

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

Tese de Doutorado

**ESTUDOS ELETROCINÉTICOS E DE  
FLOTABILIDADE DE WAVELLITA,  
TURQUESA, SENEGALITA E APATITA**

Autora: Aline Pereira Leite Nunes

Orientador: Professor George Eduardo Sales Valadão

julho/2012

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

Aline Pereira Leite Nunes

**ESTUDOS ELETROCINÉTICOS E DE FLOTABILIDADE DE  
WAVELLITA, TURQUESA, SENEGALITA E APATITA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas

Área de concentração: Tecnologia Mineral  
Orientador: Professor George Eduardo Sales Valadão

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2012

Às minhas amadas Dilza e Laura,  
e ao meu esposo Roberto.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS em primeiro lugar, pois a conclusão deste trabalho só foi possível porque ELE jamais me desamparou. Apesar de momentos tão difíceis, em que tudo parecia tão impossível, chegamos até aqui...

Agradeço aos meus pais, em especial minha mãe Dilza, que nunca mediu esforços para me proporcionar a melhor educação. Obrigada por tudo! Esta conquista é, em grande parte, sua!

Agradeço imensamente ao meu esposo Roberto, por todo cuidado, amor e paciência. Sem você eu não chegaria até aqui! Agradeço também aos meus irmãos Iota, André e Lena, por todo companheirismo, toda força e torcida!

Aos meus queridos e estimados alunos de IC, Mário Rezende, Ana Paula Fonseca e Oswaldo Augusto Abreu. Obrigada por toda ajuda e dedicação e também pela grande amizade!

Agradeço ao meu orientador, professor George Eduardo Sales Valadão, pelos ensinamentos valiosos e pela amizade também, desde a época da graduação.

Agradeço muito ao professor Antônio Eduardo Clark Peres, por toda colaboração tanto intelectual como material, que tanto contribuíram para meu amadurecimento científico.

Aos professores Paulo Roberto Gomes Brandão, Paulo Roberto de Magalhães Viana e Roberto Gálery, pelas dúvidas esclarecidas e pelos ensinamentos.

Às “minhas mães” do Departamento de Engenharia de Minas: Áurea, sempre presente nos momentos difíceis, além de todo suporte durante estes anos. Cláudia Maria, pela amizade valiosíssima, pelas orações e amparo! Por tudo, enfim, muito obrigada!



Ao professor Ricardo Geraldo de Sousa e à Cynthia Erbeta, do Departamento de Engenharia Química, por toda gentileza na realização das análises termogravimétricas.

Ao Eduardo Nunes, do Departamento de Engenharia Metalúrgica, pela disposição na realização das análises de ASE e nas discussões dos resultados.

Aos meus queridos amigos Otávia, Marcos, Dayane, Emily, Júnia, Denilson, Gilmara e Andréia, que esteve sempre pronta para atender minhas inúmeras solicitações.

À Patrícia, pelas excelentes imagens de MEV, Ilda e Isabel, por sempre colaborarem de imediato com as análises requeridas. Ao Itamar Delbem, pela dedicação em realizar as seções polidas e a análise de liberação.

Ao professor Arthur Pinto Chaves do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da USP, pelas correções e contribuições valiosas na proposta de tese.

Ao geólogo Eunírio Zanetti pelas contribuições no exame de qualificação e à Vale SA., por ceder as amostras e as análises químicas.

À professora Maria José Gazzi Salum, pela participação na banca examinadora.

À Cida e ao Nelson, por toda amizade e pronto atendimento nos assuntos relativos ao PPGEM.

Ao CNPq, por todo apoio financeiro.

## RESUMO

Wavellita, turquesa e senegalita são exemplos de fosfatos secundários mais comuns em depósitos de ferro de origem sedimentar, enquanto a apatita ocorre em depósitos de origem magmática. O fósforo é um elemento extremamente nocivo na fabricação do aço por causar aumento da sua fragilidade a frio. O beneficiamento de minérios de ferro que contêm apatita tem sido realizado através da flotação aniônica reversa com ácidos graxos. No entanto, esta rota de beneficiamento não tem sido empregada com sucesso para minérios de origem sedimentar. Foram realizados estudos de flotabilidade em tubo de Hallimond, com coletores aniônicos e catiônicos para os minerais wavellita, turquesa e apatita, e medidas de potencial zeta, utilizando a técnica de eletroforese, para os minerais wavellita, turquesa, senegalita e apatita. O objetivo foi definir as melhores condições de separabilidade por flotação destes minerais dos óxidos e hidróxidos de ferro. A apatita, composta principalmente por fluorapatita, apresentou potencial zeta negativo ao longo de toda faixa de pH. Para a wavellita foi obtido o  $\text{pH}_{\text{PIE}} = 5,2$ . Para a turquesa, foi obtido  $\text{pH}_{\text{PIE}} = 7,2$  e para a senegalita  $\text{pH}_{\text{PIE}} = 6,2$ . A adição de íons fosfato tornou o potencial zeta destes minerais mais negativos, enquanto a adição de íons alumínio reverteu o potencial zeta até aproximadamente pH 10. A dodecilamina apresentou resultados de flotabilidade superiores aos resultados da octilamina para todos os minerais. Acima de pH 7 as flotabilidades foram superiores a 90% para a concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ . Entre pH 3 e pH 10, os valores obtidos para as flotabilidades da apatita, da wavellita e da turquesa com oleato de sódio na concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  foram aproximadamente 100%. A apatita apresentou flotabilidade em torno de 100% com dodecilsulfonato de sódio na concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  em toda faixa de pH avaliada, enquanto que para a wavellita e para a turquesa a flotabilidade permaneceu em torno de 100% até seus respectivos valores de PIE. Os ensaios de flotação em bancada mostraram que é possível uma redução parcial do teor de fósforo através da flotação catiônica reversa destes fosfatos com aminas, empregando-se amido como depressor de óxidos de ferro. O teor residual, a partir do qual a flotação perde sua eficiência, parece ser devido principalmente a fosfatos nanométricos ou à forma aniônica dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  em substituições nas redes cristalinas de óxidos e hidróxidos de ferro.

## ABSTRACT

Wavellite, turquoise and senegalite are examples of the most common secondary phosphates which occur in the iron ores of sedimentary deposits, while apatite occurs in magmatic deposits. Phosphorus is an extremely harmful element in steel making, causing increased hardness and brittleness and decreased ductility. The beneficiation of iron ores with apatite as phosphorus source has been made by reverse anionic flotation with fatty acids. However, this route has not been successfully used in the case of iron ores of sedimentary deposits. Floatability studies in a modified Hallimond tube, with anionic and cationic collectors, and zeta potential measurements by electrophoresis technique were carried out for wavellite, turquoise, senegalite and apatite. The aim was to define the best conditions of separability by froth flotation between secondary phosphates and iron oxides and hydroxides. Apatite consists primarily of fluorapatite and showed negative zeta potential in the examined pH range. The wavellite's  $pH_{PIE}$  was achieved at pH 5.2, while the  $pH_{PIE}$  for turquoise and senegalite were pH 7.2 and pH 6.2, respectively. The addition of phosphate ions rendered the zeta potential more negative for the three minerals, while the addition of aluminum ions caused reversal of zeta potential up to approximately pH 10. The floatability levels with dodecylamine were higher than those achieved with octylamine. This collector was able to reverse the zeta potential of all minerals and makes them more positive in the full examined pH range. Between pH 3 and pH 10, the floatabilities values obtained for apatite, wavellite and turquoise with sodium oleate at the concentration  $1 \times 10^{-3} M$  were near 100%. Apatite presented almost 100% of floatability with sodium dodecylsulphonate at the concentration  $1 \times 10^{-3} M$  in the full examined pH range, while wavellite and turquoise presented 100% of floatability until approximately their  $pH_{PIE}$  values. Bench scale flotation tests showed that it is possible to reduce the phosphorus content through the reverse cationic flotation of phosphate, using starch as depressant for iron oxides. The residual content, from which the flotation loses its efficiency, appears to be mainly due to nanometric phosphates or the anionic form as substitutions in iron oxides and hydroxides.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	17
2. OBJETIVOS .....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
3.1. Gênese dos fosfatos nos depósitos de ferro .....	20
3.1.1. Origem das apatitas .....	20
3.1.2. Origem dos fosfatos secundários .....	21
3.2. Propriedades químicas e estruturais dos fosfatos secundários .....	24
3.3. Dupla camada elétrica e potencial zeta .....	31
3.4. Geração de cargas nos fosfatos .....	39
3.5. Propriedades Químicas de Surfatantes e Depressores em Meio Aquoso .....	43
3.5.1. Ácidos Carboxílicos.....	43
3.5.2. Aminas .....	44
3.5.3. Alquil sulfonatos .....	45
3.5.4. Depressores.....	46
3.6. Adsorção de coletores nos fosfatos .....	47
4. METODOLOGIA .....	55
4.1. Metodologia para os estudos fundamentais.....	55
4.1.1. Obtenção das amostras de minerais puros .....	55
4.1.2. Preparação das amostras .....	56
4.1.3. Caracterização das amostras .....	56
4.1.4. Medidas de potencial zeta .....	58
4.1.5. Ensaio de microflotação .....	61
4.1.6. Equipamentos e materiais utilizados.....	63
4.2. Metodologia para os ensaios em escala de bancada.....	64
4.2.1. Amostras de minério .....	64
4.2.2. Preparação das amostras .....	64
4.2.3. Caracterização química, mineralógica e morfológica.....	65
4.2.4. Moagem .....	66
4.2.5. Deslamagem.....	66
4.2.6. Flotação em bancada .....	66

4.2.7.	Equipamentos e materiais utilizados .....	67
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69
5.1.	Caracterização das amostras de minerais puros .....	69
5.1.1.	Análise de densidade, área superficial específica (ASE) e porosimetria de adsorção-condensação gasosa (PAC).....	69
5.1.2.	Análise de fases minerais por difratometria de raios X (DRX) .....	77
5.1.3.	Análise semiquantitativa por fluorescência de raios X (FRX) .....	79
5.1.4.	Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura e análise semiquantitativa por espectrometria de raios X por dispersão de energia (MEV/EDS) .....	80
5.1.5.	Análise por espectrometria no infravermelho (FTIR).....	84
5.1.6.	Análise termogravimétrica (ATG) e perda ao fogo .....	88
5.2.	Resultados de potencial zeta com água destilada e eletrólitos .....	91
5.2.1.	Potencial zeta da apatita .....	91
5.2.2.	Potencial zeta da wavellita.....	97
5.2.3.	Potencial zeta da turquesa .....	101
5.2.4.	Potencial zeta da senegalita.....	107
5.3.	Resultados de microflotação em Tubo de Hallimond .....	112
5.3.1.	Microflotação com acetato de octilamina .....	112
5.3.2.	Microflotação com acetato de dodecilamina .....	119
5.3.3.	Microflotação com oleato de sódio.....	125
5.3.4.	Microflotação com dodecilsulfonato de sódio .....	131
5.3.5.	Microflotação com depressor amilopectina .....	135
5.4.	Resultados de flotação em escala de bancada .....	138
5.4.1.	Caracterização do minério .....	138
5.4.2.	Análise granulométrica e fragmentação.....	143
5.4.3.	Deslamagem.....	144
5.4.4.	Flotação.....	145
5.4.5.	Análise de liberação.....	153
6.	CONCLUSÕES .....	156
7.	CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO .....	159
8.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS .....	160

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	161
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	162
ANEXO I – Espectros de Fluorescência de raios X.....	172
ANEXO II – Planilhas de potencial zeta da apatita.....	181
ANEXO III – Planilhas de potencial zeta da wavellita.....	186
ANEXO IV – Planilhas de potencial zeta da turquesa.....	193
ANEXO V – Planilhas de potencial zeta da senegalita.....	198
ANEXO VI – Planilhas de microflotação da apatita.....	201
ANEXO VII - Planilhas de microflotação da wavellita.....	205
ANEXO VIII - Planilhas de microflotação da turquesa.....	209
ANEXO IX - Planilhas de microflotação – variação da concentração de coletor .....	213
ANEXO X - Planilhas de microflotação com amilopectina.....	217
ANEXO XI - Planilhas de flotação em bancada – distribuições.....	219

## LISTA DE TABELAS

TABELA III.1:	Principais características estruturais da wavellita, da turquesa e da senegalita .....	31
TABELA IV.1:	Eletrólitos usados nas medidas de potencial zeta .....	59
TABELA IV.2:	Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação .....	62
TABELA IV.3:	Reagentes utilizados nos ensaios de flotação em bancada .....	67
TABELA V.1:	Densidades teóricas e medidas .....	69
TABELA V.2:	ASE de cada mineral para diferentes faixas granulométricas .....	70
TABELA V.3:	Volume total de poros e $d_{50}$ segundo o modelo de BJH.....	76
TABELA V.4:	Análise semiquantitativa por FRX .....	80
TABELA V.5:	Análise por EDS da amostra de apatita .....	81
TABELA V.6:	Análise por EDS da amostra de wavellita .....	82
TABELA V.7:	Análise por EDS da amostra de turquesa .....	83
TABELA V.8:	Análise por EDS da amostra de senegalita .....	84
TABELA V.9:	Perdas de massa das obtidas por ATG e por perda ao fogo .....	88
TABELA V.10:	Análise química da amostra cabeça do minério da mina Jangada...	139
TABELA V.11:	Análise por EDS das partículas numeradas da fração -150+106 $\mu$ m	140
TABELA V.12:	Análise por EDS das partículas numeradas da fração -106+75 $\mu$ m .	142
TABELA V.13:	Análise química dos produtos da deslamagem.....	144
TABELA V.14:	Distribuição dos elementos nos produtos da deslamagem .....	144
TABELA V.15:	Resultados dos ensaios com Floatan T1 e Tomamine PA14F30.....	146
TABELA V.16:	Resultados dos ensaios com Floatan T1 e Tomamine DA1430 .....	147
TABELA V.17:	Resultados dos ensaios com amido e Tomamine DA1430.....	149
TABELA V.18:	Resultados dos ensaios com amido e Tomamine PA14F30 .....	150
TABELA V.19:	Resultados dos ensaios com amido, Tomamine DA1430 e óleo diesel .....	151
TABELA V.20:	Resultados dos ensaios de variação da dosagem de Tomamine DA1430 .....	152

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1:	Textura das apatitas (cristais claros) no minério do depósito Nukutus, em Kiruna. Os cristais escuros são magnetita-hematita (FRIETSCH, 1978). .....	21
FIGURA 3.2:	Fragmento de aproximadamente 15 cm da mina de Jangada. Os cristais claros são de senegalita (NUNES, 2009). .....	23
FIGURA 3.3:	Difratograma de raios-X dos fosfatos da mina de Jangada. ....	23
FIGURA 3.4:	Estrutura do grupo iônico $PO_4^{3-}$ .....	24
FIGURA 3.5:	Estrutura da wavellita (HUMINICKI e HAWTHORNE, 2002). ....	26
FIGURA 3.6:	Estrutura da senegalita (KEEGAN <i>et al.</i> , 1979). .....	28
FIGURA 3.7:	Estrutura da senegalita projetada no plano (001) (HUMINICKI e HAWTHORNE, 2002). .....	29
FIGURA 3.8:	Cadeias de octaedros duplos de alumínio (CID-DRESDNER, 1965). .. .....	30
FIGURA 3.9:	Estrutura da turquesa (BUBENIK, 2007). .....	30
FIGURA 3.10:	Modelo para a dupla camada elétrica de Helmholtz-Perrin. ....	32
FIGURA 3.11:	Modelo para a dupla camada elétrica de Gouy-Chapmann. ....	33
FIGURA 3.12:	Modelo da dupla camada elétrica segundo Stern (Modificado de ZETA-METER INC., sd). .....	34
FIGURA 3.13:	Modelo Stern-Gouy-Chapmann-Grahame para a dupla camada elétrica. ....	35
FIGURA 3.14:	Variação do potencial elétrico em função da distância da superfície (Modificado de ZETA-METER INC., sd). .....	36
FIGURA 3.15:	Potencial zeta da apatita em função do pH em diferentes soluções (Modificado de SOMASUNDARAN, 1968). .....	40
FIGURA 3.16:	Variação do potencial zeta de carbonato-apatita em função da concentração de cloreto de cálcio e de fosfato trissódico (Modificado de SMANI <i>et al.</i> , 1975). .....	42
FIGURA 3.17:	Diagrama de distribuição de espécies em função do pH (VIJAYA KUMAR <i>et al.</i> , 2002). ....	44
FIGURA 3.18:	Diagrama de distribuição de espécies para a dodecilamina em função do pH (ANANTHAPADMANABHAN <i>et al.</i> , 1979). .....	45



FIGURA 3.19:	Representação simples da estrutura do dodecilsulfonato de sódio...	45
FIGURA 3.20:	Interação entre polissacarídeos e a superfície mineral (LIU <i>et al.</i> , 2000).	46
FIGURA 3.21:	Estrutura aproximada do quebracho (BULATOVIC, 1999).	47
FIGURA 3.22:	Tensão superficial e distribuição de surfatante em função da concentração (FARIAS <i>et al.</i> , 2006).	48
FIGURA 3.23:	Adsorção esquemática segundo o modelo de GAUDIN e FUERSTENAU (1955).	49
FIGURA 3.24:	Flotabilidade de wavellita com coletores aniônicos e anfotérico, em concentrações de 10mg/L (modificado de NUNES, 2009).	51
FIGURA 3.25:	Representação simples da estrutura da sarcosina (OLIVEIRA, 2007).	52
FIGURA 3.26:	Flotabilidade da wavellita com amina na presença e ausência de amido (modificado de NUNES, 2009).	53
FIGURA 3.27:	Curvas de potencial zeta da wavellita (modificado de NUNES, 2009).	53
FIGURA 4.1:	Separador Frantz modelo L1.	56
FIGURA 4.2:	Zeta Meter systems 3.0+.	60
FIGURA 4.3:	Tubo de Hallimond modificado.	61
FIGURA 4.4:	Fluxograma de preparação das amostras.	64
FIGURA 5.1:	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para apatita -300+106µm.	71
FIGURA 5.2:	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para apatita -38µm.	72
FIGURA 5.3:	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para wavellita -300+106µm.	72
FIGURA 5.4:	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para wavellita -38µm.	73
FIGURA 5.5:	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para turquesa -300+106µm.	73
FIGURA 5.6:	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para turquesa -38µm.	74
FIGURA 5.7:	Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> para senegalita -38µm.	74
FIGURA 5.8:	Volume dessorvido cumulativo (volume cumulativo de poros) para apatita, wavellita e turquesa (-300+106µm).	75

FIGURA 5.9:	Volume dessorvido cumulativo (volume cumulativo de poros) para apatita, wavellita, turquesa e senegalita (-38 $\mu$ m).....	75
FIGURA 5.10:	Difratograma de raios X da apatita.....	77
FIGURA 5.11:	Difratograma de raios X da wavellita.....	78
FIGURA 5.12:	Difratograma de raios X da turquesa. ....	78
FIGURA 5.13:	Difratograma de raios X da senegalita. ....	79
FIGURA 5.14:	Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de apatita - 300+106 $\mu$ m. ....	81
FIGURA 5.15:	Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de wavellita - 300+106 $\mu$ m. ....	82
FIGURA 5.16:	Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de turquesa - 300+106 $\mu$ m. ....	83
FIGURA 5.17:	Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de senegalita -38 $\mu$ m. ....	84
FIGURA 5.18:	Espectro no infravermelho para a apatita. ....	85
FIGURA 5.19:	Espectro no infravermelho para a wavellita. ....	86
FIGURA 5.20:	Espectro no infravermelho para a turquesa. ....	87
FIGURA 5.21:	Espectro no infravermelho para a senegalita. ....	88
FIGURA 5.22:	Análise termogravimétrica da apatita. ....	89
FIGURA 5.23:	Análise termogravimétrica da wavellita. ....	89
FIGURA 5.24:	Análise termogravimétrica da turquesa. ....	90
FIGURA 5.25:	Análise termogravimétrica da senegalita. ....	90
FIGURA 5.26:	Potencial zeta da apatita em água destilada e com eletrólito NaNO <sub>3</sub> .91	
FIGURA 5.27:	Diagrama de distribuição de espécies para fluorapatita, segundo WU <i>et al.</i> (1991). ....	92
FIGURA 5.28:	Efeito da concentração de NaNO <sub>3</sub> no potencial zeta da apatita.....	94
FIGURA 5.29:	Potencial zeta da apatita com nitrato e sulfato de sódio. ....	95
FIGURA 5.30:	Potencial zeta da apatita com nitrato e fosfato de sódio. ....	95
FIGURA 5.31:	Potencial zeta da apatita em função do tempo. ....	96
FIGURA 5.32:	Potencial zeta da wavellita na ausência e na presença de nitrato de sódio. ....	97
FIGURA 5.33:	Efeito da concentração de nitrato no potencial zeta da wavellita.....	98

FIGURA 5.34:	Potencial zeta da wavellita com nitrato e sulfato de sódio. ....	99
FIGURA 5.35:	Potencial zeta da wavellita com nitrato e fosfato de sódio. ....	100
FIGURA 5.36:	Potencial zeta da wavellita com nitrato de sódio e cloreto de alumínio hexahidratado. ....	100
FIGURA 5.37:	Potencial zeta da wavellita em função do tempo. ....	101
FIGURA 5.38:	Potencial zeta da turquesa em água destilada e com eletrólito $\text{NaNO}_3$ . ....	102
FIGURA 5.39:	Efeito da concentração de $\text{NaNO}_3$ no potencial zeta da turquesa. ...	103
FIGURA 5.40:	Potencial zeta da turquesa com nitrato e sulfato de sódio. ....	104
FIGURA 5.41:	Potencial zeta da turquesa com nitrato e fosfato de sódio. ....	105
FIGURA 5.42:	Potencial zeta da turquesa com nitrato de sódio e cloreto de alumínio hexahidratado. ....	106
FIGURA 5.43:	Potencial zeta da turquesa com nitrato de sódio e cloreto de cobre. ....	106
FIGURA 5.44:	Potencial zeta da turquesa em função do tempo. ....	107
FIGURA 5.45:	Potencial zeta da senegalita na ausência e na presença de nitrato de sódio. ....	108
FIGURA 5.46:	Efeito da concentração de nitrato no potencial zeta da senegalita. ...	108
FIGURA 5.47:	Potencial zeta da senegalita com nitrato e sulfato de sódio. ....	110
FIGURA 5.48:	Potencial zeta da senegalita com nitrato e fosfato de sódio. ....	110
FIGURA 5.49:	Potencial zeta da senegalita com nitrato de sódio e cloreto de alumínio hexahidratado. ....	111
FIGURA 5.50:	Potencial zeta da senegalita em função do tempo. ....	112
FIGURA 5.51:	Flotabilidade da apatita com acetato de octilamina em função do pH, para tempos de coleta de 2 e 3 minutos. ....	112
FIGURA 5.52:	Flotabilidade e potencial zeta da apatita com acetato de octilamina em função do pH. ....	113
FIGURA 5.53:	Flotabilidade e potencial zeta da wavellita com acetato de octilamina em função do pH. ....	115
FIGURA 5.54:	Flotabilidade e potencial zeta da turquesa com acetato de octilamina em função do pH. ....	117
FIGURA 5.55:	Flotabilidade da apatita, da wavellita e da turquesa em função da concentração de acetato de octilamina. ....	119

FIGURA 5.56: Flotabilidade e potencial zeta da apatita com acetato de dodecilamina em função do pH. ....	120
FIGURA 5.57: Flotabilidade e potencial zeta da wavellita com acetato de dodecilamina em função do pH. ....	121
FIGURA 5.58: Flotabilidade da wavellita com acetatos de octilamina e dodecilamina em função do pH: efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica. ....	122
FIGURA 5.59: Flotabilidade e potencial zeta da turquesa com acetato de dodecilamina em função do pH. ....	123
FIGURA 5.60: Flotabilidade da turquesa com acetatos de octilamina e dodecilamina em função do pH: efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica. ....	124
FIGURA 5.61: Flotabilidade da apatita, da wavellita e da turquesa em função da concentração de acetato de dodecilamina. ....	125
FIGURA 5.62: Flotabilidade e potencial zeta da apatita com oleato de sódio em função pH. ....	125
FIGURA 5.63: Flotabilidade e potencial zeta da wavellita com oleato de sódio em função pH. ....	127
FIGURA 5.64: Flotabilidade e potencial zeta da turquesa com oleato de sódio em função pH. ....	129
FIGURA 5.65: Flotabilidade da apatita, wavellita e turquesa em função da concentração de oleato de sódio.....	130
FIGURA 5.66: Flotabilidade e potencial zeta da apatita com dodecilsulfonato de sódio em função pH. ....	131
FIGURA 5.67: Flotabilidade e potencial zeta da wavellita com dodecilsulfonato de sódio em função pH. ....	133
FIGURA 5.68: Flotabilidade e potencial zeta da turquesa com dodecilsulfonato de sódio em função pH. ....	134
FIGURA 5.69: Flotabilidade da apatita, wavellita e turquesa em função da concentração de dodecilsulfonato de sódio.....	135
FIGURA 5.70: Flotabilidade da apatita com octilamina, dodecilamina e oleato de sódio e potencial zeta em função da concentração de amilopectina. ....	136
FIGURA 5.71: Flotabilidade da wavellita com octilamina, dodecilamina e oleato de sódio e potencial zeta em função da concentração de amilopectina. ....	137

FIGURA 5.72: Flotabilidade da turquesa com octilamina, dodecilamina e oleato de sódio e potencial zeta em função da concentração de amilopectina. ....	138
FIGURA 5.73: Difratoograma da amostra de minério de ferro da mina Jangada. ....	139
FIGURA 5.74: Imagens de elétrons retroespalhados da fração granulométrica - 150+106 $\mu$ m em seção polida. ....	140
FIGURA 5.75: Imagens de elétrons retroespalhados das regiões 4 e 5. ....	141
FIGURA 5.76: Imagens de elétrons retroespalhados da fração granulométrica - 106+75 $\mu$ m. ....	142
FIGURA 5.77: Imagens de elétrons retroespalhados das regiões 2 e 3. ....	143
FIGURA 5.78: Análise granulométrica dos produtos da fragmentação. ....	143
FIGURA 5.79: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios 1 a 4 e 6 a 8. ....	146
FIGURA 5.80: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios de 9 a 12. ....	148
FIGURA 5.81: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios de 13 a 16. ....	149
FIGURA 5.82: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios 18 a 22. ....	150
FIGURA 5.83: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios 24 a 27. ....	151
FIGURA 5.84: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios 28 a 31. ....	152
FIGURA 5.85: Fluxograma do melhor resultado de flotação em escala de bancada. ....	153
FIGURA 5.86: Análise de liberação do minério no LibMin <sup>®</sup> para quatro frações granulométricas distintas. ....	154
FIGURA 5.87: Grau de liberação para diferentes frações granulométricas. ....	155

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria mineral tem apresentado forte tendência ao beneficiamento de minérios cada vez mais pobres, com baixos teores dos elementos de interesse e gangas cada vez mais complexas. Os depósitos que apresentavam minérios com teores mais elevados e, conseqüentemente, menores teores de ganga foram praticamente exauridos. Sendo assim, a mineração tem enfrentado inúmeros desafios técnicos, econômicos e ambientais, por ser sua matéria-prima extraída de fontes (depósitos) não renováveis.

