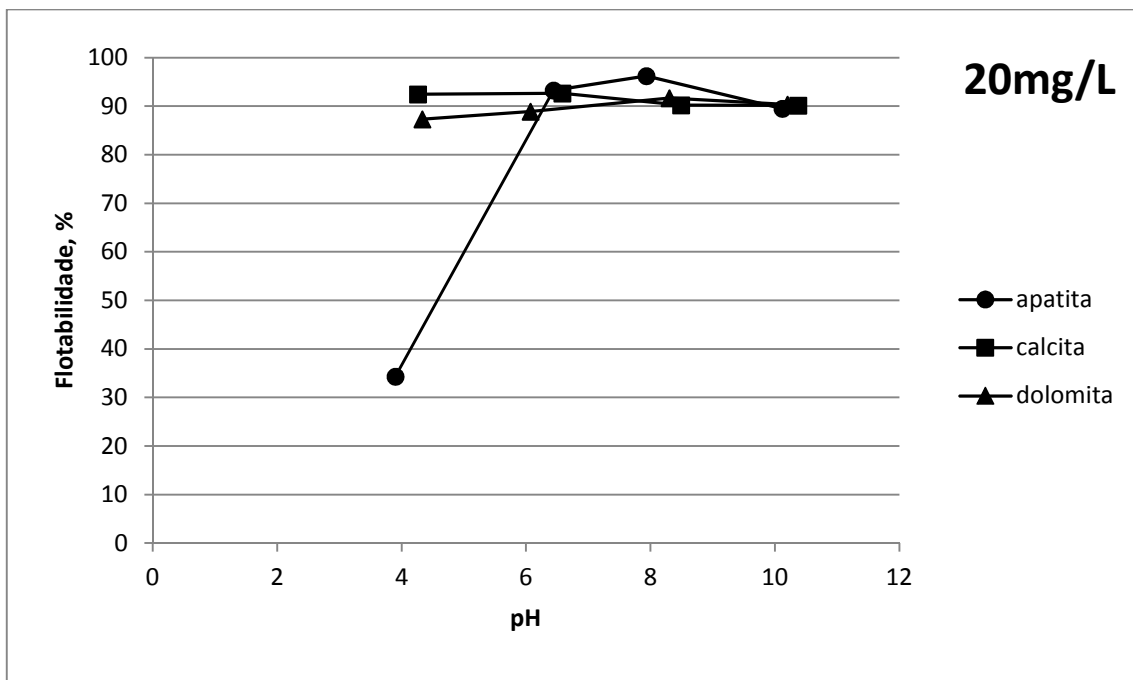


Figura 5.28: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 20mg/L de Hidrocol (derivado de óleos vegetais).

5.1.6.2 Ácido oleico P.A.

A flotabilidade de apatita, calcita e dolomita na presença de 5, 10 e 20mg/L de ácido oleico P.A. está representada nas figuras 5.29, 5.30 e 5.31, respectivamente. O reagente foi, relativamente, seletivo para apatita. Na presença de 5mg/L de ácido oleico P.A., a flotabilidade da apatita foi máxima em pH~8, e aumentou gradativamente com o aumento da dosagem de reagente. Calcita e dolomita exibiram flotabilidade menor do que 10% na mesma condição e mantiveram-se menores na presença de maior dosagem de reagente. A maior seletividade desta pesquisa – 80% – foi para 20mg/L de ácido oleico, entre apatita e calcita, em pH=8,0.

Comparativamente ao Hidrocol, a maior seletividade do ácido oleico pode ser justificada pelo fato de se tratar de um reagente de alta pureza, enquanto que o Hidrocol é obtido a partir de rejeitos do processamento de óleos vegetais e pode conter maiores proporções de ácidos rosínicos, que são menos eficientes no processo de flotação. Este é um parâmetro significativo na compreensão da ação coletora. De acordo com HANUMANTHA RAO et al. (1989), explica-se que o maior poder de coleta dos sabões de ácidos graxos em pH 8-10 se deve ao fato de coexistirem nessa região íons e moléculas neutras, que podem combinar-se e formar um complexo ionomolecular. As espécies surfactantes também podem formar dímeros (R_2^{2-}) num estado pré-micelar. PUGH E STENIUS (1985) apud RAO et al.(1989) sugerem que a formação de um filme interfacial altamente hidrofóbico tem um efeito sinérgico com as espécies pré-micelares presentes em solução.

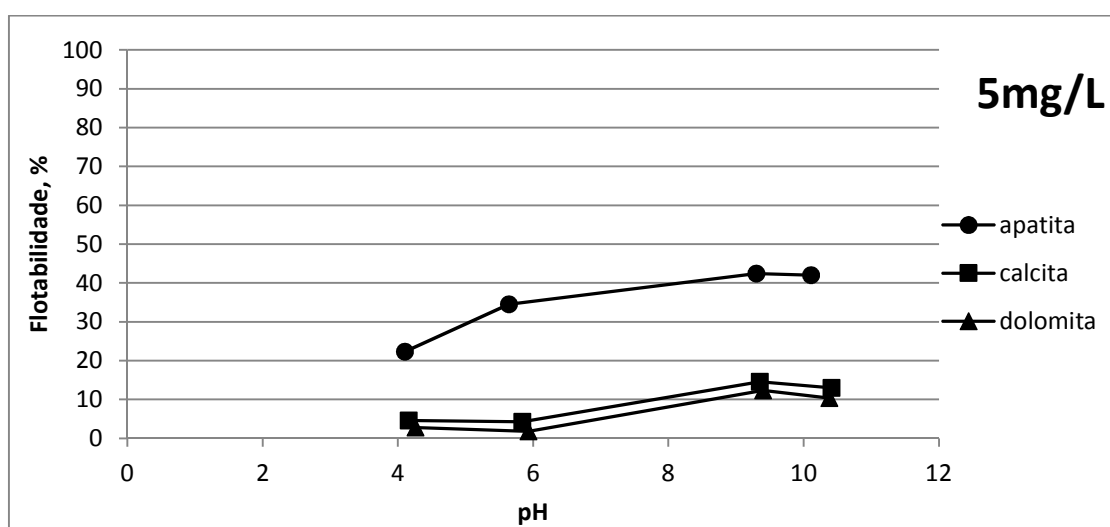


Figura 5.29: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de ácido oleico.

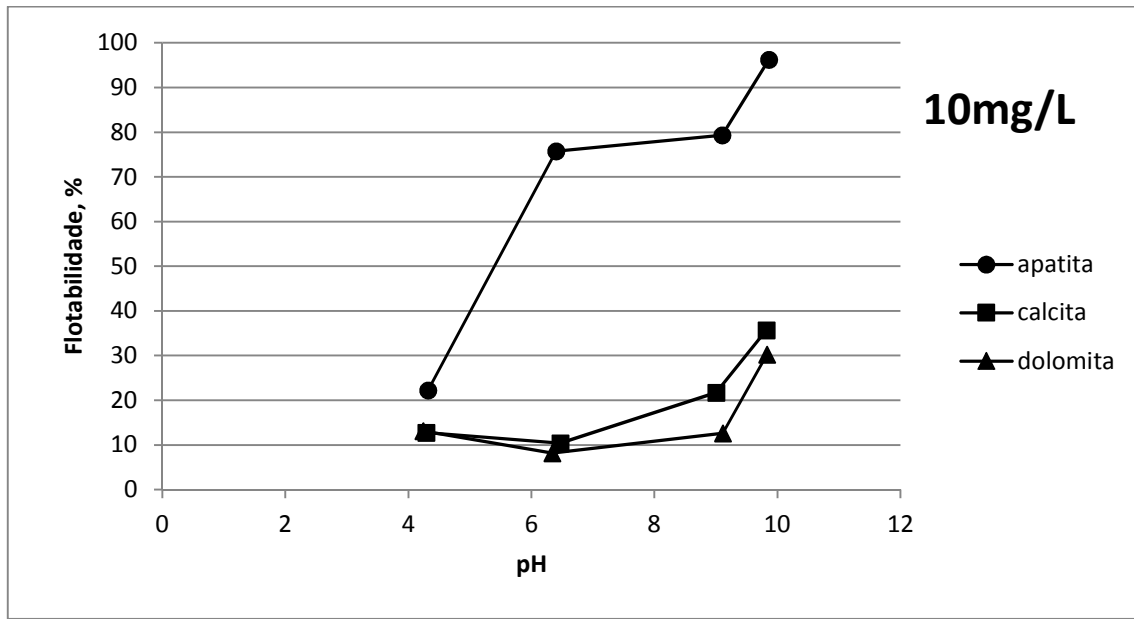


Figura 5.30: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de ácido oleico.

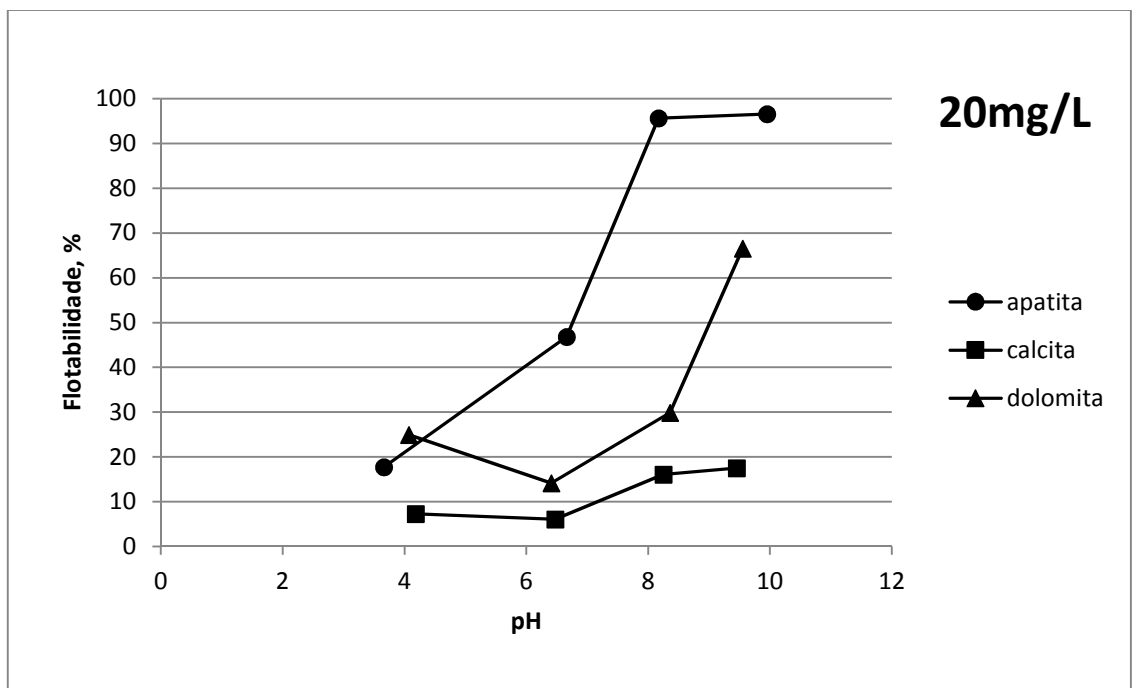


Figura 5.31: Flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita usando 5mg/L de ácido oleico.

5.2 Microflotação na presença de CO₂

Foram realizados alguns ensaios de microflotação com apatita, calcita e dolomita na presença de CO₂ e um reagente de cada classe estudada.

A figura 5.32, mostra a evolução do pH da solução em função do tempo de contato de cada superfície mineral com CO_{2(g)}. Nota-se que após 15 minutos de contato, o pH da suspensão de apatita mudou de 4,00 para 4,33 enquanto que para calcita o pH da suspensão foi de 5 para 5,79 e a dolomita de 4,71 para 5,03. Portanto, verificou-se que eram necessários 15 minutos de condicionamento, com borbulhamento de CO₂, para estabilização do pH da solução. Em função deste comportamento, todos os ensaios de microflotação na presença de CO₂ passaram por 15 minutos de condicionamento.

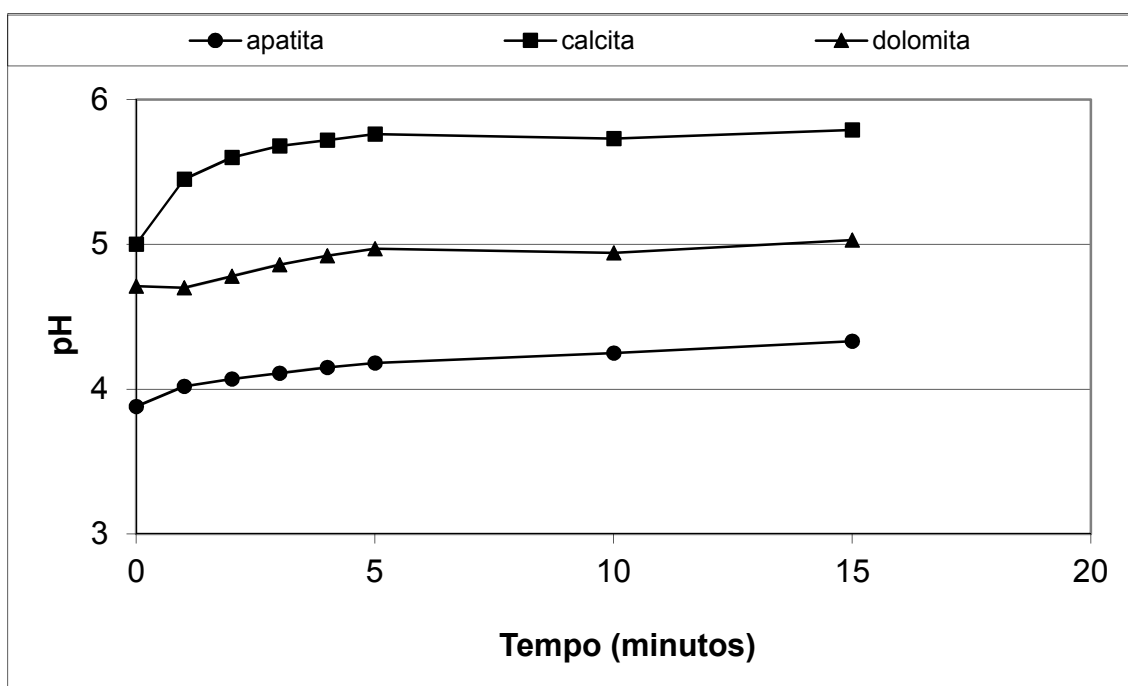


Figura 5.32: Evolução do pH das suspensões minerais na presença de CO₂.

Entre as classes de reagentes estudadas (nitrogenados, carboxilatos e sulfossuccinamatos), foram selecionados os mais seletivos e foram executados ensaios de microflotação na presença de CO₂. Ainda em virtude da calcita ter-se comportado de modo geral como menos seletiva, os ensaios foram realizados apenas entre calcita e apatita.

Na figura 5.33 está mostrada a flotabilidade de apatita e calcita em função do tempo de contato com CO₂ usando 5mg/L de Hamposyl O (oleoilsarcosina). Para as condições

estudadas, nota-se que a presença do CO_2 não alterou a pouca seletividade entre os minerais (Figura 5.2).

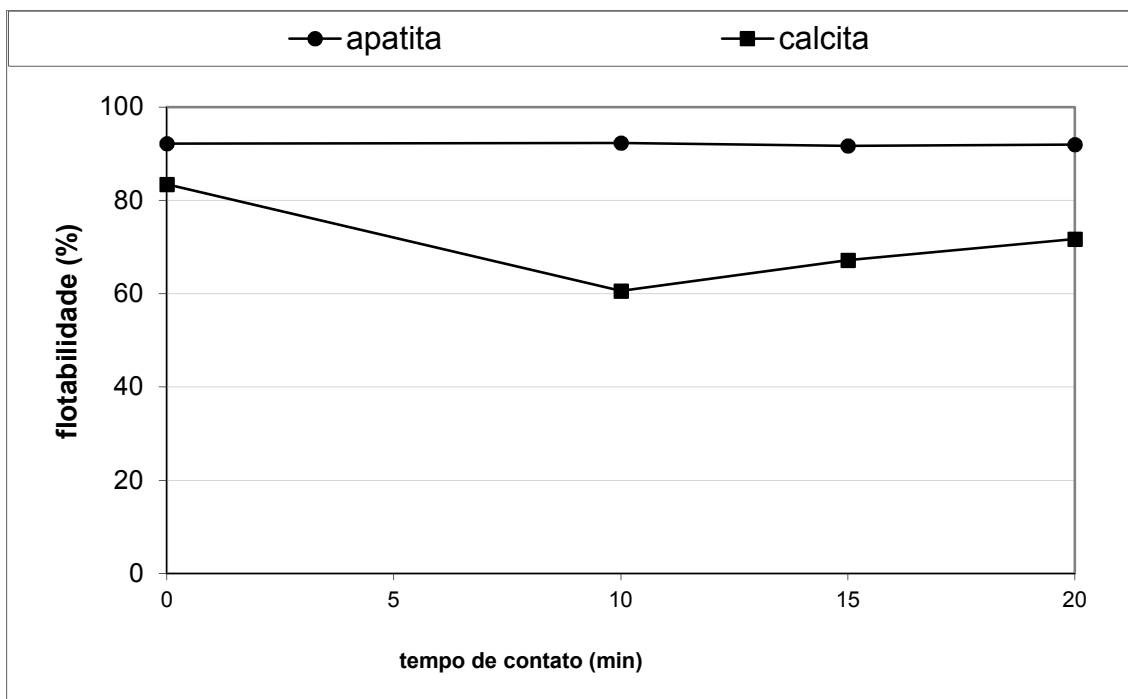


Figura 5.33: Flotabilidade de apatita e calcita usando 5mg/L de Hamposyl O na presença de CO_2 .

A flotação de apatita e calcita na presença de 5mg/L de ácido oleico está mostrada na figura 5.34. À medida que a suspensão de apatita + ácido oleico teve contato com o CO_2 , a flotação da apatita saltou de 34,4% para 80% após 20 minutos, enquanto que para calcita a flotação foi de 4% para 15%. Assim, observou-se uma seletividade relativamente boa neste caso (80-15=65%). Na ausência de CO_2 , a diferença de flotação entre apatita e calcita foi de apenas 30% (Figura 5.29).

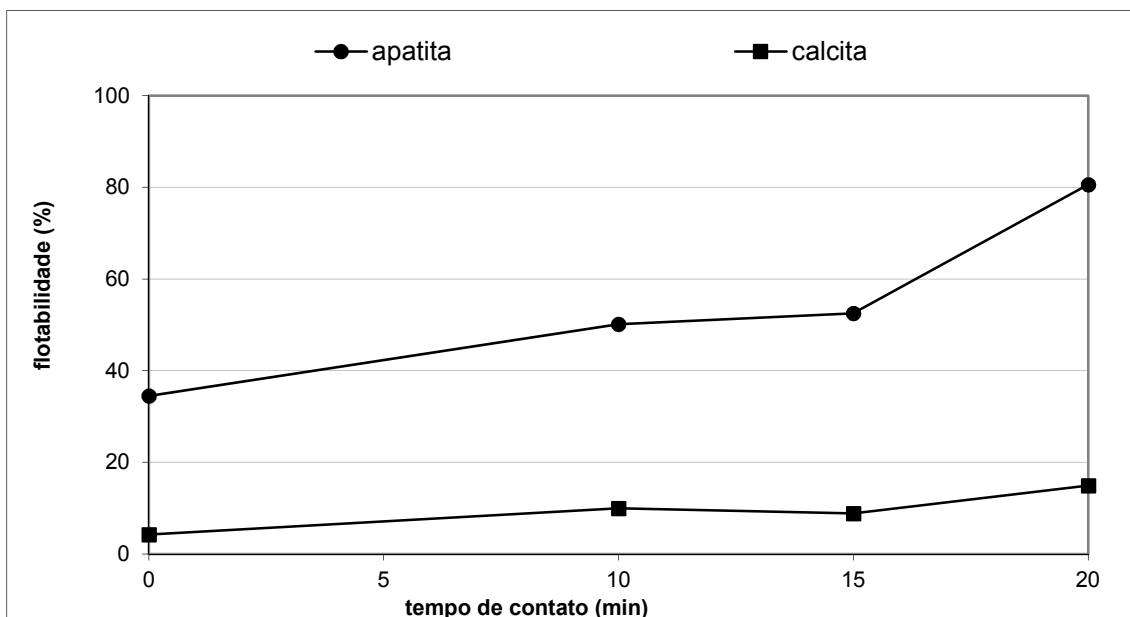


Figura 5.34: Flotabilidade de apatita e calcita usando 5mg/L de ácido oleico P.A. na presença de CO_2 .

A flotabilidade em função do tempo de contato com CO_2 para apatita e calcita na presença de 10mg/L de MC711 está mostrada na figura 5.35. Nota-se que após 15 minutos de contato com CO_2 há uma brusca queda na flotabilidade da calcita, enquanto que a apatita mantém sua flotabilidade próxima de 90%.

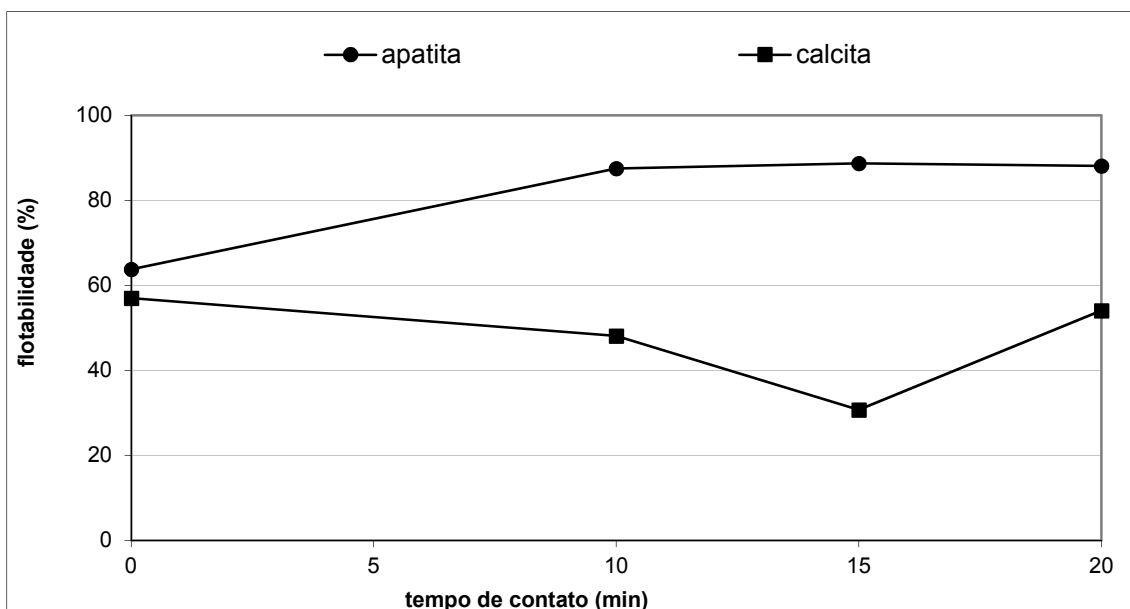


Figura 5.35: Flotabilidade de apatita e calcita usando 10mg/L de MC711 na presença de CO_2 .