O beneficiamento de minérios com teores reduzidos é de interesse tanto econômico quanto ambiental, uma vez que o aproveitamento de produtos antes considerados como rejeito ou estéril aumenta os lucros das empresas e diminui a quantidade de material que seria disposto na natureza como rejeito. Os desafios técnicos podem ser superados com o desenvolvimento de novas pesquisas sobre os minerais constituintes dos minérios, indicando as melhores condições de separabilidade entre as gangas e os minerais de interesse. No caso específico de minérios de ferro, a sílica já não aparece sozinha como principal contaminante. Minerais portadores de fósforo, alumínio e também sulfetos estão se tornando comuns nos depósitos.

Nos minérios de ferro, os fosfatos de origem primária ou secundária são indesejáveis, pois o fósforo é um elemento extremamente nocivo na fabricação do aço por causar aumento da sua fragilidade a frio. Muitos minérios que contêm apatita como fonte de fósforo podem ser beneficiados através da flotação reversa com ácidos graxos. Porém, ainda não existe tecnologia para o beneficiamento de minérios cuja ganga é constituída por fosfatos secundários.

Os fosfatos secundários, principalmente aqueles pertencentes à série da crandalita, são encontrados tanto em depósitos de ferro quanto em rochas ígneas e complexos alcalino-carbonatíficos. Esses minerais são geralmente considerados prejudiciais ao aproveitamento dos minérios apatíticos aos quais frequentemente se associam, dificultando a concentração e prejudicando a qualidade dos concentrados finais (TOLEDO, 1999).

O fosfato secundário mais comum em minérios de ferro é a wavellita, que é um fosfato de alumínio. Outros fosfatos comuns são senegalita, gorceixita, variscita, crandalita e turquesa. A ausência de estudos fundamentais sobre as propriedades químicas de superfície desses minerais é um dos fatores que dificultam a descoberta de um reagente seletivo para os mesmos.

NUNES (2009) avaliou a variação do potencial zeta da wavellita utilizando diferentes concentrações de  $\text{NaNO}_3$  e o ponto isoelétrico encontrado foi pH 4,2. Na mesma pesquisa foram realizados ensaios de microflotação desse mineral com coletores aniônicos e amina, todos de aplicação industrial. Os mecanismos de adsorção destes tipos de reagentes nesse mineral ainda não são bem conhecidos, assim como suas propriedades eletrocínéticas. A alta flotabilidade da wavellita com amina em aproximadamente pH 10 pode ser devida tanto à adsorção por forças eletrostáticas como por mecanismos químicos. A adsorção de coletores aniônicos em fosfatos é atribuída primariamente à precipitação de sais insolúveis em superfície, como resultado das interações entre os grupos polares dos coletores e os sítios superficiais ativos do mineral.

A geração de cargas em minerais levemente solúveis é devida, principalmente, à dissolução não estequiométrica quando esses minerais se encontram em meio aquoso. As propriedades eletrocínéticas destes minerais serão, portanto, determinadas pela composição química dos mesmos, fazendo com que a classe dos fosfatos apresente grandes diversidades no que se refere ao comportamento eletrocínético e, conseqüentemente, nas respostas obtidas na flotação. Sendo assim, os fosfatos aluminosos provavelmente apresentarão comportamentos eletrocínéticos e flotabilidades diferentes aos obtidos para os minerais da série da apatita.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi avaliar os comportamentos eletrocinéticos e as flotabilidades dos minerais wavellita, turquesa e senegalita e compará-los aos comportamentos eletrocinéticos e flotabilidades da apatita.

Os objetivos específicos foram:

- avaliação do potencial zeta em ampla faixa de pH na ausência e na presença de nitrato de sódio em diferentes concentrações e na presença de sais de íons comuns às redes cristalinas dos minerais;
- estudos de flotabilidade da wavellita, turquesa e apatita na presença de octilamina, dodecilamina, dodecilsulfonato de sódio e oleato de sódio em concentrações diferentes e em ampla faixa de pH;
- avaliação do efeito do depressor amilopectina sobre a wavellita, a turquesa e a apatita.

Como fechamento do trabalho, foi avaliada em escala de bancada a possibilidade de redução do teor de fósforo por flotação de uma amostra de minério de ferro com alto teor de fósforo.



### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Gênese dos fosfatos nos depósitos de ferro**

O fósforo nos depósitos de ferro normalmente ocorre sob a forma de apatita, sob a forma de fosfatos secundários ou sob a forma aniônica, substituindo íons estruturais em óxidos e hidróxidos de ferro. A forma de ocorrência do fósforo está associada à gênese do depósito e também aos eventos tardios ocorridos nessas localidades, principalmente intemperismo e alterações hidrotermais.

##### **3.1.1. Origem das apatitas**

A apatita ocorre mais frequentemente em depósitos magmáticos de idade pré-cambriana, entre 1,6 e 1,9Ga. Esses depósitos podem ter sido formados no sistema hidrotermal magmático subvulcânico, onde as intrusões ígneas resultaram na formação de corpos mineralizados maciços de magnetita e apatita em meio a rochas vulcânicas intermediárias e alcalinas alteradas. Esses depósitos são chamados tipo Kiruna, nome da cidade localizada no norte da Suécia e que concentra os maiores depósitos desse tipo. Os depósitos tipo Kiruna são caracterizados pelos altos teores de ferro e de apatita (BIONDI, 2003). Outros importantes depósitos tipo Kiruna podem ser encontrados no México, Chile, Peru e Irã.

Os modelos metalogenéticos para os depósitos tipo Kiruna ainda se encontram em desenvolvimento, mas a evidência de um processo hidrotermal magmático tem sido reforçada devido a vários fatores, como a ocorrência do minério numa sequência puramente vulcânica e por ser mais novo que as encaixantes. Várias outras hipóteses baseadas apenas nas idades das encaixantes e dos minérios foram rejeitadas por vários autores, como a origem sedimentar exalativa e o metassomatismo (ROMER *et al.*, 1994; FRIETSCH, 1978; MARTINSSON, 2007).

Em Kiruna a magnetita é o principal mineral-minério e os minerais de ganga mais frequentes são fluorapatita, actinolita, quartzo e calcita. A fluorapatita ocorre finamente

disseminada e uniformemente distribuída ao longo do minério maciço e também na forma de prismas com até alguns centímetros de extensão, como pode ser observado na figura 3.1. Dados geocronológicos indicam que os minérios que contêm essas apatitas são de idade mais nova que o minério sem apatita, o que reforça o mecanismo de enriquecimento em fósforo durante uma fusão residual, gerando o minério apatítico. Abundantes veios de magnetita-apatita interceptam os corpos de minério e as encaixantes (FRIETSCH, 1978; MARTINSSON, 2007).

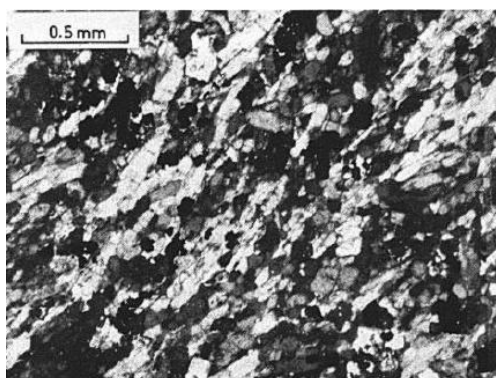


FIGURA 3.1: Textura das apatitas (cristais claros) no minério do depósito Nukutus, em Kiruna. Os cristais escuros são magnetita-hematita (FRIETSCH, 1978).

Com base nos dados mencionados e em outras evidências geológicas, conclui-se que a origem do fósforo nos depósitos de ferro de origem magmática é provavelmente devida a eventos hidrotermais e vulcânicos que causaram uma fusão residual do minério preexistente, onde essas águas hidrotermais carregaram elementos que levaram à formação de apatitas juntamente com o minério fundido.

### 3.1.2. Origem dos fosfatos secundários

Nos depósitos de ferro de origem sedimentar, a ocorrência dos fosfatos secundários pode estar relacionada tanto a eventos hidrotermais como a eventos de intemperismo, que podem ter ocorrido de forma isolada ou estar relacionados aos períodos de enriquecimento supergênico desses minérios. Apatitas presentes em rochas intrusivas máficas e em corpos graníticos intrusivos parecem ser a fonte primária do fósforo, sobre as quais ocorreram sucessivas alterações para a formação dos fosfatos secundários.

As Formações Ferríferas Bandadas do Quadrilátero Ferrífero apresentam importantes mineralizações formadas pelos processos de enriquecimento supergênico, que se refere ao intemperismo por águas superficiais, que levou à concentração residual e ao enriquecimento através da lixiviação de quartzo e carbonatos, favorecendo a concentração de minerais de ferro (COELHO *et al.*, 1999; ROSIERE e CHEMALE Jr., 2000). Esse processo pode ter atingido as rochas portadoras de apatita, causando alteração e recristalização desta na forma de fosfatos secundários.

Vários autores afirmam que o primeiro passo para o desenvolvimento de fosfatos secundários em formações sedimentares, principalmente nos fosforitos, seja o intemperismo sobre apatitas (SLANSKY, 1986; SCHWAB *et al.*, 1989; LUCAS *et al.*, 1980; FLICOTEAUX e LUCAS, 1984; TOLEDO, 1999). Segundo esses autores, num primeiro estágio a alteração intempérica acarretaria modificações estruturais internas e posterior dissolução dos cristais. Após a dissolução, o fósforo liberado poderia se recristalizar em dois tipos de estruturas: apatítica e não-apatítica. Nas alterações sobre materiais portadores de argilominerais fornecedores de alumínio forma-se uma grande variedade de fosfatos aluminosos como strengita com alumínio, variscita, wavellita, augelita, gorceixita e senegalita.

Os fosfatos secundários também podem ser formados a partir de alterações hidrotermais sobre materiais fosfáticos preexistentes (ALCOVER NETO e TOLEDO, 1993; TOLEDO, 1999; TOLEDO *et al.*, 2002). A hipótese desse evento nos depósitos do Quadrilátero Ferrífero é sustentada pelas características estruturais e químicas das mineralizações. Os fluidos hidrotermais teriam alterado mais intensamente as apatitas preexistentes, de forma a dissolvê-las. Esses fluidos provavelmente não fundiram o minério como nos depósitos de origem magmática.

Várias falhas e fraturas são indícios de que fluidos hidrotermais percolaram boa parte do minério na mina de Jangada, em Brumadinho – MG. Na figura 3.2 podem ser observadas pequenas “cascas” de cristais de senegalita numa amostra da mina Jangada.



A senegalita é o fosfato mais comum em Kouroudiako, no vale do Falemé no Senegal. Os fosfatos secundários são abundantes nesse depósito, sendo encontrados principalmente em zonas muito alteradas, formando grandes geodos juntamente com a goethita (GINESTE, 2005). Em Carajás a senegalita também foi identificada na jazida N4E (COELHO *et al.*, 1999).

### 3.2. Propriedades químicas e estruturais dos fosfatos secundários

As estruturas cristalinas dos minerais levemente solúveis, com algumas exceções, são extremamente complexas. Nesses minerais, os cátions são ligados ionicamente a radicais aniônicos formados por elementos não metálicos, que se ligam fortemente por ligações iônicas e covalentes.

Os fosfatos apresentam maior complexidade estrutural que os carbonatos, sulfatos e tungstatos, e os minerais da série da apatita são os mais estudados devido à sua importância econômica. As apatitas pertencem ao sistema hexagonal e são caracterizadas pela fórmula química  $M_5(XO_4)Z$ , onde M é um cátion alcalino terroso,  $XO_4$  e Z são ânions trivalente e univalente, respectivamente (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976). Nos fosfatos, o fósforo apresenta um número de oxidação V, formando com o oxigênio um grupo iônico tetraédrico (figura 3.4). Todos os fosfatos são construídos em torno deste íon fosfato, que é unidade de construção fundamental.

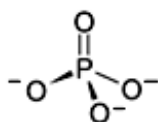


FIGURA 3.4: Estrutura do grupo iônico  $PO_4^{3-}$ .

A classe dos fosfatos é muito extensa e diversa, porém apenas poucas espécies são comuns. A hidroxiapatita ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ ), a fluorapatita ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ) e a cloroapatita ( $Ca_5(PO_4)_3Cl$ ) ocorrem mais frequentemente na natureza, quase sempre como produtos de diversas substituições.

Segundo HANNA e SOMASUNDARAN (1976), os íons cálcio nas apatitas podem ser substituídos por Mn, Sr, Mg, terras raras, Na, K, H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Cu, Sn, Pb, C, etc. Já os grupos PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> podem ser substituídos por SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>4-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, e CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Os ânions OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e F<sup>-</sup> podem se substituir mutuamente. A facilidade e a extensão com que as substituições ocorrem nos fosfatos fazem com que as propriedades químicas e estruturais desses minerais apresentem grandes variações de depósito para depósito.

Os fosfatos secundários apresentam maior complexidade química e estrutural do que as apatitas. Durante os processos de alterações sobre as fases primárias, os fosfatos permaneceram inseridos em um fluido aquoso, onde extensas reações de oxidação, substituição e/ou troca de elementos levaram a formação de séries de minerais complexos.

A wavellita [Al<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O] é geralmente terrosa e raramente forma cristais. Quando isso ocorre, seus cristais apresentam-se na forma de agregados globulares e esferolíticos radiados. Possui brilho vítreo, densidade entre 2,3 e 2,4g/cm<sup>3</sup> e dureza entre 3,3 e 4,0. Cristaliza-se no sistema ortorrômbico-bipiramidal, apresentando clivagem perfeita no plano (110) e boa no plano (101). Encontra-se nas cores branca, amarela, verde e castanha (KLEIN e HURLBUT Jr., 1993a; PRINZ *et al.*, 1978).

ARAKI e ZOLTAI (1968) estudaram detalhadamente a estrutura cristalina da wavellita através de medidas das distâncias e de ângulos de ligações e da determinação das coordenadas atômicas. Eles observaram dois tipos de coordenação octaédrica dos átomos de alumínio. No primeiro octaedro, o alumínio designado como Al(1), se liga a dois átomos de oxigênio, a duas moléculas de água e a dois grupos hidroxila. No outro octaedro, o Al(2) se liga a três átomos de oxigênio, a dois grupos hidroxila e a uma molécula de água.

Os octaedros de alumínio são ligados por hidroxilas nos vértices opostos formando dois tipos de cadeias independentes em forma de zigzag. As duas diferentes cadeias formadas são ligadas pelos tetraedros PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> através dos átomos de oxigênio desses grupos. Esse tipo de arranjo cria densas camadas de octaedros e tetraedros no plano

(010) que são conectadas por octaedros de alumínio alternados com moléculas de água. As fortes cadeias de octaedros presentes na estrutura são claramente responsáveis pelo hábito fibroso da wavellita.

HUMINICKI e HAWTHORNE (2002) descreveram a estrutura da wavellita como uma rede aberta constituída por octaedros e tetraedros com grandes cavidades contendo moléculas de água ligadas à estrutura exclusivamente por ligações de hidrogênio. A representação da estrutura da wavellita segundo esses autores pode ser observada na figura 3.5. As cadeias em forma de zigzag são formadas ao longo do eixo c.

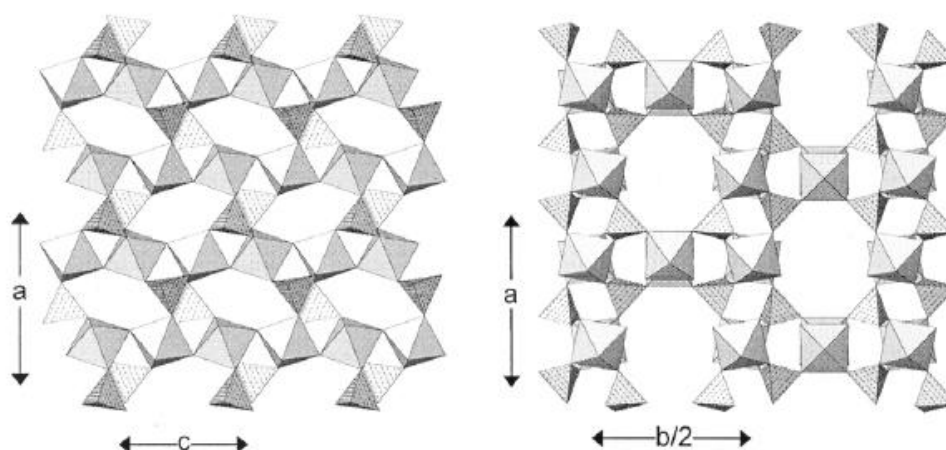


FIGURA 3.5: Estrutura da wavellita (HUMINICKI e HAWTHORNE, 2002).

As distâncias das ligações nos octaedros formados pelo Al(1) variam entre 1,776 e 1,983Å, enquanto as distâncias das ligações nos octaedros do Al(2) variam entre 1,879 e 1,979Å. Comparando essas distâncias com as distâncias nos tetraedros de fosfato, que variam entre 1,518 e 1,530Å, pode-se concluir que a ruptura das ligações nos octaedros e a exposição de íons alumínio acontecerão mais facilmente do que a ruptura de tetraedros formados pelo fósforo durante a fragmentação do mineral.

Outro parâmetro que permite essa previsão é definido pelo princípio da valência eletrostática (ou princípio do balanço local de cargas) elaborado por PAULING (1929). De acordo com esse princípio, em uma estrutura cristalina estável a carga do cátion localizado no centro do poliedro de coordenação será dividida igualmente entre todos os ânions de forma que exista estabilidade eletrostática. A força de ligação entre o cátion e

cada ânion é denominada força de ligação eletrostática, ou simplesmente valência eletrostática (v. e.), e é definida como a carga ou a valência do cátion dividida pelo número de coordenação. Portanto, um maior número de ânions coordenados ao cátion diminuirá a força de ligação eletrostática no arranjo (KLEIN e HURLBUT Jr., 1993b; MOON e FUERSTENAU, 2003).

Nos octaedros, o alumínio apresenta valência 3+ e número de coordenação 6. A força de ligação eletrostática será igual a  $\frac{1}{2}$ . Nos tetraedros o fósforo apresenta valência 5+ e coordenação 4, resultando numa força de ligação eletrostática igual a 1,25, muito superior àquela dos octaedros de alumínio. As distâncias e as forças de ligação indicam, portanto, maior estabilidade dos tetraedros de fósforo em comparação com os octaedros de alumínio.

As ligações mais fracas encontradas na estrutura da wavellita são as ligações entre moléculas de água, que variam entre 2,789 e 2,962Å, e as ligações entre os oxigênios que ligam os tetraedros de fósforo aos octaedros de Al(1), que variam entre 2,555 e 2,741Å. Esses valores podem explicar a fraqueza relativa e a clivagem perfeita no plano (110), que é um canal contendo moléculas de água e átomos de oxigênio, que ligam os tetraedros de fósforo aos octaedros de alumínio (ARAKI e ZOLTAI, 1968).

A composição química da wavellita e sua estrutura cristalina sugerem solubilidade desse mineral em água. A ruptura das ligações em planos contendo moléculas de água durante a fragmentação colocaria parte dos íons alumínio ( $Al^{3+}$ ) expostos e liberados em solução, talvez de forma não estequiométrica.

A senegalita  $[Al_2(PO_4)(OH)_3 \cdot H_2O]$  foi descrita primeiramente a partir de um material proveniente da mina de ferro de Komondiako, no vale do Falémé, Senegal. A senegalita desta região ocorre na zona de oxidação do depósito, associada à turquesa, augelita, wavellita e crandallita (KEEGAN *et al.*, 1979). A senegalita tem dureza 5,5 e densidade de 2,5g/cm<sup>3</sup>. Tem brilho vítreo e apresenta-se na cor amarela clara ou incolor.



A estrutura da senegalita  $[\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  é fundamentada em dois tipos de coordenação dos átomos de alumínio que formam dois tipos de poliedros, que são os octaedros e as bipirâmides trigonais. Os dois poliedros se ligam através de um ou dois grupos hidroxila, apresentando cada um deles certa distorção. Os octaedros são formados por um alumínio ligado a três hidroxilas, a uma molécula de água e a dois oxigênios do tetraedro formado pelo fósforo, e podem ser representados como  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_p)_2$ , onde  $\text{O}_p$  é o oxigênio ligado ao fósforo. As bipirâmides trigonais são formadas por um alumínio ligado a três hidroxilas, duas delas compartilhadas com os octaedros, e a dois oxigênios do tetraedro formado pelo fósforo e são representadas como  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{O}_p)_2$ .

Os dois poliedros ligados por duas hidroxilas formam dímeros, como é ilustrado na figura 3.6. Esses dímeros são ligados através de uma hidroxila compartilhada por um octaedro e uma bipirâmide trigonal, formando infinitas cadeias de poliedros paralelas ao plano (101).

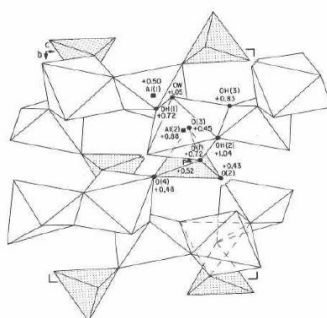


FIGURA 3.6: Estrutura da senegalita (KEEGAN *et al.*, 1979).

Os tetraedros de fósforo na estrutura estão associados a três cadeias, dividindo dois dos seus vértices com poliedros de uma mesma cadeia (figura 3.7). Os tetraedros de fósforo ligados às cadeias poliédricas de alumínio formam uma “folha” paralela ao plano (010), onde a clivagem é considerada como imperfeita (KEEGAN *et al.*, 1979).

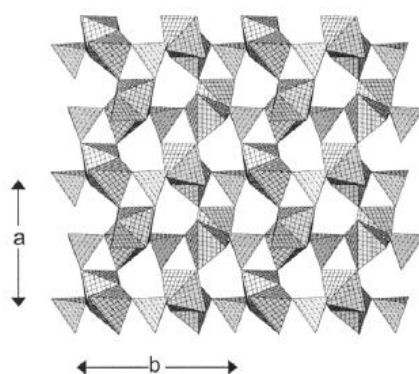


FIGURA 3.7: Estrutura da senegalita projetada no plano (001) (HUMINICKI e HAWTHORNE, 2002).

A média de  $1,534\text{\AA}$  para as distâncias das ligações obtidas para os tetraedros de fósforo é típica dos fosfatos. As médias das distâncias das ligações nos octaedros e nas bipirâmides trigonais foram  $1,899$  e  $1,848\text{\AA}$ , respectivamente. As ligações de hidrogênio presentes na estrutura tiveram distâncias variando entre  $2,73$  e  $3,242\text{\AA}$ . Assim como na wavellita, a ruptura de ligações ocorrerá mais facilmente em planos contendo moléculas de água e a exposição de íons alumínio é mais provável que a exposição de íons fósforo. A força de ligação eletrostática nas bipirâmides trigonais é igual a  $0,6$ , valor ligeiramente superior àquele apresentado pelos octaedros.

A turquesa  $[\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  apresenta-se na forma de cristais prismáticos curtos e é geralmente terrosa. Encontra-se em tons de azul-pálido a azul-celeste, verde-azulado a cinza esverdeado. Cristaliza-se no sistema triclinico, apresentando clivagem perfeita no plano (001) e boa no plano (010). Possui densidade aproximadamente igual a  $2,7 \text{ g/cm}^3$  e dureza entre 5 e 6. Na sua composição, podem ocorrer nos sítios estruturais Cu,  $\text{Fe}^{2+}$ , Zn, Al,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  (KLEIN e HURLBUT, 1993a; PRINZ *et al.*, 1978; FROST *et al.*; 2006).

Segundo CID-DRESDNER (1965), a estrutura cristalina da turquesa pode ser descrita em termos de octaedros simples e duplos formados por átomos de oxigênio, por grupos hidroxila e moléculas de água em torno dos átomos de alumínio. Os octaedros duplos são formados por dois octaedros dividindo uma mesma aresta como na senegalita. Cada

octaedro duplo é ligado a outro octaedro duplo por dois tetraedros formados pelo fósforo, formando uma cadeia de octaedros duplos ao longo do eixo b (figura 3.8).

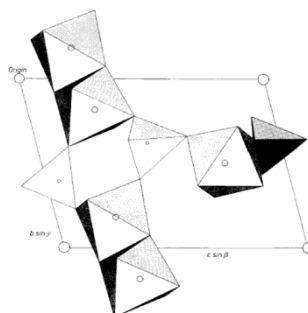


FIGURA 3.8: Cadeias de octaedros duplos de alumínio (CID-DRESDNER, 1965).

Os octaedros simples de alumínio dividem quatro átomos de oxigênio numa seção quadrada com os oxigênios de quatro tetraedros de fósforo. Dos dois vértices restantes, um é ligado a um vértice de um octaedro duplo e o outro é comum tanto a um octaedro do grupo duplo quanto a um octaedro formado pelo cobre. Como pode ser observado na figura 3.9, o octaedro de cobre compartilha quatro arestas com quatro octaedros de alumínio.

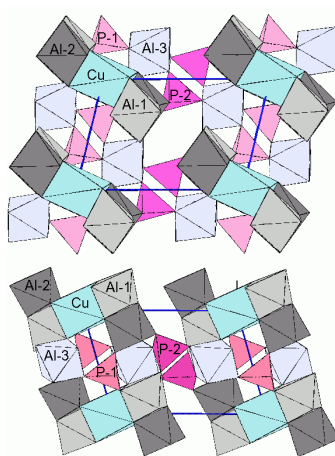


FIGURA 3.9: Estrutura da turquesa (BUBENIK, 2007).

As distâncias de ligações nos octaedros de alumínio são ligeiramente superiores às obtidas para a wavellita e para a senegalita, variando entre 1,812 a 2,164Å. O pseudo-octaedro formado pelo cobre apresentou uma média de 2,148Å e a força de ligação eletrostática nessa estrutura é igual a  $\frac{1}{4}$ , pois o cobre apresenta valência 2+ e número de

coordenação igual a 8. Esses valores indicam que a ruptura dessas ligações será preferencial à quebra dos grupos fosfato (média de 1,534 Å) e dos octaedros de alumínio, que provavelmente também ocorrerão. As demais distâncias de ligação tiveram valores muito próximos daquelas medidas na wavellita e na senegalita (CID-DRESDNER, 1965).

Na tabela III.1 é apresentado um resumo das principais características estruturais da wavellita, da turquesa e da senegalita.