A figura 5.36 mostra a flotabilidade de apatita e calcita na presença de 20mg/L de Flotigam EDA (amina) em função do tempo de contato com CO_2 . Após o contato com CO_2 , tanto apatita quanto calcita tem sua flotabilidade aumentada, respectivamente de 38 até 55% e de 17 até 33%.

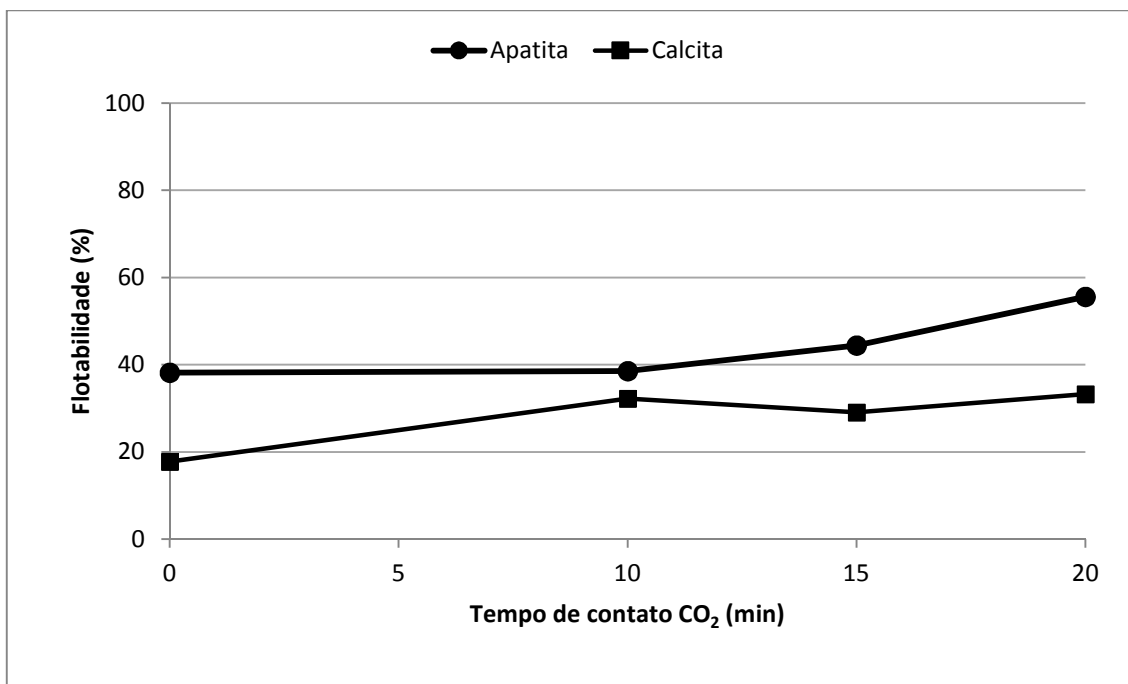


Figura 5.36: Flotabilidade de apatita e calcita usando 20mg/L de Flotigam EDA (amina) na presença de CO_2 .

5.3 Medidas de potencial zeta

Nas figuras 5.37 a 5.39 estão mostrados valores de potencial zeta em função do pH para apatita, calcita e dolomita na presença de KCl nas concentrações 10^{-3} e 10^{-4} M. Os pontos de carga zero encontrados para cada um dos minerais são vistos na [Tabela 5.5](#) e estão em acordo com valores da literatura. Entre as referências bibliográficas consultadas, nota-se grande variação dos valores de ponto de carga zero ou ponto isoelétrico para cada um dos minerais devido à técnica empregada na execução da medida bem como às características relativas aos diferentes depósitos minerais.

As diferenças entre os pontos de carga zero para apatita, calcita e dolomita encontrados para diferentes concentrações do eletrólito de suporte podem ser atribuídas ao erro experimental associado à técnica de microeletroforese. O KCl foi definido como eletrólito de suporte na concentração 10^{-3} M.

Foram realizadas medidas de potencial zeta para cada um dos minerais na presença dos reagentes citados na [Tabela 5.4](#).

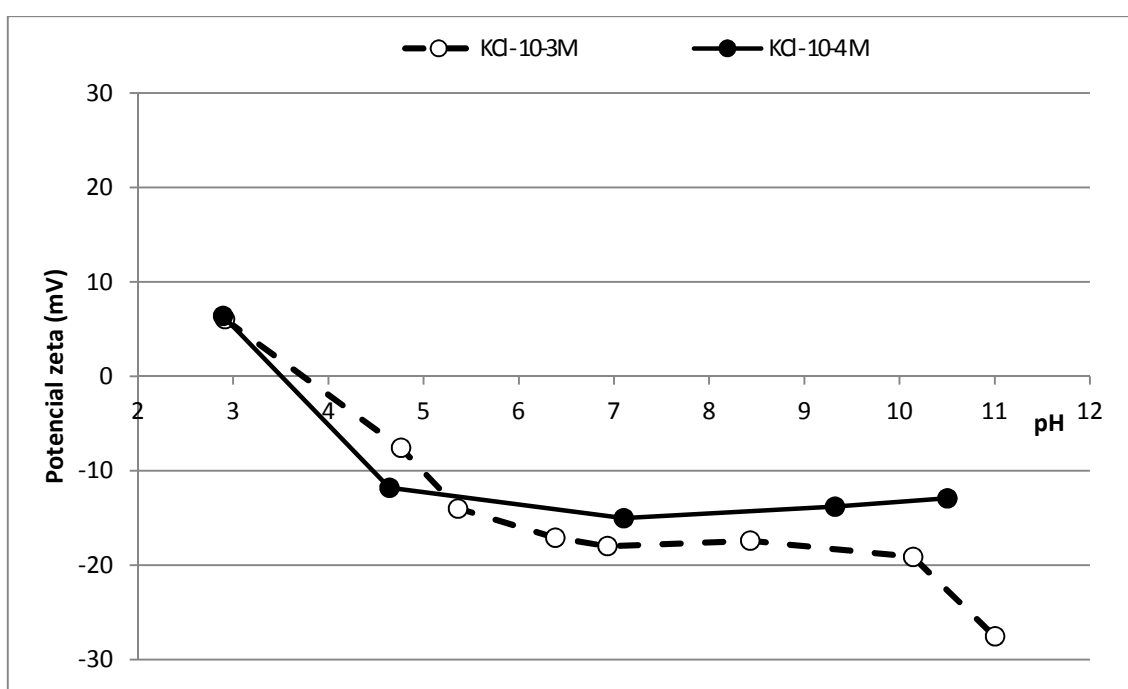


Figura 5.37: Potencial zeta x pH para apatita na presença de KCl como eletrólito de suporte (10^{-3} e 10^{-4} mol/L).

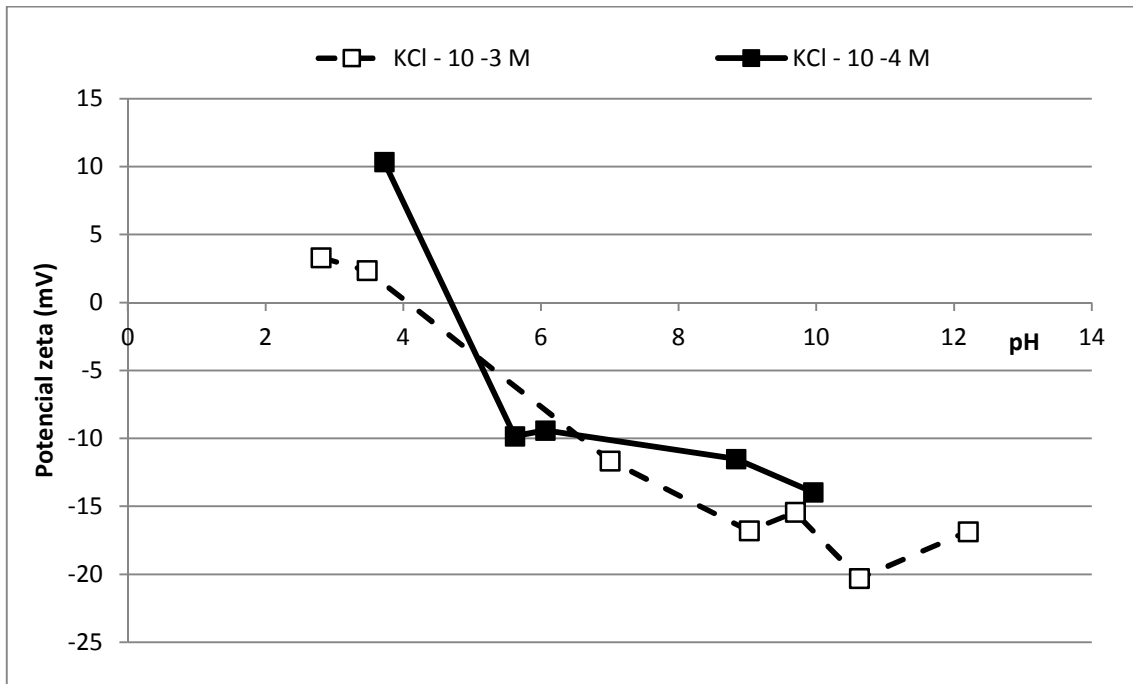


Figura 5.38: Potencial zeta x pH para calcita na presença de KCl como eletrólito de suporte (10^{-3} e 10^{-4} mol/L).

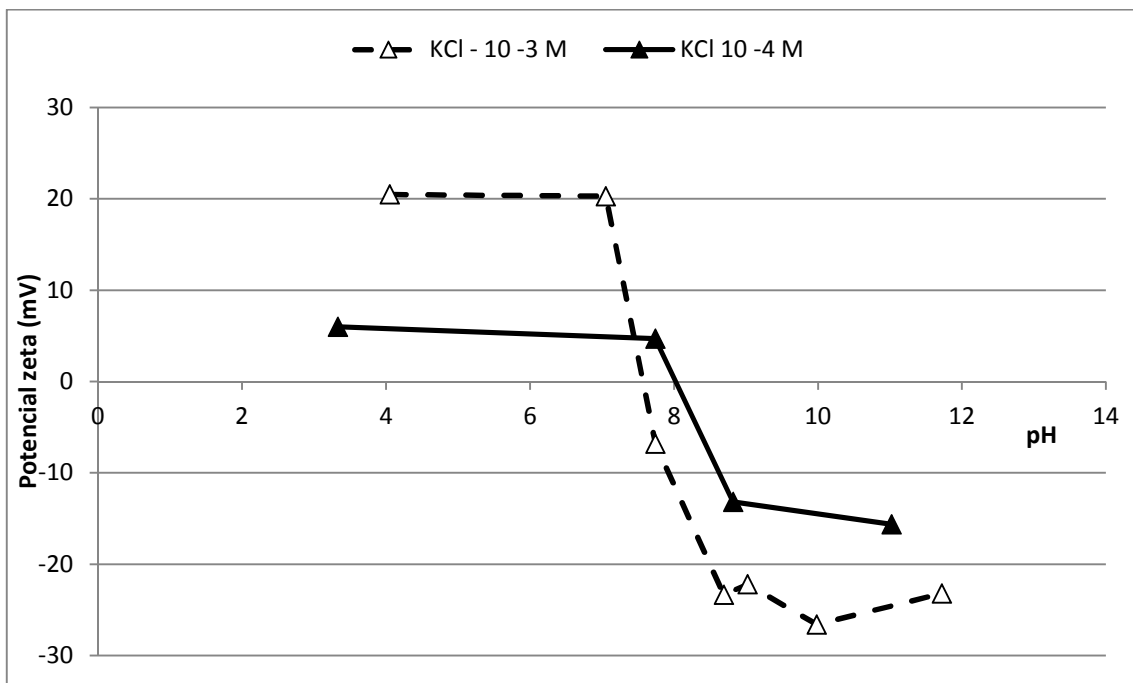


Figura 5.39: Potencial zeta x pH para dolomita na presença de KCl como eletrólito de suporte (10^{-3} e 10^{-4} mol/L).

Tabela 5.5: Comparativo dos valores das medidas de potencial zeta para apatita, calcita e dolomita (Fonte: Fuerstenau, 1976).

Mineral	Valores da literatura	Valores experimentais	
		KCl, 10 ⁻³ M	KCl, 10 ⁻⁴ M
Apatita	PIE ~4,0	3,45	3,35
Calcita	PIE 5,5 – 6,0	4,09	4,45
Dolomita	PIE < 7,0	7,73	8,00

5.3.1 Coletores zwiteriônicos

5.3.1.1 *Hamosyl O (oleoilsarcosina comercial fornecida pela Hampshire)*

Nas figuras 5.40, 5.41 e 5.42 estão apresentados os valores de potencial zeta e flotabilidade em função do pH, respectivamente, de apatita, calcita e dolomita na presença de 2mg/L de Hemosyl O (oleoilsarcosina comercial).

Nota-se que a maior flotabilidade da apatita ocorreu próximo ao seu ponto isoelétrico (pH~4). Na presença do Hemosyl O, a apatita exibe carga superficial residual mais negativa em toda a faixa de pH estudada, indicando uma interação específica com o reagente, sobretudo em pH>8, onde o sítio aniônico do mesmo estaria ativado. Contudo, isto não provocou maior flotabilidade.

Para calcita, em pH<8 a magnitude do potencial zeta não varia significativamente. Em pH>8 observa-se uma queda brusca no potencial zeta, que se torna ainda mais negativo. De maneira similar à apatita, ocorre uma interação específica entre a calcita e o Hemosyl O sem aumento da flotabilidade.

A dolomita apresenta carga superficial negativa em pH>7,5. Após a adição do reagente, em pH>7,5, não houve variação significativa nos valores de potencial zeta. Em pH<7,5, houve reversão do sinal da carga superficial da dolomita indicando adsorção específica do Hemosyl O através de atração eletrostática. Surpreendentemente, esta grande variação na carga interfacial não teve qualquer efeito na flotabilidade, que continuou muito baixa.

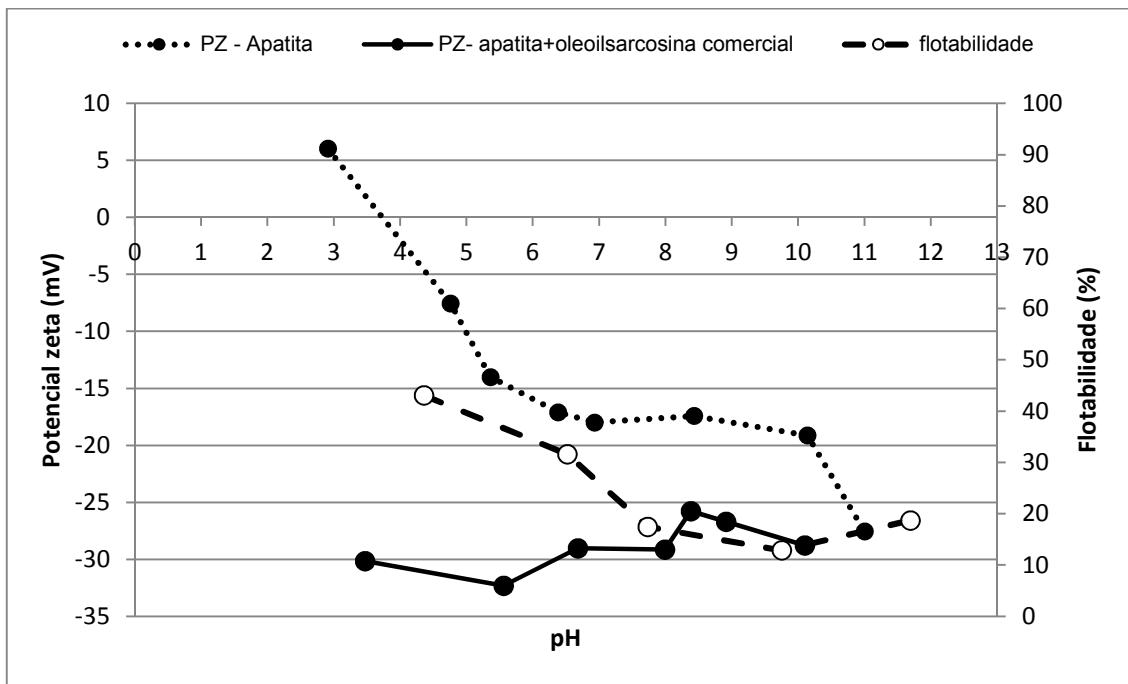


Figura 5.40: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 2mg/L de Hamposyl O em função do pH.

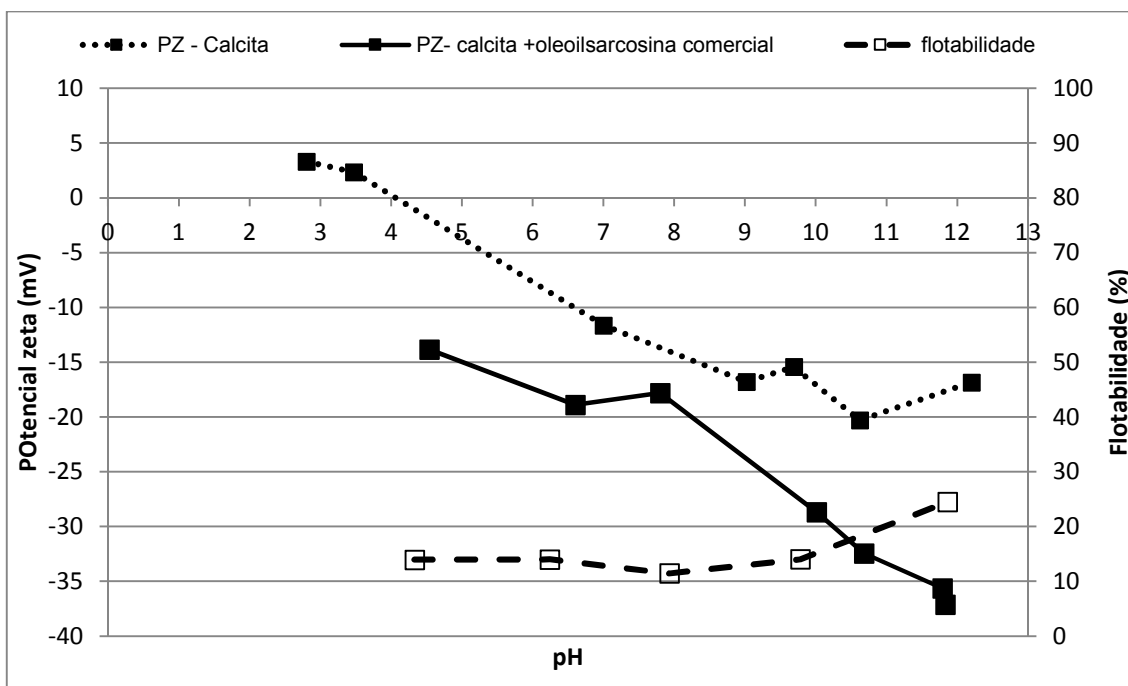


Figura 5.41: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 2mg/L de Hamposyl O em função do pH.

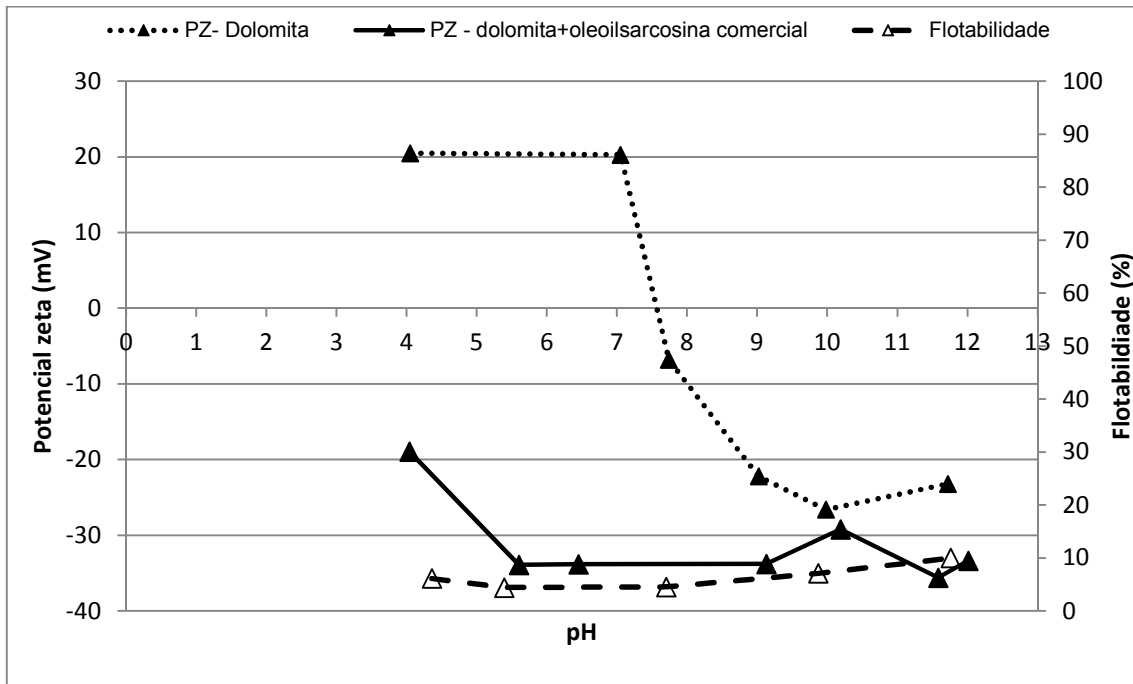


Figura 5.42: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 2mg/L de Hamposyl O em função do pH.

5.3.1.2 Oleoilsarcosina P.A.

Nas figuras 5.43 a 5.45 estão mostrados valores de potencial zeta e flotabilidade para apatita, calcita e dolomita, respectivamente na presença de 2mg/L de oleoilsarcosina P.A. De modo geral, o comportamento dos três minerais foi muito similar ao observado na presença do Hamposyl O (oleoilsarcosina comercial). Contudo, na presença da oleoilsarcosina P.A. o abaixamento do potencial zeta foi menos significativo, o que pode ser atribuído ao maior grau de pureza deste reagente quando comparado ao comercial. Tampouco, com este reagente, notou-se relação entre a adsorção e a flotabilidade.

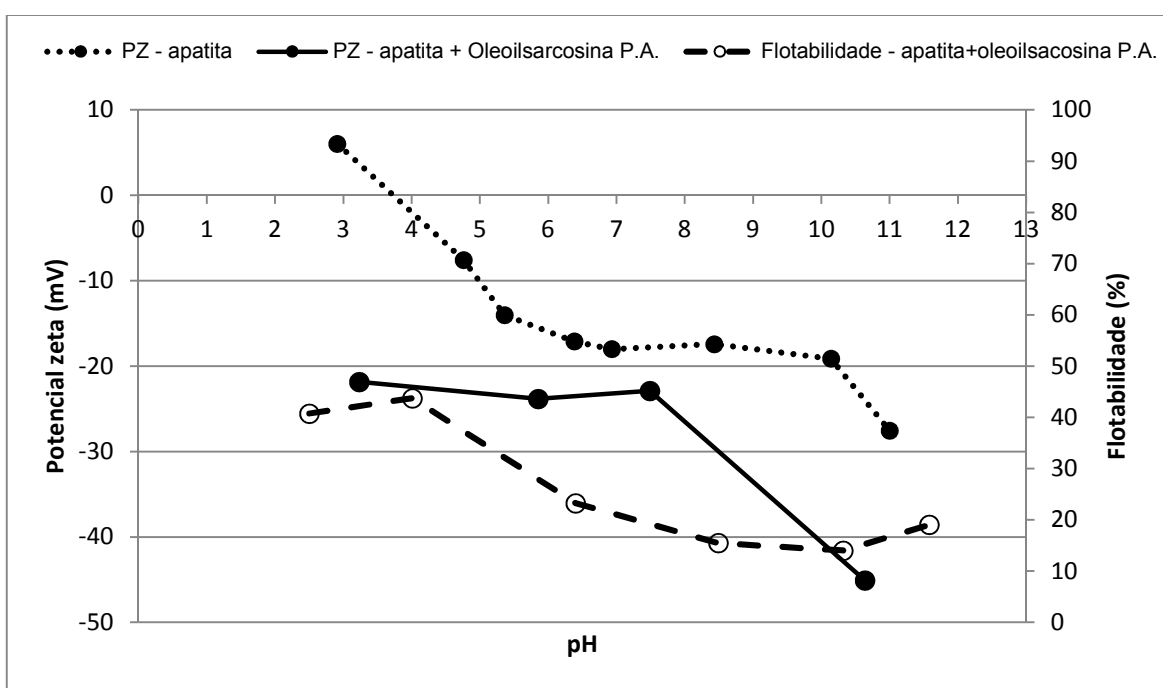


Figura 5.43: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 2mg/L de Oleoilsarcosina P.A. em função do pH.

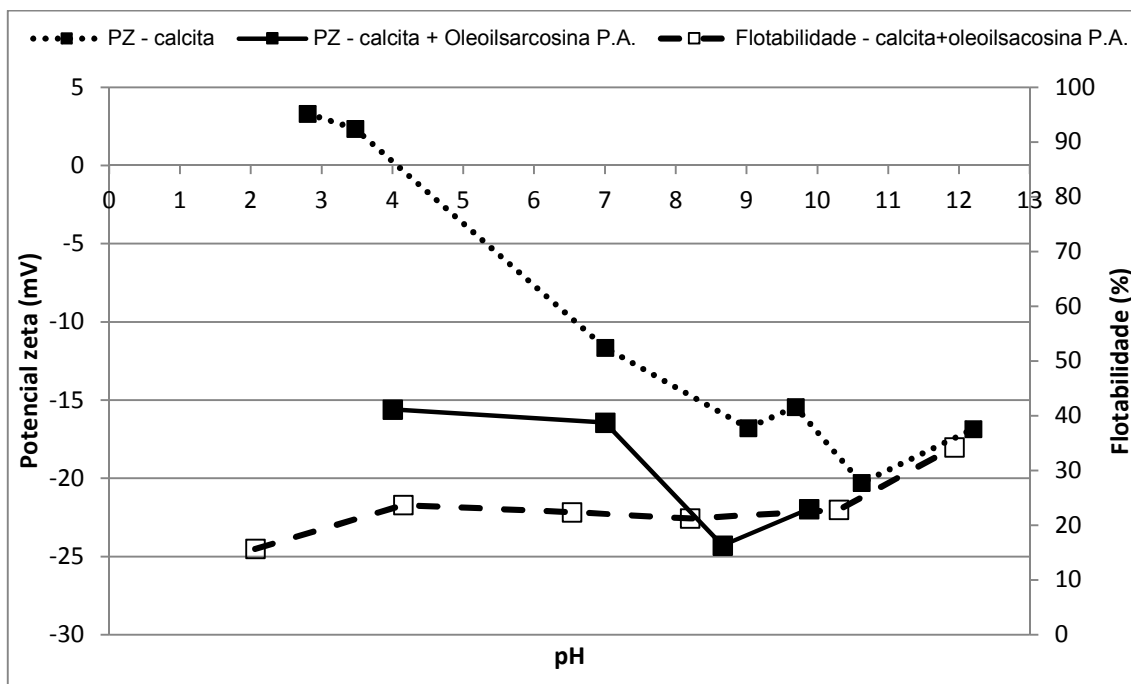


Figura 5.44: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 2mg/L de Oleoilsarcosina P.A. em função do pH.

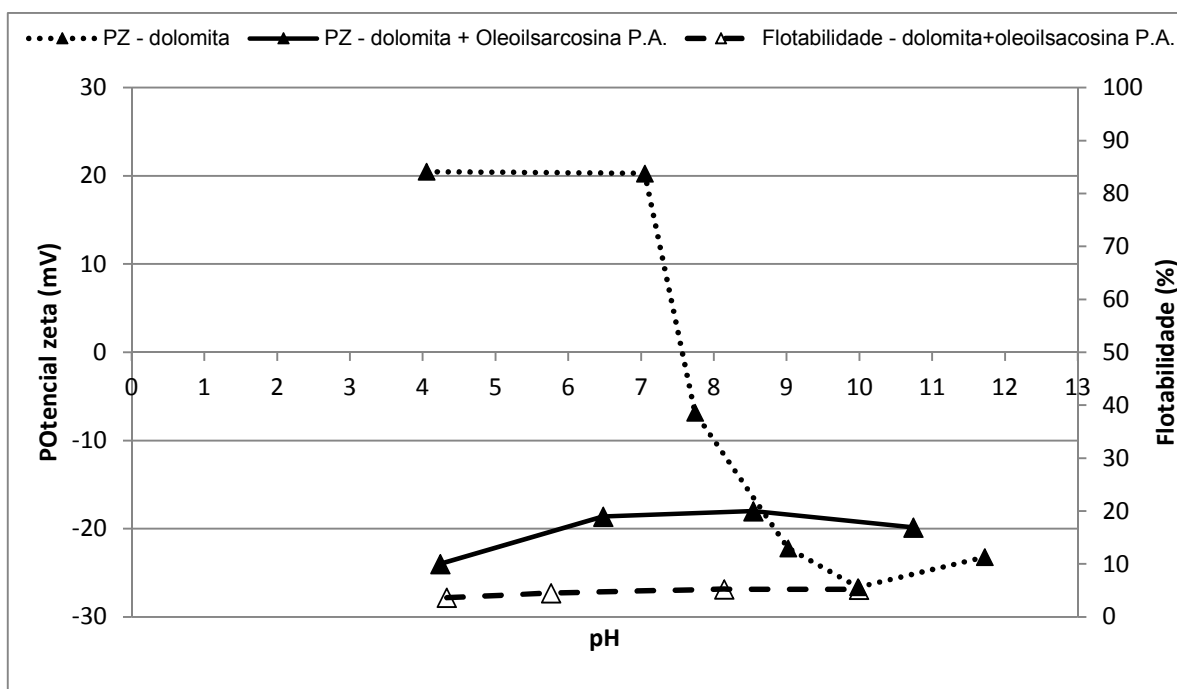


Figura 5.45: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 2mg/L de Oleoilsarcosina P.A. em função do pH.

5.3.1.3 Hamposyl L (lauroilsarcosina, fornecida pela Hampshire)

Nas figuras 5.46 a 5.47 estão mostrados, respectivamente, os valores de potencial zeta e flotabilidade para apatita, calcita e dolomita na presença de 10mg/L de Hamposyl L (lauroilsarcosina). Observa-se que o potencial zeta da apatita não se alterou de forma significativa na presença do reagente Hamposyl L (lauroilsarcosina).

Na presença de Hamposyl L (lauroilsarcosina), o potencial zeta da calcita não sofreu alterações significativas e manteve-se negativo em toda a faixa de pH estudada.

No caso da dolomita, nota-se que há reversão do sinal da carga superficial em $\text{pH} < 8$, evidenciando interação específica entre o mineral e o reagente. Em $\text{pH} > 8$, não foram observadas alterações significativas na magnitude do potencial zeta. A falta de afinidade entre a superfície mineral e o reagente conduz à baixa densidade de adsorção, cujos resultados são a pouca flotabilidade e hidrofobicidade insuficientes, mesmo com o aumento da dosagem de coletor (Figura 5.8, Figura 5.9 e Figura 5.10).

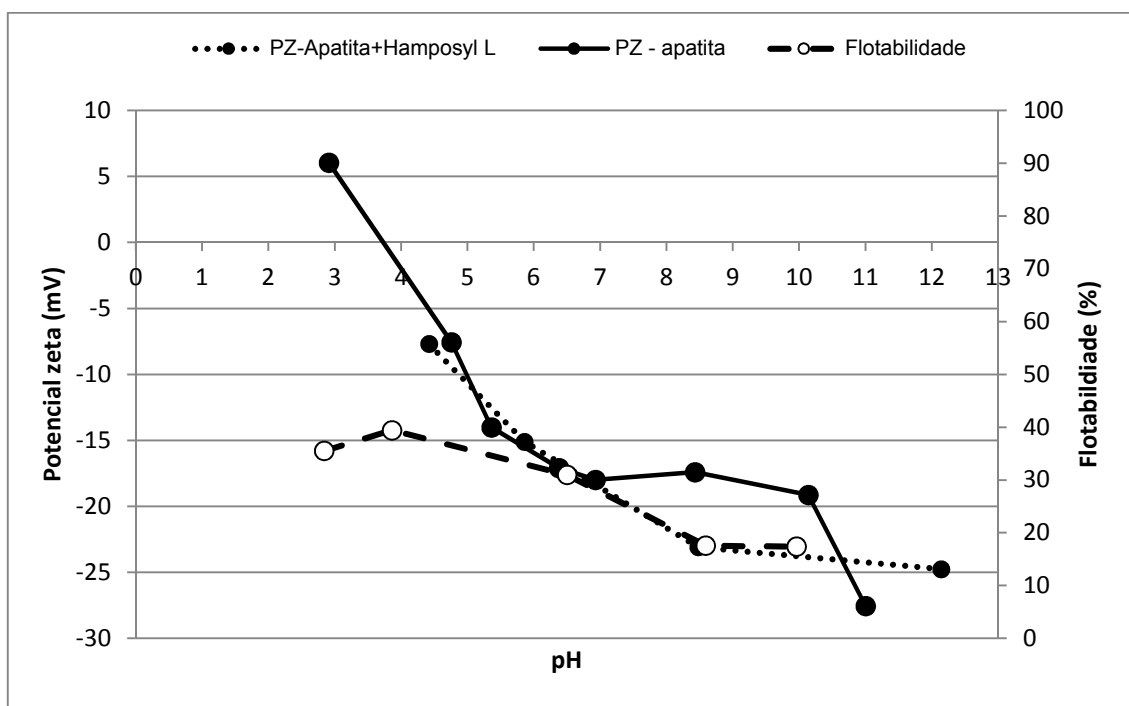


Figura 5.46: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 10mg/L Hamposyl L em função do pH.

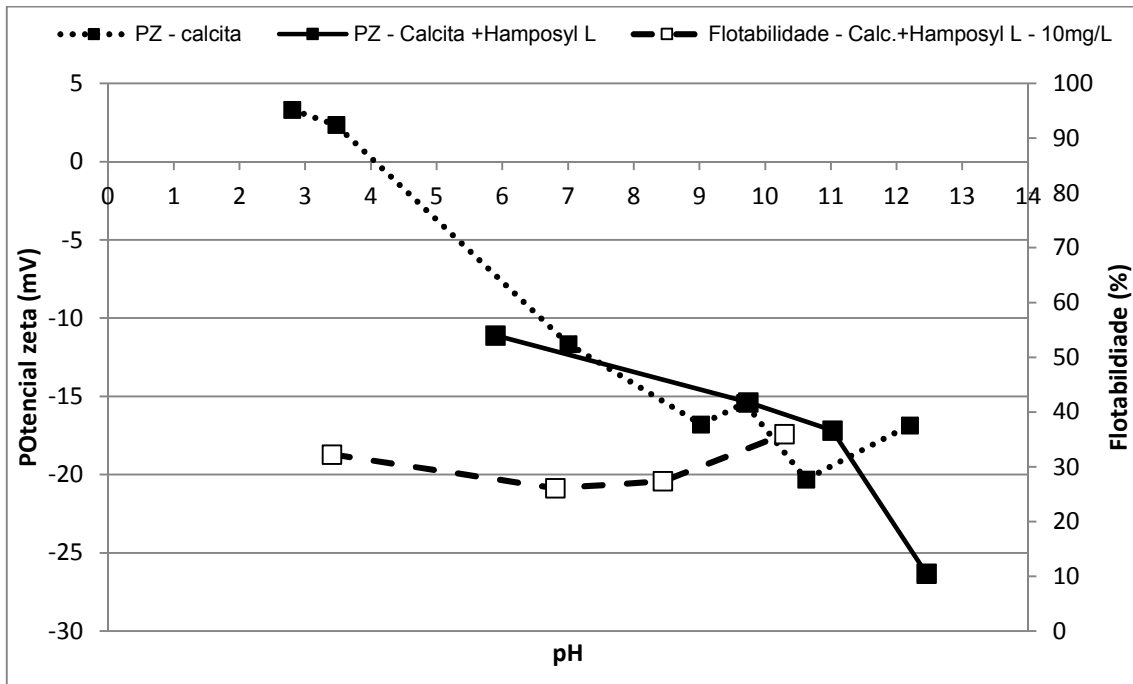


Figura 5.47: Variação do potencial zeta e flotaabilidade de calcita na presença de 10mg/L de Hamposyl L em função do pH.

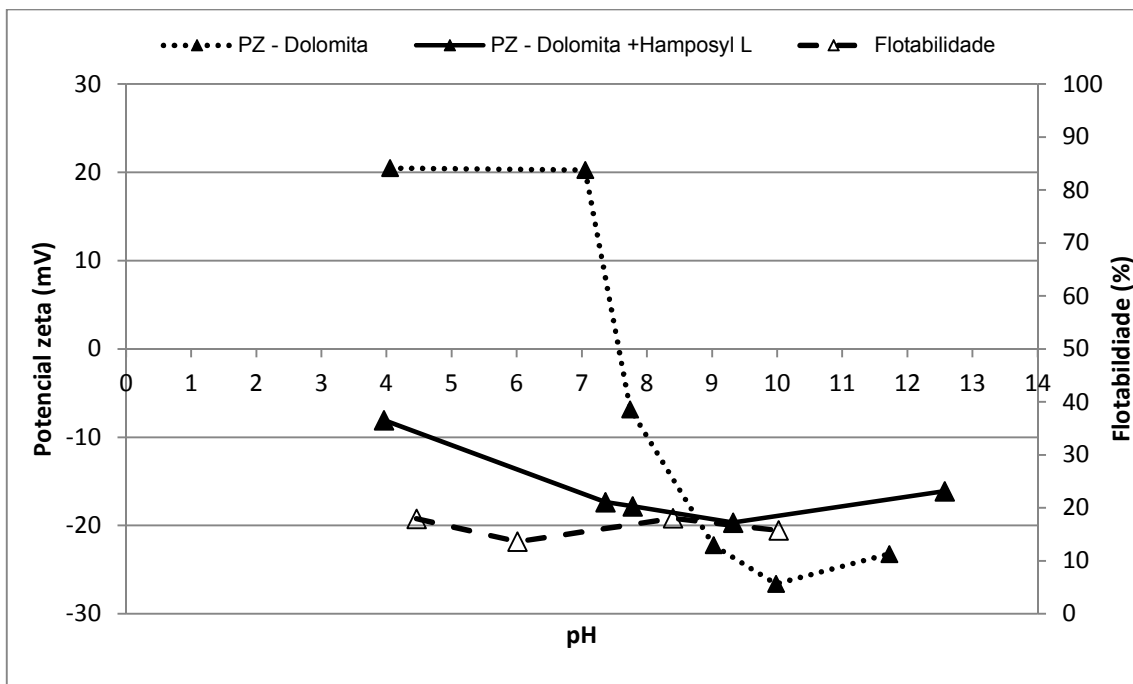


Figura 5.48: Variação do potencial zeta e flotaabilidade de dolomita na presença de 10mg/L de Hamposyl L em função do pH.

5.3.1.4 Berol 867 (Akzo Nobel)

Nas figuras 5.49 a 5.51 mostram-se os valores de potencial zeta e flotabilidade na presença de 50mg/L de Berol 867 para apatita, calcita e dolomita, respectivamente.

Na presença de Berol 867, a apatita não sofreu grandes variações na magnitude de sua carga superficial enquanto que a calcita mostrou um potencial zeta ainda mais negativo em $\text{pH} > 5$. Houve reversão do sinal da carga superficial da dolomita em $4 < \text{pH} < 7$, sugerindo uma atração eletrostática fraca entre o Berol 867 e a superfície mineral. A dolomita exibiu carga superficial negativa mais pronunciada em $\text{pH} > 4$ na presença de Berol 867, indicando a adsorção de espécies aniônicas. Não houve modulação da coleta pelo Berol 867, o que significa que o reagente não foi seletivo na separação de apatita, calcita e dolomita. Isso pode ser observado pela elevada flotabilidade exibida pelos três minerais em toda a faixa de pH estudada.

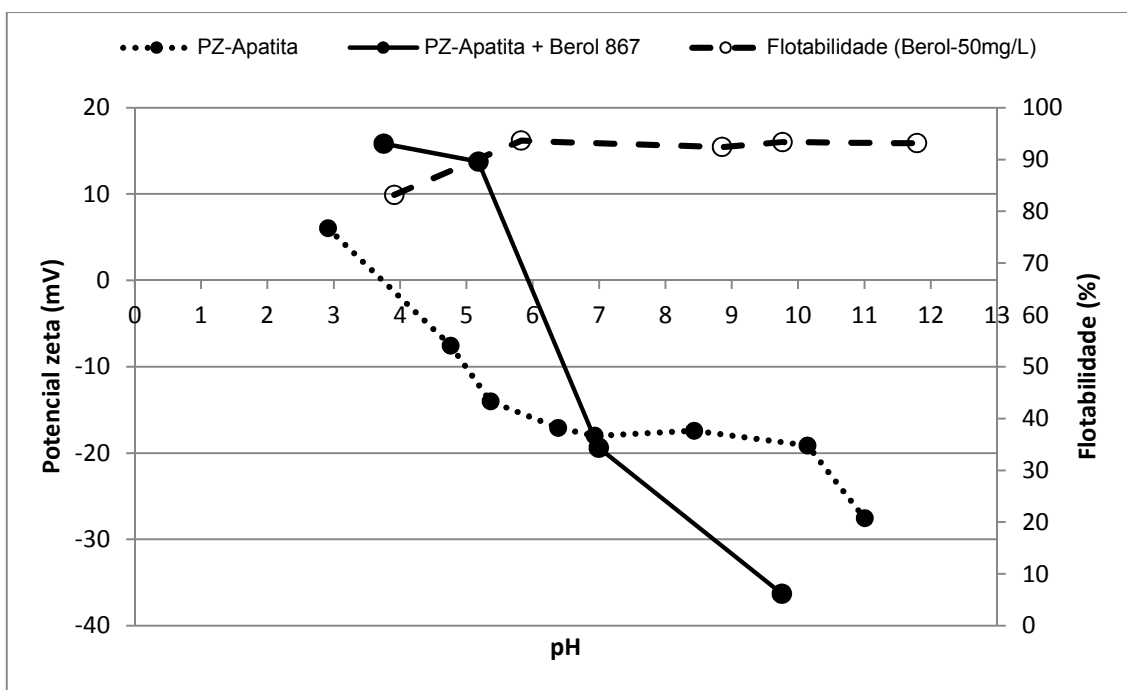


Figura 5.49: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 50mg/L de Berol 867 em função do pH.

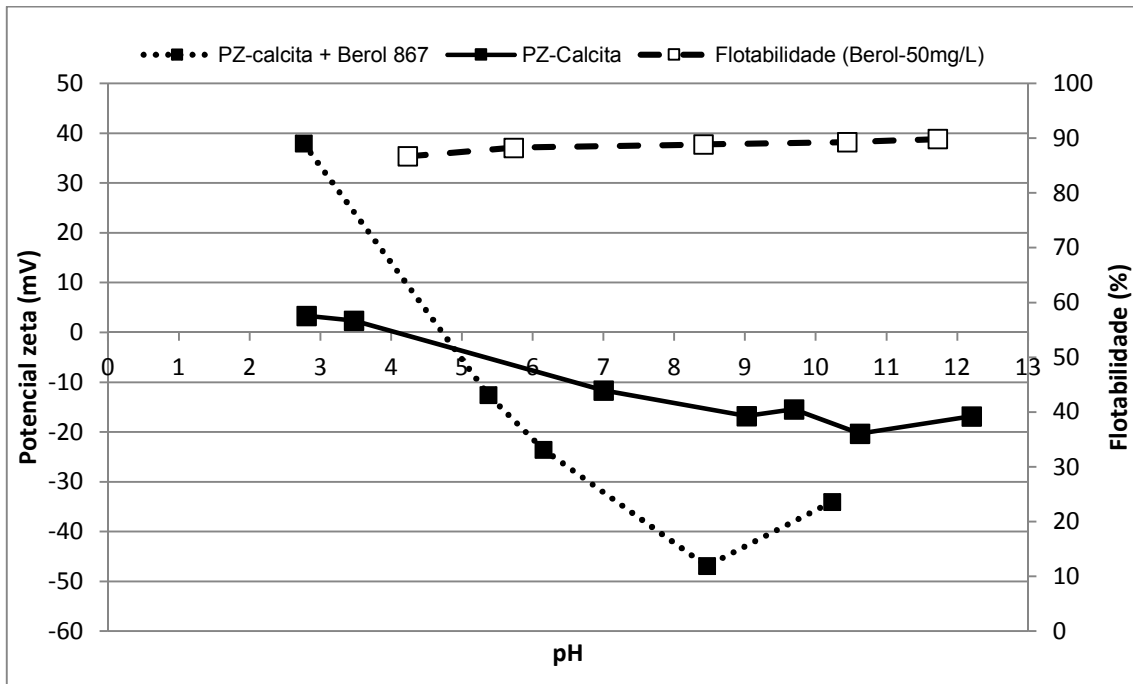


Figura 5.50: Variação do potencial zeta e flotaabilidade de apatita na presença de 50mg/L de Berol em função do pH.