TABELA III.1: Principais características estruturais da wavellita, da turquesa e da senegalita

	wavellita	turquesa	senegalita
<b>Fórmula Química</b>	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<b>% de H<sub>2</sub>O</b>	27,78	17,72	20,66
<b>Cátions principais</b>	Al(1); Al(2)	Al e Cu	Al(1); Al(2)
<b>Poliedro de coordenação - cátion</b>	octaedros	Al: octaedros; Cu: pseudoctaedros	Al(1): octaedros Al(2): bipirâmides trigonais
<b>Valência - cátion</b>	3+	Al: 3+; Cu: 2+	3+
<b>Nº de coordenação - cátion</b>	6	Al: 6; Cu: 8	Al(1): 6; Al(2): 5
<b>Valência eletrostática</b>	1/2	Al: 1/2; Cu: 1/4	Al(1): 1/2; Al(2): 0,6
<b>Grupo aniônico principal</b>	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
<b>Poliedro de coordenação - ânion</b>	tetraedros	tetraedros	tetraedros
<b>Valência do P</b>	5+	5+	5+
<b>Nº de coordenação - P</b>	4	4	4
<b>Valência Eletrostática</b>	1,25	1,25	1,25

### 3.3. Dupla camada elétrica e potencial zeta

Os minerais quando fragmentados sofrem rupturas de suas ligações e os íons de sua rede cristalina que ficam expostos se tornam eletricamente deficitários. Quando as partículas são colocadas em água ocorre um rearranjo de cargas que envolverá tanto os

íons da própria rede cristalina quanto os íons presentes em solução, como  $H^+$  e  $OH^-$ . Os íons envolvidos no rearranjo são denominados íons determinadores de potencial (IDP) e são responsáveis primariamente pela carga superficial no sólido. A superfície carregada atrai uma “atmosfera” de íons de carga oposta (contra-íons) e repele os íons de mesma carga (co-íons), favorecendo o princípio da eletroneutralidade. Um potencial elétrico na região interfacial surgirá em decorrência desses efeitos de atração e repulsão dos íons na presença de um campo elétrico.

A distribuição dos íons desde a superfície mineral até o seio da solução resulta no aparecimento da dupla camada elétrica, que é constituída pela região da superfície carregada e pela região de íons distribuídos de maneira difusa. Vários modelos para a dupla camada elétrica foram desenvolvidos com base nas interações entre íons em solução e as superfícies.

O primeiro modelo foi desenvolvido por Helmholtz em 1879 e Perrin em 1904 (HUNTER, 1988) e se refere a uma distribuição linear do excesso de cargas de um metal ou eletrodo formando uma superfície carregada (placa) que atrai íons contrários que se posicionam também de forma linear, como se eles formassem um capacitor de placas paralelas (figura 3.10). O potencial elétrico no metal ou eletrodo  $\Psi_M$  cai linearmente até o final da camada de íons atraídos e atinge o valor  $\Psi_S$ .

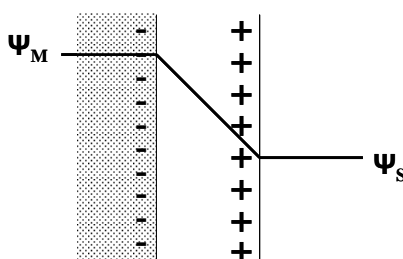


FIGURA 3.10: Modelo para a dupla camada elétrica de Helmholtz-Perrin.

Como o modelo de Helmholtz era muito simplista e não representava o que acontecia na prática para a maioria dos sistemas, Gouy e Chapman desenvolveram independentemente a teoria da dupla camada difusa no começo do século XX. Nessa teoria a superfície é suposta plana, sólida e impenetrável e com cargas distribuídas de

maneira uniforme (figura 3.11). Os íons na parte difusa são considerados como cargas puntiformes distribuídas de acordo com a distribuição de Boltzmann. O potencial cai exponencialmente de  $\Psi_M$  na superfície da partícula até o seio da solução onde, por convenção, o potencial é igual a zero.

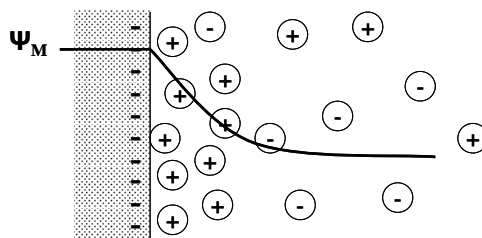


FIGURA 3.11: Modelo para a dupla camada elétrica de Gouy-Chapmann.

Stern em 1924 combinou os dois modelos mencionados e considerou as cargas como íons de tamanho finito que poderiam se adsorver por forças de caráter eletrostático. Ele propôs ainda a divisão da dupla camada em duas partes separadas por um plano (plano de Stern) localizado a certa distância da superfície, idêntica ao raio do íon hidratado. O restante dos íons, de carga oposta àquela da superfície estariam distribuídos na região difusa por efeito do equilíbrio entre forças eletrostáticas e da agitação térmica. Dessa forma, o potencial nessa região decresce com o aumento da distância da superfície até atingir o potencial da solução, considerado igual a zero. O modelo de Stern-Gouy-Chapmann (HUNTER, 1988; PARKS, 1975; SHAW, 1975a) é ilustrado esquematicamente na figura 3.12.

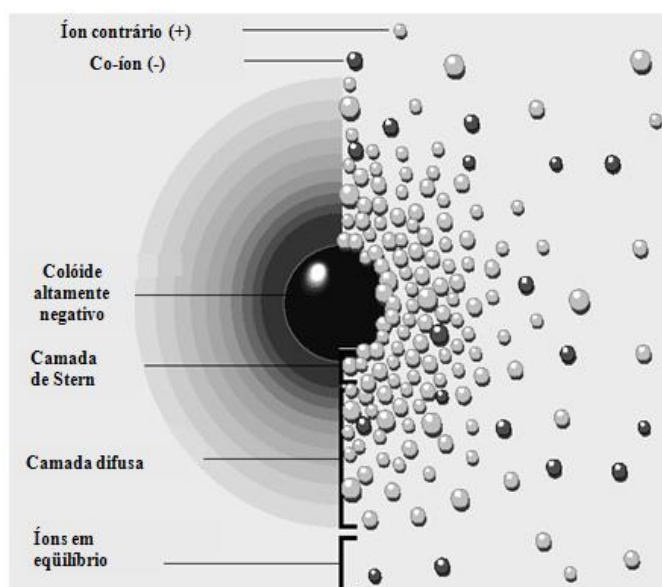


FIGURA 3.12: Modelo da dupla camada elétrica segundo Stern (Modificado de ZETA-METER INC., sd).

Grahame contribuiu ao modelo de Stern-Gouy-Chapmann considerando uma subdivisão da camada estacionária de Stern por dois planos: o Plano Interno de Helmholtz (PIH), que passa pelo centro dos contra-íons desidratados e especificamente adsorvidos e o Plano Externo de Helmholtz (PEH), onde estariam adsorvidos os contra-íons hidratados, coincidindo com o plano de Stern (SHAW, 1975a; MONTE E PERES, 2004). O modelo de Stern-Gouy-Chapmann-Grahame ilustrado na figura 3.13 é o mais utilizado para descrever a dupla camada elétrica em sistemas minerais e considera a influência de eletrólitos na carga superficial das partículas.

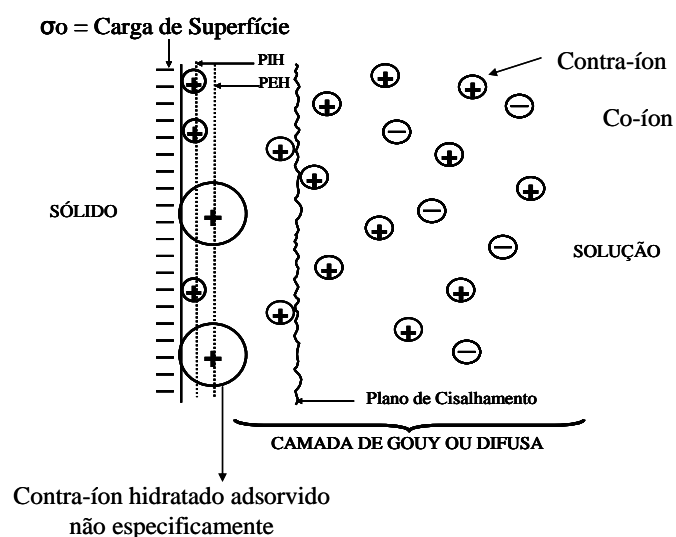


FIGURA 3.13: Modelo Stern-Gouy-Chapmann-Grahame para a dupla camada elétrica.

Na presença de movimento relativo entre a solução e o sólido eletricamente carregado, surge um plano onde a dupla camada elétrica é rompida. Esse rompimento ocorre devido à diminuição das forças elétricas, responsáveis pela adsorção de contra-íons, com o quadrado da distância da superfície. O plano onde a dupla camada se rompe é denominado plano de cisalhamento e sua importância está relacionada ao fato de que nesse plano é possível medir experimentalmente o potencial eletrocinético, que é denominado potencial zeta (ARAÚJO *et al.*, 1990; FUERSTENAU e PRADIP, 2005).

Um gráfico esquemático da variação do potencial com a distância da superfície é ilustrado na figura 3.14. A localização do plano de cisalhamento é uma incógnita, pois além dos íons localizados na camada de Stern, certa quantidade de solvente poderá ligar-se a superfície carregada, participando da unidade eletrocinética (SHAW, 1975a).



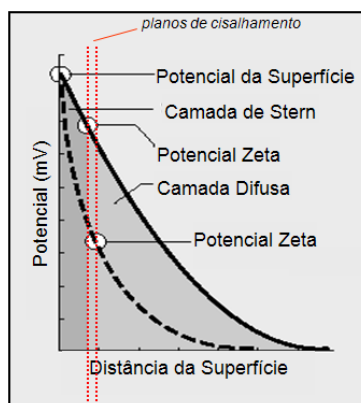


FIGURA 3.14: Variação do potencial elétrico em função da distância da superfície  
(Modificado de ZETA-METER INC., sd).

MONTE E PERES (2004) e ARAUJO *et al.* (1990) ressaltam a importância do conhecimento do potencial zeta para melhor entendimento dos fenômenos de adsorção, agregação e dispersão no processamento mineral. Conhecendo-se o comportamento eletrocinético de partículas minerais torna-se possível a identificação das espécies iônicas responsáveis pela geração de cargas superficiais e os prováveis mecanismos de adsorção em vários sistemas de flotação.

O potencial zeta dos minerais pode ser medido através de técnicas baseadas em fenômenos eletrocinéticos, que surgem na tentativa de se remover a parte difusa da dupla camada elétrica de uma superfície carregada. São quatro os fenômenos eletrocinéticos:

1. Eletroforese: a aplicação de um campo elétrico faz com que partículas carregadas se movimentem em relação a um fluido estacionário.
2. Eletrosmose: a aplicação de um campo elétrico faz com que um líquido se movimente em relação a uma superfície carregada estacionária.
3. Potencial de escoamento: um campo elétrico é gerado quando o líquido se movimenta em relação a uma superfície carregada.

4. Potencial de sedimentação: um campo elétrico é gerado quando partículas se movimentam em relação a um fluido estacionário.

As técnicas baseadas na eletroforese e no potencial de escoamento são as mais empregadas nas medidas de potencial zeta (ARAUJO *et al.*, 1990).

A eletroforese (microeletroforese) consiste na medida direta da velocidade com que as partículas suspensas num meio fluido estacionário, e sob um campo elétrico aplicado, se movimentam em direção a eletrodos metálicos (ouro, platina, molibdênio, cobre) que estão conectados a uma fonte de corrente contínua geradora de uma diferença de potencial elétrico. O movimento das partículas leva ao efeito eletrosmótico, que é o movimento do fluido em determinados planos nas células utilizadas nas medidas experimentais. Portanto, essas medidas devem ser realizadas em planos estacionários, onde esse efeito se anula.

Existem basicamente dois tipos de células de microeletroforese, que são as cilíndricas e as planas. Essas células são preenchidas com suspensões muito diluídas das partículas que serão estudadas e são expostas em um microscópio capaz de exibir as partículas individualmente. A faixa de tamanho das partículas utilizadas nas medidas situa entre 1 e  $0,15\mu\text{m}$ , e através da observação direta dessas partículas obtém-se a mobilidade eletroforética ( $U_e$ ), que é uma grandeza que expressa a relação entre a velocidade das partículas e o campo elétrico aplicado num determinado sistema (ARAUJO *et al.*, 1990):

$$U_e = v_e/x \quad (3.1)$$

onde

$v_e$  é a velocidade de movimento das partículas dada em cm/s

e  $x$  é o gradiente de campo elétrico (V/cm).

O potencial zeta pode ser obtido a partir da mobilidade eletroforética utilizando-se equações adequadas para cada situação. Essas equações são baseadas principalmente na no parâmetro “ka”. Essa grandeza é adimensional e se trata da relação entre o raio da

partícula “a” (mm) e o comprimento recíproco de Debye-Hückel “k” (mm<sup>-1</sup>), que é o inverso da espessura da camada difusa.

A espessura da camada difusa é inversamente proporcional à composição iônica da solução, ou seja, à “força iônica”. Em soluções eletrolíticas mais concentradas, a camada difusa apresentará menor espessura.

A equação de Hückel, por exemplo, foi desenvolvida considerando as partículas como cargas pontuais (ka muito pequeno) num campo elétrico isento de perturbações. Porém, essa equação não pode ser aplicada à eletroforese de partículas em meio aquoso. A equação mais utilizada em sistemas minerais é a equação de Helmholtz-Smoluchowski, que é aplicada para ka grande (SHAW, 1975a; ARAUJO *et al.*, 1990):

$$U_e = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} \quad (3.2)$$

onde

$\epsilon$  é a permissividade do meio eletrolítico,

$\eta$  é a viscosidade do fluido e

$\zeta$  é o potencial zeta.

As medidas experimentais de potencial zeta são normalmente realizadas em função do pH, da concentração e do tipo de eletrólito e de outros reagentes. Os eletrólitos utilizados são normalmente indiferentes, ou seja, não apresentam nenhuma afinidade com a superfície e teoricamente não adsorvem especificamente. Esses eletrólitos são utilizados com a única finalidade de comprimir a camada difusa e garantir que as espessuras das duplas camadas sejam constantes.

A curva de potencial zeta em função do pH permite a determinação direta do ponto isoelétrico (PIE) de minerais insolúveis. Nesse caso o ponto isoelétrico é o logaritmo negativo da atividade dos íons determinadores de potencial (H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>) na presença de eletrólitos indiferentes, para a qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula, ou seja, o potencial é zero.

Para os sais solúveis e minerais levemente solúveis os ânions e cátions da rede cristalina podem ser ou não íons determinadores de potencial e não se pode determinar um par definido desses íons. Mesmo assim, um valor de pH em que o potencial zeta se anula pode ser encontrado experimentalmente (PERES, 2007).

### 3.4. Geração de cargas nos fosfatos

Os minerais da série da apatita são os fosfatos mais importantes e mais frequentes na natureza. Ao longo dos anos inúmeros estudos sobre as propriedades de superfície das apatitas têm sido realizados com o objetivo de esclarecer os mecanismos de geração de cargas e de adsorção de reagentes sobre esses minerais, para otimização dos processos de concentração por flotação dos minérios fosfáticos.

A carga elétrica nas superfícies dos minerais pode ser resultante das interações entre o sólido e o meio, da dissolução não-estequiométrica, da adsorção de solutos não iônicos ou de desequilíbrios estruturais. Sais de íons simples, como a barita - BaSO<sub>4</sub>, são fortemente iônicos e seu contato com o meio aquoso resultará na dissolução em cátions e ânions. Esta dissolução pode ocorrer de forma não estequiométrica, através da dissolução preferencial de um elemento (do cátion ou do ânion) sobre o outro, acarretando um balanço desigual de íons e conseqüentemente a geração de um excesso de carga (PARKS, 1975).

Já as ligações entre os átomos de óxidos como a hematita e o quartzo são do tipo covalente com caráter parcialmente iônico, sendo esses minerais pouco solúveis. Quando em contato com a água, as superfícies dos óxidos podem sofrer reações de hidrólise superficial ou dissociação anfotérica, formando grupos MOH que funcionam como ácidos de Brönsted:



O sentido das reações dependerá das concentrações de  $H^+$  e  $OH^-$ , ou seja, do pH da solução (FUERSTENAU e PRADIP, 2005; PARKS, 1975).

Mínerais levemente solúveis como os fosfatos podem ter suas cargas superficiais desenvolvidas por dissolução não estequiométrica, que por sua vez resulta na hidrólise de íons que poderão se readsorver. As interações entre os íons da rede cristalina e os produtos de hidrólise da água também influenciam na carga superficial dos fosfatos, além dos defeitos cristalinos que levam à formação de sítios carregados independentes.

SOMASUNDARAN (1968), SMANI *et al.* (1975) e SOMASUNDARAN *et al.* (1985) discutiram os mecanismos de geração de carga em termos de hidrólise de espécies superficiais e de adsorção de  $Ca^{2+}$  e  $HPO_4^{2-}$  nas apatitas. Segundo esses autores os íons  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  e  $Ca^{2+}$  são provavelmente os íons determinadores de potencial das apatitas.

SOMASUNDARAN (1968) realizou medidas de potencial zeta na presença de  $KNO_3$  como eletrólito suporte para vários tempos de condicionamento em diferentes valores de pH. A adição de  $Ca(NO_3)_2$  e  $KH_2PO_4$  alterou significativamente os valores de potencial zeta da apatita, como pode ser observado na figura 3.15.

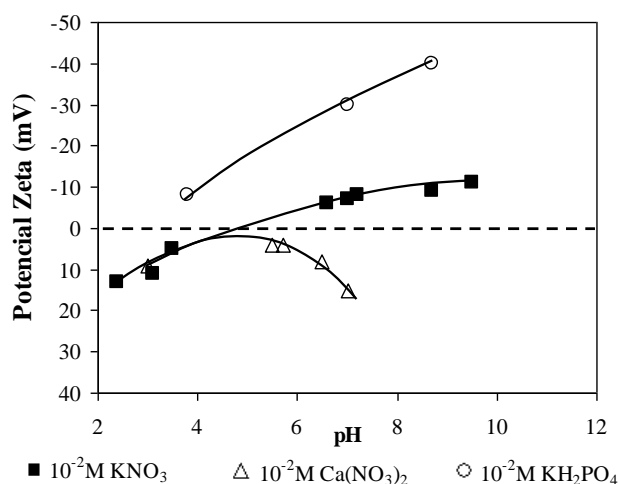


FIGURA 3.15: Potencial zeta da apatita em função do pH em diferentes soluções (Modificado de SOMASUNDARAN, 1968).

Os íons fosfato adicionados foram capazes de inverter a carga superficial da apatita de positiva para negativa abaixo do ponto isoelétrico e torná-la mais negativa acima deste valor. Já os íons cálcio inverteram a carga superficial da apatita para positiva acima do ponto isoelétrico. Segundo o autor, essas alterações no potencial zeta da apatita podem ser devidas ao caráter determinante de potencial desses íons, à adsorção destes como co-íons e contra-íons na camada de Stern ou devido às interações químicas e de van der Waals com outros íons na região interfacial.

O efeito determinante de potencial dos íons cálcio e fosfato na ausência de adsorção seria devido a um “bloqueio” dos íons em superfície pelos íons de mesma espécie adicionados, já que o excesso *in bulk* impediria a dissolução dos íons superficiais. No caso dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ , esse efeito é análogo ao deslocamento para a direita do seguinte equilíbrio:



Interações de natureza química ou eletrostática ou ainda interações de van der Waals com outros íons na região interfacial são os mecanismos possíveis que levariam à adsorção. De acordo com os resultados obtidos, a adsorção dos íons fosfato seria possível em valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, onde a apatita apresenta-se positivamente carregada. Porém, o fato da magnitude negativa do potencial zeta aumentar com a adição de íons fosfato em valores de pH acima do ponto isoelétrico indica a existência de outras interações além das de natureza eletrostática.

Mesmo que a natureza das interações entre esses íons e a superfície da apatita seja indefinida, o fato de que os íons fosfato tornaram a apatita mais negativa ao longo de toda faixa de pH indica que esses íons são realmente determinadores de potencial. Os íons cálcio, que se encontram na forma  $\text{Ca}^{2+}$  em pH próximo ao ponto isoelétrico, tornam o potencial zeta positivo apenas quando a apatita está negativamente carregada, indicando a adsorção desses cátions. O aumento na magnitude positiva do potencial zeta pode ser explicado pelo fato de que em valores de pH mais elevados a apatita se torna mais negativa, favorecendo a adsorção de íons cálcio que são divalentes.

SMANI *et al.* (1975) também avaliaram a influência de íons cálcio e fosfato em carbonato-apatita e cloroapatita de diferentes localidades. Medidas de potencial zeta foram feitas variando-se a concentração de  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  em valores de pH onde a condutividade das soluções de apatita e KCl usado como eletrólito suporte eram mínimas (figura 3.16). A adição de íons cálcio em pH 7,2 diminuiu progressivamente a magnitude da carga negativa das apatitas em concentrações entre  $10^{-6}\text{M}$  e aproximadamente  $10^{-3}\text{M}$ , onde o potencial zeta passou de negativo para positivo. Os íons fosfato aumentaram negativamente o potencial zeta das apatitas para concentrações acima de  $5 \times 10^{-4}\text{M}$  de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

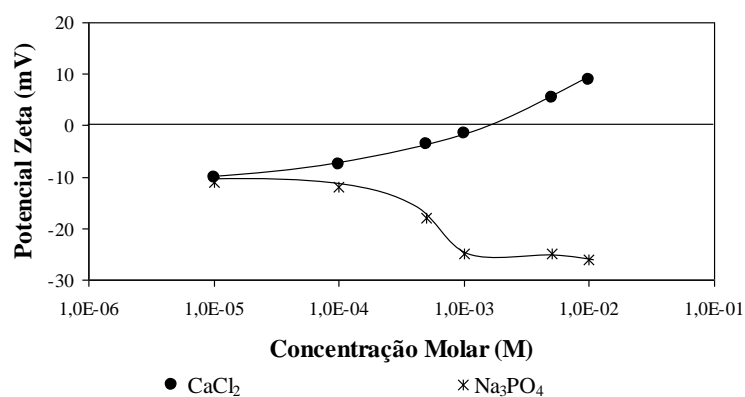


FIGURA 3.16: Variação do potencial zeta de carbonato-apatita em função da concentração de cloreto de cálcio e de fosfato trissódico (Modificado de SMANI *et al.*, 1975).

A carga superficial e o comportamento eletrocinético da hidroxiapatita dependem da redistribuição dos íons determinadores de potencial entre a superfície e a solução, sendo os íons determinadores de potencial de segunda ordem  $\text{H}^+$  os responsáveis pelo controle das concentrações de íons e moléculas em superfície e *in bulk*.

A definição das espécies superficiais geradas nos fosfatos é um problema de difícil solução. As estruturas extremamente complexas, contendo diversas substituições, e a solubilidade elevada fazem com que seja impossível a determinação de uma constante para o produto de solubilidade de muitos fosfatos e a determinação exata das espécies superficiais geradas durante o contato do mineral com o meio aquoso. Vários

pesquisadores ao longo dos anos têm estudado as propriedades físico-químicas do sistema apatita-água, propondo diversos produtos de solubilidade e diagramas de distribuição de espécies (CHANDER e FUERSTENAU, 1979; SOMASUNDARAN *et al.*, 1985; WU *et al.*, 1991; FA *et al.*, 2003; RODENAS *et al.*, 2005; SKARTSILA e SPANOS, 2007).

### 3.5. Propriedades Químicas de Surfatantes e Depressores em Meio Aquoso

#### 3.5.1. Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos são eletrólitos fracos que em solução aquosa sofrem dissociação, e as concentrações das espécies resultantes são dependentes do pH. A dissociação dos ácidos carboxílicos pode ser descrita pela equação:



Em meio ácido predominam as espécies moleculares e em meio básico predominam as espécies iônicas. Na região intermediária, as espécies iônicas e moleculares podem sofrer interações associativas formando espécies ionomoleculares e dímeros em solução pré-micelar:



A distribuição de espécies do ácido oléico na concentração  $3 \times 10^{-5} \text{M}$ , segundo VIJAYA KUMAR *et al.* (2002), é mostrada no diagrama da figura 3.17. Observa-se que aproximadamente acima de pH 8, as espécies iônicas e os dímeros são predominantes.



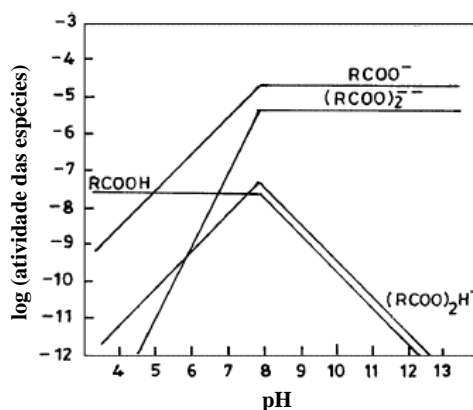


FIGURA 3.17: Diagrama de distribuição de espécies em função do pH (VIJAYA KUMAR *et al.*, 2002).

### 3.5.2. Aminas

As aminas também se comportam como eletrólitos fracos quando estão em solução aquosa, e assim como no caso dos ácidos carboxílicos, as concentrações das espécies resultantes da dissociação dependerá do pH da solução. A dissolução das aminas pode ser representada pela seguinte equação:



As aminas também estão sujeitas à interações entre suas espécies dissociadas e moleculares, formando dímeros e espécies ionomoleculares:



As espécies ionomoleculares e as espécies diméricas são altamente ativas na região interfacial, sendo de extrema importância na flotação. ANANTHAPADMANABHAN *et al.* (1979) calcularam a distribuição destas espécies para o cloreto de dodecilamina na concentração  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  e construíram o diagrama de distribuição de espécies, apresentado na figura 3.18. Pode-se observar que em região ácida de pH predominam as espécies iônicas na forma  $\text{RNH}_3^+$ . Acima de pH 6 aparecem também as espécies



### 3.5.4. Depressores

Os reagentes usados como depressores na flotação são reagentes capazes de proporcionar um caráter hidrofílico acentuado a determinadas superfícies minerais e de inibir a ação de coletores sobre essas superfícies.

O amido é um dos principais polissacarídeos utilizados como depressores na flotação, principalmente como depressor de óxidos de ferro e ganga carbonática. Sua principal composição são as moléculas de amilose e de amilopectina, que são polímeros de glicose. As macromoléculas formadoras do amido são extremamente hidrofílicas devido à presença de muitos grupos OH nos monômeros de glicose. Estas moléculas são capazes de atuar como pontes entre as partículas, formando grandes agregados altamente hidrofílicos. A formação de complexos com cátions superficiais, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e fatores de compatibilidade estérica são os principais mecanismos de adsorção do amido em superfícies minerais propostos na literatura (HANNA E SOMASUNDARAN, 1976; SOMASUNDARAN *et al.*, 1985; CORREIA *et al.*, 2002).

LIU *et al.* (2000) propõem que as interações entre os polissacarídeos e as superfícies minerais podem ser descritas como reações ácido/base. Segundo os autores, os grupos metal-hidroxila (MeOH) superficiais em contato com o meio aquoso podem doar ou receber prótons, se comportando como um ácido ou uma base de Brønsted. Na interação com polissacarídeos, os grupos superficiais MeOH liberariam as hidroxilas, enquanto os grupos hidroxila do polissacarídeo liberariam os prótons  $H^+$ , conforme ilustrado na figura 3.20.

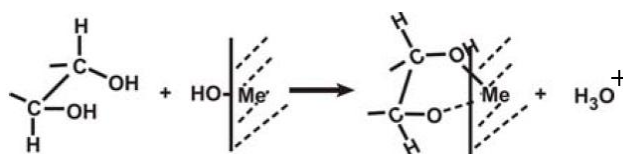


FIGURA 3.20: Interação entre polissacarídeos e a superfície mineral (LIU *et al.*, 2000).

Os taninos (ou polifenóis) são compostos fenólicos de alto peso molecular que podem ser extraídos de árvores nativas de diferentes regiões do planeta. O quebracho, a casca de acácia e a lignina são os taninos mais utilizados na tecnologia mineral. O quebracho e a casca de acácia têm sido empregados como depressores de calcita, dolomita e siderita na flotação de fluorita com ácidos graxos e também na flotação de galena como depressores de esfarelita e ganga carbonatada (PEARSE, 2005; RAO, 2004a). A estrutura aproximada do quebracho é apresentada na figura 3.21.

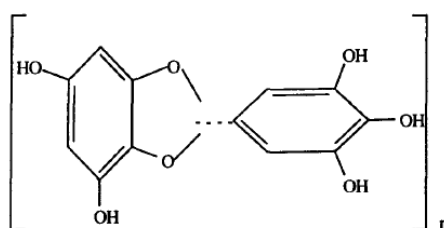


FIGURA 3.21: Estrutura aproximada do quebracho (BULATOVIC, 1999).

HANNA e SOMASUNDARAN (1976) consideraram que a forte natureza hidrofílica dos grupos fenol existentes na estrutura do quebracho é responsável pela sua ação depressora. A formação de complexos fenolato (tanato) de cálcio, interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio foram consideradas como os principais mecanismos envolvidos na adsorção de tanino em calcita.

### 3.6. Adsorção de coletores nos fosfatos

SHAW (1975b) esclarece que substâncias como os ácidos graxos de cadeia curta e álcoois são solúveis tanto em água quanto em óleo. Assim, se as moléculas desses compostos se localizarem em uma superfície de separação óleo-água ou ar-água, elas se orientam de forma a manter os grupos hidrofílicos na fase aquosa e as cadeias carbônicas hidrofóbicas na fase oleosa ou no ar. Os compostos que atuam nestas interfaces são chamados agentes tensoativos, uma vez que a tensão superficial da solução é diminuída progressivamente com a adição destes compostos. A forte adsorção de agentes tensoativos em superfícies de líquidos ou na superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis leva à formação de camadas monomoleculares orientadas.

Com o aumento da concentração, a micelização ou a precipitação dos agentes tensoativos poderá ocorrer na solução, dependendo do pH em que o sistema se encontra. A concentração micelar crítica (CMC) pode ser considerada como a concentração limite em que nenhuma adsorção adicional poderá ser observada na interface ar/água, com o aumento da adição de agente tensoativo. Isso significa que a tensão superficial diminuirá com o aumento da concentração até atingir um valor mínimo, que se manterá constante mesmo com o aumento da concentração. Assim, as espécies em excesso (concentração acima da CMC) adicionadas à solução formarão agregados coloidais, chamados de micelas, através de interações entre suas cadeias hidrocarbônicas. Na figura 3.22 podem ser observadas, de forma esquemática, a variação da tensão superficial e a distribuição de surfatante em solução aquosa com o aumento da concentração.

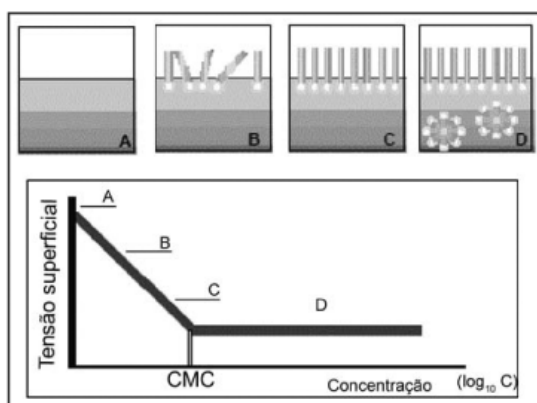


FIGURA 3.22: Tensão superficial e distribuição de surfatante em função da concentração (FARIAS *et al.*, 2006).

Considerando a adsorção dos reagentes em minerais, ou seja, na interface sólido-líquido, diversos modelos têm sido propostos para descrever a configuração dos arranjos formados entre as moléculas de surfatante e as superfícies minerais para diversos sistemas (GAUDIN e FUERSTENAU, 1955; CASES e VILLIERAS, 1992; CASES *et al.*, 2002; VIDYADHAR, 2001).

GAUDIN e FUERSTENAU (1955) propõem a formação de agregados na superfície mineral, que seriam as hemimicelas, com o aumento da concentração, de forma análoga à formação de micelas. Essa formulação foi baseada no sistema amina-silicato e tem

sido adotada como base para diversas outras formulações (ANTTI e FORSSBERG, 1989; HANUMANTHA RAO *et al.*, 1990; HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991; CASES e VILLIERAS, 1992; VIDYADHAR, 2001; CASES *et al.*, 2002; SIS e CHANDER, 2003).

Segundo os autores, em faixa neutra ou levemente ácida de pH, para baixas concentrações de acetato de dodecilamina, o sistema é caracterizado pela baixa densidade de adsorção, baixa flotabilidade, baixo ângulo de contato e valores de potencial zeta negativos praticamente constantes (região I). Com o aumento da concentração, ocorre aumento na densidade de adsorção formando-se uma monocamada (ou hemimicela) em superfície e, ao mesmo tempo, o potencial zeta se torna mais negativo, ou seja, aumenta o número de sítios superficiais negativos aptos à adsorção (região II). A partir de determinada concentração limite, em que a monocamada está completa e em região levemente básica, ocorre a formação de uma segunda camada de amina com seus grupos polares voltados para a solução, diminuindo a hidrofobicidade das partículas (região III). Na figura 3.23 são representadas as adsorções esquemáticas das três situações descritas acima.

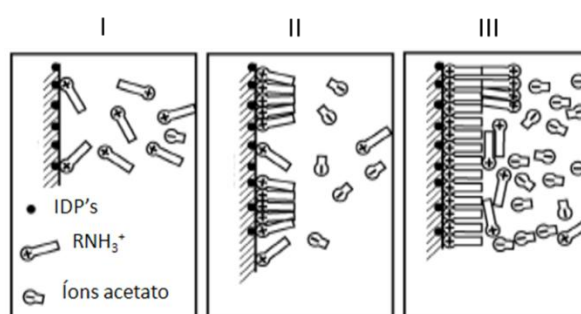


FIGURA 3.23: Adsorção esquemática segundo o modelo de GAUDIN e FUERSTENAU (1955).

Segundo HANNA e SOMASUNDARAN (1976) a adsorção de reagentes nos minerais pode ser resultado da contribuição de uma série de forças incluindo ligações covalentes, interações coulômbicas (eletrostáticas), troca iônica na estrutura do mineral ou na dupla camada elétrica, dessolvatação da parte polar do mineral ou do reagente, ligações de

hidrogênio, ligações entre as cadeias hidrocarbônicas, associações hidrofóbicas e ligações de van der Waals.

A adsorção de ácidos graxos em minerais levemente solúveis em pH alcalino ocorre principalmente por mecanismos químicos. A interação entre os íons dissociados desses ácidos (ânions) com os cátions superficiais leva à precipitação de sais insolúveis na superfície do mineral. Muitos autores propõem a interação entre os cátions cálcio superficiais das apatitas e as espécies aniônicas do coletor, formando oleato de cálcio em superfície (SIS e CHANDER, 2003; YOUNG e MILLER, 2000; HANUMANTHA *et al.*, 1990; CHANDER e FUERSTENAU, 1984). Mecanismos complementares, como associações hidrofóbicas das cadeias hidrocarbônicas podem aumentar a hidrofobicidade da superfície (HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991; HANNA e SOMASUNDARAN, 1976; ANTTI e FORSSBERG, 1989).

VUČINIĆ *et al.* (2010) realizaram ensaios de microflotação de hidroxiapatita com oleato de sódio em função do pH na concentração  $1 \times 10^{-4}$  M. Os máximos de flotabilidade foram obtidos entre aproximadamente pH 7 e pH 9. Estes autores também propõem que a precipitação de oleato de cálcio na superfície com a expulsão de hidroxilas superficiais seja responsável pela flotabilidade do mineral nesta faixa de pH. Entre pH 9 e pH 10,5, a adsorção de espécies diméricas tornam a apatita mais negativa de acordo com os resultados de potencial zeta, enquanto a flotabilidade começa a decrescer.

A flotabilidade da wavellita com coletores aniônicos, anfotérico e com amina foi avaliada por NUNES (2009). Os coletores aniônicos utilizados foram os sabões de Hidrocol (ácido graxo hidrogenado), de óleo de arroz e de *tall oil*, além do coletor Emulgin (sulfossuccinato de sódio). O Berol (sarcosinato de sódio) foi o coletor anfotérico utilizado. As curvas de flotabilidade em pH alcalino podem ser observadas no gráfico da figura 3.24.

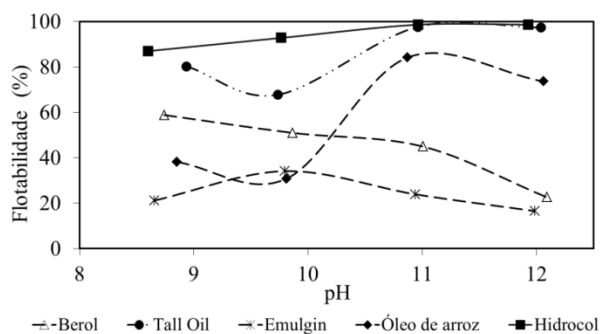


FIGURA 3.24: Flotabilidade de wavellita com coletores aniônicos e anfotérico, em concentrações de 10mg/L (modificado de NUNES, 2009).

Os maiores valores de flotabilidade foram obtidos para os derivados de ácidos graxos, que são o Hidrocol, o óleo de arroz e o *tall oil*. A adsorção desses reagentes na wavellita pode ser explicada com base nos mecanismos de adsorção de ácidos graxos em minerais levemente solúveis.

Na wavellita, os íons aptos a reagirem com as espécies dissociadas dos ácidos graxos são os cátions Al. A formação de sais insolúveis (oleato de alumínio) seria uma hipótese razoável para a adsorção dos derivados de ácidos graxos usados nos ensaios de flotabilidade apresentados na figura 3.24. A seguinte reação poderia representar a adsorção de ácidos graxos na wavellita em pH alcalino:



O sulfossuccinato ( $\text{ROOC-CH}_2\text{-CH-COO}^-\text{SO}_3^-$ ) mostrou-se como pior coletor. Uma hipótese seria a interação apenas de um grupo polar, mais provavelmente o carboxilato, com os sítios Al. Os grupos sulfonato ficariam livres e interagiriam com as espécies aquosas, proporcionando certo caráter hidrofílico à wavellita. A existência de um número insuficiente de cátions Al superficiais, devido à elevada solubilidade do mineral em pH alcalino, também favoreceria a adsorção de apenas um grupo aniônico.

Em pH alcalino os sarcosinatos agem como coletores aniônicos, sendo os grupos carboxilato as espécies dissociadas e aptas a adsorverem. A representação simplificada da estrutura da sarcosina é mostrada na figura 3.25.



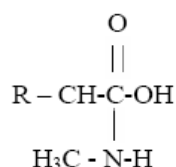


FIGURA 3.25: Representação simples da estrutura da sarcosina (OLIVEIRA, 2007).

A flotabilidade intermediária obtida com o Berol pode ser parcialmente explicada pelo comportamento como ácido graxo desse reagente em pH alcalino, proporcionando maior flotabilidade do que o sulfossuccinato. Apesar dos grupos N-H praticamente não se dissociarem nessa faixa de pH, eles podem apresentar certo caráter polar, levando à interação entre as moléculas do coletor parcialmente adsorvidas e as espécies aquosas, proporcionando certa hidrofobicidade ao agregado.

A formação de hidroxicomplexos de alumínio deve ser também considerada. A solubilidade da wavellita levaria à dissolução não estequiométrica dos íons Al superficiais que, em solução, formariam hidróxidos de alumínio, que por sua vez adsorveriam novamente no mineral (negativamente carregado) por ligações de hidrogênio. Esses íons em superfície podem favorecer a adsorção dos reagentes coletores.

A figura 3.26 ilustra os resultados de flotabilidade da wavellita com éter amina na ausência e presença de amido, obtidos por NUNES (2009). A adsorção de amina na wavellita pode ser devida tanto a interações eletrostáticas quanto químicas. A formação de complexos superficiais parece ser a hipótese mais provável para as interações de natureza química. O máximo de flotabilidade entre pH 9,7 e 10,7 poderia ser explicado pela dissociação das aminas em função do pH. Na faixa de pH em que houve a maior flotabilidade, tanto espécies dissociadas ( $\text{RNH}^{3+}$ ) quanto espécies espumantes ( $\text{RNH}_2$ ) estão presentes no sistema, o que poderia justificar esses resultados. Outra hipótese razoável é a concentração insuficiente de amina para promover a formação da monocamada completa e tornar a wavellita suficientemente hidrofóbica. O amido não se mostrou um depressor efetivo para esse mineral.

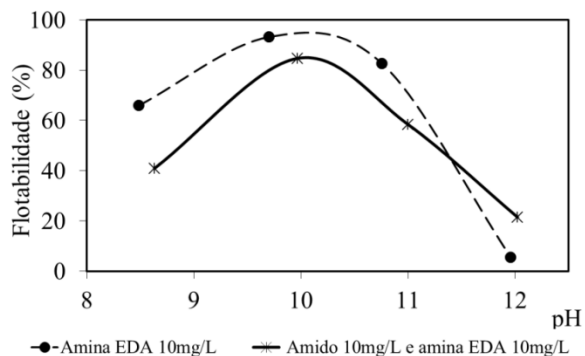


FIGURA 3.26: Flotabilidade da wavellita com amina na presença e ausência de amido (modificado de NUNES, 2009).

A possibilidade de contribuições de natureza eletrostática para a adsorção da amina pode ser reforçada com base nos resultados de potencial zeta obtidos (figura 3.27). Acima de pH 4,2 a wavellita encontra-se negativamente carregada, e adição de amina eleva o PIE para aproximadamente 6,5. Os resultados eliminam a possibilidade de adsorção por mecanismos eletrostáticos dos coletores aniônicos, mas não esclarece o grau de contribuição das interações desse tipo para a adsorção da amina.

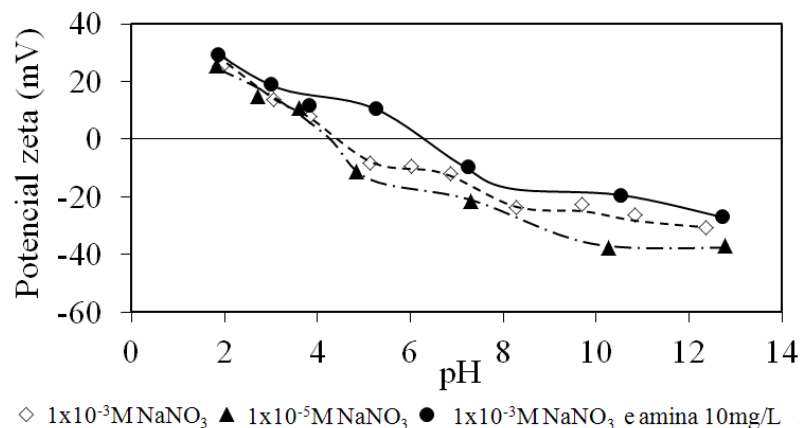


FIGURA 3.27: Curvas de potencial zeta da wavellita (modificado de NUNES, 2009).

NUNES (2009) realizou também ensaios de flotação em escala de bancada para avaliar a redução do teor de fósforo de uma amostra de minério de ferro com alto teor de fósforo da mina Jangada. Os mesmos reagentes coletores avaliados nos ensaios de

microflotação foram avaliados nestes ensaios. Os melhores resultados foram obtidos com o emprego de amina como coletor de fosfatos secundários e amido como depressor de minerais de ferro. Os resultados com os derivados dos ácidos graxos, com o sarcosinato e com o sulfossuccinato, empregando-se silicato de sódio como depressor de minerais de ferro, não apresentaram bons resultados.

## **4. METODOLOGIA**

Os estudos realizados na presente pesquisa foram divididos em duas partes, sendo que na primeira foram realizados estudos fundamentais sobre as propriedades eletrocinéticas e de microflotação de minerais puros (wavellita, turquesa, senegalita e apatita). Na segunda parte foram realizados ensaios de flotação em escala de bancada com amostra de minério de ferro com alto teor de fósforo coletada na Mina Jangada, localizada no município de Brumadinho – Minas Gerais, que foi fornecida pela empresa Vale SA.

### **4.1. Metodologia para os estudos fundamentais**

#### **4.1.1. Obtenção das amostras de minerais puros**

Os minerais utilizados nos ensaios de microflotação e potencial zeta foram wavellita, turquesa e apatita com alto grau de pureza. A amostra de wavellita é proveniente de Mauldin Mountain Quarries, Mauldin Mountains, Montgomery County, Arkansas, USA. A amostra de turquesa é proveniente de Sleeping Beauty Mine, Miami, Gila County, Arizona, USA. A amostra de apatita é proveniente da cidade de Ipirá/Pedras Altas, no estado da Bahia.

Para a senegalita foram realizadas apenas medidas de potencial zeta, pois a massa dessa amostra foi insuficiente para ensaios de microflotação. A amostra de senegalita é proveniente da Mina Jangada e foi retirada de um fragmento de rocha (hematita compacta) contendo vários geodos com cristais de senegalita bem formados. Para a obtenção desses cristais foi necessária uma raspagem cuidadosa dessas camadas de senegalita para evitar a contaminação com óxidos de ferro. Como a contaminação foi inevitável, foi realizada a separação magnética da amostra raspada e fragmentada na granulometria passante em 150 $\mu$ m no separador Frantz modelo L1 (figura 4.1). A inclinação de operação foi de 10° e nível de vibração entre 7 e 8. A corrente aplicada variou entre 0,5 e 1,0 A, correspondentes à indução magnética entre 0,5 e 1,0 T.



FIGURA 4.1: Separador Frantz modelo L1.

#### 4.1.2. Preparação das amostras

As amostras de wavellita, turquesa e apatita foram fragmentadas em gral de porcelana nas faixas granulométricas de  $-300+106\mu\text{m}$  e  $-38\mu\text{m}$ . As amostras obtidas na faixa granulométrica de  $-300+106\mu\text{m}$  foram utilizadas para a realização dos ensaios de microflotação, pois nesta granulometria foi possível evitar o arraste indesejável de partículas finas no Tubo de Hallimond. Nas medidas de potencial zeta foram utilizadas as amostras obtidas na granulometria passante em  $38\mu\text{m}$ . A amostra de senegalita foi totalmente fragmentada abaixo de  $38\mu\text{m}$  para as medidas de potencial zeta.

#### 4.1.3. Caracterização das amostras

##### **Análise de densidade, área superficial específica (ASE) e porosimetria de adsorção-condensação gasosa (PAC)**

As densidades dos minerais foram determinadas pelo método de picnometria a gás Hélio utilizando o equipamento Stereopycnometer Quantachrome SPY-3.

As áreas superficiais específicas e as distribuições de tamanhos de poros foram obtidas através das isotermas de adsorção-condensação gasosa geradas pelo analisador QUANTACHROME modelo AUTOSORB 1C. Os resultados de ASE foram obtidos através das isotermas utilizando-se o método de multiponto para o modelo de BET, no intervalo de pressão relativa entre 0,05 e 0,35. Já os resultados de porosimetria foram

obtidos através de isotermas de adsorção-condensação gasosa segundo o modelo de BJH.

### **Análise de fases minerais por difratometria de raios X (DRX)**

Na análise por difratometria de raios-X as amostras minerais foram atingidas por radiações  $\text{CuK}\alpha$  produzidas pelo tubo de raios-x do difratômetro Philips-PANalytical modelo EMPYREAN com tubo de anodo de cobre. Foi utilizado um cristal monocromador de grafita para que o detector recebesse apenas as radiações devidas às radiações  $\text{CuK}\alpha$ . Os resultados foram analisados através da comparação entre os valores das distâncias interplanares ( $d$ 's) e as intensidades dos picos nos difratogramas da amostra analisada e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert HighScore versão 2.1-2004.

.

### **Análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

As análises semiquantitativas por fluorescência de raios-X foram realizadas no Espectrômetro Philips-Panalytical PW 2400 com tubo de anodo de ródio possibilitando a verificação dos principais elementos constituintes dos minerais e também a determinação de elementos-traço.

### **Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura e análise semiquantitativa por espectrometria de raios X por dispersão de energia (MEV/EDS)**

As análises morfológica e microestrutural foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca FEI, modelo INSPECT S50, após o recobrimento das partículas por uma película delgada condutora de ouro (Au). Os elementos de número atômico maiores que o do oxigênio ( $z = 8$ ) e inclusive este, foram analisados qualitativamente e semi-quantitativamente no espectrômetro dispersivo em energia de raios X (EDS) marca EDAX-GENESIS.

### **Análise por espectrometria no infravermelho (Fourier transform infrared spectroscopy - FTIR)**

As análises de espectrometria no infravermelho foram executadas pela técnica de transmissão, com pastilha de KBr em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 1760-X (FTIR).

### **Análise termogravimétrica (ATG) e perda ao fogo**

Para esse tipo de análise foram utilizadas as termobalanças, nas quais perdas de massa das amostras são registradas e plotadas em função da temperatura utilizando um programa de tratamento térmico adequado. As análises foram realizadas no instrumento Shimadzu TGA-50 em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com razão de aquecimento de 10°C/min.

Para as análises de perda ao fogo, as amostras foram previamente secadas em estufa a 110°C. Posteriormente, estas amostras foram submetidas ao aquecimento de 1000°C durante duas horas em forno mufla. As amostras foram pesadas em balança analítica no início e no final da análise. As diferenças obtidas entre as massas inicial e final de cada amostra levaram então ao resultado de perda ao fogo.

#### **4.1.4. Medidas de potencial zeta**

As medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento ZM3-D-G, Zeta Meter systems 3.0+, utilizando a técnica de eletroforese. As medidas foram realizadas variando-se o pH, o tipo e a concentração de eletrólitos e de reagentes coletores.

O nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) foi o eletrólito utilizado nas medidas de potencial zeta para se obter o ponto isoelétrico (PIE) de cada mineral. As concentrações utilizadas variaram entre 5x10<sup>-3</sup>M e 5x10<sup>-5</sup>M. Foram realizadas também medidas de potencial zeta na ausência de eletrólito, ou seja, apenas em água destilada, para obtenção dos pontos isoônicos dos minerais e compará-los aos valores de PIE's.

Com o intuito de se avaliar o efeito determinante de potencial dos principais íons da rede cristalina da wavellita, turquesa e senegalita, que são os íons alumínio, cobre e fosfato, foram feitas medidas de potencial zeta na presença de soluções de cloreto de alumínio hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de cobre (I) ( $\text{CuCl}$ ) (apenas para a turquesa), e fosfato trissódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) em ampla faixa de pH. Para a apatita, foram avaliados os efeitos dos íons fosfato, utilizando-se também solução de fosfato trissódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Foram realizadas também medidas de potencial zeta com sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) com o objetivo de se avaliar o caráter determinante de potencial dos íons sulfato nos fosfatos estudados. As principais propriedades físico-químicas dos eletrólitos utilizados nas medidas de potencial zeta são apresentadas na tabela IV.1. Todos os reagentes utilizados são de grau de pureza analítica (PA).

TABELA IV.1: Eletrólitos usados nas medidas de potencial zeta

Eletrólito	Fabricante	Massa molecular (g)	Solubilidade em água (20°C) (g/L)
$\text{NaNO}_3$	Synth	84,99	874
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Reagen	142,04	200
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	Vetec	163,97	88
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Reagen	241,43	1330
$\text{CuCl}$	Vetec	99,00	0,1

Além das medidas com eletrólitos, foram realizadas também medidas de potencial zeta dos minerais com os coletores utilizados nos ensaios de microflotação, nas mesmas concentrações.

O potencial zeta dos minerais também foi avaliado em função do tempo de condicionamento, em que as partículas em suspensão permaneceram sob agitação em agitador magnético durante o período de realização das medidas. As suspensões foram preparadas com  $\text{NaNO}_3$  nas concentrações  $2,5 \times 10^{-5}\text{M}$  para a apatita e  $5 \times 10^{-5}\text{M}$  para os demais minerais. Os ajustes dos valores de pH das soluções utilizadas nas medidas de potencial zeta foram feitos com soluções 1% e 5% p/v de HCl (P.M. = 36,46g) e NaOH (40,00) do fabricante Synth.



O preparo das suspensões para as medidas de potencial zeta foi realizado com a adição das soluções previamente preparadas nas respectivas concentrações, em provetas de 250mL. Em seguida adicionou-se aproximadamente 0,020-0,030g de mineral, mantendo a solução sob agitação durante 1 minuto e então o pH foi ajustado para o valor desejado. As provetas foram tampadas com filme de PVC e as medidas foram realizadas após três horas de sedimentação. O pH foi novamente medido no momento em que a suspensão foi adicionada à célula do ZetaMeter, para as medidas de potencial no equipamento. O equipamento Zeta-Meter 3.0+, apresentado na figura 4.2 realiza medidas diretas de potencial zeta de suspensões aquosas através da técnica de eletroforese de partículas, com base na equação (3.2) de Helmholtz-Smoluchowski.

Antes de cada ensaio, a célula do Zeta Meter foi completamente aberta e lavada intensamente com água de torneira e posteriormente com água destilada. Para cada medida, os eletrodos de platina e de molibdênio foram submetidos à lavagem e quando necessário, o eletrodo de molibdênio foi lixado com lixa abrasiva. A voltagem usada nos ensaios foi sempre a maior voltagem possível que não gerasse turbilhonamento devido ao aquecimento da suspensão durante as medidas. O número mínimo de 20 partículas contadas para cada condição foi determinado como condição geral para as medidas de potencial zeta.



FIGURA 4.2: Zeta Meter systems 3.0+.

#### 4.1.5. Ensaios de microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em Tubo de Hallimond modificado (figura 4.3) com amostras de wavellita, turquesa e apatita na fração  $-300+106\mu\text{m}$ . Esses ensaios permitiram o estudo da interação entre os reagentes coletores e as espécies minerais, assim como o efeito da adição de depressor.

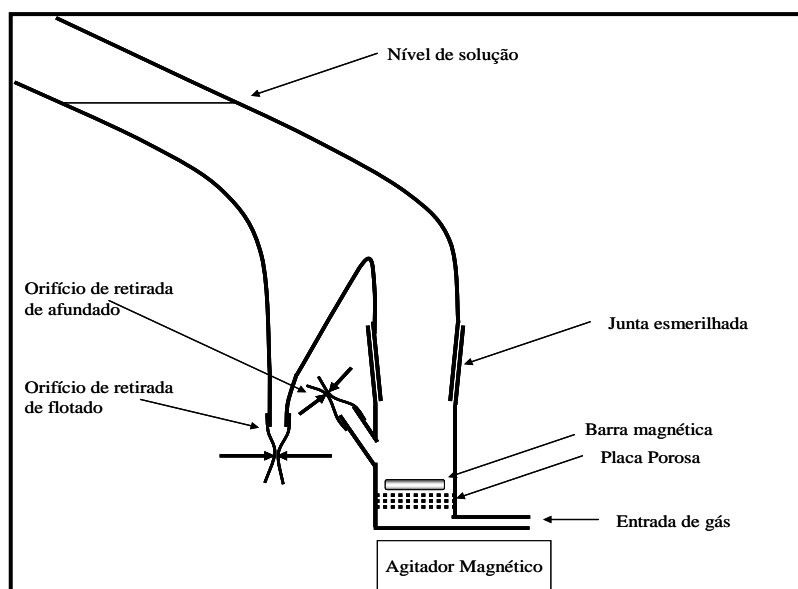


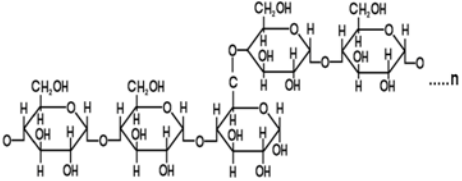
FIGURA 4.3: Tubo de Hallimond modificado.