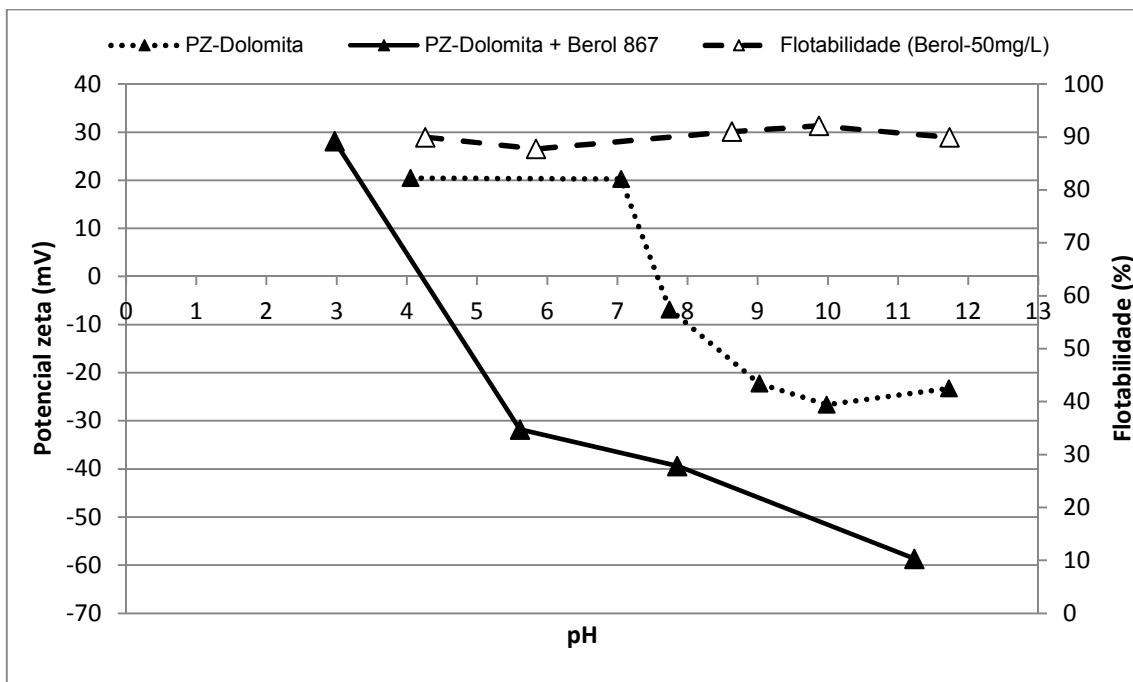


Figura 5.51: Variação do potencial zeta e flotaabilidade de apatita na presença de 50mg/L de Berol em função do pH.

5.3.1.5 Aero 830 (fornecido pela Cytec, da família dos sulfosuccinamatos)

Nas figuras de 5.52 a 5.55 estão mostrados valores de potencial zeta e flotabilidade para, respectivamente, apatita, calcita e dolomita na presença de 20mg/L de Aero 830 (sulfosuccinamato comercial).

Em $\text{pH} < 4$, região onde a apatita exibia carga superficial positiva antes do contato com a solução de Aero 830, houve reversão do sinal da carga. Isso indica a adsorção do sítio aniônico do reagente sobre apatita através de interações eletrostáticas entre as espécies com cargas de sinais opostos. Nessa condição, foi observada a maior flotabilidade da apatita ($\sim 85\%$). À medida que o pH aumenta, os valores de potencial zeta da apatita na presença e na ausência do Aero 830, tornam-se muito similares mostrando a falta de afinidade entre o reagente e o substrato. A calcita se comportou de maneira muito similar, embora a flotabilidade da calcita tenha mantido-se em torno de 20% em toda a faixa de pH estudada.

A dolomita também exibiu comportamento similar aos demais. Em $\text{pH} < 7,5$, houve reversão do sinal da carga superficial da dolomita na presença do Aero 830. Em $\text{pH} > 7,5$, os valores de potencial zeta da dolomita na presença e na ausência do reagente, tornam-se muito similares. A falta de afinidade entre a superfície da dolomita e o Aero 830 é comprovada pela baixa flotabilidade exibida em toda a faixa de pH estudada ($< 15\%$).

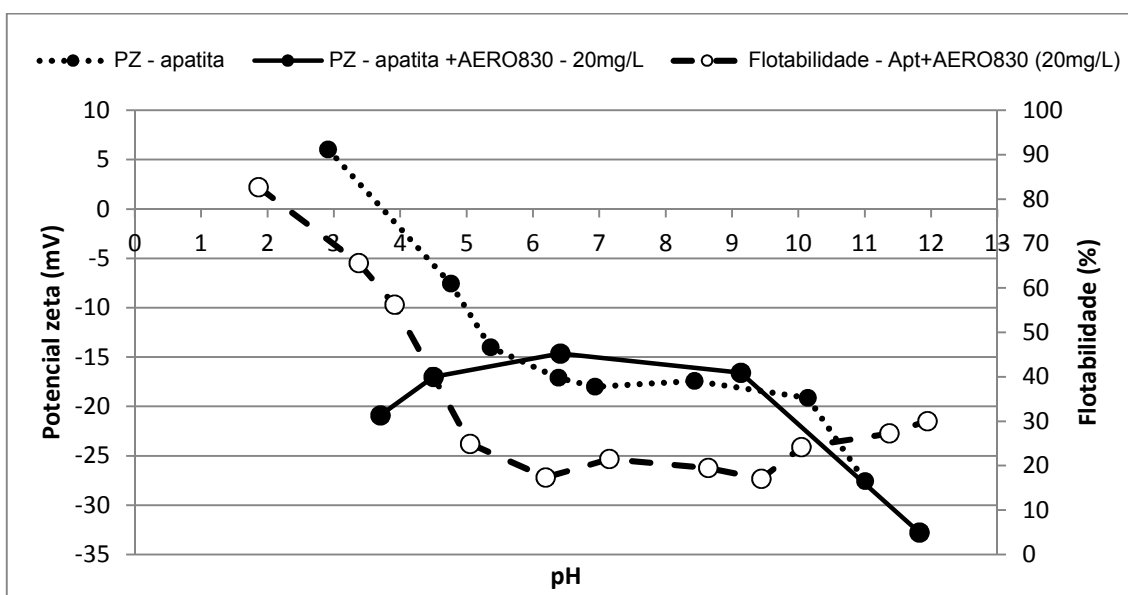


Figura 5.52: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 20mg/L de Aero 830 em função do pH .

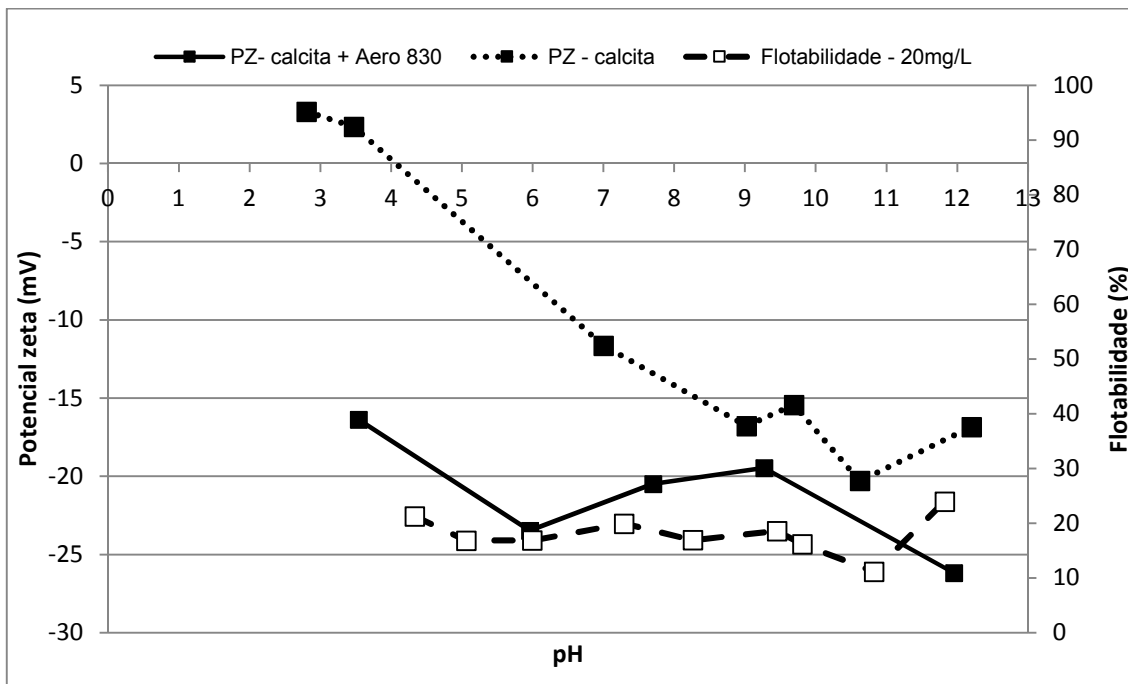


Figura 5.53: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 20mg/L de Aero 830 em função do pH.

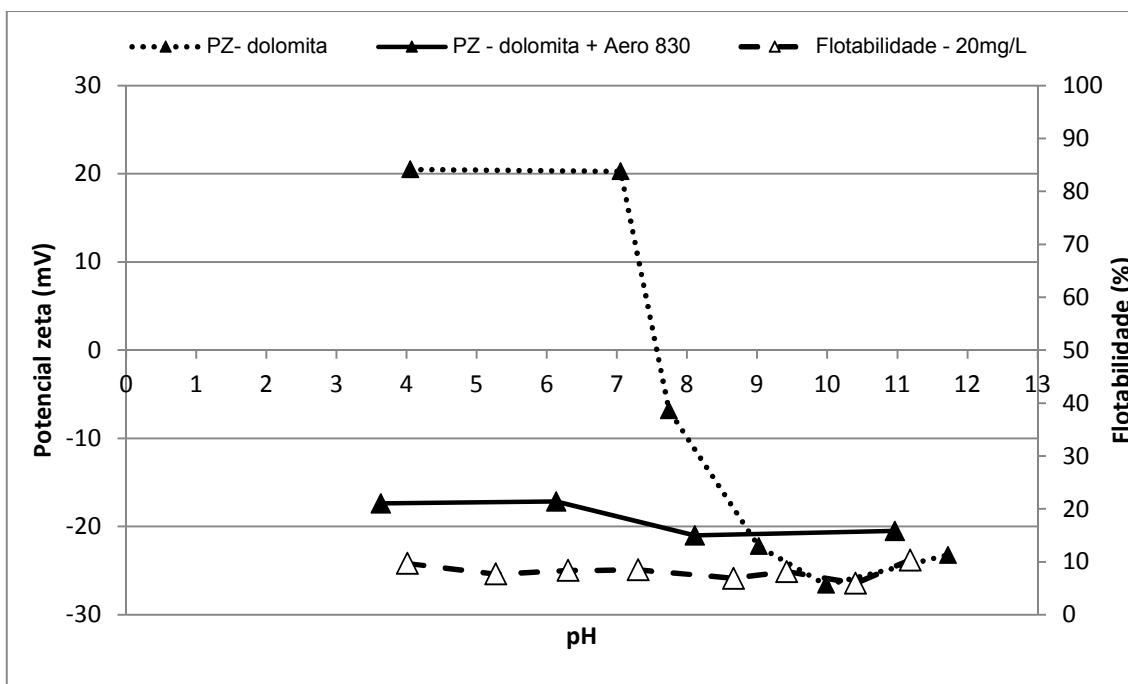


Figura 5.54: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 20mg/L de Aero 830 em função do pH.

5.3.1.6 Aero 845 (fornecido pela Cytac, da família dos sulfosuccinamatos)

Nas figuras 5.55 a 5.57, estão representadas as medidas de potencial zeta e flotabilidade em função do pH para apatita, calcita e dolomita na presença de 20mg/L de Aero 845.

De maneira análoga ao comportamento observado para apatita na presença do Aero 830, houve reversão do sinal da carga superficial em $\text{pH} < 5$. Essa reversão do sinal da carga superficial da apatita indica adsorção pelo mecanismo de atração eletrostática (superfície carregada positivamente e sítio aniônico do reagente ativado). Na região de $\text{pH} < 5$ foi observada elevada flotabilidade da apatita (~85%), consistente com a interação entre o reagente e a superfície do mineral.

Em toda a faixa de pH estudada, a calcita exibiu carga superficial ainda mais negativa na presença do AERO 845 em toda a faixa de pH estudada. A falta de afinidade entre o reagente e a superfície da calcita, fica evidente pela baixa flotabilidade exibida pelo mineral nessas condições (<30%).

Na presença de Aero 845, o sinal da carga superficial da dolomita foi revertido em $\text{pH} < 7,5$. De maneira similar ao que ocorre com a apatita, as espécies do reagente encontram uma superfície com carga de sinal oposto e interagem com ela. Contudo, essa interação não é suficientemente efetiva para hidrofobizar a superfície da dolomita, já que em toda a faixa de pH estudada, a flotabilidade da dolomita foi <20%. Em $\text{pH} > 7,5$, a magnitude e o sinal da carga superficial da dolomita mantiveram-se tal como na ausência do reagente.

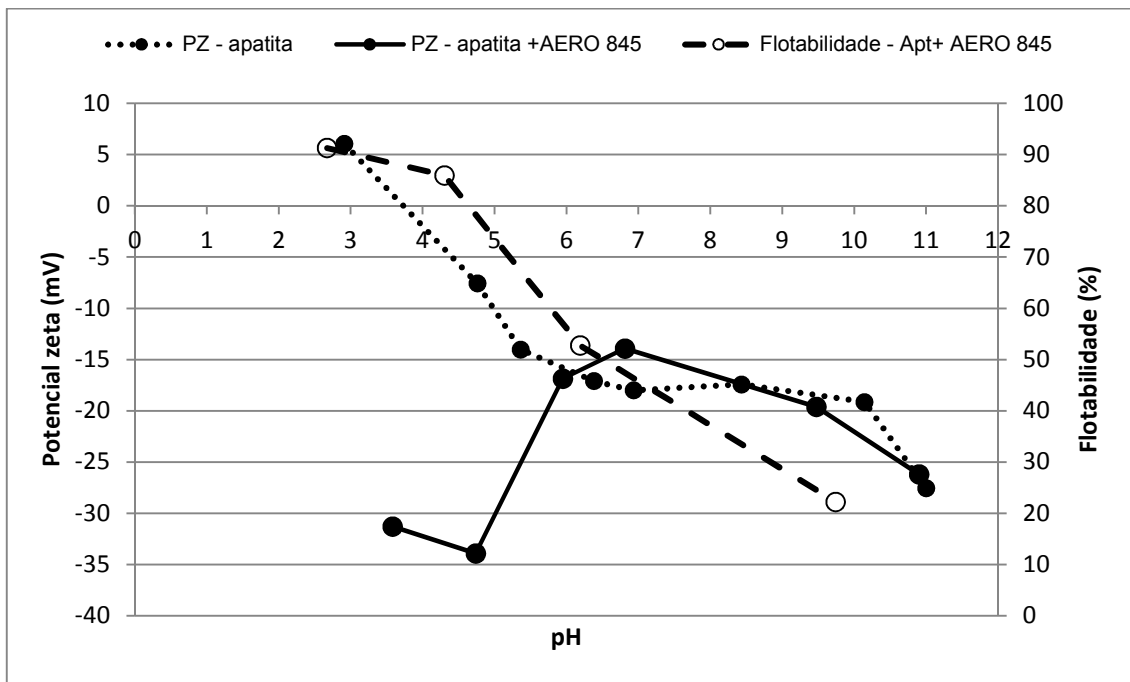


Figura 5.55: Variação do potencial zeta e flotaabilidade de apatita na presença de 20mg/L de Aero 845 em função do pH.

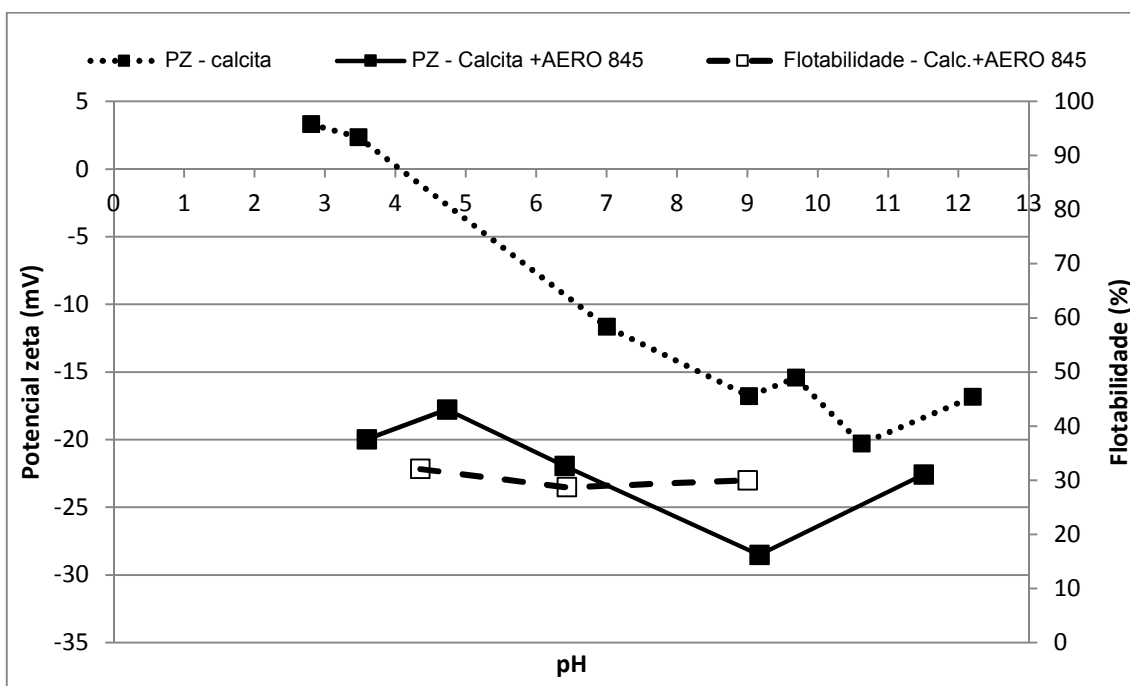


Figura 5.56: Variação do potencial zeta e flotaabilidade de calcita na presença de 20mg/L de Aero 845 em função do pH.

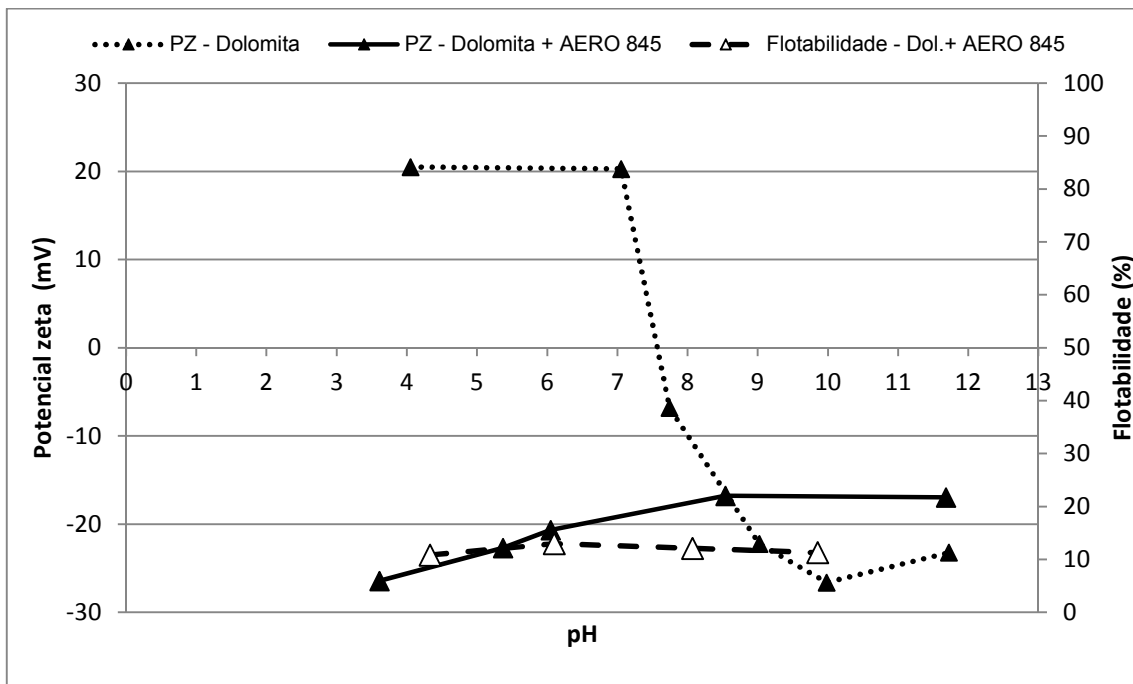


Figura 5.57: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 20mg/L de Aero 845 em função do pH.

5.3.1.7 MC711 (sulfossuccinamato, fornecido pela Cognis)

Nas figuras 5.58 a 5.60, estão mostrados valores de potencial zeta e flotabilidade para apatita, calcita e dolomita na presença de 20mg/L de MC711 (sulfossuccinamato comercial) em função do pH.

A carga superficial da apatita tornou-se ainda mais negativa em $\text{pH} > 4$, evidenciando a interação da superfície mineral com o sítio aniônico do reagente. A interação pode ser considerada específica, pois o reagente foi capaz de interagir com uma superfície com carga de mesmo sinal. A magnitude dessa interação pode ser comprovada pela alta flotabilidade exibida pela apatita em toda a faixa de pH estudada na presença do MC711. Calcita e dolomita comportam-se da mesma forma.

A falta de seletividade observada neste sistema se deve ao fato do reagente MC711 não possuir mais afinidade por uma das superfícies minerais e sim por todas. Em toda a faixa de pH estudada, observou-se elevada flotabilidade e carga superficial negativa da mesma ordem de grandeza para os três minerais.

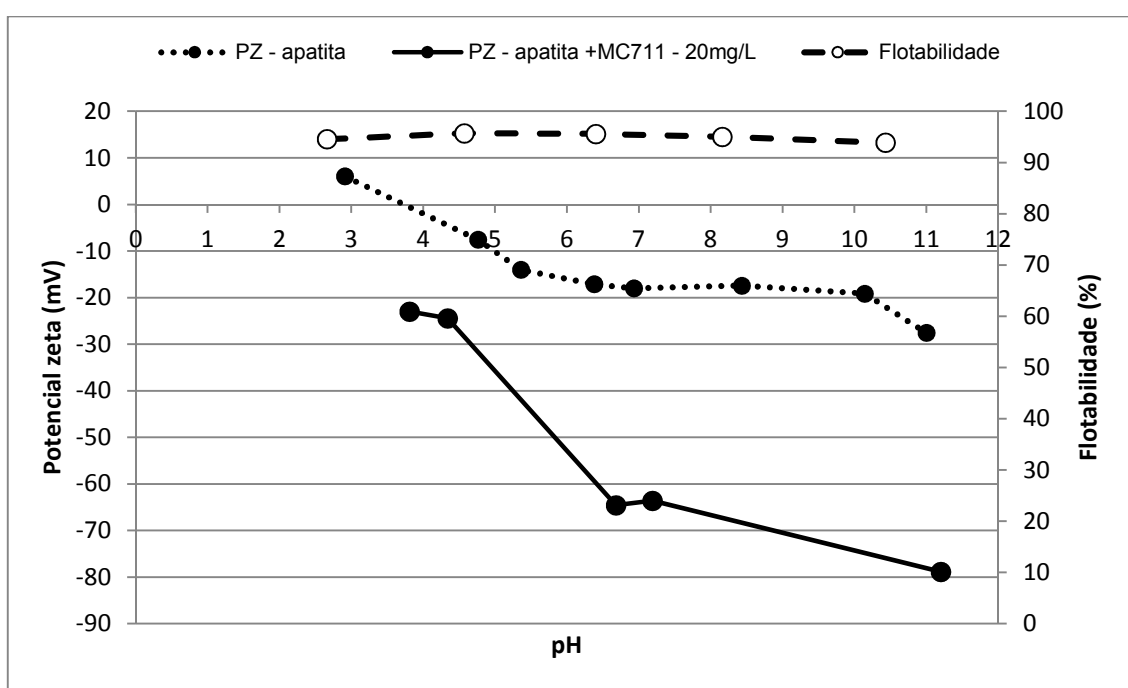


Figura 5.58: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 20mg/L de MC 711 em função do pH.