Os reagentes utilizados como coletores foram a octilamina, a dodecilamina, o oleato de sódio e o dodecilsulfonato de sódio. Para os ensaios realizados em função do pH, as concentrações dos coletores utilizadas foram  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  e  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ . Foram realizados também ensaios em função da variação da concentração, entre  $1 \times 10^{-6}$  e  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ .

O efeito do depressor amilopectina foi avaliado para estes minerais utilizando-se os coletores octilamina, dodecilamina e oleato de sódio. Não foram realizados ensaios com amilopectina e dodecilsulfonato de sódio, uma vez que esta classe de surfatante não apresenta a mesma importância em termos de aplicação industrial como as aminas e os ácidos graxos, além do fato de que as massas disponíveis para os ensaios eram limitadas.

As soluções de acetato de octilamina e dodecilamina foram preparadas a partir da neutralização destas com ácido acético glacial na proporção equimolar. As soluções de oleato e dodecilsulfonato de sódio, já na forma de sal, foram preparadas a partir da simples solubilização do coletor em água destilada, sob constante agitação em agitador magnético. As soluções de amilopectina foram preparadas a partir da gelatinização com hidróxido de sódio (NaOH) na proporção amilopectina:NaOH de 5:1. Na tabela IV.2 são apresentadas as principais características dos reagentes utilizados nos ensaios de microflotação.

TABELA IV.2: Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação

Reagente	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Representação Simples da Estrutura	Grau de Pureza (%)
Octilamina	$C_8H_{19}N$	129,24	$CH_3(CH_2)_6CH_2-NH_2$	99
Dodecilamina	$C_{12}H_{27}N$	185,35	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-NH_2$	98
Oleato de Sódio	$C_{18}H_{33}NaO_2$	304,44	$CH_3(CH_2)_6CH_2-C-C-CH_2(CH_2)_5CH_2-C-ONa$ $\begin{array}{ccc}   &   &    \\ H & H & O \end{array}$	$\geq 99$
Dodecilsulfonato de sódio	$C_{12}H_{25}NaO_3S$	272,38	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-S(=O)_2-ONa$	98
Amilopectina	$C_6H_{10}O_5$	-		$\geq 99$

Foram realizados ensaios preliminares para definição da vazão de gás nitrogênio ( $N_2$ ) e do tempo de coleta a serem utilizados nos ensaios. Esses ensaios foram realizados apenas com a amostra de apatita, devido à maior disponibilidade de massa, e as condições predeterminadas foram aplicadas aos demais minerais. A vazão de gás determinada foi de  $30\text{cm}^3/\text{min}$  e o tempo de coleta foi de 2 minutos. Foi estabelecido que a duração do tempo de condicionamento fosse o mesmo para todos os coletores e

também para a amilopectina, sendo este tempo igual a 5 minutos. O volume de solução usado nos ensaios foi de 180mL e a massa de mineral variou entre 0,50g e 1g em função da disponibilidade de cada amostra. O pH de cada ensaio foi medido no início e ao final dos ensaios. Os valores de flotabilidade foram plotados em função do pH final, pois os resultados foram mais concordantes com estas medidas do que com o pH inicial ou com a média dos mesmos.

Nos ensaios com amilopectina, as soluções dos coletores foram preparadas previamente com o dobro da concentração estabelecida para cada ensaio ( $2 \times 10^{-3}$  e  $2 \times 10^{-4}$ M). Isso porque o condicionamento dos minerais foi feito primeiramente com 90mL de solução de amilopectina nas concentrações 5, 10, 20, 40 e 80mg/L por 5 minutos. Após esse tempo, foram adicionadas as soluções dos coletores até o volume da solução do ensaio atingir 180mL, reduzindo portanto a concentração pela metade.

Após cada ensaio, os produtos flotado e deprimido foram recolhidos em filtros de papel e secados em estufa na temperatura máxima de 75°C. Após a secagem, os produtos foram pesados e as curvas de flotabilidade foram construídas em função do pH ou da concentração dos coletores e de amilopectina.

#### **4.1.6. Equipamentos e materiais utilizados**

- estufa;
- peneiras série Tyler;
- Tubo de Hallimond Modificado;
- rotâmetro;
- balança analítica eletrônica;
- cronômetro digital;
- peagâmetro com eletrodo de vidro combinado;
- medidor de potencial zeta modelo ZM3-D-G, Zeta Meter systems 3.0+;
- vidraria de laboratório: provetas, béqueres, pipetas, funis, bastão de vidro, balão volumétrico, vidro de relógio;
- garrafa lavadeira, espátula de metal, pincel, papel de filtro.

## 4.2. Metodologia para os ensaios em escala de bancada

### 4.2.1. Amostras de minério

Nos ensaios em escala de bancada foi utilizada uma amostra de minério cedida pela empresa Vale SA. A amostra é proveniente da mina Jangada, localizada no município de Brumadinho-MG, no Quadrilátero Ferrífero.

### 4.2.2. Preparação das amostras

A etapa de preparação das amostras de minérios consistiu na pesagem do lote inicial e na adequação da granulometria para a homogeneização. As etapas de britagem primária e secundária foram realizadas nos britadores de mandíbulas e a britagem terciária foi realizada no britador de rolos, até se obter 95% passante em 2,4mm. Na etapa de homogeneização foram utilizadas as técnicas de pilha cônica, pilha longa e divisor de rifles. Após a homogeneização, foram executadas análises granulométricas da amostra. Na figura 4.4 é apresentado o fluxograma de preparação das amostras.

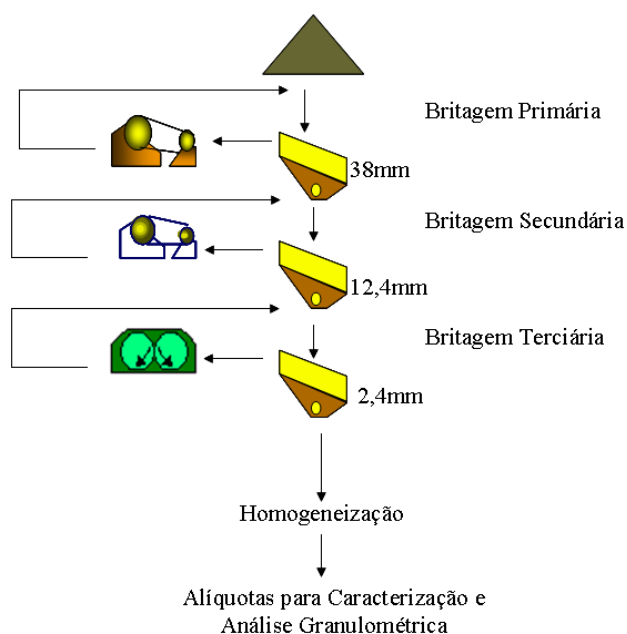


FIGURA 4.4: Fluxograma de preparação das amostras.

### 4.2.3. Caracterização química, mineralógica e morfológica

Após a britagem e homogeneização das amostras, foram enviadas alíquotas para caracterização química, mineralógica e morfológica. Os produtos dos ensaios em escala de bancada também foram analisados quimicamente.

As amostras foram analisadas quanto à mineralogia predominante através do método de difração de raios-X, conforme descrito no item 4.1.3. Foram utilizados 0,3g de material colocados sobre uma placa de vidro de dimensões 20x20x2mm. As amostras foram submetidas a análises qualitativas, de onde foram gerados os difratogramas. As análises foram feitas no difratômetro marca PHILIPS, modelo PW 1710 com tubo de anodo de cobre, utilizando o software X'Pert HighScore versão 2.1-2004 e o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data.

Na análise química foram utilizados 0,1g de material preparado individualmente para cada elemento desejado com os padrões específicos do próprio equipamento. Foram analisados principalmente os elementos Fe, Si, Al e P através da análise via úmida e espectrometria quantitativa por fluorescência de raios-X.

A morfologia das partículas e suas respectivas composições químicas foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura/microsondagem eletrônica de seções polidas em diferentes frações granulométricas (-212, -150, -106, -53 $\mu$ m). As amostras foram embutidas em resina acrílica, lixadas e polidas em pasta de diamante de 9, 3 e 1 $\mu$ m. Em seguida, foram recobertas por uma película delgada condutora de ouro (Au) e então colocadas no equipamento. As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca FEI, modelo INSPECT S50. As análises químicas semiquantitativas de microrregiões foram realizadas no espectrômetro dispersivo em energia de raios X (EDS) marca EDAX-GENESIS.

As imagens geradas pelo MEV foram analisadas também pelo programa LibMin®, com o objetivo de avaliar o grau de liberação da amostra. LibMin® é um programa de análise digital de imagens que possibilita a realização de análises modais e estudos de

liberação, dentre outros. O programa foi desenvolvido em linguagem de programação C++, pela sua robustez em operações matemáticas e gráficas (DELBEM e GÁLERY, 2009).

A densidade da amostra foi determinada pelo método de picnometria a gás hélio utilizando o equipamento Stereopycnometer Quantachrome SPY-3. Foi obtido o valor de 4,84g/cm<sup>3</sup>.

#### **4.2.4. Moagem**

A moagem foi realizada em moinho de bolas de 20cm de diâmetro, com preenchimento de 50% com cargas moedoras de 30 e 35mm de diâmetro. Foram realizados ensaios de cinética de moagem para os tempos de 20, 30 e 40 minutos. As condições gerais da moagem foram: polpa com 65% de sólidos em massa, rotação do moinho de 68rpm (65% da velocidade crítica de 105rpm), volume de polpa de 1425mL e massa de sólidos de 1911,0g. O tempo de moagem em que se obteve pelo menos 95% passante em 106 $\mu$ m foi o tempo estabelecido para a geração de massa para os ensaios de flotação.

#### **4.2.5. Deslamagem**

A deslamagem foi realizada em quatro etapas, em pH 10,5 em baldes com 16L de polpa, utilizando-se aproximadamente 7,6kg de material, gerando uma polpa de aproximadamente 20% de sólidos. O tempo de sedimentação de cada etapa foi de 5 minutos. A deslamagem teve como objetivo eliminar partículas finas, menores que 10 $\mu$ m.

#### **4.2.6. Flotação em bancada**

Nos ensaios de flotação em bancada foram avaliados os desempenhos de duas aminas de uso comercial fornecidas pela Air Products e de um tipo de extrato de quebracho (tanino) fornecido pela empresa argentina Unitan S.A.I.C.A. As principais características desses reagentes são relacionadas na tabela IV.3. Segundo a Air

Products, os radicais (R) representados nas fórmulas estruturais são ramificações  $C_{10}H_{21}$ .

TABELA IV.3: Reagentes utilizados nos ensaios de flotação em bancada

Nome comercial	Designação	Fabricante	Fórmula química aproximada	Peso molecular (g)
Tomamine PA14F30	Éter amina	Air Products	$R-O-(CH_2)_3NH_2$	225
Tomamine DA1430	Éter diamina	Air Products	$R-O-(CH_2)_3NH(CH_2)_3NH_2$	295
Floatan T1	Tanino	Unitan S.A.I.C.A.	$C_{76}H_{52}O_{46}$	300-3000
Amido de milho	Amido	Maizena	$(C_6H_{10}O_5)_n$	300000

Os ensaios de flotação foram realizados entre pH 10 e 10,5, variando-se as concentrações de coletor e de depressor. O procedimento geral para todos os ensaios foi:

- adição da polpa na cuba;
- adição do depressor e ajuste do pH;
- condicionamento da polpa com o depressor por 5 minutos;
- adição do coletor e ajuste do pH;
- condicionamento da polpa com o coletor por 1 minuto;
- injeção do ar e coleta do flotado;
- filtragem, secagem e pesagem do flotado e do deprimido;
- envio dos produtos para análise química;
- realização do balanço de massas.

#### 4.2.7. Equipamentos e materiais utilizados

- chapa de aquecimento ou estufa;
- célula de flotação Denver D12 com cubas de tamanhos variados;
- divisor de fendas tipo Jones (diversos tamanhos);
- balança analítica eletrônica;
- britador de mandíbulas primário e secundário;
- britador de rolos lisos;



- moinho de bolas;
- peneiras série Tyler;
- peneirador vibratório suspenso;
- cronômetro digital;
- vidraria de laboratório, béquer, pipeta, funil, bastão etc.;
- pH-metro com eletrodo de vidro combinado;
- garrafa lavadeira;
- espátula de metal;
- pincel, papel de filtro.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização, potencial zeta e microflotação dos minerais apatita, wavellita, turquesa e senegalita são apresentados e discutidos no presente capítulo. Com base nos resultados obtidos foram propostos os mecanismos de geração de cargas e de adsorção de reagentes nestes minerais, visando melhor compreensão sobre os fenômenos ocorridos na interface mineral-solução.

Neste mesmo capítulo são apresentados também os resultados dos ensaios de flotação em escala de bancada com minério de ferro visando à redução do teor de fósforo.

### 5.1. Caracterização das amostras de minerais puros

#### 5.1.1. Análise de densidade, área superficial específica (ASE) e porosimetria de adsorção-condensação gasosa (PAC)

Os valores das densidades obtidas através da picnometria de gás hélio são apresentados na tabela V.1. A determinação da densidade da senegalita através desta metodologia não foi possível, uma vez que a massa disponível da amostra foi insuficiente para a realização da análise. É apresentada apenas a densidade teórica do mineral.

TABELA V.1: Densidades teóricas e medidas

	Apatita	Wavellita	Turquesa	Senegalita
Densidade teórica* (g/cm <sup>3</sup> )	3,1-3,2	2,3-2,4	2,6-2,8	2,55
Densidade medida (g/cm <sup>3</sup> )	3,31	2,34	2,70	-

\* Segundo KLEIN e HURLBUT, 1993a.

De acordo com a tabela V.1, os valores de densidade obtidos para a wavellita e para a turquesa são coincidentes com a média dos valores teóricos. Para a apatita o valor de

3,31g/cm<sup>3</sup> também é muito próximo do valor teórico de 3,1-3,2g/cm<sup>3</sup>. Estes resultados indicam, a princípio, elevado grau de pureza das amostras.

Na tabela V.2 são apresentados os valores de ASE de cada mineral para as faixas granulométricas utilizadas nos ensaios de microflotação (-300 +106µm) e potencial zeta (-38µm). A ASE foi determinada através do método de multipontos para o modelo de BET, na faixa de pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) de 0,05 a 0,35.

TABELA V.2: ASE de cada mineral para diferentes faixas granulométricas

Mineral	Faixa granulométrica (µm)	ASE (m <sup>2</sup> /g)
Apatita	-300+106	0,09
	-38	1,18
Wavellita	-300+106	0,71
	-38	5,96
Turquesa	-300+106	4,90
	-38	12,72
Senegalita	-38	4,84

A apatita foi o fosfato que apresentou menor ASE para as duas faixas granulométricas analisadas. Para a faixa -300+106µm a ASE obtida foi de 0,09m<sup>2</sup>/g, enquanto que para a faixa -38µm foi 1,18m<sup>2</sup>/g, o que representa um aumento de cerca de treze vezes em relação à faixa mais grosseira. A wavellita também apresentou um aumento significativo da ASE: de 0,71m<sup>2</sup>/g para a faixa -300+106µm para 5,96m<sup>2</sup>/g para a faixa -38µm. O aumento da ASE observado para a wavellita foi de cerca de oito vezes, valor ligeiramente inferior ao observado para a apatita. Para a turquesa o aumento foi de 4,90m<sup>2</sup>/g na faixa -300+106µm para 12,72m<sup>2</sup>/g na faixa -38µm. A senegalita apresentou um valor de ASE próximo ao valor da wavelita para a mesma faixa de -38µm, que foi 4,84m<sup>2</sup>/g.

Como esperado, os fosfatos secundários apresentaram maior ASE, com destaque para a turquesa na fração -38µm, que apresentou a maior ASE (12,72m<sup>2</sup>/g). A apatita por ser um fosfato primário cristaliza-se mais facilmente e apresenta grau de cristalinidade mais

elevado que os fosfatos secundários, que raramente formam cristais e em geral são terrosos, apresentando, portanto, maiores valores de ASE. Além disso, os fenômenos hidrotermais que levam à recristalização de fosfatos secundários favorecem a formação de poros nos cristais quando formados. No caso da wavellita, as grandes cavidades contendo moléculas de água ligadas à estrutura exclusivamente por ligações de hidrogênio parece ser o motivo do aumento significativo da ASE ao se fragmentar a amostra.

Nos gráficos das figuras 5.1 e 5.2 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  da apatita para as faixas  $-300+106\mu\text{m}$  e  $-38\mu\text{m}$ , respectivamente. As isotermas obtidas são do tipo II segundo a classificação de BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller) (SHAW, 1975c). Pode-se observar que as isotermas são praticamente coincidentes, o que indica a presença de macroporos. Porém observa-se também ligeira histerese do tipo H3 segundo o modelo de de Boer, o que caracteriza também a presença de mesoporos. Segundo a IUPAC (KANeko, 1994), poros com diâmetros superiores a 50nm são classificados como macroporos; poros com diâmetros entre 2 e 50nm são classificados como mesoporos e poros com diâmetros menores que 2nm são classificados como microporos.

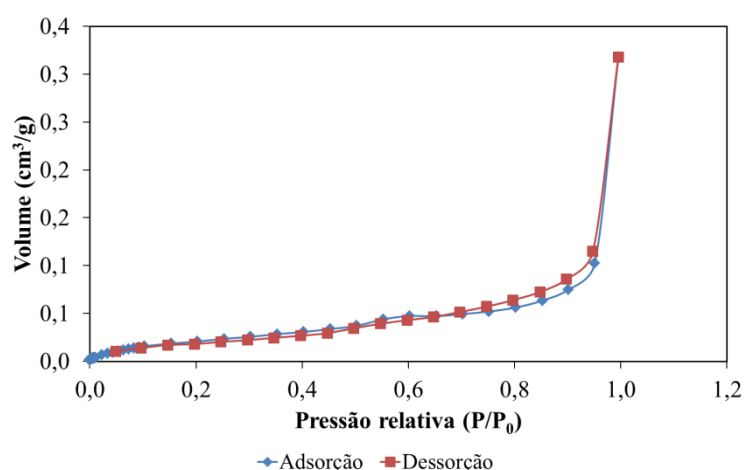


FIGURA 5.1: Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para apatita  $-300+106\mu\text{m}$ .

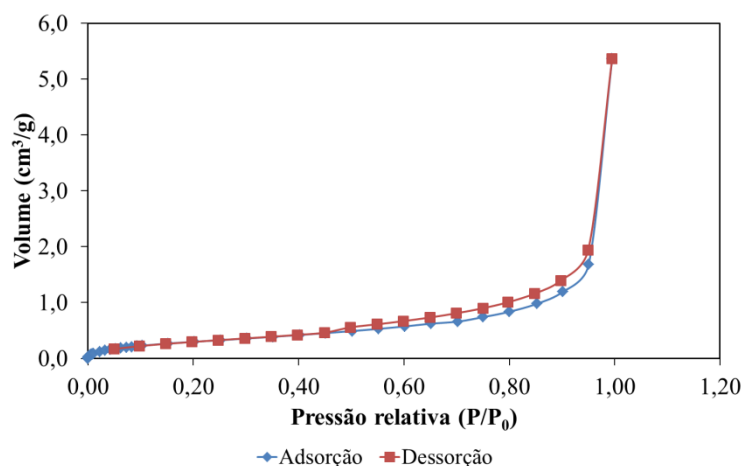


FIGURA 5.2: Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para apatita -38µm.

As isotermas obtidas para a wavellita são apresentadas nos gráficos das figuras 5.3 e 5.4 para as faixas -300+106µm e -38 µm, respectivamente. As isotermas obtidas também são do tipo II segundo BDDT. Observa-se que as isotermas de adsorção e dessorção são coincidentes e não ocorre histerese, caracterizando comportamento de material macroporoso.

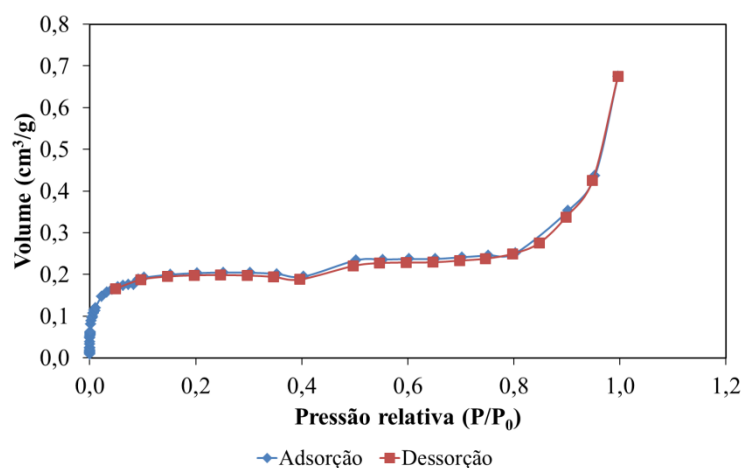


FIGURA 5.3: Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para wavellita -300+106µm.

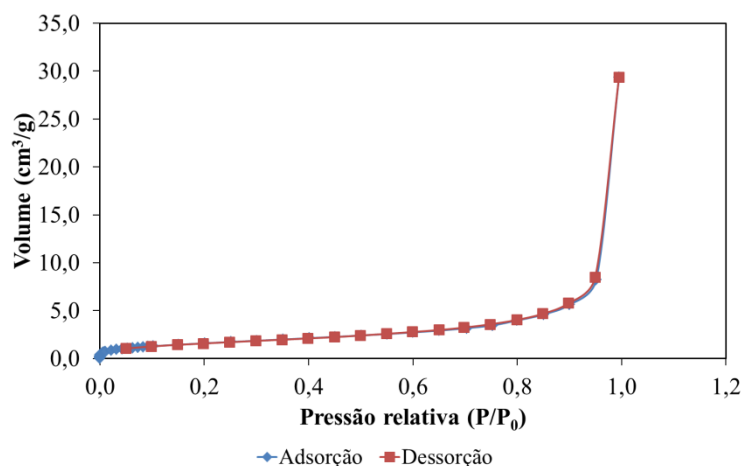


FIGURA 5.4: Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para wavellita -38 $\mu m$ .

Nas figuras 5.5 e 5.6 são apresentadas as isotermas para as faixas -300+106 $\mu m$  e -38 $\mu m$  da turquesa. A isoterma de adsorção na figura 5.5 é do tipo II e é observada acentuada histerese do tipo H2 que, segundo de Boer, caracteriza-se pela presença de poros com formato tipo tinteiro. A histerese apresentada na curva de dessorção indica a contribuição mais significativa de mesoporos. Já na figura 5.6 a isoterma de adsorção também é do tipo II, enquanto a histerese do tipo H3 é mais discreta, indicando comportamento de material macro e mesoporoso.

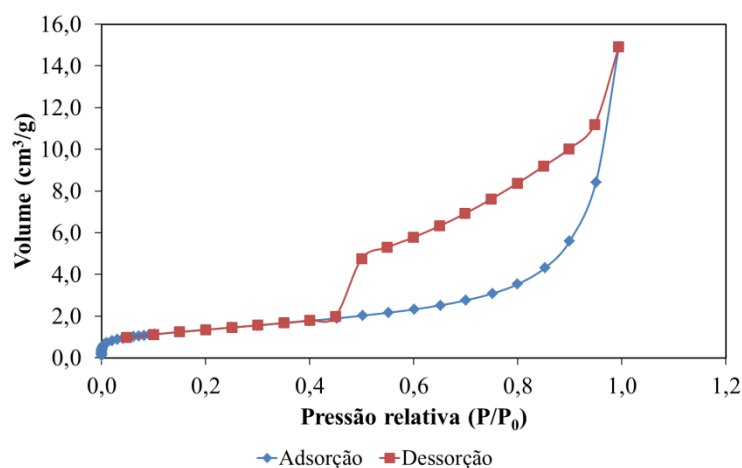


FIGURA 5.5: Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para turquesa -300+106 $\mu m$ .

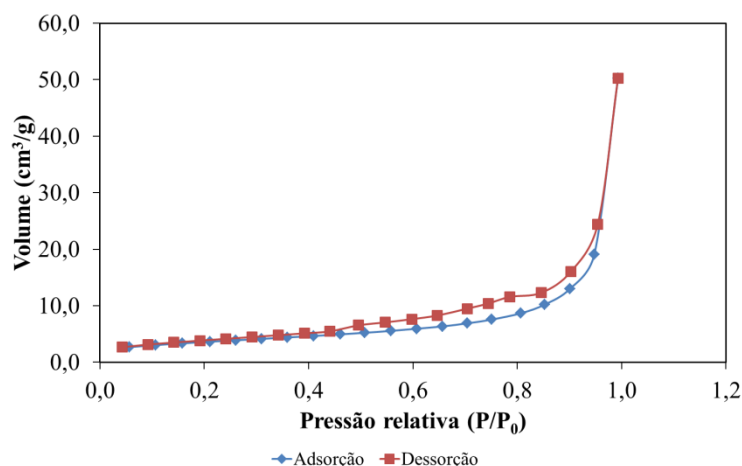


FIGURA 5.6: Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para turquesa  $-38\mu m$ .

As isotermas obtidas para a senegalita na faixa  $-38\mu m$  são apresentadas no gráfico da figura 5.7. Novamente trata-se de isoterma de adsorção do tipo II e, como a isoterma de dessorção é praticamente coincidente, a senegalita apresenta também comportamento de material macroporoso.

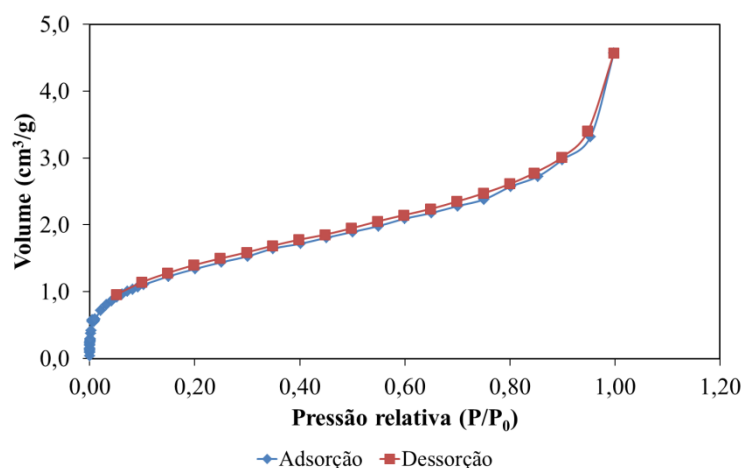


FIGURA 5.7: Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  para senegalita  $-38\mu m$ .