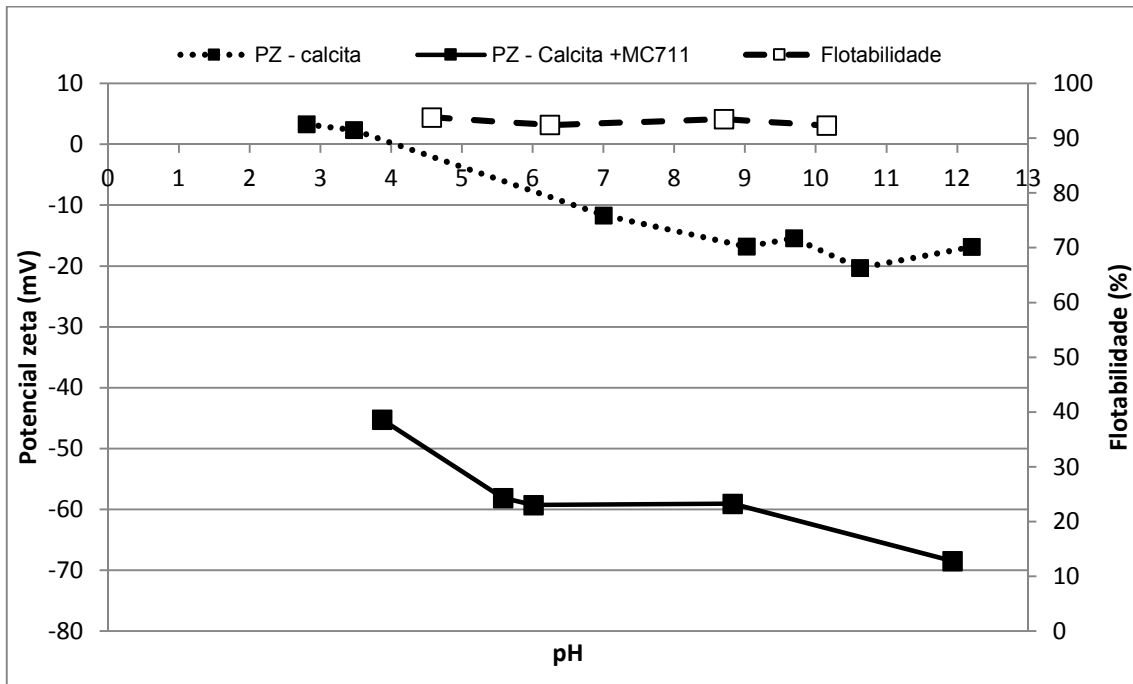


Figura 5.59: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 20mg/L de MC 711 em função do pH.

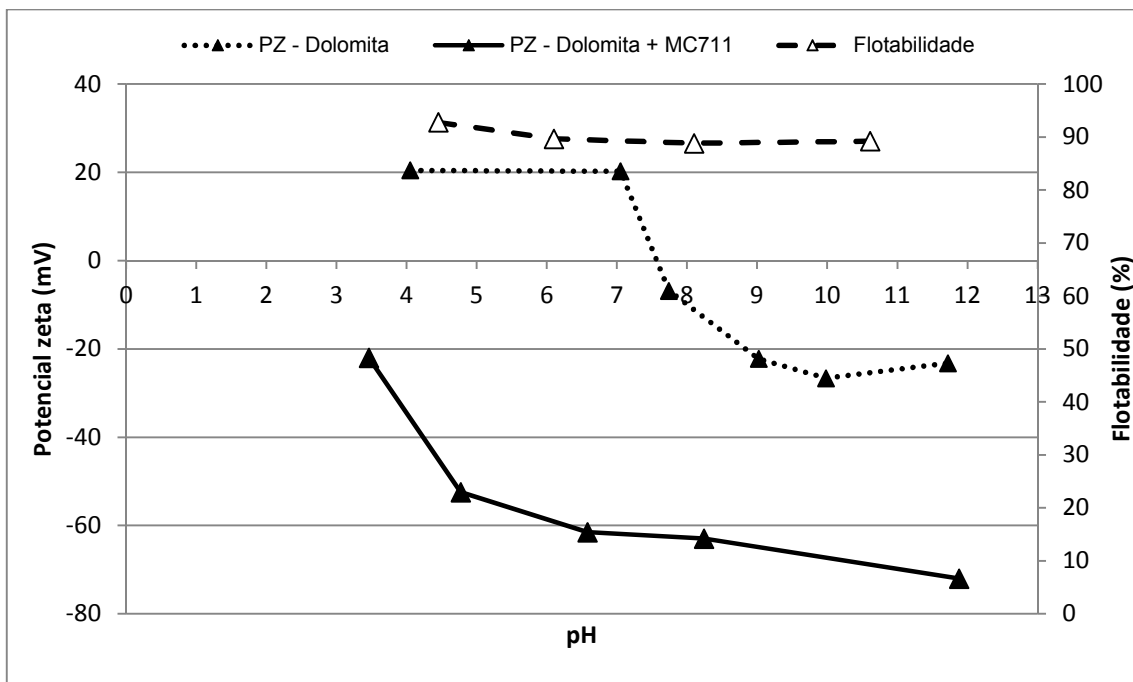


Figura 5.60: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 20mg/L de MC 711 em função do pH.

5.3.2 Coletor catiônico

5.3.2.1 Flotigam EDA (acetato de eteramina, Clariant)

Nas figuras 5.61 a 5.63 estão representados, as medidas de potencial zeta e a flotabilidade, respectivamente, de apatita, calcita e dolomita na presença de 50mg/L de Flotigam EDA (acetato de eteramina).

BRANDÃO e POLING (1988^b) afirmam que o mecanismo de adsorção é a atração eletrostática, que resulta em adsorção específica no caso de coletores catiônicos para flotação de magnesita.

No caso da dolomita, na presença de Flotigam EDA (amina), os valores de potencial zeta não apresentaram grandes variações em magnitude e reversão de carga. Nas regiões onde a dolomita estava com excesso de carga superficial positiva, o potencial zeta manteve-se positivo (pH<8) e nas regiões onde a dolomita já possuía carga superficial negativa, a situação também foi mantida (pH>8). Em toda a faixa de pH estudada, a flotabilidade da dolomita foi <30%, não apresentando qualquer nuance em função da variação do pH. Esse comportamento ilustra a falta de afinidade entre o Flotigam EDA (amina) e a superfície da dolomita.

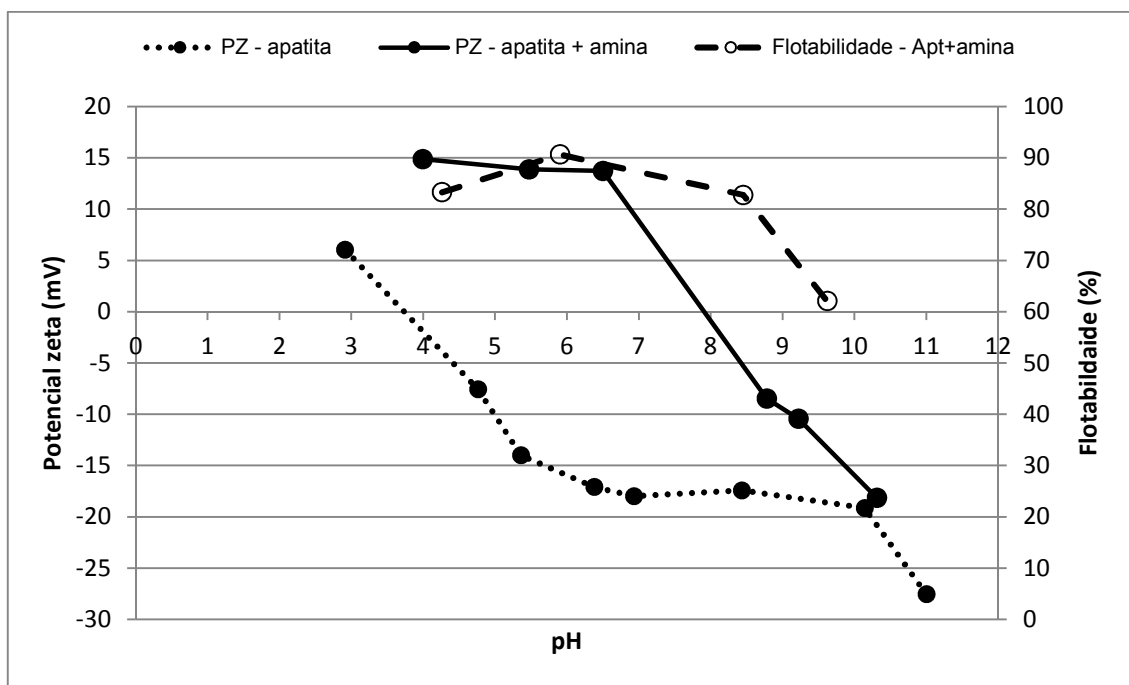


Figura 5.61: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 50mg/L de Flotigam EDA (amina) em função do pH.

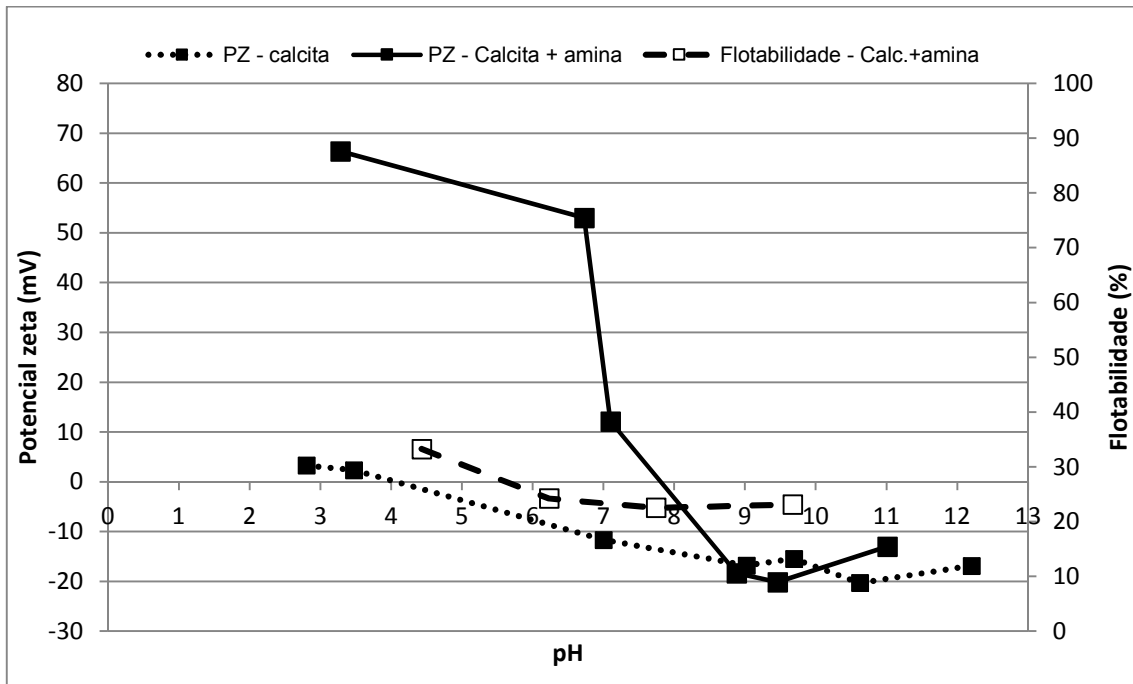


Figura 5.62: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 50mg/L de Flotigam EDA (amina) em função do pH.

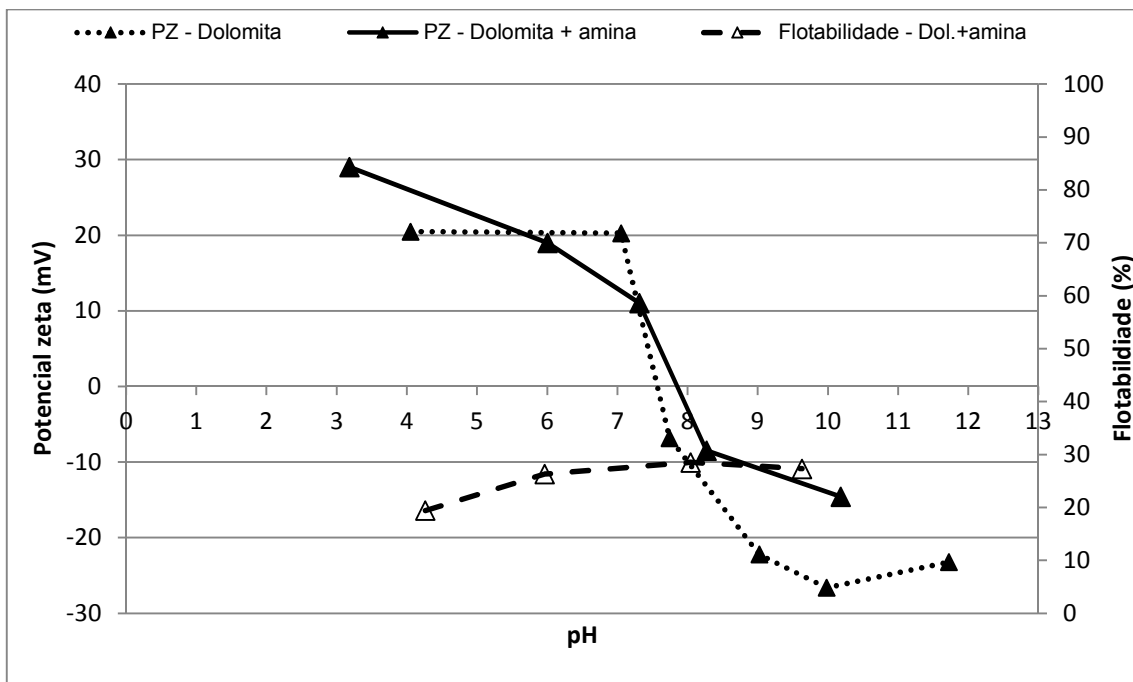


Figura 5.63: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 50mg/L de Flotigam EDA (amina) em função do pH.

5.3.3 Coletores aniônicos

5.3.3.1 Hidrocol (óleo vegetal comercial fornecido pela Hidroveg)

Nas figuras 5.64 a 5.66 estão mostrados valores de potencial zeta e flotabilidade para apatita, calcita e dolomita, respectivamente, na presença de 10mg/L de Hidrocol (óleo vegetal hidrogenado comercial) em função do pH.

A carga superficial da apatita torna-se ainda mais negativa, sobretudo em $7 < \text{pH} < 9$ onde também observa-se a maior flotabilidade (~90%). Esse comportamento é típico de adsorção específica, onde a superfície mineral e o grupo polar do reagente possuem o mesmo sinal (no caso, negativo). O Hidrocol é produzido a partir de rejeitos do processamento de óleos vegetais e, portanto, é composto de ácidos graxos (caráter aniônico). Considerando que o pK_a do ácido oleico ocorre em $\text{pH}=5$, na região $7 < \text{pH} < 9$, a espécie carboxilato (COO^-), responsável pela adsorção, seria dominante. A calcita apresentou comportamento muito similar à apatita.

A dolomita exibiu carga superficial negativa na presença do Hidrocol em toda a faixa de pH estudada. Em $\text{pH} < 7,5$, a superfície da dolomita estava carregada positivamente e após o contato com a solução de Hidrocol, passou a exibir carga negativa. Isto indica que a interação entre a superfície mineral e o reagente inicia-se através do mecanismo de atração eletrostática. Em $\text{pH} > 7,5$, a superfície da dolomita exibe carga negativa que, na presença do Hidrocol, torna-se ainda mais negativa ilustrando a interação específica entre o reagente e a superfície mineral. Em ambos casos, a adsorção final é de natureza química (BRANDÃO e POLING (1988^a)).

O Hidrocol não foi seletivo na separação dos três minerais estudados o que pode ser observado nos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta.

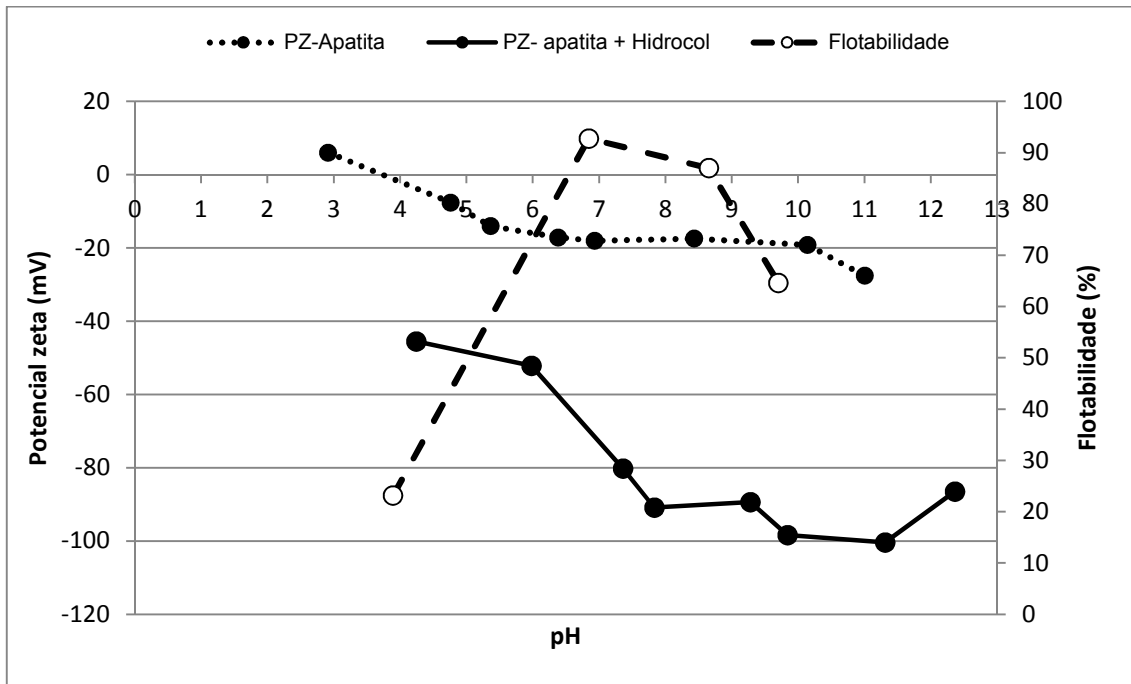


Figura 5.64: Variação do potencial zeta e flotaabilidade de apatita na presença de 10mg/L de Hidrocol em função do pH.

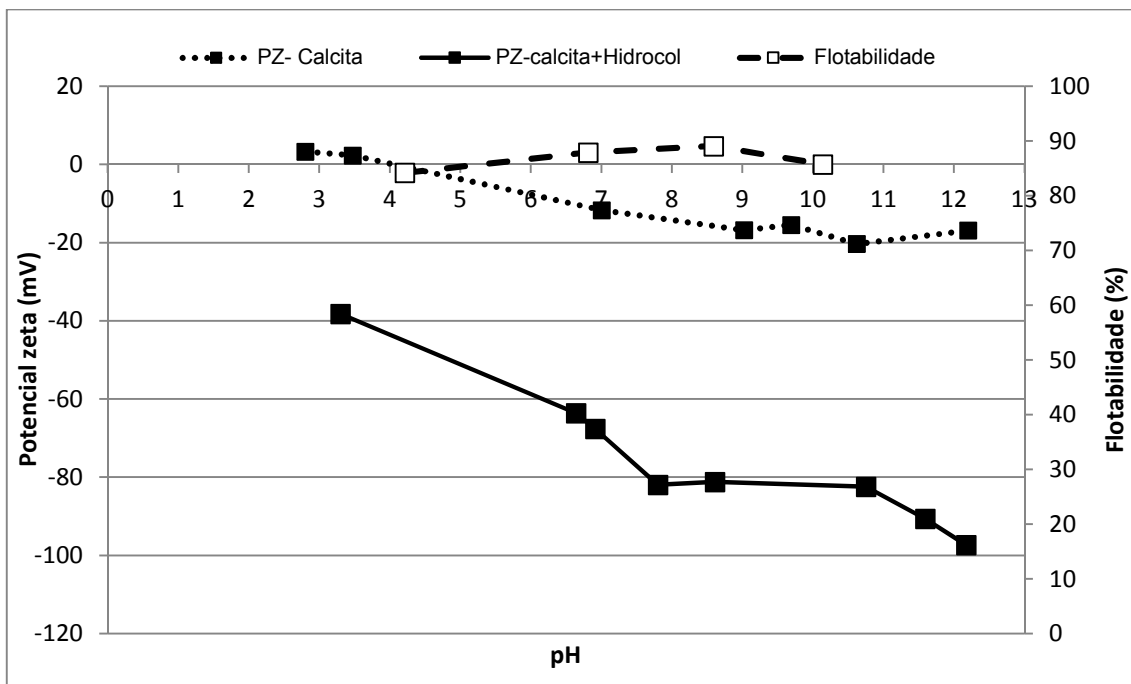


Figura 5.65: Variação do potencial zeta e flotaabilidade de calcita na presença de 10mg/L de Hidrocol em função do pH.