Utilizando as isotermas de dessorção de  $N_2$  segundo o modelo de BJH obtidas através da análise de PAC foi possível traçar as curvas de volume dessorvido cumulativo (volume cumulativo de poros) em função do diâmetro de poros, apresentadas nas figuras 5.8 e 5.9. Na figura 5.8 as curvas são referentes aos minerais fragmentados na faixa granulométrica de  $-300+106\mu m$ . Nota-se que a wavellita apresenta maior porosidade nesta fração, com distribuição de poros concentrada principalmente na faixa

de mesoporos, assim como a turquesa e a apatita. A turquesa apresentou porosidade intermediária, enquanto a apatita apresentou menor porosidade. As curvas de volume desorvido cumulativo em função do diâmetro de poros para os minerais fragmentados na faixa granulométrica  $-38\mu\text{m}$  são apresentadas na figura 5.9. A senegalita apresentou porosidade bem mais elevada que os demais minerais. Todos os minerais apresentaram maior distribuição de poros na faixa de mesoporos.

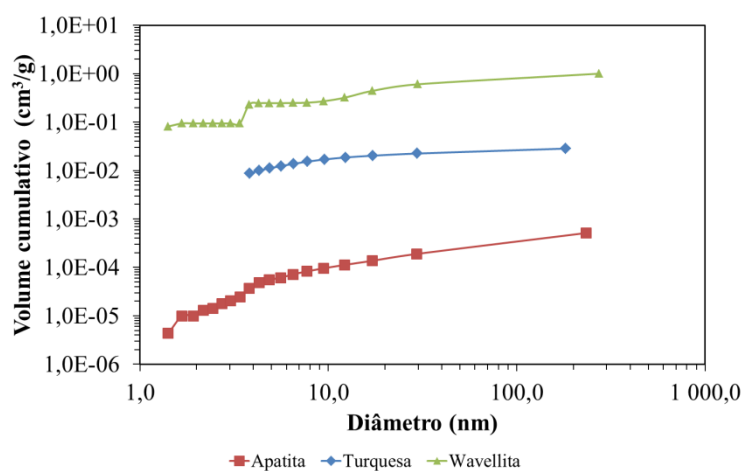


FIGURA 5.8: Volume desorvido cumulativo (volume cumulativo de poros) para apatita, wavellita e turquesa ( $-300+106\mu\text{m}$ ).

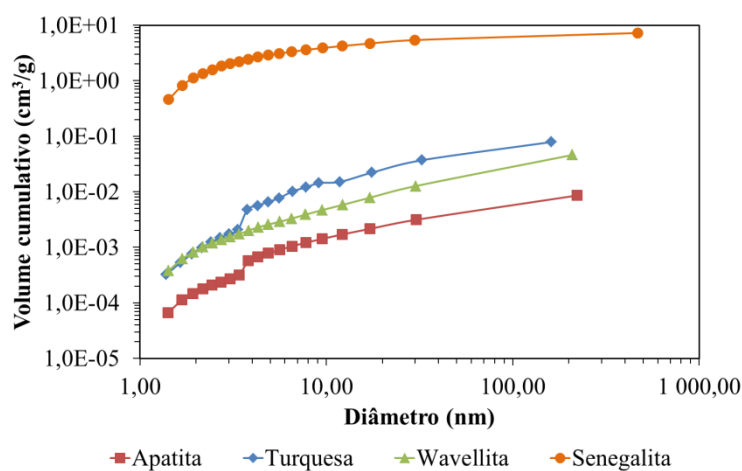


FIGURA 5.9: Volume desorvido cumulativo (volume cumulativo de poros) para apatita, wavellita, turquesa e senegalita ( $-38\mu\text{m}$ ).



Na tabela V.3 são apresentados o volume total de poros e o  $d_{50}$  (mediana dos diâmetros de poros) de poros para cada amostra, extraídos das curvas apresentadas nas figuras 5.8 e 5.9. Para a apatita não ocorre grande variação do  $d_{50}$  de poros quando a amostra é fragmentada, passando de 20,999 para 24,352nm. Porém ocorre um aumento de cerca de dezessete vezes no volume total de poros, que passa de 0,0005 para 0,0086cm<sup>3</sup>/g. A turquesa apresenta também aumento no volume total de poros, que passa de 0,0284 para 0,0789cm<sup>3</sup>/g. O aumento no  $d_{50}$  é mais expressivo, que passa de 9,415 para 23,854nm. Estas variações podem ser devidas a poros fechados que foram abertos ao se fragmentar o mineral. Para a wavellita ocorrem variações expressivas nestas duas variáveis: enquanto o volume de poros diminui cerca de vinte vezes, passando de 1,0010 para 0,0461cm<sup>3</sup>/g, o  $d_{50}$  passa de 12,250 para 28,413nm. Estas variações podem ser devidas à destruição de poros durante a fragmentação. A senegalita apresentou menor  $d_{50}$  (7,408nm) e maior volume total de poros (7,2430cm<sup>3</sup>/g), e é o fosfato mais poroso dentre os minerais estudados, enquanto a apatita apresentou menor porosidade.

Além das hipóteses de destruição de poros (para a wavellita) e de abertura de poros (para turquesa e apatita) durante a fragmentação das amostras, deve-se considerar também que as diferenças obtidas entre os valores de volume total de poros e de  $d_{50}$  para as diferentes granulometrias possam ser devidas à variação no volume de empacotamento de cada sistema particulado.

TABELA V.3: Volume total de poros e  $d_{50}$  segundo o modelo de BJH

Mineral	Faixa granulométrica (μm)	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	$d_{50}$ (nm)
Apatita	-300+106	0,0005	20,999
	-38	0,0086	24,352
Wavellita	-300+106	1,0010	12,250
	-38	0,0461	28,413
Turquesa	-300+106	0,0284	9,415
	-38	0,0789	23,854
Senegalita	-38	7,2430	7,408

### 5.1.2. Análise de fases minerais por difratometria de raios X (DRX)

Na figura 5.10 é apresentado o difratograma da amostra de apatita. Pode-se observar que não foram detectadas outras fases minerais na amostra através desta análise. Não foram observados também domos de amorfização, indicando elevado grau de cristalinidade da amostra. O padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizado para a identificação foi a ficha de número 72-1243.

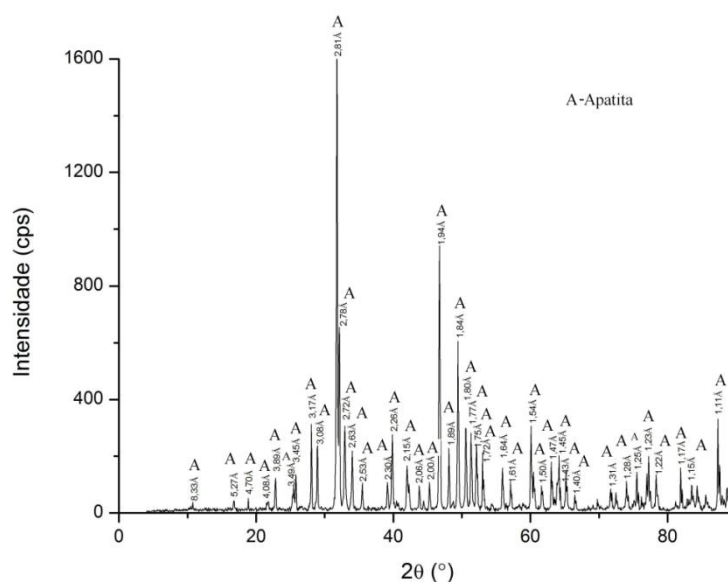


FIGURA 5.10: Difratograma de raios X da apatita.

Assim como a apatita, a wavellita apresentou elevado grau de cristalinidade da amostra, uma vez que não foram detectados domos de amorfização no difratograma da figura 5.11. Nenhuma outra fase mineral foi detectada e o padrão utilizado para identificação da fase foi a ficha de número 74-1105 do banco de dados PDF-2 do ICDD.

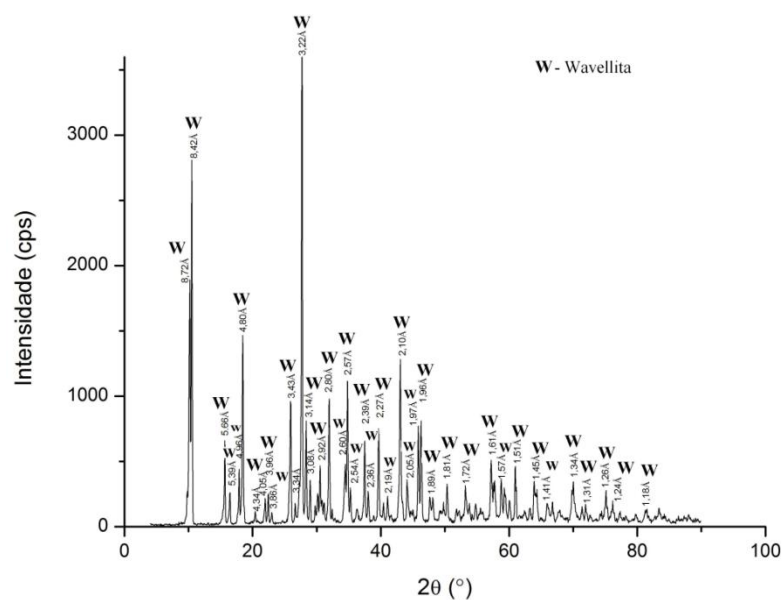


FIGURA 5.11: Difratograma de raios X da wavellita.

Como pode ser observado na figura 5.12, a amostra de turquesa apresentou alguma tendência à amorfização, indicando que esta amostra tem menor grau de cristalinidade que a apresentada pela apatita. Pode-se observar também a ausência de qualquer outra fase mineral detectada pelo método. A ficha número 73-0184 do banco de dados PDF-2 do ICDD foi usada como padrão.

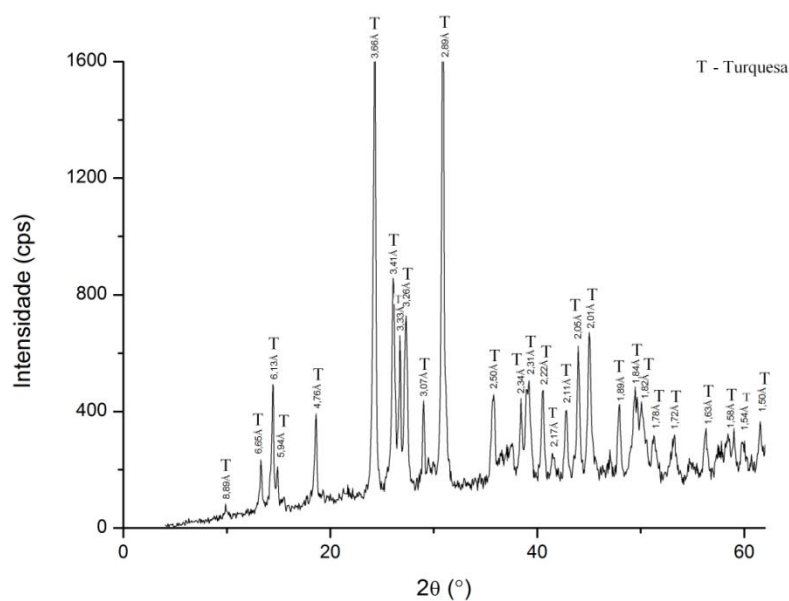


FIGURA 5.12: Difratograma de raios X da turquesa.

Como a obtenção da amostra de senegalita se deu através da cominuição de um fragmento de hematita compacta, era esperado que a amostra apresentasse contaminações. Isso pode ser observado através do difratograma da figura 5.13. A principal fase detectada foi a senegalita, de acordo com a ficha 36-0409. As demais fases foram detectadas com intensidade bem menor, sendo estas o quartzo (ficha 88-2302), a turquesa (ficha 73-0184) e a hematita (ficha 87-1166). Não foram observados domos de amorfização no difratograma.

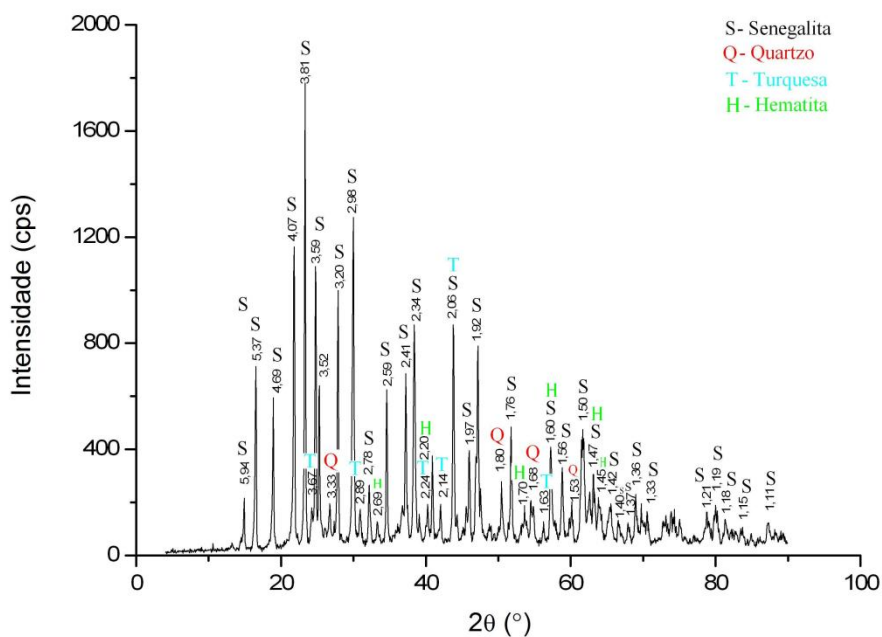


FIGURA 5.13: Difratograma de raios X da senegalita.

### 5.1.3. Análise semiquantitativa por fluorescência de raios X (FRX)

Os espectros de FRX confirmaram os resultados obtidos através da análise por DRX, como pode ser observado na tabela V.4. As amostras podem ser consideradas puras, com exceção da senegalita. O fósforo e o oxigênio aparecem como elementos de maior detecção, sendo que a turquesa apresenta também o cobre com alta detecção. O alumínio apresentou média ocorrência para wavellita, turquesa e senegalita, enquanto para a apatita, o elemento de média ocorrência foi o cálcio. Para a senegalita, o ferro também aparece com média ocorrência e o cobre e o silício apresentaram baixas

ocorrências, confirmando que a hematita, turquesa e quartzo são seus principais contaminantes.

TABELA V.4: Análise semiquantitativa por FRX

Mineral	Detecção			
	Alta	Média	Baixa	Traço
Apatita	P, O	Ca	Si, S, F	Al, Mg, Fe, Mn, Cr, Cl
Wavellita	P, O	Al	Si	Sr, S, K, Ca, Cr, Fe, Cu, Ni, Zn, V
Turquesa	P, Cu, O	Al	Si, Fe	S, K, Ca, Ti, Cr, Pb
Senegalita	P, O	Fe, Al	Cu, Si	Zn, Cr, Ba, Ca, K, Cl, S

O silício e o enxofre na amostra de apatita tiveram baixa ocorrência, que podem ser devidos à presença de quartzo e sulfeto. O aspecto mais interessante da análise para a apatita é que o flúor foi detectado na análise. Como este elemento dificilmente é detectado pela FRX, conclui-se que o flúor está presente na amostra em concentrações acima do limite de detecção e por isso o mesmo aparece na análise. Porém, a quantificação aproximada deste elemento na amostra não é possível, uma vez que o flúor é um elemento extremamente leve e sempre ocorre abaixo do limite de quantificação. Conclui-se, portanto, que a amostra é uma apatita composta principalmente de fluorapatita. O cloro pode ocorrer como substituição na estrutura cristalina da apatita e foi detectado como traço na amostra. No anexo I são apresentados os espectros de FRX para os quatro minerais.

#### **5.1.4. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura e análise semiquantitativa por espectrometria de raios X por dispersão de energia (MEV/EDS)**

Na figura 5.14 são apresentadas as imagens de elétrons retroespalhados da amostra de apatita na fração  $-300+106\mu\text{m}$ . A análise por EDS das imagens é apresentada em sequência na tabela V.5.

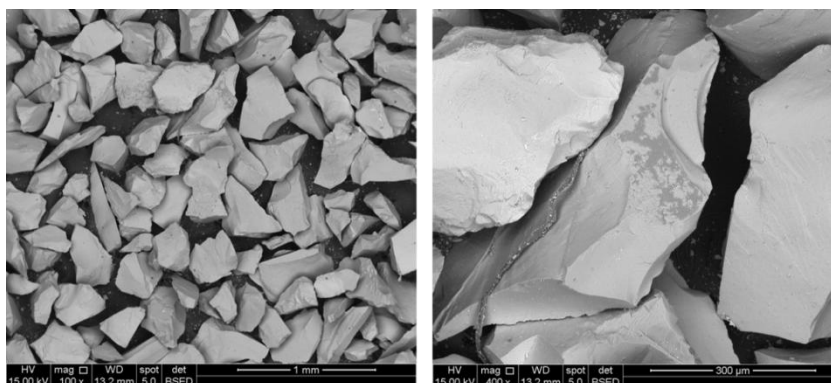


FIGURA 5.14: Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de apatita - 300+106μ.

TABELA V.5: Análise por EDS da amostra de apatita

Apatita - esquerda		Apatita - direita	
Elemento	% Massa	Elemento	% Massa
O	33,69	O	42,50
Si	1,22	Mg	1,38
P	20,29	Al	3,08
Ca	44,80	Si	34,25
-	-	P	5,35
-	-	Ca	10,86
-	-	Fe	2,58
Total	100,00	Total	100,00

Observa-se pelas imagens da figura 5.14 que a apatita apresenta cristais bem formados e com hábito maciço. Algumas partículas apresentaram hábito acicular, como pode ser observado na imagem da esquerda. Na imagem da direita é possível observar uma partícula mista. De acordo com a análise por EDS, a presença dos elementos magnésio (1,38%), alumínio (3,08%) e silício (34,25%) indica a ocorrência de algum silicato. A análise por EDS da imagem da esquerda mostra pequena contaminação com silício, indicando a presença de silicatos em pequena quantidade.

Na figura 5.15 são apresentadas as imagens por elétrons retroespalhados da amostra de wavellita. Pelas imagens pode-se observar o hábito fibroso das partículas. Algumas apresentam também hábito maciço, característico dos fosfatos. Estes dois hábitos podem ser observados com mais detalhe na imagem de maior aumento, onde aparece

também uma partícula mais clara no centro da imagem. De acordo com a análise por EDS apresentada na tabela V.6, trata-se provavelmente de uma partícula de quartzo. A porcentagem em massa de silício (5,21%) para a primeira imagem foi consideravelmente superior aos valores obtidos para a apatita (1,2%) e para a turquesa (1,69%).

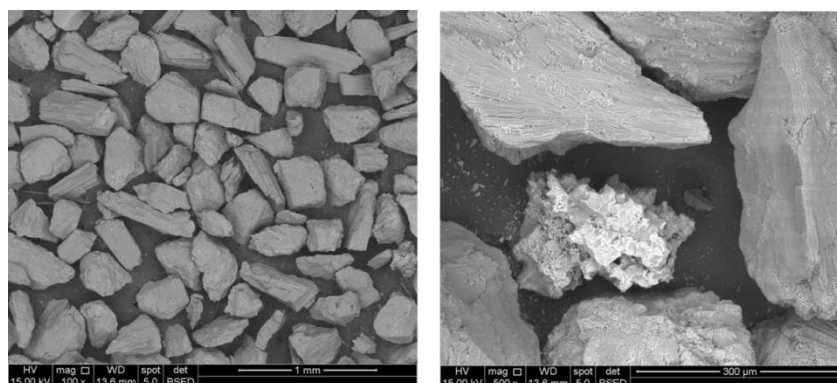


FIGURA 5.15: Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de wavellita - 300+106μm.

TABELA V.6: Análise por EDS da amostra de wavellita

Wavellita - esquerda		Wavellita - direita	
Elemento	% Massa	Elemento	% Massa
O	47,05	O	36,33
Al	26,60	Al	2,27
Si	5,21	Si	60,15
P	21,14	P	1,26
Total	100,00	Total	100,00

As imagens por elétrons retroespalhados para a amostra de turquesa são apresentadas na figura 5.16. Observa-se que as partículas apresentam hábito maciço e alguns cristais apresentam hábito terroso. Na segunda imagem pode ser observado com mais detalhe este hábito terroso da turquesa, e que provavelmente é o responsável pela tendência à amorfização apresentada na análise por DRX. De acordo com a análise por EDS apresentada na tabela V.7, o silício ocorre como único contaminante e com baixa concentração para a imagem da esquerda. Já na análise da imagem com maior aumento,

a presença de magnésio, silício, potássio, ferro, além do alumínio, indicam a contaminação provável com aluminossilicatos.

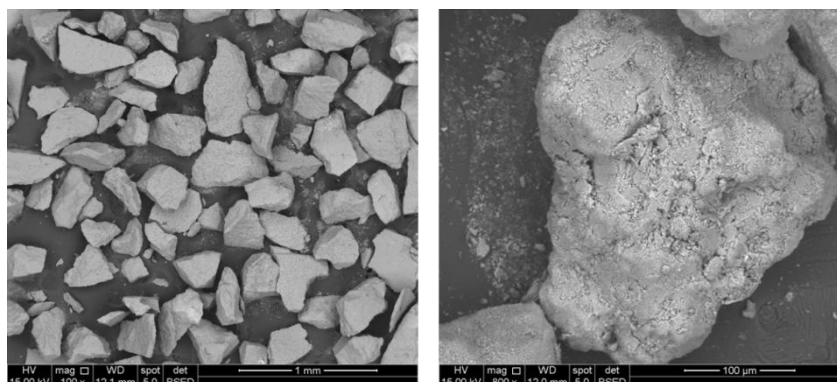


FIGURA 5.16: Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de turquesa - 300+106µm.

TABELA V.7: Análise por EDS da amostra de turquesa

Turquesa - esquerda		Turquesa - direita	
Elemento	% Massa	Elemento	% Massa
O	42,70	O	37,19
Al	26,75	Mg	0,68
Si	1,69	Al	21,30
P	18,88	Si	18,76
Cu	9,98	P	11,44
-	-	K	2,50
-	-	Fe	2,43
-	-	Cu	5,71
Total	100,00	Total	100,00

As imagens por elétrons retroespalhados da amostra de senegalita são apresentadas na figura 5.17. Pode-se observar apenas algumas partículas maiores, cujos hábitos também são maciços. Na imagem da direita, pode-se observar também algumas partículas com hábito acicular. As partículas mais claras nesta imagem são partículas de óxidos de ferro, de acordo com a análise por EDS da imagem apresentada na tabela V.8.



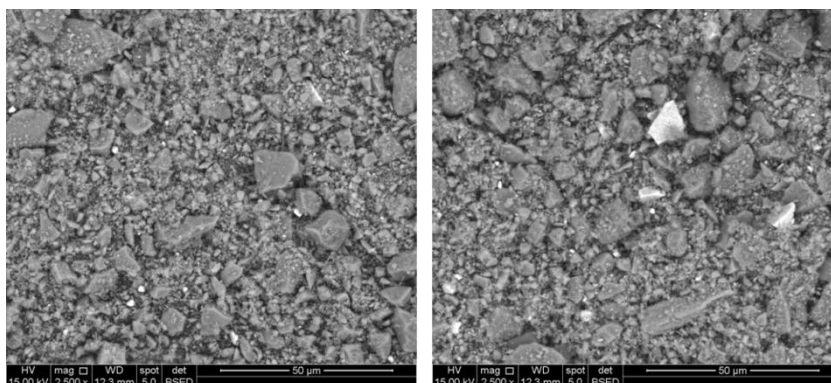


FIGURA 5.17: Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de senegalita - 38µm.

TABELA V.8: Análise por EDS da amostra de senegalita

Senegalita - esquerda		Senegalita - direita	
Elemento	% Massa	Elemento	% Massa
O	47,19	O	31,28
Al	32,57	Al	5,87
P	20,24	P	3,61
-	-	Fe	59,24
Total	100,00	Total	100,00

#### 5.1.5. Análise por espectrometria no infravermelho (FTIR)

As análises por FTIR dos minerais em estudo foram realizadas com o objetivo de se complementar as demais análises e concluir a principal composição mineralógica das amostras. O espectro obtido para a amostra de apatita pode ser observado na figura 5.18.

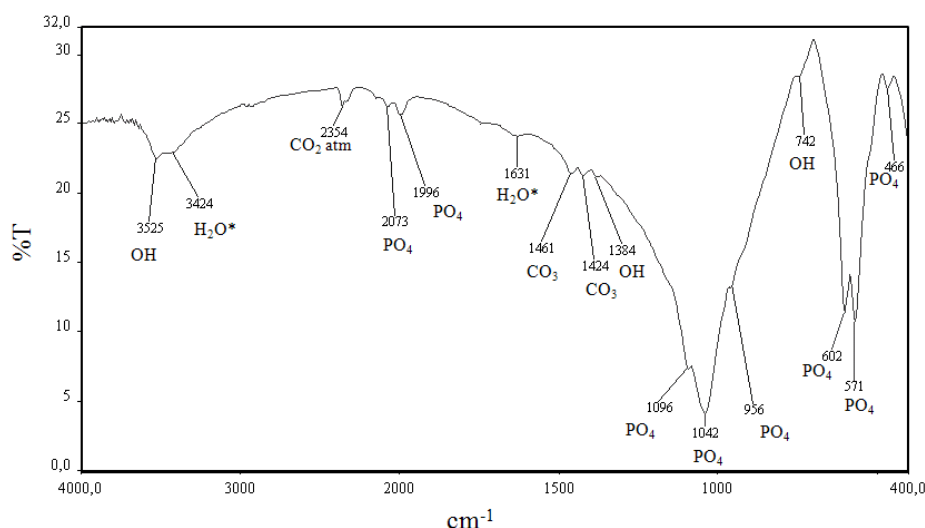


FIGURA 5.18: Espectro no infravermelho para a apatita.

Através da análise do espectro pode-se observar a presença das bandas de vibração do grupo iônico  $\text{PO}_4^{3-}$ . As vibrações de estiramento simétricas ( $\nu_1$ ) e antissimétricas ( $\nu_3$ ) deste grupo aparece em  $956\text{cm}^{-1}$  e  $1042\text{-}1096\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. As deformações ( $\nu_4$ ) são observadas em  $466\text{-}602\text{cm}^{-1}$ , enquanto as vibrações de estiramento  $\nu_1 + \nu_3$  aparecem em  $1996\text{-}2073\text{cm}^{-1}$ . Em  $1384\text{cm}^{-1}$  as bandas de vibração são referentes às ligações O-H nos grupos  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Em  $1631\text{cm}^{-1}$  e  $3424\text{cm}^{-1}$  aparecem as bandas de vibração das moléculas de água provenientes da hidratação do KBr.

Segundo ROSS (1974), as bandas de vibrações correspondentes aos grupos OH da hidroxiapatita aparecem em  $3573\text{cm}^{-1}$  (vibração axial) e em  $742\text{cm}^{-1}$  (vibração angular). Segundo o mesmo autor, as interações entre os grupos OH e o flúor em amostras mistas contendo hidroxiapatita e fluorapatita, deslocam as bandas de vibração destes grupos para cerca de  $3546\text{cm}^{-1}$ . De fato, CHULA (2004) detectou as bandas de vibração axial e angular em  $3539\text{-}3546\text{cm}^{-1}$  e  $718\text{-}737\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, no concentrado de fosfato de Tapira. Pela figura 5.18, pode-se concluir que a amostra em estudo é composta principalmente por fluorapatita, sendo uma fluor-hidroxi-carbonato-apatita, devido aos deslocamentos nítidos das vibrações axial e angular do grupo OH para  $3525\text{cm}^{-1}$  e  $742\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, a presença de íons carbonatos em substituições na estrutura da apatita é confirmada pela presença das bandas em  $1424\text{-}1461\text{cm}^{-1}$  correspondentes às vibrações de estiramento dos grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Na figura 5.19 é apresentado o espectro no infravermelho para a wavellita. As bandas de vibrações de estiramento do grupo iônico  $\text{PO}_4^{3-}$  aparecem em  $1050\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ . Abaixo de  $731\text{cm}^{-1}$ , as bandas visíveis são devidas às deformações  $\nu_2$  e  $\nu_4$  dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ . As vibrações de dobramento da água de constituição da wavellita aparecem em  $1641\text{cm}^{-1}$ , enquanto as bandas de vibrações de estiramento dos grupos OH e da água aparecem em  $3092\text{cm}^{-1}$  e  $3387\text{cm}^{-1}$ . Em  $3519\text{cm}^{-1}$  a intensa absorção da wavellita é devida às vibrações de estiramento das ligações entre oxigênio e hidrogênio dos grupos Al-O-H.

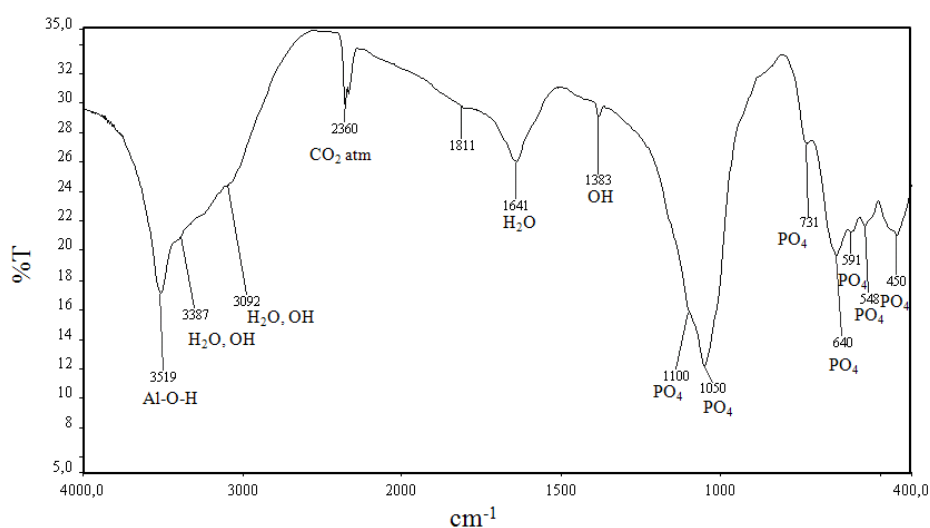


FIGURA 5.19: Espectro no infravermelho para a wavellita.

As bandas de vibrações de estiramento da água de constituição e dos grupos OH da turquesa aparecem em  $3463\text{cm}^{-1}$  e  $3077\text{-}3269\text{cm}^{-1}$ , como pode ser observado na figura 5.20. As bandas de vibrações de dobramento da água aparecem em  $1631\text{cm}^{-1}$ . As bandas de vibrações de estiramento do grupo iônico  $\text{PO}_4^{3-}$  aparecem nitidamente entre  $1012\text{-}1090\text{cm}^{-1}$ . Em  $784\text{-}837\text{cm}^{-1}$  aparecem as bandas de vibrações de dobramento dos grupos OH. Abaixo de  $784\text{cm}^{-1}$ , as bandas visíveis são devidas às deformações  $\nu_2$  e  $\nu_4$  dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ . Em  $611\text{cm}^{-1}$  as bandas de vibração podem ser atribuídas também às ligações entre o cobre e o oxigênio. Em  $3510\text{cm}^{-1}$  a intensa absorção da turquesa é devida às vibrações de estiramento das ligações entre oxigênio e hidrogênio dos grupos Al-O-H, assim como na wavellita. Em  $1384\text{cm}^{-1}$  as bandas são devidas às ligações simples entre o oxigênio e o hidrogênio nos grupos OH.

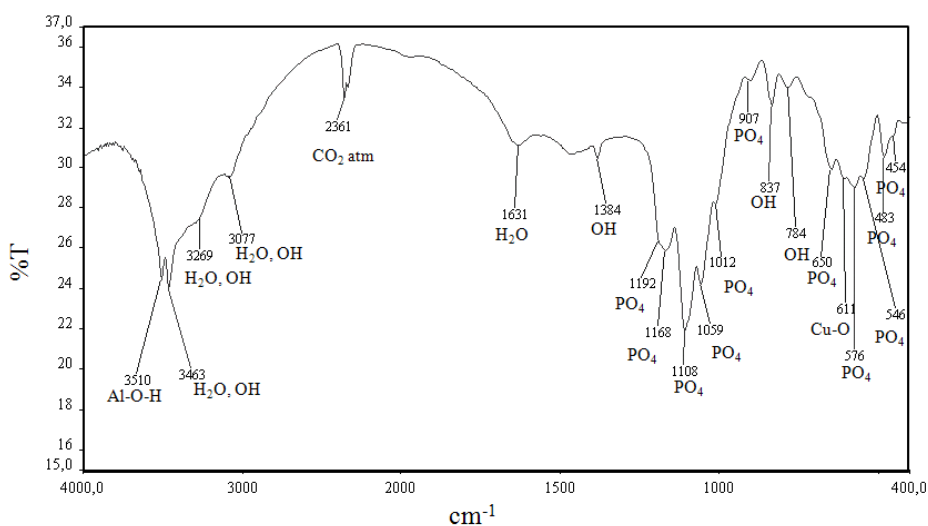


FIGURA 5.20: Espectro no infravermelho para a turquesa.

As principais bandas de vibração das ligações referentes aos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ , OH, AlOH e à água de constituição podem ser observadas também no espectro no infravermelho da senegalita, apresentado na figura 5.21. No espectro obtido por COSTA e REYMÃO (1984) para senegalita do Pará e do Maranhão, as bandas intensas entre  $3100\text{-}3700\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos simétrico e antissimétrico do grupo OH e da água de constituição e cristalização. No entanto, em  $3510\text{cm}^{-1}$  a intensa absorção da senegalita pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações entre oxigênio e hidrogênio dos grupos Al-O-H, assim como na wavellita e na turquesa. Ainda segundo COSTA e REYMÃO (1984), a banda próxima a  $830\text{cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações envolvendo  $\text{H}_2\text{O}$  e íons metálicos referentes ao modo de deformação M-OH.

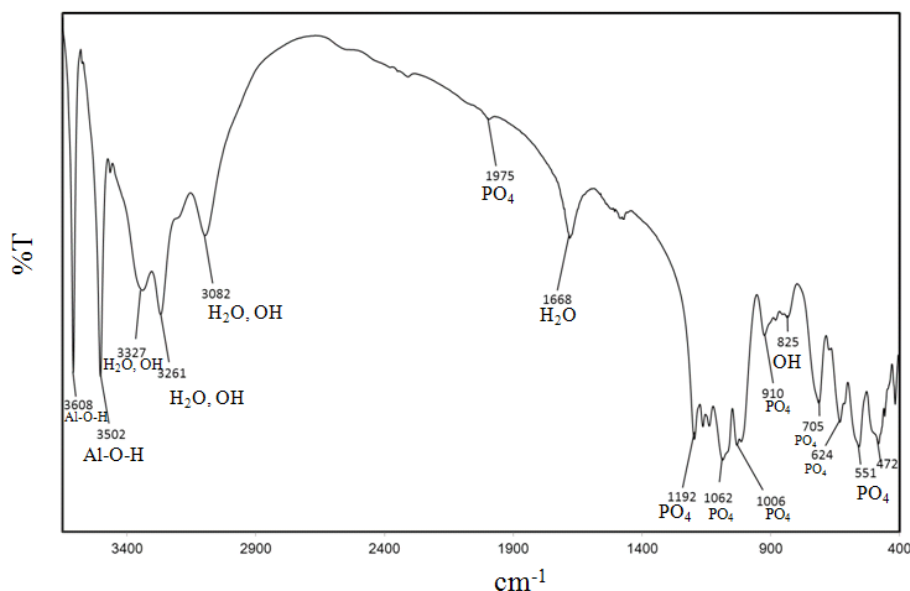


FIGURA 5.21: Espectro no infravermelho para a senegalita.

### 5.1.6. Análise termogravimétrica (ATG) e perda ao fogo

Na tabela V.9 é apresentado o resumo das análises termogravimétricas e de perda ao fogo. Como esperado, a wavellita apresentou maior perda de massa e também maior perda ao fogo, cujos valores foram 24,91% e 27,91%, respectivamente. A wavellita apresenta 27,78% de H<sub>2</sub>O em sua composição química, seguida pela senegalita que apresenta 20,66%, e a turquesa 17,72%. Estes dados confirmam os resultados obtidos pela TG, que indicam que as perdas de massa são devidas principalmente às perdas sucessivas de água de constituição e hidroxilas estruturais.

TABELA V.9: Perdas de massa das obtidas por ATG e por perda ao fogo

Mineral	Extensão da ATG (°C)	Perda de massa (%)	Perda ao fogo (%)
Apatita	20,8-900	0,00	0,00
Wavellita	21,6-900	24,92	27,21
Turquesa	25,6-900	18,73	22,10
Senegalita	21,5-900	18,55	18,80

A apatita não apresentou perda de massa em nenhuma das análises, o que está de acordo com os resultados obtidos por FRX e IR, que mostram que a amostra é composta principalmente por fluorapatita. Na figura 5.22 é apresentada a curva de TGA para a

amostra de apatita. A ausência de perda de massa confirma que realmente a quantidade de hidroxiapatita que compõe a amostra é muito pequena.

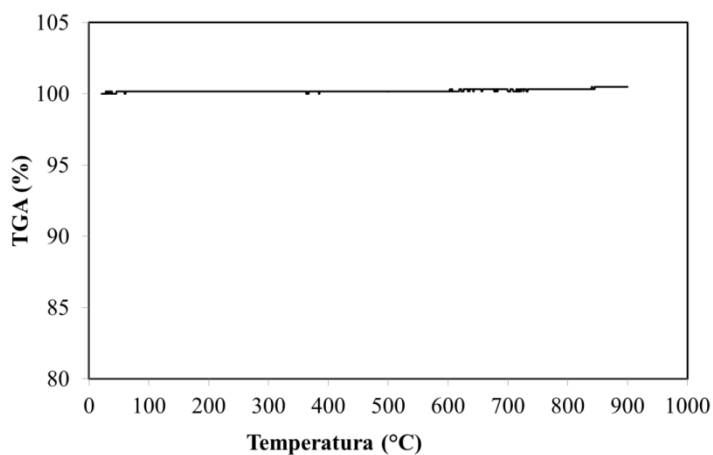


FIGURA 5.22: Análise termogravimétrica da apatita.

A wavellita apresentou maior perda de massa em aproximadamente 164°C, como pode ser observado na figura 5.23. Essa perda pode ser atribuída à água de constituição presente nas grandes cavidades da estrutura, e que por isso sai em temperaturas mais baixas. Já o segundo pico, menos endotérmico em aproximadamente 310°C, pode ser devido à expulsão de hidroxilas estruturais remanescentes.

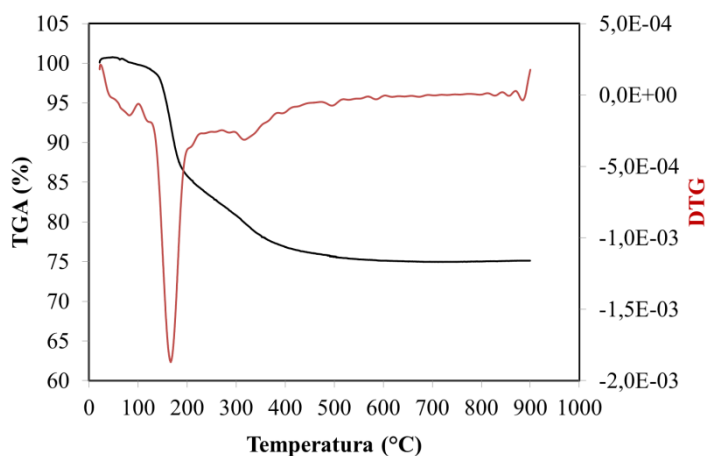


FIGURA 5.23: Análise termogravimétrica da wavellita.

Na figura 5.24 é apresentada a ATG da turquesa. São apresentadas as curvas de variação de massa (TGA) em porcentagem e a curva da derivada primeira da TGA (DTG), que

facilita a determinação exata do pico de variação de massa. Nota-se que ocorrem perdas de massa sucessivas em uma ampla faixa de temperatura, entre aproximadamente 200°C e 380°C. A maior perda ocorre em 250°C, correspondendo à liberação de água de constituição e hidroxilas estruturais.

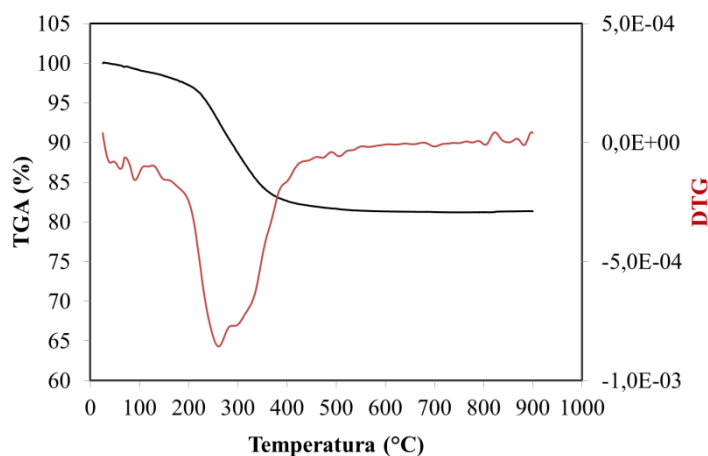


FIGURA 5.24: Análise termogravimétrica da turquesa.

A senegalita apresentou maiores perdas de massa devido à saída de água e hidroxila em temperaturas mais elevadas que a turquesa e a wavellita, como pode ser observado na figura 5.25. O primeiro pico de maior intensidade pode ser observado em 370°C e o segundo em 445°C, correspondentes também à perdas de água e hidroxilas. Assim como na turquesa e na wavellita, os picos de menores intensidades observados em 900°C são correspondentes à modificações estruturais.

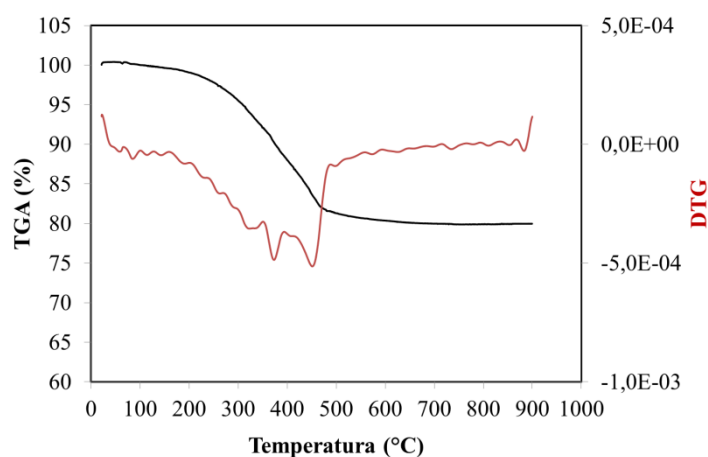


FIGURA 5.25: Análise termogravimétrica da senegalita.

## 5.2. Resultados de potencial zeta com água destilada e eletrólitos

Neste item serão apresentadas as medidas de potencial zeta dos minerais em estudo na presença de eletrólitos considerados como indiferentes e também na presença de íons comuns à rede cristalina dos minerais. Com base nestes resultados serão discutidos o comportamento eletrocinético e os prováveis mecanismos de geração de carga dos fosfatos estudados.

### 5.2.1. Potencial zeta da apatita

Na figura 5.26 são apresentadas as curvas de potencial zeta da apatita em água destilada e na presença de  $2,5 \times 10^{-3} \text{M}$  de  $\text{NaNO}_3$ . Ao longo da faixa de pH avaliada o potencial zeta da apatita se manteve negativo com o nitrato. Como pode ser observado, não foi possível a determinação do ponto isoelétrico (PIE) da apatita. No entanto, o ponto isoiónico, considerado como o valor de pH para o qual o potencial zeta é nulo na ausência de eletrólitos, foi aproximadamente pH 4.

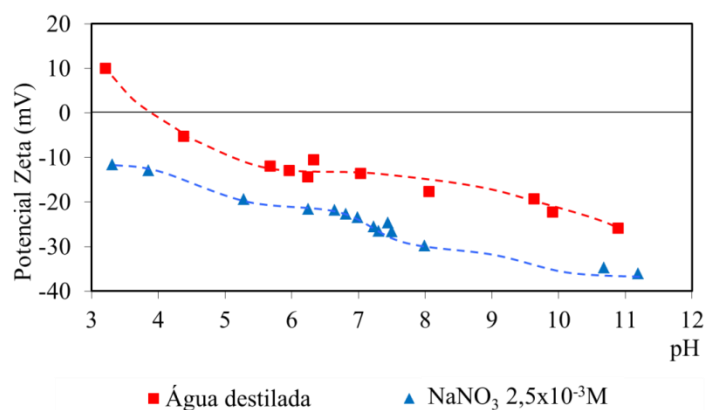


FIGURA 5.26: Potencial zeta da apatita em água destilada e com eletrólito  $\text{NaNO}_3$ .

Para a fluorapatita em água destilada, o potencial zeta positivo abaixo de pH 4 pode ser devido, em parte, à adsorção de espécies  $\text{H}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  desenvolvidas a partir da dissolução da fluorapatita em sítios neutros e carregados negativamente. A dissolução de sítios superficiais através da dissociação de ânions também pode resultar em sítios superficiais positivos para valores abaixo de pH 4, contribuindo para potencial zeta positivo da



fluorapatita. Com base nos mecanismos de geração de cargas e nas equações propostas na literatura para os processos de dissolução das apatitas (SOMASUNDARAN, 1968; SOMASUNDARAN e AGAR, 1972; BELL *et al.*, 1973; PARKS, 1975; SMANI, 1975; CHANDER e FUERSTENAU, 1979; SOMASUNDARAN *et al.*, 1985; WU *et al.*, 1991; DOROZHKIN, 1997; RODENAS *et al.*, 2005; SKARTSILA e SPANOS, 2007; VUČINIĆ *et al.*, 2010), as seguintes reações são propostas para a adsorção de íons  $H^+$  e  $Ca^{2+}$  na fluorapatita abaixo de pH 4 (“ $\equiv$ ” significa superfície):



De acordo com o diagrama de distribuição de espécies da fluorapatita proposto por WU *et al.* (1991), a principal espécie predominante em pH levemente ácido é o íon  $Ca^{2+}$ , seguido pelos íons  $H_2PO_4^-$  e  $F^-$ . A espécies  $HPO_4^{2-}$ ,  $CaHPO_4$ ,  $CaH_2PO_4^+$  e  $CaF^+$  também estão presentes em pH levemente ácido, porém em menores concentrações. Nota-se que as equações 5.1 a 5.6 são concordantes com a distribuição de espécies da figura 5.27.

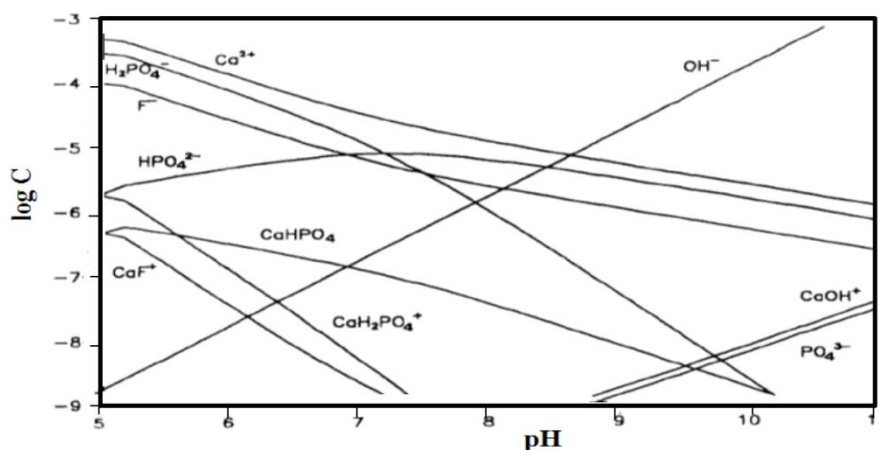


FIGURA 5.27: Diagrama de distribuição de espécies para fluorapatita, segundo WU *et al.* (1991).

De acordo com o diagrama de distribuição de espécies para o ácido fosfórico, os íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  são predominantes entre aproximadamente pH 2 e pH 7. Entre pH 7 e pH 12 predominam os íons  $\text{HPO}_4^{2-}$  e acima de pH 12 predominam as espécies  $\text{PO}_4^{3-}$ . Estes dados, apresentados por SMANI (1975), são coerentes com os dados apresentados por WU *et al.* (1991). Com base nestas informações e nos resultados de potencial zeta da fluorapatita, os valores negativos obtidos para o potencial podem ser atribuídos à adsorção de  $\text{OH}^-$ , de íons fosfato e fluoreto em sítios superficiais neutros e positivamente carregados. Novamente deve-se considerar a dissolução de sítios superficiais através da dissociação de cátions, resultando em sítios superficiais negativamente carregados que podem não interagir com as novas espécies iônicas formadas em solução. Propõe-se as seguintes reações para a adsorção de íons  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  na fluorapatita acima de pH 4 (“ $\equiv$ ” significa superfície):



As ligações de hidrogênio entre os grupos OH superficiais e o flúor, representadas de forma geral na equação 5.12, podem ser algumas das interações mais importantes que ocorrem na região interfacial do sistema fluorapatita-água, contribuindo fortemente para a carga superficial do mineral em solução. A elevada diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e os átomos de oxigênio e o flúor faz com que a atração entre estes elementos seja muito forte, o que confirma a presença destas interações nos sistema.

Para sólidos cuja carga interfacial depende essencialmente das interações entre a superfície e as espécies da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), o aumento da força iônica do sistema na presença de eletrólitos ditos indiferentes tende a diminuir o valor absoluto do potencial zeta. Esses sólidos normalmente apresentam baixa solubilidade e elevado grau

de cristalinidade, como por exemplo, os óxidos e silicatos. Para sólidos levemente solúveis este fenômeno também deve ser válido, uma vez que se o eletrólito é indiferente ao sistema, sua única função será a de comprimir a dupla camada elétrica, impedindo que os IDP's povoem a camada difusa. De fato, SOMASUNDARAN e AGAR (1972) encontraram PIE entre pH 5,6 e pH 5,7 para a fluorapatita na presença de diferentes concentrações de nitrato de potássio. O aumento na concentração de nitrato de potássio diminuiu o valor absoluto do potencial zeta da apatita sem alteração do PIE. O autor conclui então, que os íons nitrato e potássio não adsorvem especificamente na apatita.

No entanto, na figura 5.28 pode-se observar que o aumento na concentração de  $\text{NaNO}_3$ , amplamente empregado por ser considerado indiferente para a maioria dos sistemas, resulta no aumento do valor absoluto do potencial zeta para a apatita. Estes resultados, assim como os resultados apresentados na figura 5.26, mostram que o nitrato de sódio pode não ser totalmente indiferente à amostra de fluorapatita em estudo.

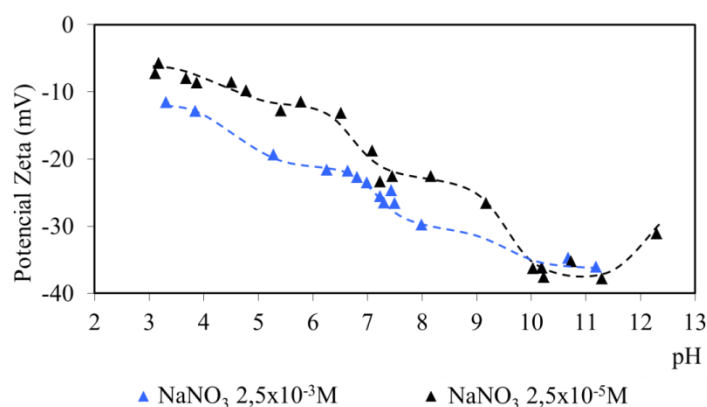


FIGURA 5.28: Efeito da concentração de  $\text{NaNO}_3$  no potencial zeta da apatita.

SOMASUNDARAN (1968) realizou medidas de potencial zeta através de potencial de escoamento para a fluorapatita na presença de  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  de  $\text{KNO}_3$  e o valor de PIE encontrado foi aproximadamente pH 4, valor igual ao ponto iso-iônico obtido para a fluorapatita, de acordo com a figura 5.26. JARLBRING (2006) utilizou nitrato de sódio na concentração  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  para medir o potencial zeta de fluorapatita sintética. Segundo o autor, o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) da fluorapatita foi aproximadamente pH 5,7.

O potencial zeta negativo obtido ao longo de toda faixa de pH nas figuras 5.26 e 5.28 para a apatita na presença de nitrato de sódio faz com que a hipótese de adsorção dos íons nitrato seja válida, uma vez que a apatita se torna mais negativa com o aumento da concentração de nitrato. A suposta adsorção destes íons é reforçada pelas curvas apresentadas na figura 5.29 e 5.30, em que o potencial zeta é avaliado na presença de sulfato e fosfato de sódio, respectivamente. A adição de sulfato, um eletrólito 1:2, não tornou a apatita mais negativa, como era esperado. Além disso, a concentração de sulfato utilizada foi o dobro da concentração de nitrato, o que, a princípio, tornaria a apatita mais negativa na presença de sulfato do que na presença de nitrato.

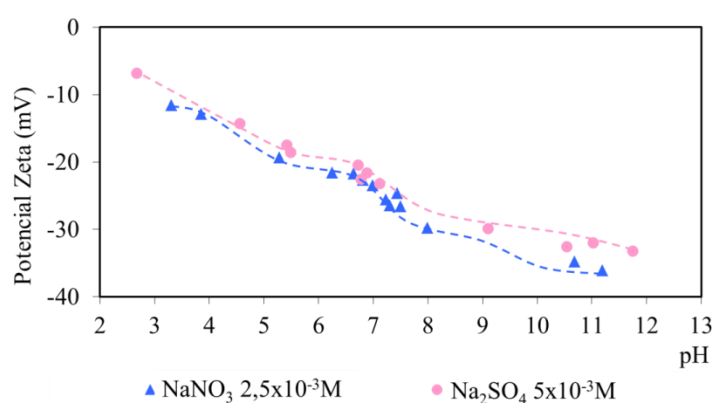


FIGURA 5.29: Potencial zeta da apatita com nitrato e sulfato de sódio.