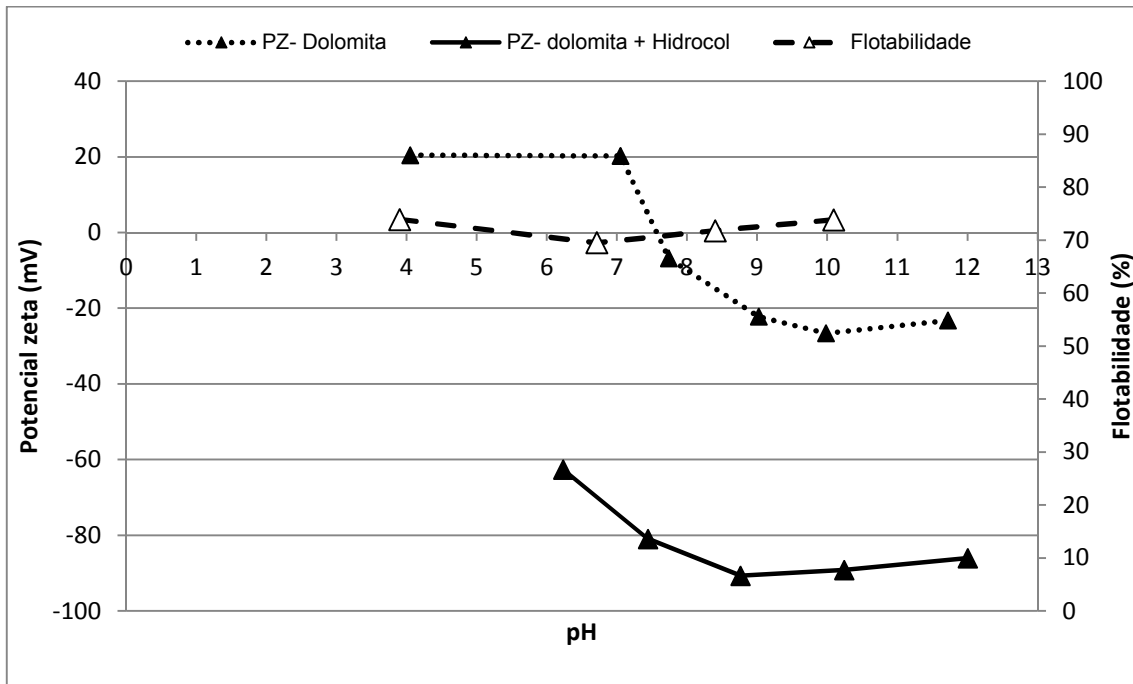


Figura 5.66: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 10mg/L de Hidrocol em função do pH.

5.3.3.2 *Ácido oleico (saponificado em laboratório, fornecido pela Sigma Aldrich)*

Nas figuras 5.67 a 5.69 estão mostrados o potencial zeta e flotabilidade de apatita, calcita e dolomita, respectivamente, na presença de 10mg/L de ácido oleico P.A. saponificado.

Após adição do reagente, a apatita, que apresentava carga superficial positiva em $\text{pH} < 4$, passou a exibir carga superficial negativa após contato com ácido oleico. Na faixa de pH entre 6 e 9, houve um expressivo abaixamento do potencial zeta. Nessa região de pH , também foi observado um aumento na flotabilidade da apatita (~80%). Correlacionando esses dois cenários, pode-se concluir que na região $6 < \text{pH} < 9$, a adsorção do carboxilato foi mais efetiva sobre apatita. Nessa região de pH , os ácidos graxos e seus sabões encontram-se próximos ao pK_a ($\text{pH} = 5$), isto é, moléculas neutras (minoritárias) e íons carboxilatos coexistem. As moléculas neutras são capazes de diminuir a repulsão entre as cabeças polares do íon carboxilato adsorvidas na apatita, tornando mais estável a camada de surfactante adsorvida. Em $\text{pH} > 10$, não foram observadas grandes mudanças na magnitude do potencial zeta da apatita, que manteve-se negativo.

Na faixa de pH entre 6 e 9, a carga superficial da calcita tornou-se mais negativa, em geral, o que é consistente com um adsorvato aniônico como o oleato.

Antes do contato com a solução de ácido oleico, dolomita apresentava carga superficial positiva em $\text{pH} < 7,5$ e carga negativa em $\text{pH} > 7,5$. Após a adição do reagente, houve reversão do sinal da carga superficial, que passou a ser negativa em toda a faixa de pH estudada. Na região de $\text{pH} < 7,5$ ocorre, inicialmente, atração eletrostática entre a superfície da dolomita (carregada positivamente) e os sítios aniônicos do ácido oleico. Em $\text{pH} > 7,5$, a adsorção de íons oleato sobre dolomita passa a ter caráter específico, pois é necessária afinidade química para vencer a repulsão eletrostática entre os sítios aniônicos do mineral e o íon oleato. Em ambos casos, a adsorção final é de natureza química (BRANDÃO e POLING, 1988^a).

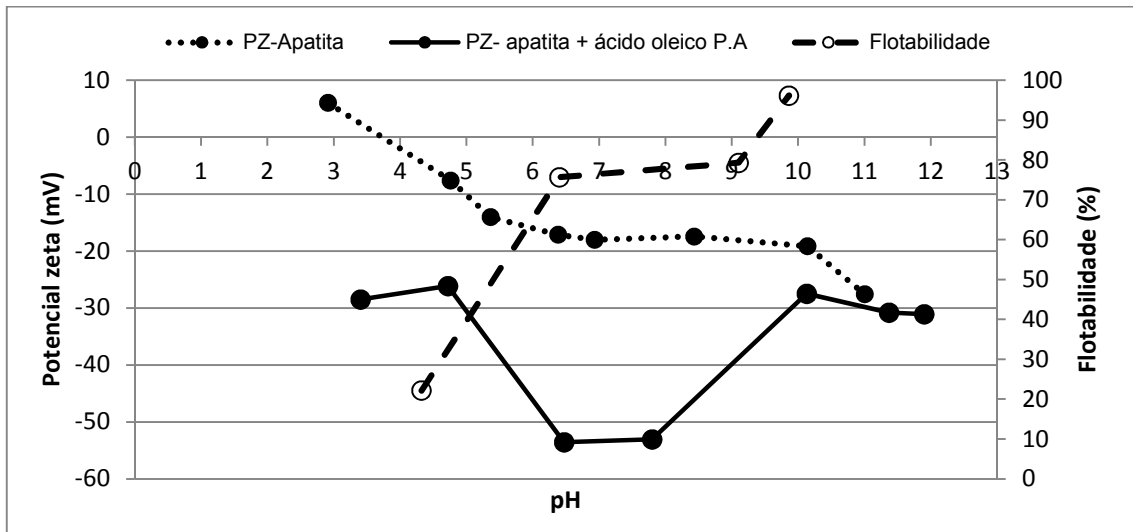


Figura 5.67: Variação do potencial zeta e flotabilidade de apatita na presença de 10mg/L de ácido oleico P.A. em função do pH.

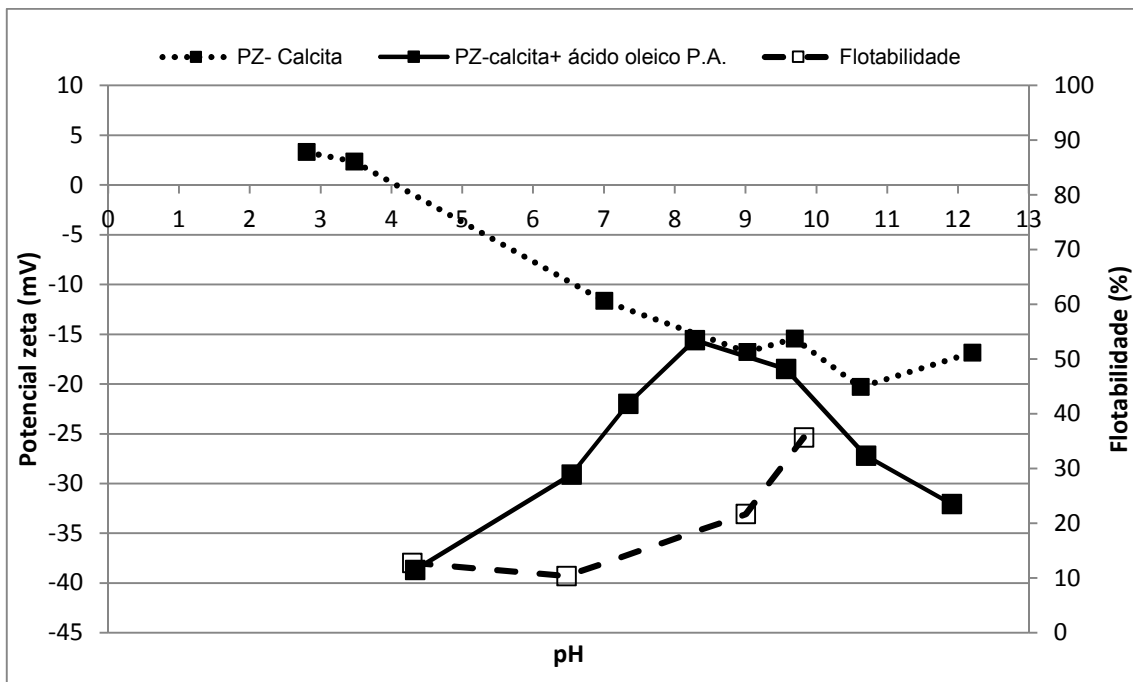


Figura 5.68: Variação do potencial zeta e flotabilidade de calcita na presença de 10mg/L de ácido oleico P.A. em função do pH.

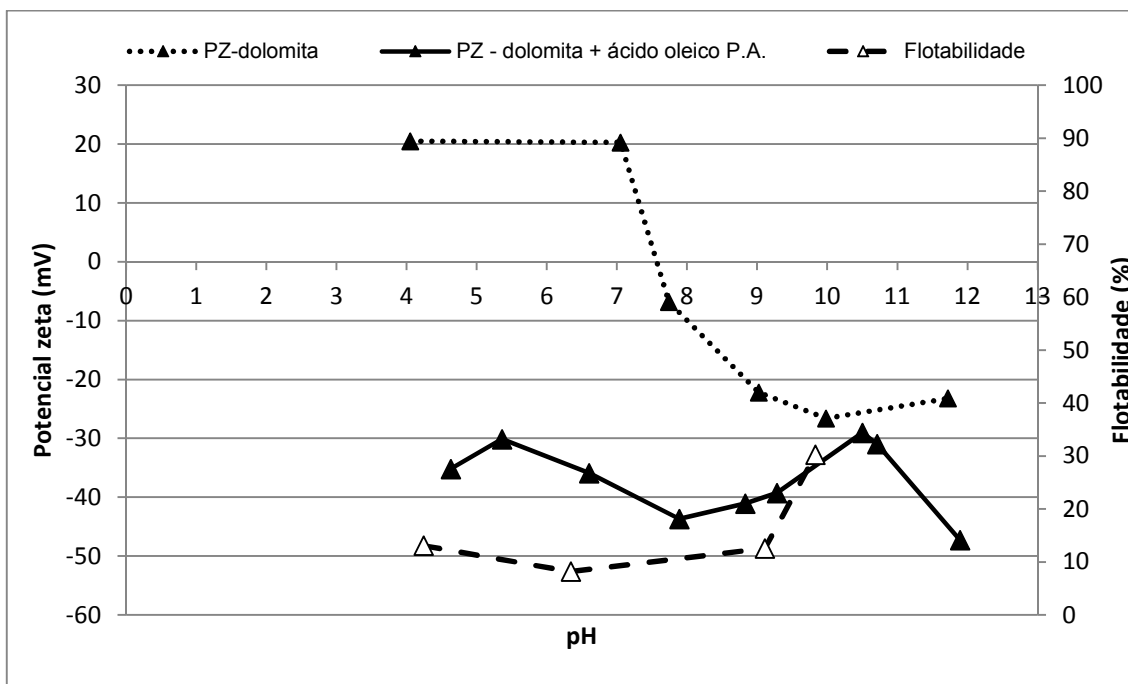


Figura 5.69: Variação do potencial zeta e flotabilidade de dolomita na presença de 10mg/L de ácido oleico P.A. em função do pH.

5.4 Medidas de potencial zeta na presença de CO₂

5.4.1 Medidas de potencial zeta na presença de CO₂ e ausência de reagente

Na figura 5.70, está mostrada a variação da carga superficial de apatita e calcita na presença de CO₂. Após 5 minutos de contato com CO₂, a apatita exibe reversão no sinal de sua carga superficial. A carga superficial positiva pode ser reflexo da formação de hidroxocomplexos de cálcio com CaOH⁺, CaHPO₄⁺ entre outros (SOMASUNDARAN et al., 1985). A calcita apresenta carga superficial positiva na presença de CO₂ apenas em um ponto (15 minutos de contato), o indica a instabilidade dos hidroxocomplexos de cálcio formados em sua superfície além da instabilidade da química aquática (não houve tempo suficiente para atingir o equilíbrio).

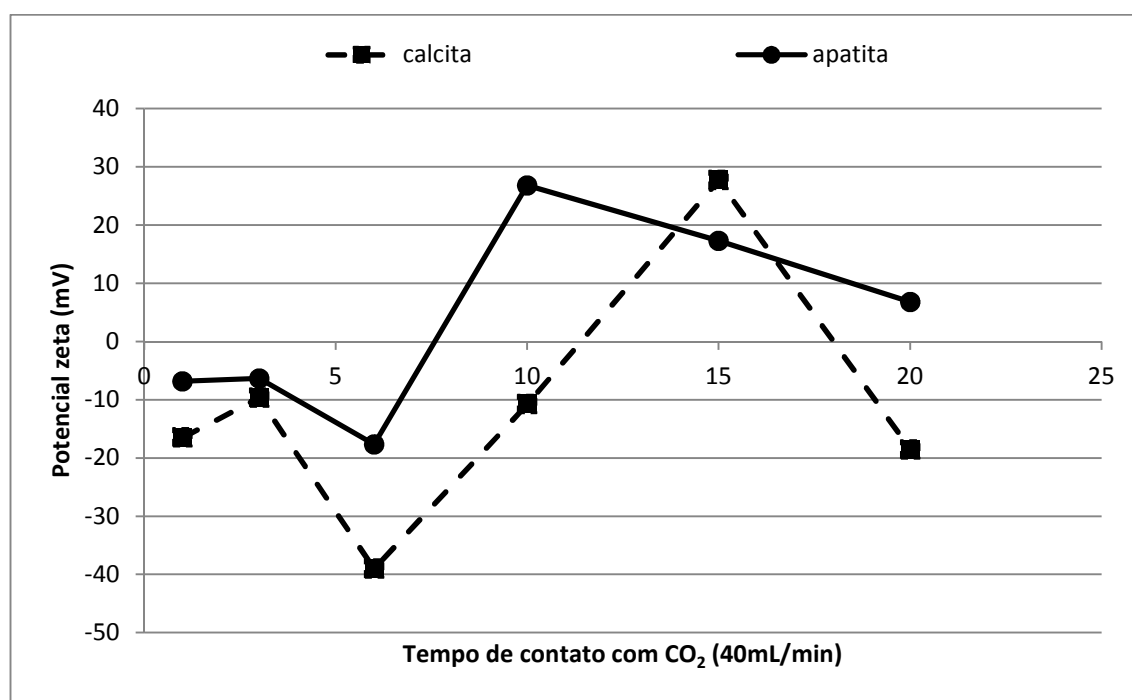


Figura 5.70: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita em função do tempo de contato com CO₂.

5.4.2 Medidas de potencial zeta na presença de CO₂ e reagentes

Na figura 5.71, estão mostrados os valores de potencial zeta para apatita e calcita na presença de CO₂ e do reagente Hamposyl O (oleoilsarcosina comercial). Não houve grandes variações na magnitude da carga superficial dos dois minerais, que manteve-se negativa nas diversas proporções de CO₂. Ao comparar os valores da

carga superficial da apatita com Hamposyl O na presença e na ausência de CO₂, nota-se que a presença do CO₂ torna a carga superficial da apatita ainda mais negativa. O mesmo ocorre com a calcita. O pH da suspensão mineral após a flotação com CO₂ estava ligeiramente ácido (4,2 < pH < 5,0 para apatita e calcita).

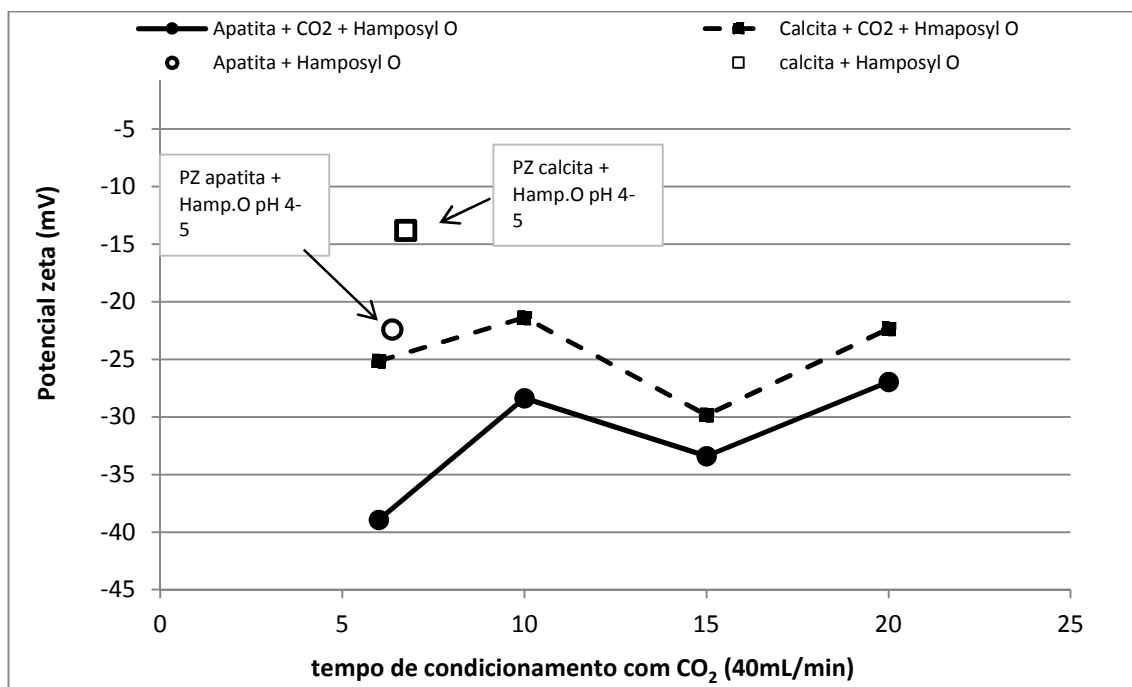


Figura 5.71: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita na presença de CO₂ e Hamposyl O.

Na presença de CO₂ e amina, observou-se uma queda nos valores de potencial zeta da calcita (66mV para 15mV na presença de CO₂) na mesma condição de pH. Para a apatita, o contato com CO₂ não alterou a carga superficial significativamente. O pH da suspensão mineral após a flotação com CO₂ estava ligeiramente ácido (4,6 < pH < 5,1 para apatita e calcita).

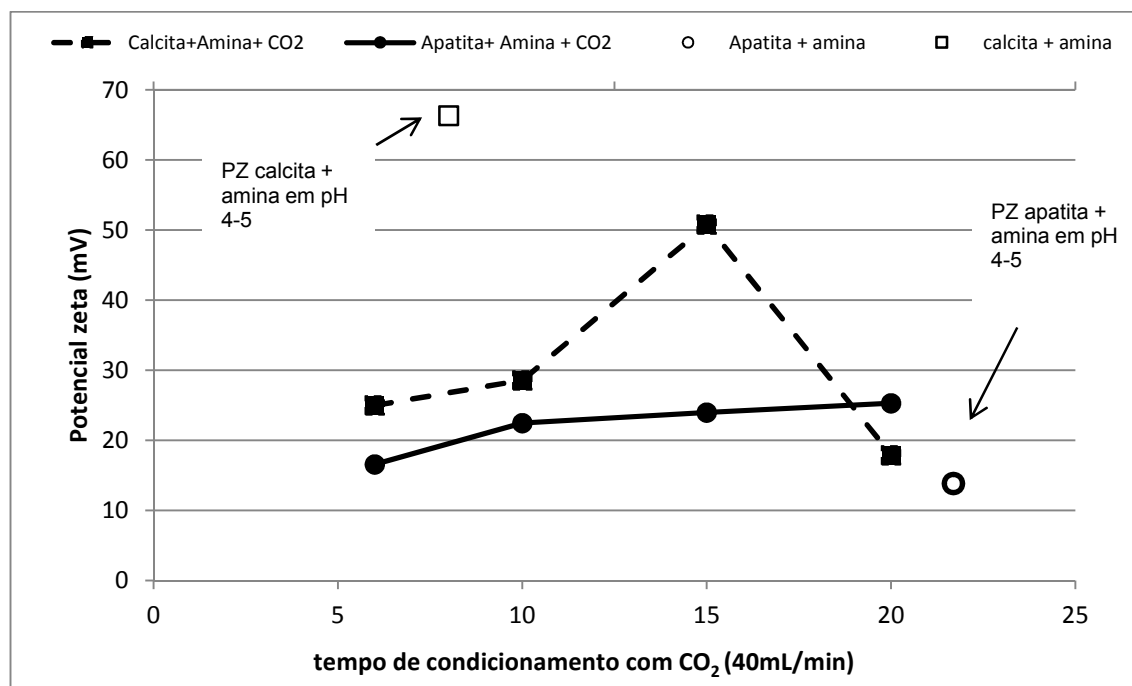


Figura 5.72: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita na presença de CO₂ e Flotigam EDA (amina).

Na presença de CO₂ e ácido oleico saponificado, a carga superficial da apatita saltou de -30mV até +15mV. A calcita manteve a carga superficial negativa nas condições estudadas. Após 20 minutos de contato com CO₂, observa-se que a apatita desenvolveu carga superficial positiva e a calcita manteve carregada negativamente. Nessa condição, a apatita apresentou flotabilidade em torno de 70% e a calcita, 10%. O CO₂ pode ser responsável pela aceleração das reações que ocorrem entre os íons da rede cristalina e as moléculas de surfactante em solução. De alguma forma, essas reações são mais efetivas sobre a apatita (fosfato) do que sobre a calcita (carbonato). O pH da suspensão mineral após a flotação com CO₂ estava ligeiramente ácido (4,6<pH<4,9 para apatita e calcita).

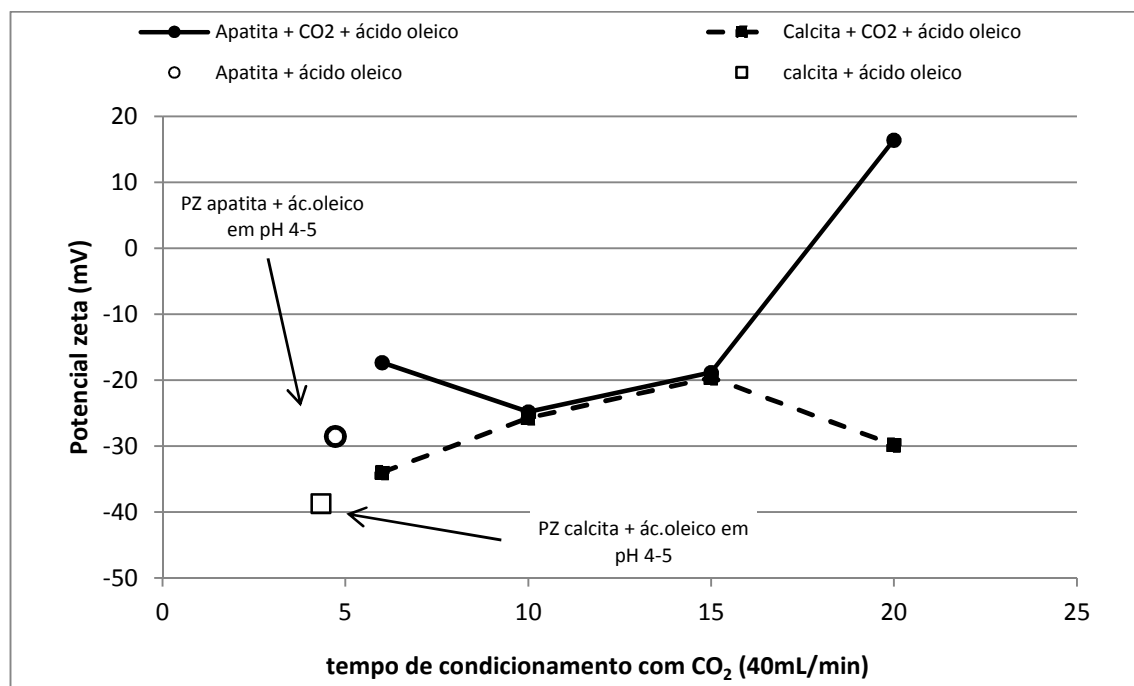


Figura 5.73: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita na presença de CO₂ e ácido oleico P.A.

Na presença de CO₂, o MC711 (sulfossuccinamato comercial) não provoca alterações seletivas sobre apatita e calcita como pode ser visto na figura 5.74. Ao comparar os valores de potencial zeta na presença e ausência de CO₂, observa-se que os valores de potencial zeta tornam-se menos negativos. Nessas condições, podem ocorrer diversas reações de formação/precipitação de hidroxocomplexos com carga residual positiva, que poderiam explicar esse comportamento. O pH da suspensão mineral após a flotação com CO₂ estava ligeiramente ácido (4,5 < pH < 4,8 para apatita e calcita).

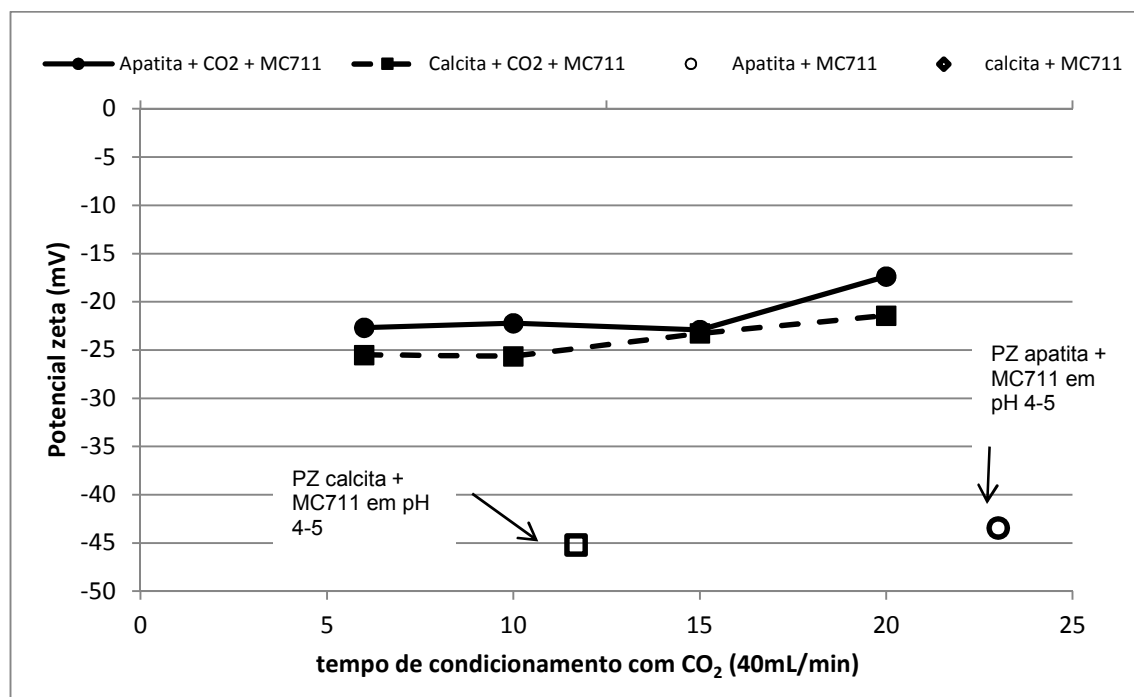


Figura 5.74: Evolução do potencial zeta de apatita e calcita na presença de CO₂ e MC711.

6 Conclusões

As conclusões deste trabalho podem ser assim resumidas:

1) Coletores zwitteriônicos

Os reagentes zwitteriônicos testados não mostraram seletividade na separação de apatita, calcita e dolomita. Oleoilsarcosina, lauroilsarcosina e Berol 867 não foram eficazes na adsorção seletiva entre os carbonatos e o fosfato. O sucesso dos reagentes da família das sarcosinas nos minérios de origem ígnea da Finlândia e Rússia pode estar associado a características de rugosidade das superfícies minerais e/ou ao grau de cristalinidade dos carbonatos presentes.

O Aero 845 (sulfossuccinamato comercial Cytec) foi o reagente que apresentou a melhor resposta em termos de seletividade entre as superfícies minerais. Contudo, os sulfossuccinamatos só foram efetivos na microflotação de apatita em pH muito ácido ($\text{pH} < 4$).

As medidas de potencial zeta indicaram que, na adsorção dos coletores zwitteriônicos, somente as espécies aniônicas foram ativas.

2) Coletor catiônico

Surpreendentemente, o Flotigam EDA (acetato de eteramina) mostrou-se eficaz na flotação de apatita, em detrimento da calcita e dolomita sem uso de depressor. O coletor se mostrou sensível ao pH e com maior afinidade pela superfície da apatita.

3) Coletores aniônicos

O Hidrocol e o ácido oleico mostraram comportamentos típicos de ácidos graxos, cuja recuperação mais pronunciada se dá entre pH 6 a 8, onde há presença de ambas espécies: aniônica e neutra. A melhor condição de seletividade foi observada para o ácido oleico e foi atribuída à sua pureza química, quando comparado ao Hidrocol, que tem conteúdo considerável de impurezas.

4) Efeito do CO_2

O uso de CO_2 como modificador de superfície não melhorou significativamente a seletividade em nenhum dos sistemas de reagente estudados.

7 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar o desempenho de alquileteraminas comerciais em testes de flotação em bancada para um minério sílico-carbonatado típico;
- avaliar a combinação de ácidos graxos + sulfossuccinamatos como coletores em sistemas de flotação de fosfatos/carbonatos;
- avaliar a incipiente seletividade mostrada na flotação de fosfatos e carbonatos usando MC711 e CO₂ como modificador de superfície.
- estudar o uso dos coletores zwitteriônicos associados aos depressores mais interessantes, como amidos e compostos de carboximetilcelulose adequados.

8 Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE. **Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de Itataia.** [s.l.] Escola de Engenharia da UFMG, 2010.

ALECRIM. Recursos Minerais do Estado de Minas Gerais. In: **Recursos Minerais do Estado de Minas Gerais.** Belo Horizonte: Ed. Metais de Minas Gerais S/A-METAMIG, 1982. p. 131–136.

AMARAL. Geologia do fosfato. In: SCHOBENHAUS, C., COELHO, C. E. S. (Ed.). **Principais depósitos minerais do Brasil.** [s.l.: s.n.]. p. 634.

ARBITER. **Beneficiation of ores by froth flotation using sulfosuccinamates,** 1969.

ASSIS, S.M., SILVA, J.M., ARAUJO. A new approach for the flotation of brazilian carbonated phosphate ores. **Developments in Mineral Processing,** v. 10B, p. 1561–1572, 1988.

BOYKO, N.N., RJABOV, Y.V., ROSLOVA, Z.P., VDOVICHENKO, N.N., BOYKO, A.YU., MIKHALIN, A.P. MASLOV, A.D., KELNIC. **The investigations of the mechanism of the apatite flotation by N-acyl amino acids from Khininy's apatite-nepheline ores under water recycling conditions** (E. Forssberg, Ed.)XVI International Mineral Processing Congress. **Anais...**1988

BRANDÃO. **Notas de aula da disciplina Agregação/dispersão**Escola de Engenharia da UFMG, , 2009.

BRANDÃO, P.R.G., POLING. **The selective flotation of coarse crystalline magnesite with anionic and cationic collectors**International Symposium on Refractories. **Anais...**Hangzhou: Publ. Inter'l. Academic Publ., 1988

BRANDÃO, P.R.G., POLING. **Flotation of magnesite with sodium oleate as collector: an infrared spectrometric study**XVI International Mineral Processing Congress. **Anais...**Estocolmo, Suécia: ElsevierScience Publ., 1988

BULATOVIC. **Handbook of flotation reagents.** [s.l.] Elsevier Science & Technology Books, 2007. p. 448

BUNNAUL. Investigation on cassiterite flotation. **J. Sci. Tech,** v. 6, p. 181–184, 1984.

CARVALHO, W.T.; BRESSAN. Depósitos de fosfato, nióbio, titânio, terras raras e vermiculita de Catalão I - Goiás. In: SCHOBENHAUS, C., COELHO, C. E. S. (Ed.). **Principais depósitos minerais do Brasil.** [s.l.: s.n.]. p. 634.

CHEMICAL. **Dow Chemical.** Disponível em: <www.dowhaltermann.com>.

CLERICI, C., MORANDINI, A.F., MANCINI, A., MANCINI. Flotation of a phosphate rock with carbonate-quartz gangue. In: JONES, M.J.; OBLAT, R. (Ed.). **Reagents in the mineral industry**. [s.l.] The Institute of Mining and Metallurgy, 1984.

CRODASINICS. **Crodasinics**. Disponível em: <www.crodausa.com/datasheets/Crodasinic_HC&FS_HI-151_R2.pdf>.

CYTEC. **Ficha de dados de segurança**, 2006.

DNPM. **Economia Mineral. Cap. 7. Mineração para o agronegócio**. [s.l: s.n.].

EL-SHALL, H., ZHANG, P., ABDEL-KHALEK, N.A., EL-MOFTY. Beneficiation technology of phosphate: Challenges and solutions. **Minerals & Metallurgical Processing**, v. 21, n. 1, p. 17–26, 2004.

FUERSTENAU, D.W., RAGHAVAN. Flotation Fundamentals. In: FUERSTENAU, D. W. . G. J. R.-H. Y. (Ed.). **Froth Flotation: a century of innovation**. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2007. p. 904.

FUERSTENAU, M.C., PALMER. Anionic flotation of oxides and silicates. In: AIME (Ed.). **Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume**. New York: [s.n.]. p. 148–196.

GARRELS, R.M., CHRIST. Solutions, Minerals and equilibria. In: California: Freeman, Cooper & Company, 1965.

GUIMARÃES, G.C. LIMA, R.M.F., OLIVEIRA. Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG , usando o coletor óleo de soja hidrogenado. **REM: Revista da Escola de Minas**, v. 57, n. 3, p. 203–207, 2004.

GUIMARÃES, R. C., ARAUJO, A. C., PERES. Reagents in igneous phosphate ores flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 199–204, 2005.

HANNA, H.S., SOMASUNDARAN. Flotation of salt-type minerals. In: FUERSTENAU, M. C. (Ed.). **Flotation - A.M. Gaudin Memorial Volume**. [s.l.] American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1976. p. 197–272.

HANUMANTHA RAO, K., BRITT-MARIE, A., FORSSBERG. Flotation of phosphatic material containing carbonatic gangue using sodium oleate as collector and sodium silicate as modifier. **International Journal of Mineral Processing**, v. 26, p. 123–140, 1989.

HIRVA, P., TIKKA. Ab initio study on the interaction of anionic collectors with calcite and dolomite surfaces. **Langmuir**, v. 18, p. 5002–5006, 2002.

IBRAM. **Estatísticas. Fosfato**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <WWW.ibram.org.br/150/15001005.asp.ttCD_CHAVE=21655>.

IFA. **IFA. Statistics**. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org/ifa/Home-Page/STATISTICS/Fertilizer-supply-statistics>>.

KHALEK. Separation of dolomite from phosphate minerals by flotation with a new amphoteric surfactant as collector. **Transactions Inst. Min. Metall.**, v. 110, n. Section C: Mineral Process. Extr.Metall., p. 89–94, 2001.

KIUKKOLA. **Selective flotation of apatite from low-grade phosphorus ore containing calcite, dolomite and pholopite** Proceedings of 2nd International Congress on Phosphorus Compounds. **Anais...**Boston: 1980

KIUKKOLA, K., SEPPÄLÄ, J., AIRAKSINEN, T., AALTONEN. **Selective flotation of apatite from glimerite ore at the Sillinjärvi mine of Kemira Oy, Finland**XIV International Mineral Processing Congress. **Anais...**Toronto, Canadá: 1982

LEAL FILHO. **A seletividade na separação apatita/silicatos por flotação: subsídios para a solução de problemas tipicamente brasileiros.** [s.l.] Escola Politécnica da USP, 1999.

LEJA. **Surface Chemistry of froth flotation.** [s.l: s.n.]. p. 758

LOPES. **Flotação direta de minério de ferro.** [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., ALMEIDA. **Tratamento de minérios.** 3a. ed. [s.l.] CETEM, 2002. p. 850

MELO. Depósitos de fosfato, titânio e nióbio de Tapira, Minas Gerais. In: SCHOBENHAUS, C., COELHO, C. E. S. (Ed.). **Principais depósitos minerais do Brasil.** [s.l: s.n.]. p. 634.

MILLER, J D., NALASKOWSKI. Semisoluble salts. In: FUERSTENAU, M.C., GRAEME JAMESON, R.-H. Y. (Ed.). **Froth Flotation: a century of innovation.** Littleton, Colorado: [s.n.]. p. 513–519.

OLIVEIRA, J. A., LUZ, J.A.M., FERREIRA. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico. **REM: Revista da Escola de Minas**, v. 59, n. 4, p. 385–390, 2006.

OZCAN, O., BULUTCU, A.N., SAYAN, P., RECEPOGLU. Scheelite flotation: a new scheme using oleoyl sarcosine as collector and alkyl oxine as modifier. **International Journal of Mineral Processing**, v. 42, p. 111–120, 1994.

PEARSE. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Miner**, v. 18, p. 139–149, 2005.

PERES, A.E.C., ARAUJO, A.C., EL SHALL, H., ZHANG, P., KHALEK. Plant practice: non sulfide minerals. In: MAURICE C FUERSTENAU, GRAEME JAMESON, R. Y. (Ed.). **Froth Flotation. A century of innovation.** Littleton: Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 2007. p. 845–857.

PUGH, R., STENIUS. Solution Chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite. **International Journal of Mineral Processing**1, v. 15, p. 193–218, 1985.

RAO. **Surface Chemistry of froth flotation**. 2a. ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. p. 744

RODRIGUES, A.J., BRANDÃO. **The degree of cristallinity and the crystal chemistry of apatites: Implications to processing** Proceeding of 5th International Congress on Applied Mineralogy. **Anais...**Warsaw, Poland: 1996

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

SANTOS OLIVEIRA. **Minério fosfático sílico-carbonatado: estudo fundamental**. [s.l.] UFMG, 2007.

SANTOS, R.L.C., SOBRAL, L.G.S>, ARAÚJO, R.V.V. **Produção de fosfato no Brasil: Complexo de mineração de Tapira/Fosfertil**XIX ENTMME - Recife - Pernambuco. **Anais...**2002

SIS; CHANDER. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 587–595, 2003.

SMITH. Cationic and amphoteric collectors. In: SOMASUNDARAN, P.; MOUDGIL, B. M. (Ed.). **Reagents in Mineral Technology - Surfactant Science**1. New York: Marcel Dekker, 1988. p. 219–256.

SOMASUNDARAN, P., OFORI AMANKONAH, J., ANANTHAPADMABHAN. Mineral-solution equilibria in sparingly soluble minerals systems. **Colloids and Surfaces**1, v. 15, p. 309–333, 1985.

SOMASUNDARAN, P., ZHANG, L., HEALY, T.W., DUCKER, W., HERRERA-URBINA, R., FUERSTENAU. Adsorption of surfactantes and its influence on the hydrodynamics of flotation. In: FUERTENAU, M. C. . G. J. R.-H. Y. (Ed.). **Froth Flotation - a century of innovation**. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2007. p. 904.

SOUZA. **Balanço Mineral Brasileiro - DNPM**. [s.l: s.n.].

USGeological Survey, (2007). U.S. Department of the Interior DIRK KEMPTHORNE, Secretary. United States Government Printing Office, Washington: 2007.

9 Anexos

9.1 Quantificação do arraste hidrodinâmico e tempos de condicionamento para apatita, calcita e dolomita na presença de Hamposyl O (oleoil sarcosina comercial), Hidrocol (derivado de óleos vegetais), Aero 830 (sulfossuccinamato comercial)

apatita	TESTE	1	2
	Flotado (g)	0,0055	0,0089
	Afundado (g)	0,9735	0,9834
	arraste (%)	0,56	0,90
	Arraste médio (%)	0,73	
calcita	TESTE	1	2
	Flotado (g)	0,0091	0,0119
	Afundado (g)	0,883	0,9023
	arraste (%)	1,02	1,30
	Arraste médio (%)	1,16	
dolomita	TESTE	1	2
	Flotado (g)	0,0137	0,0139
	Afundado (g)	0,9515	0,9033
	arraste (%)	1,42	1,52
	Arraste médio (%)	1,47	

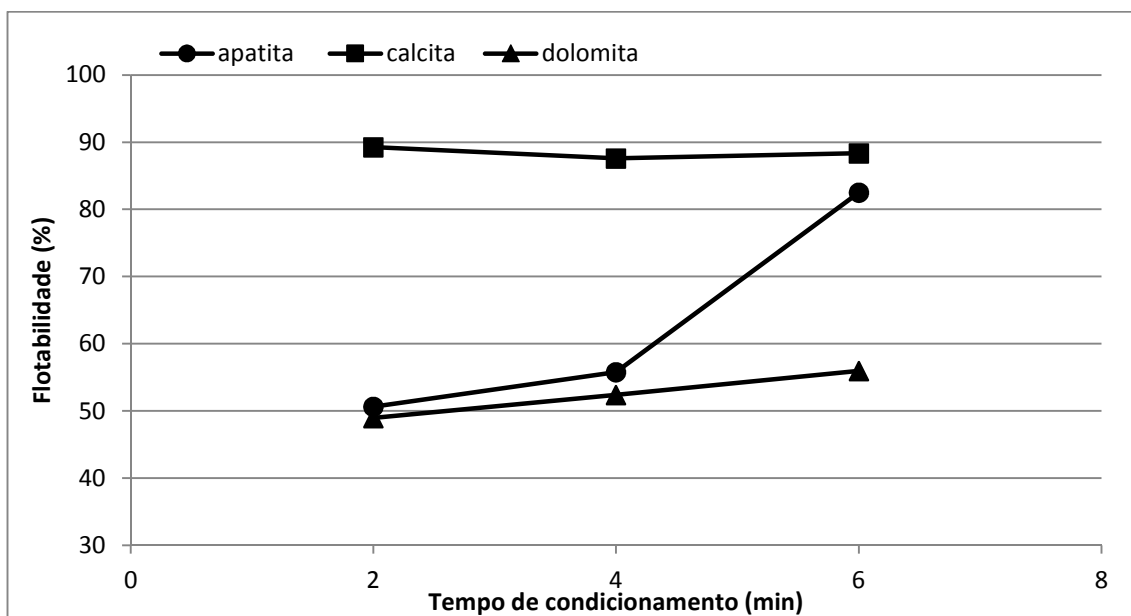


Figura 9.1: Flotabilidade x tempo de condicionamento de apatita, calcita e dolomita com Hamposyl O (oleoilsarcosina). Dosagem aplicada: 5mg/L; pH 9.

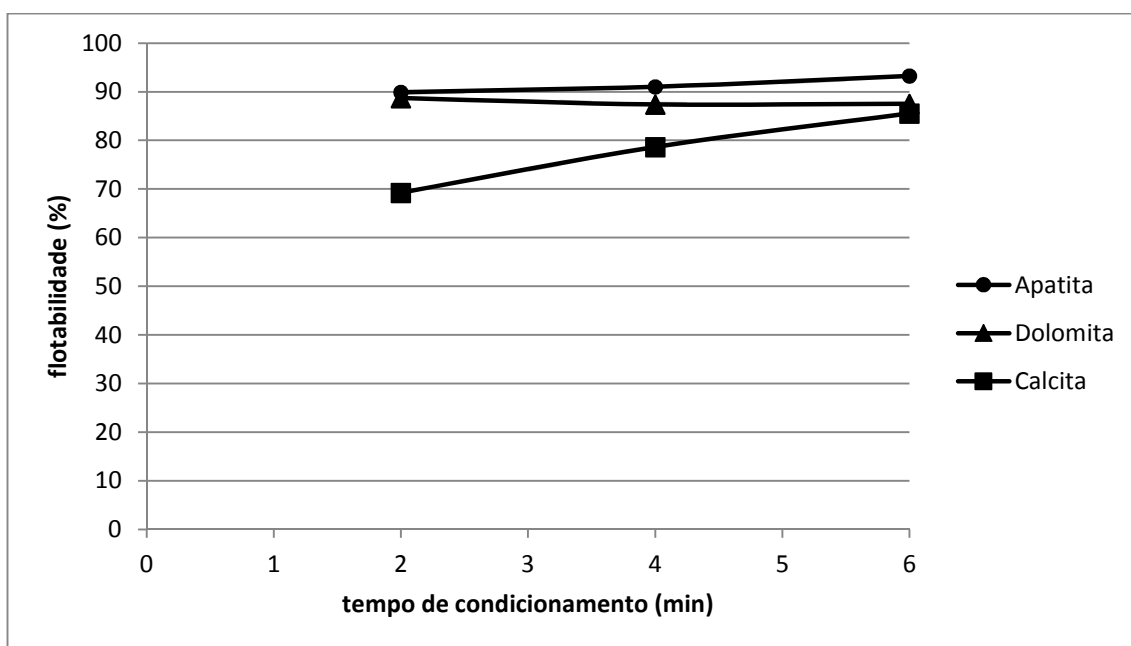


Figura 9.2: Flotabilidade de apatita, calcita e dolomita em função do tempo de condicionamento com Hidrocol. Dosagem usada: 10mg/L; pH 8,5.

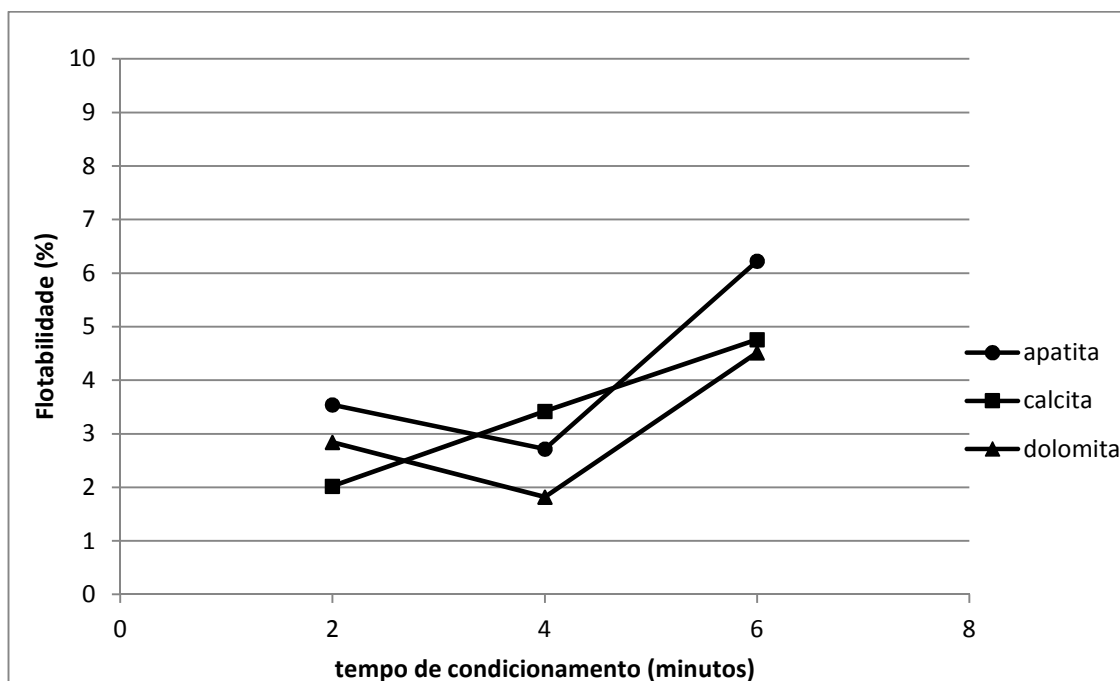


Figura 9.3: Flotabilidade de apatita, calcita e dolomita em função do tempo de condicionamento com Aero 830 (sulfossuccinamato, Cytec). Dosagem usada: 5mg/L; pH 5.

9.2 Informações relevantes sobre os reagentes usados nesta tese

Todas as informações abaixo foram fornecidas pelos respectivos fabricantes.

Nome comercial	Componente/ CAS nº	%	Fabricante
Aero 845	N-(1,2 tetrasodium, sulfosuccinamate de dicarboxyethyl)-N-Octadecyl (38916-42-6)	<20%	Cytec
	Etanol (64-17-5)	<5%	
	Tetrasodio N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecenil sulfosuccinamate (81869-18-3)	<15%	
Aero 830	Sulfosuccinamato N-octadecil disódico 14481-60-8	< 36%	
Hamposyl O	Oleoilsarcosine (110-25-8)	68%	Chattem Chemicals (Hampshire)
	Mistura de sarcosina e derivados de ácidos graxos	26%	
	Ácido oleico (112-80-1)	4%	
Hamposyl L	N-lauroil sarcosina (97-78-9)	95%	
	Ácido láurico (143-07-7)	5%	

9.3 Difractogramas das amostras minerais usadas nos ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta

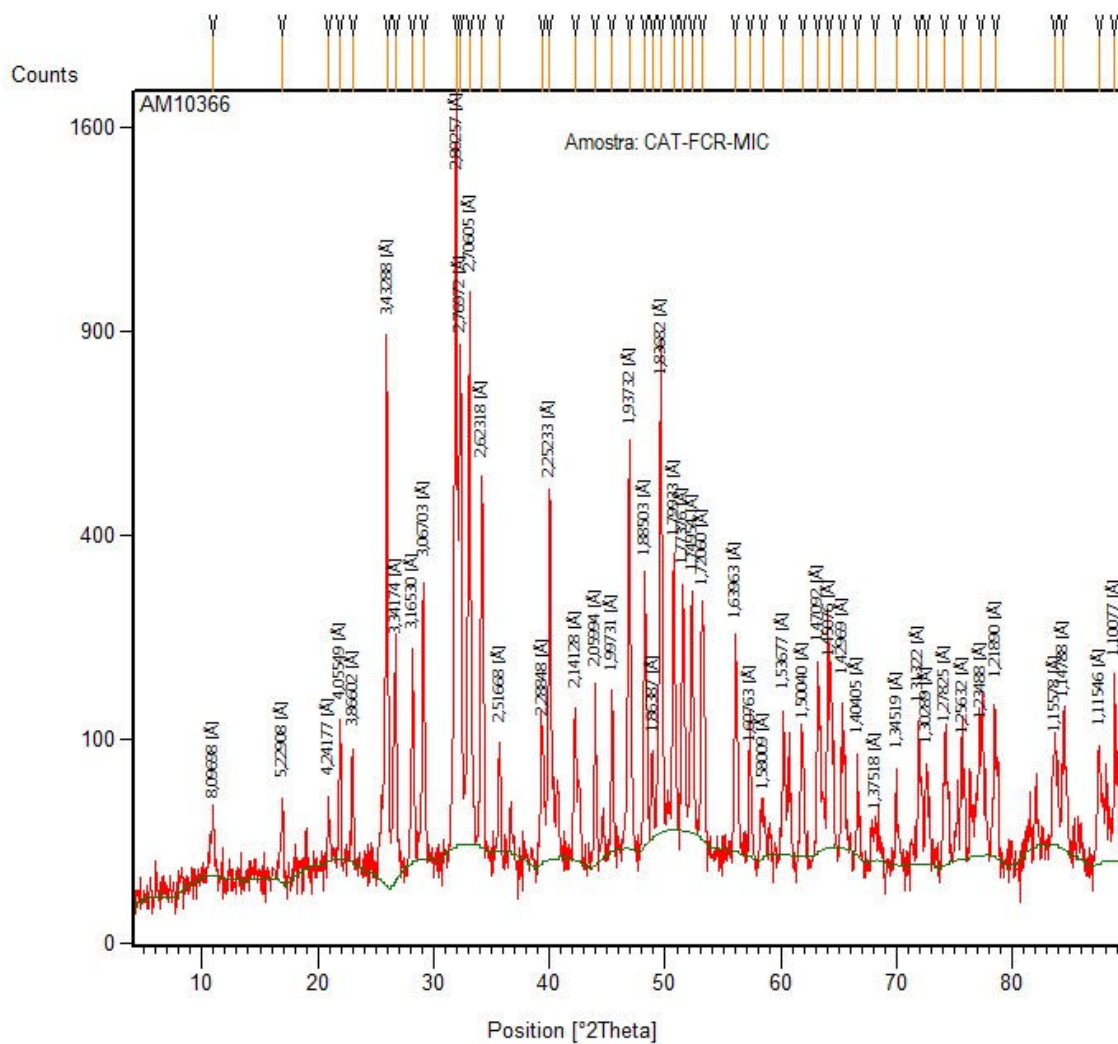


Figura 9.4: Difractograma da amostra de apatita.

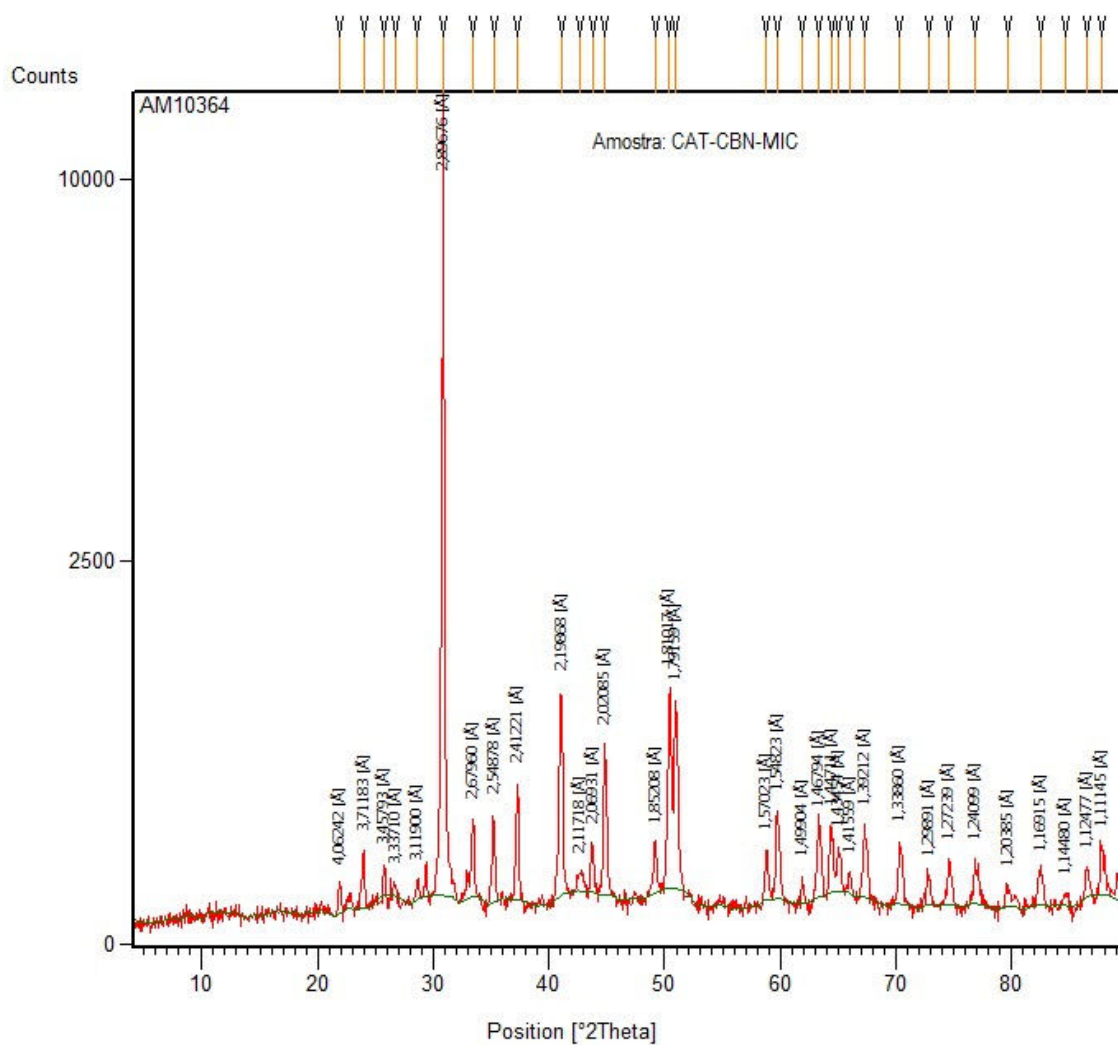


Figura 9.5: Difratoograma da amostra de dolomita.

9.4 Obtenção das medidas de potencial zeta

1. Preparo da suspensão

1.1 Preparação do mineral

A suspensão ideal deve conter partículas coloidais, isto é, com tamanho entre 1nm ($10^{-3}\mu\text{m}$) a 1000nm ($1\mu\text{m}$). Em geral, usa-se a fração de partículas -38 μm (-400#).

1.2 Preparo do eletrólito de suporte ou eletrólito indiferente

As suspensões deve ser preparadas com **ÁGUA DESTILADA**. Muitas vezes, é comum usar eletrólito de suporte, para manter a força iônica constante e melhorar a estabilidade das medidas de potencial zeta. Os eletrólitos mais comuns e as concentrações usadas estão mostrados na tabela abaixo.

Nome do reagente	Fórmula química	Concentração usualmente aplicada
Nitrato de potássio	KNO_3	$10^{-3} - 10^{-5} \text{ mol/L}$
Cloreto de potássio	KCl	$10^{-3} - 10^{-5} \text{ mol/L}$
Cloreto de sódio	NaCl	$10^{-3} - 10^{-5} \text{ mol/L}$

Ao preparar essas soluções, use **água DESTILADA**.

1.3 Tempo de equilíbrio – tempo de sedimentação

Em vez de fragmentar ainda mais a amostra mineral para que as partículas tenham dimensões coloidais, pode-se deixar a suspensão em repouso, calculando o tempo de sedimentação necessário para que as partículas com tamanho adequado permaneçam em suspensão.

$$t = \frac{9 \cdot h \cdot \eta}{2 \cdot (d_p - d_f) \cdot g \cdot r^2}$$

Onde

t = tempo de sedimentação em segundos;

h = altura de sedimentação (altura da proveta) em centímetros;

r = raio da partícula em centímetros;

η = viscosidade da água = 0,008937 poise;

d_p = densidade da partícula em g/cm³;

d_f = densidade da água em g/cm³;

g = aceleração da gravidade=978,422 cm/s².

Considerando-se uma proveta de 250mL, com cerca de 30 cm de altura, a densidade da água igual a 1 g/cm³ e o raio da partícula em questão igual a 10 μ m, temos:

$$t = \frac{9.30.0,008937}{2.(d_p - 1). 978,422.(10^{-3})^2}$$

$$t = \frac{1233,10}{(d_p - 1)}$$

Em que t é o tempo (em segundos) necessário para sedimentar as partículas maiores que 10 μ m.

Veja as partículas maiores em suspensão.

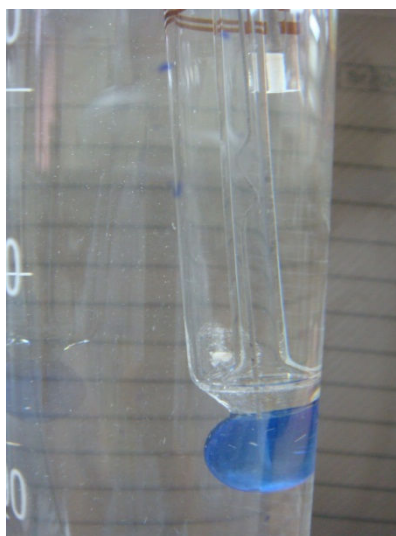


Figura 9.7.: Suspensão mineral preparada em proveta.

Alguns minerais semissolúveis como apatita, calcita, dolomita, precisam de um tempo para que suas soluções entrem em equilíbrio, uma vez que, em contato com água, esses minerais sofrem uma série de reações de dissolução e readsorção de ions. Para esses minerais, recomenda-se um tempo de equilíbrio de, no mínimo, 3 horas em ambiente fechado, para que não ocorra reações com o CO_2 atmosférico. As suspensões minerais devem ser as mais diluídas possíveis. O manual recomenda uma solução com concentração de sólidos da ordem de 1mg/L. Em geral, a máxima concentração de sólidos usada é da ordem de 100mg/L.

Resumo

1. Prepare o eletrólito de suporte usando água destilada.
2. Coloque a solução contendo o eletrólito de suporte em uma proveta.
3. Adicione o mineral, em quantidade adequada a concentração escolhida.
4. Ajuste o pH, se necessário.
5. Feche a proveta, usando papel filme.
6. Deixe em repouso pelo tempo calculado acima.

1.3 Célula

A célula onde a suspensão é colocada, deve estar limpa. Lave-a com água destilada, usando o “cotonete” que a acompanha. Como as suspensões são muito diluídas, deve-se fazer ambiente na célula, o que consiste em colocar uma pequena quantidade de suspensão na célula e passá-la por toda a sua extensão, e em seguida, descartar. Esse procedimento deve ser feito, pelo menos, duas vezes antes de preencher totalmente a célula com a suspensão e proceder com a medida.

Ao abrir a proveta contendo a suspensão, o pH deve ser novamente medido e seu valor anotado. Esse pH “final” é que será usado na construção dos gráficos e demais conclusões.

Ao preencher a célula com a suspensão, cuidado para não formar bolhas. Elas atrapalham a medida do potencial zeta e podem conduzir a erros. O ideal é usar uma pipeta para transferir a suspensão para a célula.

- 1.1 Preencha totalmente a célula, começando pelo seu lado esquerdo, onde fica uma marca escrita.



- 1.2 Em seguida, coloque o eletrodo de molibdênio (eletrodo arredondado), mas não aperte até o fim.



1.3 Aspire a suspensão, com o auxílio de pipeta, até que a passagem do lado direito da célula fique livre.



1.4 Em seguida, coloque o eletrodo de platina do lado direito da célula e feche bem os dois lados.

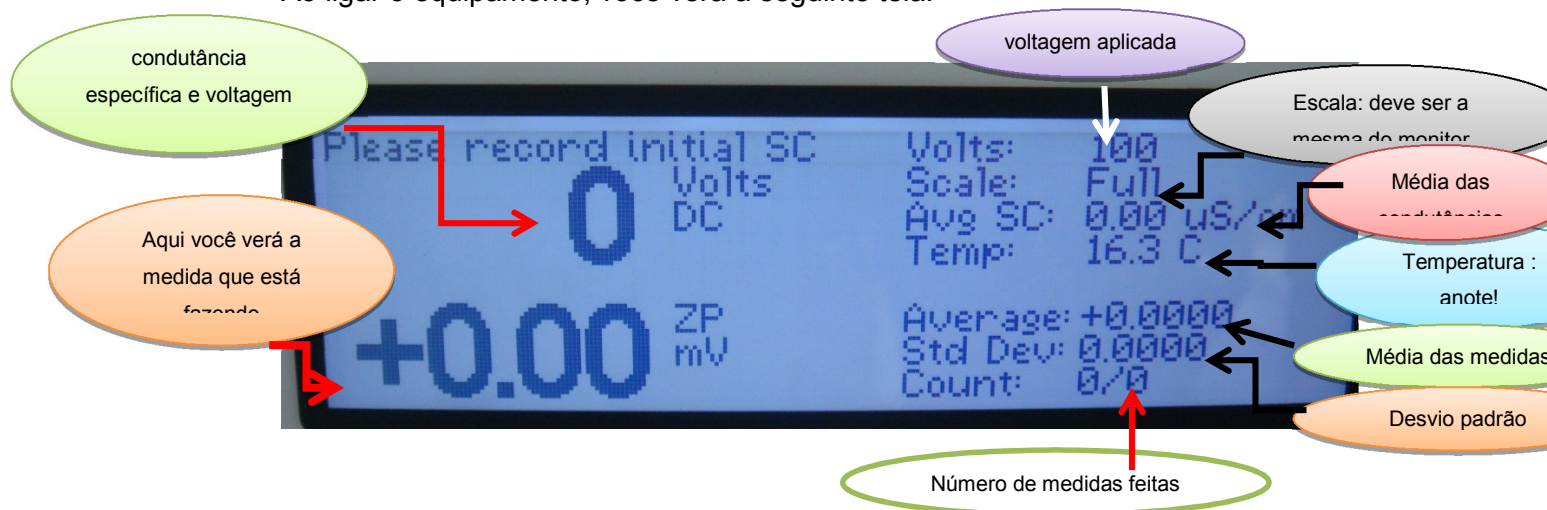


1.5 Seque a célula com papel toalha, com cuidado para não riscar a mesma e não derramar a suspensão.

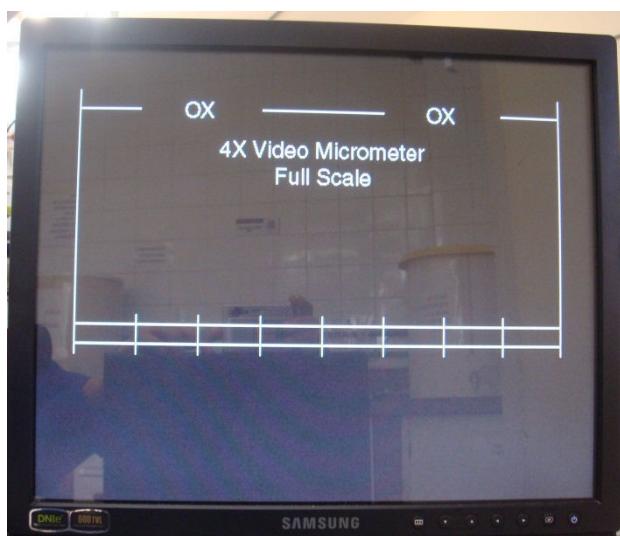


2. ZetaMeter

Ao ligar o equipamento, você verá a seguinte tela:



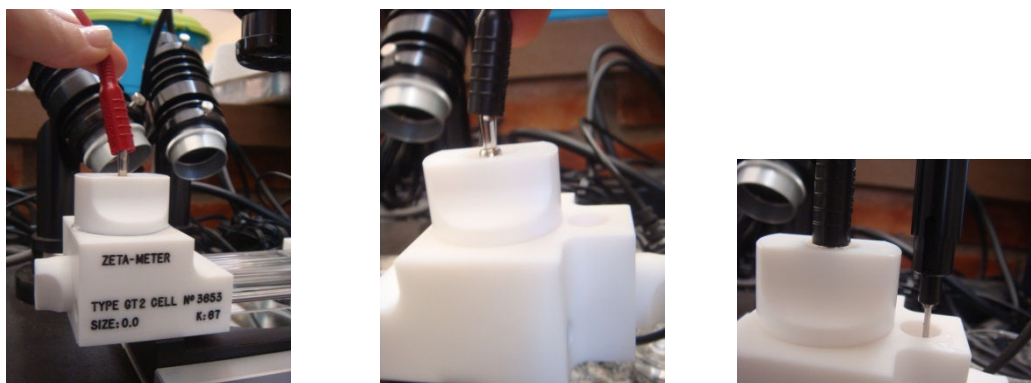
Ao ligar o monitor, você verá a seguinte imagem:



Coloque a célula no local indicado. Cuidado para não deixá-la torta.



Conecte a célula aos eletrodos: plugue vermelho no eletrodo de molibdênio e plugue preto no eletrodo de platina. Coloque também o sensor de temperatura no local indicado.



Veja como deve ficar a montagem da célula no equipamento.



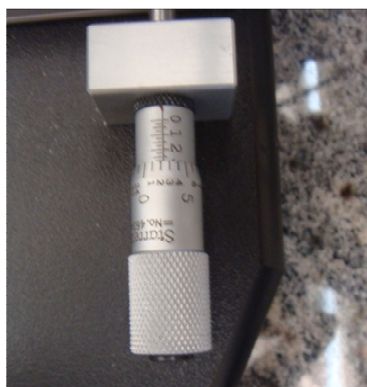
Gire a chave indicada para a direita.



Ajuste a intensidade da iluminação de modo a ver 2 linhas mais grossas e uma linha mais fina.



Ajuste a linha OX em cima da linha mais fina, usando o parafuso micrométrico.



Você deverá ver a seguinte imagem:

Gire a chave para a esquerda para observar os coloides.



Aperte o botão “specific conductance” e aguarde a resposta do equipamento.



Anote o valor da condutância específica. O equipamento irá mostrar a voltagem máxima que poderá ser aplicada.

Para alterar a voltagem a ser aplicada, aperte o botão select e em seguida gire o botão adjust e altere as condições necessárias.

A seguir, aperte o botão vermelho “energize electrodes”.



As partículas vão começar a se movimentar. Use o controle para “seguir” as partículas.