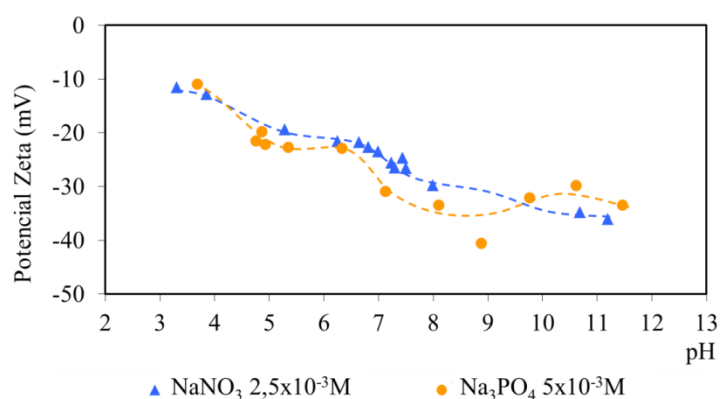


FIGURA 5.30: Potencial zeta da apatita com nitrato e fosfato de sódio.

A adição de fosfato também não afetou significativamente o potencial zeta da apatita com relação ao nitrato de sódio. Caso o nitrato realmente se comportasse como

eletrólito indiferente neste sistema, seria esperado que a curva de potencial zeta com fosfato apresentasse valores bem mais negativos do que com nitrato. As curvas com estes dois eletrólitos, porém, são muito próximas, e apenas entre pH 6,5 e pH 9 é observada maior distância entre as duas curvas. Uma hipótese para a interação entre os íons nitrato e a fluorapatita seria a formação de complexos nitrogenados superficiais através de ligações de hidrogênio. O efeito da adição de fosfato e fluoreto sobre o potencial zeta da fluorapatita foi avaliado por SOMASUNDARAN (1968). O autor concluiu a partir de seus resultados que estes íons, além do íon cálcio, são os íons de papel mais importante na determinação do potencial zeta da apatita, conforme foi discutido no item 3.4.

A figura 5.31 mostra o potencial zeta da apatita em função do tempo. Nota-se que ocorre diminuição significativa no valor do potencial zeta após seis horas de condicionamento. A variação no potencial zeta era esperada, devido à solubilidade característica da apatita. Como as medidas foram realizadas em pH 10,27, propõe-se que a diminuição na carga negativa da apatita seja devida ao deslocamento das reações 5.7 a 5.13 para a esquerda. Assim, as espécies superficiais carregadas estariam sujeitas à hidrólise dos ânions, restando principalmente as espécies superficiais carregadas positivamente. Outra hipótese seria a adsorção de íons  $\text{Ca}^{2+}$  em sítios superficiais negativos, diminuindo o valor negativo do potencial zeta, uma vez que, devido à dissolução não estequiométrica da apatita, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  teria sua concentração aumentada com o tempo.

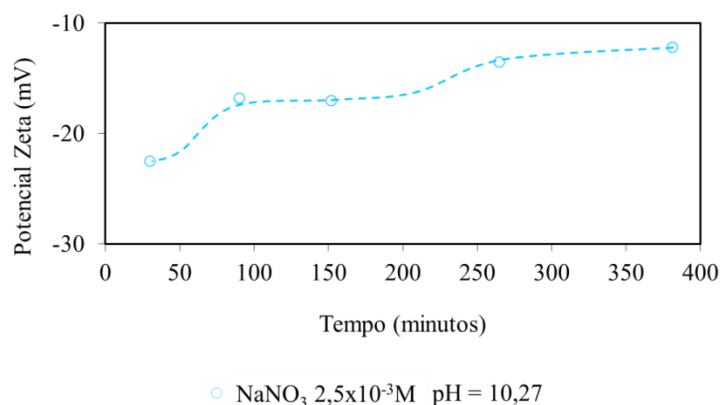


FIGURA 5.31: Potencial zeta da apatita em função do tempo.

### 5.2.2. Potencial zeta da wavellita

Na figura 5.32 são apresentadas as curvas de potencial zeta da wavellita na ausência e na presença de nitrato de sódio. O PIE encontrado foi aproximadamente pH 5. As curvas obtidas são praticamente coincidentes, fazendo com que o ponto isoelétrico seja coincidente com o PIE.

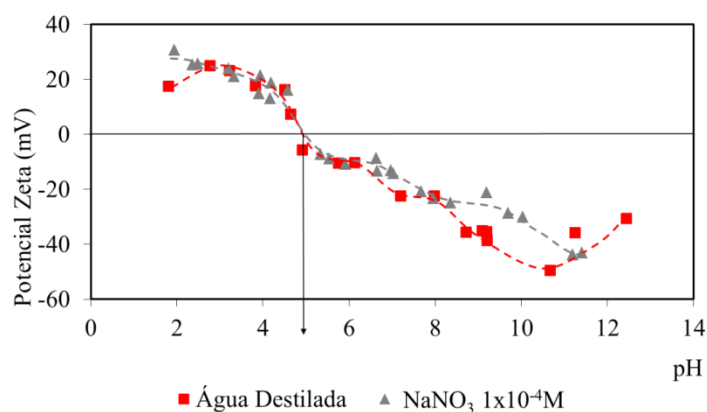


FIGURA 5.32: Potencial zeta da wavellita na ausência e na presença de nitrato de sódio.

O efeito da concentração de nitrato de sódio no potencial zeta da wavellita é apresentado na figura 5.33. Neste caso, o PIE obtido para a wavellita foi aproximadamente pH 5,2, valor ligeiramente superior ao obtido pelas curvas da figura 5.32. De acordo com os resultados, pode-se considerar que nenhum dos íons sódio ou nitrato adsorvem na wavellita, uma vez que não houve alteração no PIE e as curvas são praticamente coincidentes. No entanto, observa-se que em alguns pontos a curva onde há maior concentração apresenta maiores valores absolutos de potencial, indicando que pode haver pequena interação entre o nitrato de sódio e a wavellita. Como o PIE não sofreu alteração, esta interação não é considerada importante na determinação das propriedades interfaciais da wavellita estudada em meio aquoso.

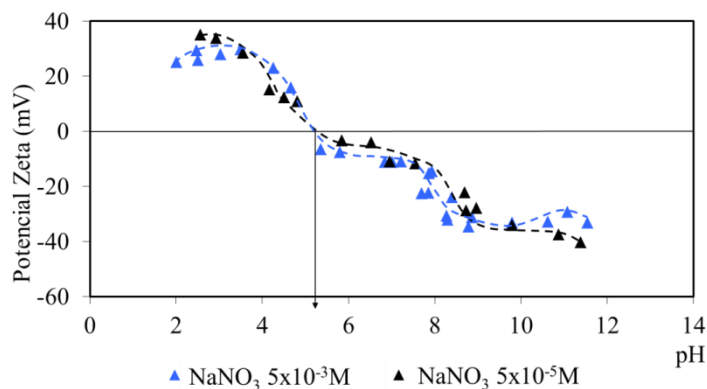
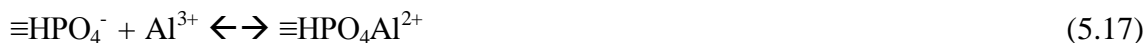
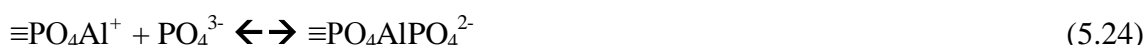


FIGURA 5.33: Efeito da concentração de nitrato no potencial zeta da wavellita.

No caso da wavellita, assim como nos demais fosfatos, sua estrutura e composição química acarretam na dissolução não estequiométrica em meio aquoso, favorecendo a geração de um excesso de cargas na região interfacial. HUANG e KELLER (1972) construíram um diagrama de distribuição de espécies para o alumínio, geradas durante a dissolução de minerais aluminosos hidratados. De acordo com o diagrama, as espécies  $\text{Al}^{3+}$  predominam até pH 4,5. As espécies  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  e  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  também estão presentes até este valor de pH, porém em concentrações bem menores. Entre pH 4,5 e pH 7, apenas as espécies  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  estão presentes em concentrações consideráveis, enquanto acima de pH 7,5 predominam as espécies  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . De acordo com estes dados, com os dados dos diagramas de distribuição de espécies para o ácido fosfórico (SMANI, 1975) e com os resultados de potencial zeta apresentados nas figuras 5.32 e 5.33, conclui-se que as espécies  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  serão os IDP's para wavellita. Os valores positivos de potencial zeta obtidos para a wavellita até pH 5,2 podem ser atribuídos à adsorção de espécies catiônicas  $\text{H}^+$  e do alumínio, resultantes dos processos de dissolução, em sítios superficiais neutros e negativamente carregados:



Os valores de potencial zeta negativos podem ser atribuídos à adsorção dos ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$  em sítios superficiais positivamente carregados:



O efeito da adição de sulfato de sódio no potencial zeta da wavellita pode ser observado na figura 5.34. A adição de sulfato inverte o sinal da carga superficial da wavellita abaixo do seu PIE. Entre pH 5,2 e pH 8,2 a curva para o sulfato apresenta valores de potencial mais negativos que para o nitrato, enquanto a partir de pH 8,2 as curvas podem ser consideradas como coincidentes. Estes resultados indicam claramente que os íons sulfato interagem com as espécies superficiais da wavellita. A inversão do potencial zeta na presença de sulfato pode ser atribuída principalmente à adsorção de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  em sítios superficiais positivos, revertendo a carga de superfície da wavellita.

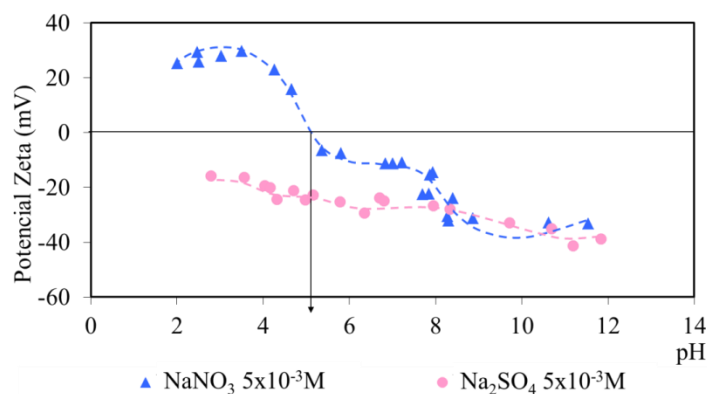


FIGURA 5.34: Potencial zeta da wavellita com nitrato e sulfato de sódio.

A confirmação do papel dos íons fosfato como determinadores de potencial pode ser observada na figura 5.35. Nota-se o deslocamento do PIE para aproximadamente pH 4,5 e a curva de potencial com fosfato se mantém ao longo de toda faixa de pH abaixo da curva de potencial com nitrato. No entanto, o perfil da curva é preservado, ocorrendo apenas a suavização e descida do patamar onde o potencial zeta negativo permanece



aproximadamente constante para alguns valores de pH. O deslocamento obtido para a curva de potencial pode ser atribuído à presença dos íons fosfato em excesso, acarretando na adsorção destes como contraíons no plano de Stern de acordo com as equações 5.21 a 5.24.

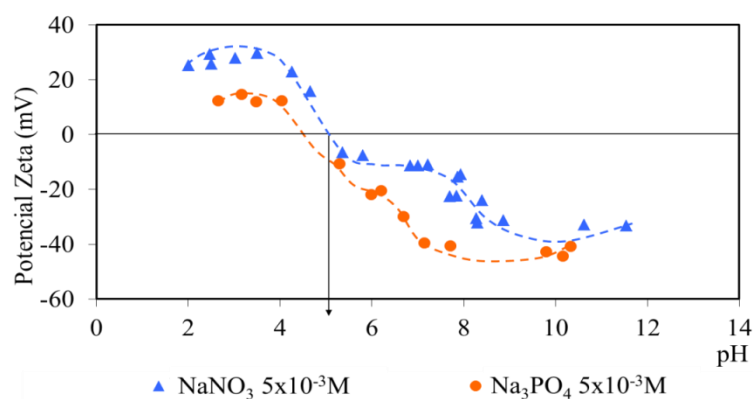


FIGURA 5.35: Potencial zeta da wavelita com nitrato e fosfato de sódio.

O efeito da adição de cloreto de alumínio hexahidratado no potencial zeta da wavelita pode ser observado na figura 5.36. O PIE foi deslocado para aproximadamente pH 9,5, confirmando também o caráter determinante de potencial dos íons alumínio na wavelita. O cloreto de alumínio reverte o sinal da carga da wavelita entre pH 4 e pH 9,5, mantendo-a mais positiva acima de pH 4. A presença de íons alumínio em excesso leva à adsorção destes em sítios superficiais negativos, revertendo o potencial zeta da wavelita, de acordo com as equações 5.16 a 5.19.

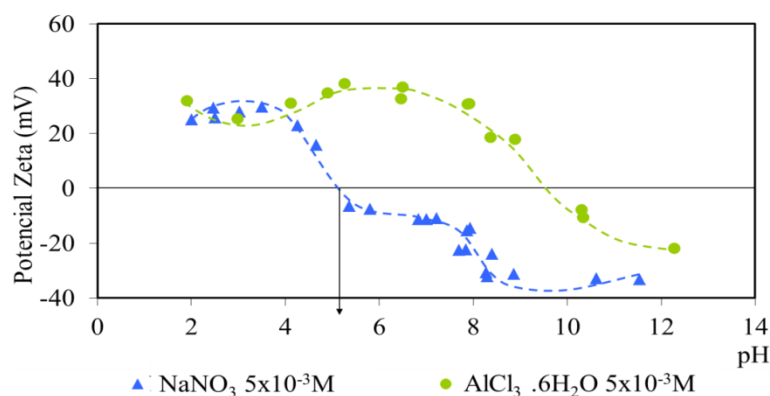


FIGURA 5.36: Potencial zeta da wavelita com nitrato de sódio e cloreto de alumínio hexahidratado.

A variação do potencial zeta da wavellita com o tempo é apresentada na figura 5.37. Com aumento do tempo de condicionamento, o potencial zeta se tornou progressivamente menos negativo. A redução foi de -17mV para -10mV após seis horas de condicionamento. A variação no potencial zeta pode ser devida à readsorção de espécies catiônicas previamente dissolvidas e solvatadas, isto é, íons alumínio que sofreram dissolução da superfície e que interagiram com as espécies da água, formando novas espécies que se adsorveram em sítios superficiais remanescentes.

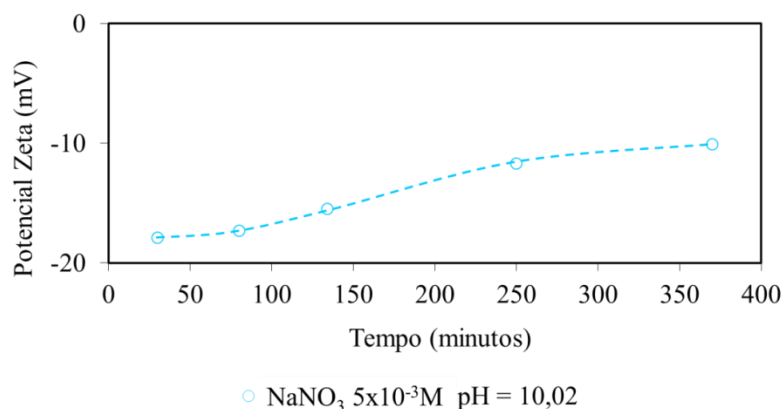


FIGURA 5.37: Potencial zeta da wavellita em função do tempo.

### 5.2.3. Potencial zeta da turquesa

O potencial zeta da turquesa em função do pH, na ausência e na presença de eletrólito é apresentado na figura 5.38. O PIE obtido foi de pH 7,2 e o ponto iso-iônico foi coincidente com o PIE. Observa-se que a curva de potencial zeta da turquesa é uma curva verticalizada tanto na presença de água destilada quanto na presença do eletrólito. Os valores de potencial zeta com nitrato caem rapidamente de cerca de 35mV em pH 6 para -10mV em pH 8.

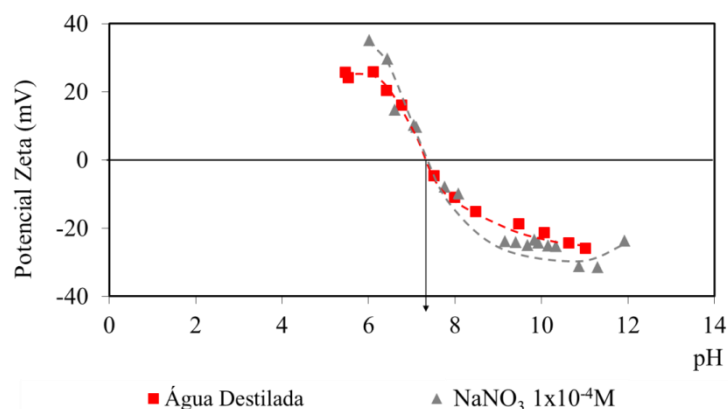


FIGURA 5.38: Potencial zeta da turquesa em água destilada e com eletrólito  $\text{NaNO}_3$ .

O aspecto geral das curvas de potencial para a turquesa difere das curvas obtidas para a wavelita. A wavelita apresenta curvas mais horizontalizadas com menores valores de potencial, principalmente na região de potencial zeta positivo. Já a turquesa apresenta valores positivos elevados próximo à região de pH neutro, enquanto nesta faixa a wavelita já está negativamente carregada. A explicação mais clara para estas diferenças é o fato de que a turquesa apresenta dois elementos que contribuem com cargas positivas em sua estrutura, que são o cobre e o alumínio. Já a wavelita possui apenas o alumínio como IDP catiônico. A região de potenciais negativos confirma tal explicação, uma vez que a wavelita apresenta valores expressivamente mais negativos que a turquesa na faixa básica de pH.

O efeito da concentração de nitrato no potencial zeta da turquesa é apresentado na figura 5.39. O aumento na concentração de nitrato praticamente não influencia no potencial, uma vez que as curvas são praticamente coincidentes. No entanto é possível observar que o potencial zeta tem seu valor absoluto levemente reduzido com o aumento da concentração. O PIE obtido foi aproximadamente pH 7,2 para as duas concentrações de nitrato, valor igual aos valores obtidos para o ponto isoelétrico e para o PIE na presença de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ , indicando que o nitrato, a princípio, não tem nenhum papel como íon determinante de potencial para a turquesa.

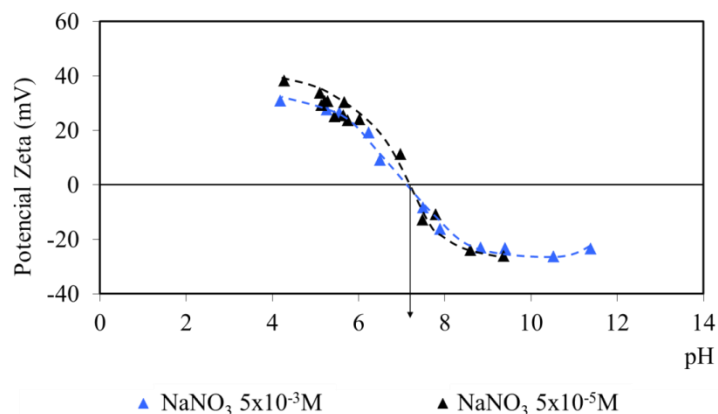


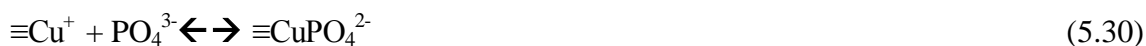
FIGURA 5.39: Efeito da concentração de  $\text{NaNO}_3$  no potencial zeta da turquesa.

De acordo o diagrama de especiação para  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  proposto por RAO (2004b), até aproximadamente pH 7 a espécie  $\text{Cu}^{2+}$  é praticamente a única espécie existente no sistema, sendo que sua concentração cai para praticamente zero a partir de pH 8. A espécie  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  passa então a ser a espécie predominante na forma de precipitado. No entanto, esta mesma espécie pode ser encontrada na forma  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  em concentrações bem menores que na forma de precipitado. Considerando os dados deste diagrama, dos diagramas para o alumínio e para o ácido fosfórico citados anteriormente, pode-se concluir que os íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  serão os íons determinadores de potencial da turquesa. Com base nestas informações e nos resultados de potencial zeta da turquesa, os valores positivos obtidos para o potencial até pH 7,2 podem ser atribuídos à adsorção de espécies catiônicas  $\text{H}^+$ , do cobre e do alumínio, resultantes da dissolução da turquesa, em sítios superficiais neutros e negativamente carregados. Assim, além das reações 5.14 a 5.19, as seguintes reações podem descrever a geração de carga superficial positiva da turquesa abaixo de pH 7,2:



O aumento negativo no potencial zeta da turquesa a partir de pH 7,2 pode ser atribuído à adsorção de íons  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  em sítios superficiais positivos que contenham o

cobre e o alumínio. Além das reações 5.20 a 5.24 que descrevem a adsorção em sítios contendo alumínio, as seguintes reações podem descrever a adsorção em sítios superficiais contendo cobre:



O efeito da adição de sulfato de sódio no potencial zeta turquesa pode ser observado na figura 5.40. Abaixo do PIE, a adição de sulfato inverte o potencial zeta de positivo para negativo. Estes resultados mostram que os íons sulfato interagem fortemente com as espécies superficiais da turquesa. Acima do PIE o sulfato torna a turquesa mais negativa até aproximadamente pH 8. Acima deste ponto, o potencial zeta negativo é ligeiramente inferior ao constatado na presença de nitrato. Nota-se que a curva obtida para o sulfato apresenta um aspecto “espelhado” da curva obtida para o nitrato. A inversão do potencial zeta na presença de sulfato pode ser atribuída principalmente à adsorção de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  em sítios superficiais positivos, principalmente em sítios contendo  $\text{Cu}^{2+}$ , revertendo a carga de superfície da turquesa.

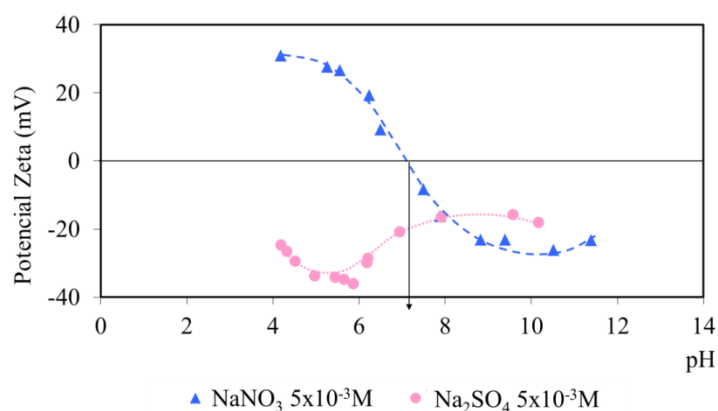


FIGURA 5.40: Potencial zeta da turquesa com nitrato e sulfato de sódio.

Com o objetivo de constatar se realmente as espécies constituintes da turquesa são IDP's, foram avaliados os efeitos da adição de íons fosfato, alumínio e cobre no

potencial zeta. O PIE foi deslocado para aproximadamente pH 5,2 na presença de fosfato de sódio, tornando a turquesa mais negativa ao longo de toda faixa de pH avaliada. Estes resultados, apresentados na figura 5.41, confirmam o caráter determinante de potencial dos íons fosfatos, uma vez que o deslocamento obtido para a curva de potencial pode ser atribuído à presença destes íons em excesso, acarretando na adsorção destes como contraíons no plano de Stern, de acordo com as equações 5.21 a 5.24.

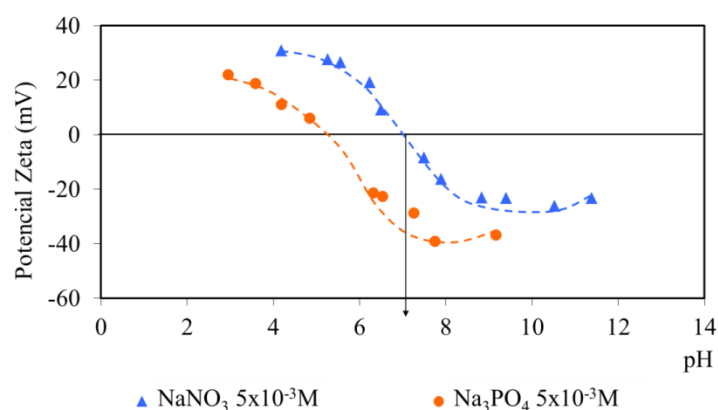


FIGURA 5.41: Potencial zeta da turquesa com nitrato e fosfato de sódio.

O efeito da adição de cloreto de alumínio hexahidratado no potencial zeta pode ser observado na figura 5.42. O PIE foi deslocado para aproximadamente pH 10, confirmando também o caráter determinante de potencial dos íons alumínio na turquesa. Além de tornar o potencial zeta mais positivo até pH 7,2, o cloreto de alumínio reverte o sinal da carga superficial da turquesa até pH 10, mantendo-a sempre mais positiva ao longo de toda faixa de pH avaliada.

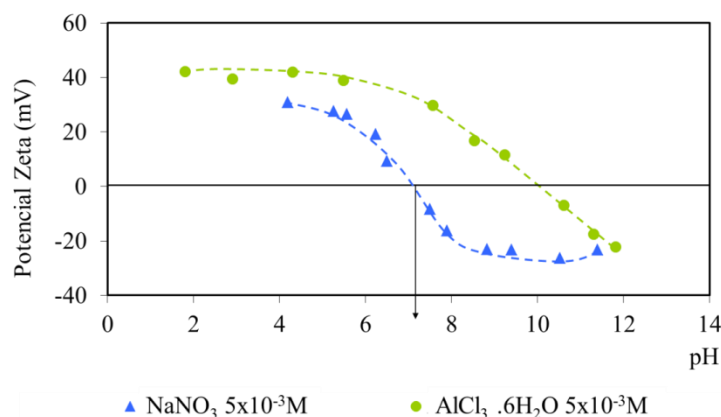


FIGURA 5.42: Potencial zeta da turquesa com nitrato de sódio e cloreto de alumínio hexahidratado.

Na figura 5.43 é apresentado o efeito da adição de cloreto de cobre no potencial zeta da turquesa. Deve-se considerar que o cloreto foi preparado na concentração limite de solubilidade (0,1g/L) e que, portanto, muitas espécies estarão presentes ainda na forma sólida. No entanto, as condições em que foram realizadas as medidas foram suficientes para concluir que o cobre de fato é um IPD para a turquesa. O PIE é deslocado para aproximadamente pH 10, assim como no caso da adição de cloreto de alumínio. Da mesma forma, a turquesa tem sua carga superficial invertida de pH 7,2 até pH 10, sendo que a curva para o cloreto de cobre acima de pH 10 também apresenta valores menos negativos que o nitrato.

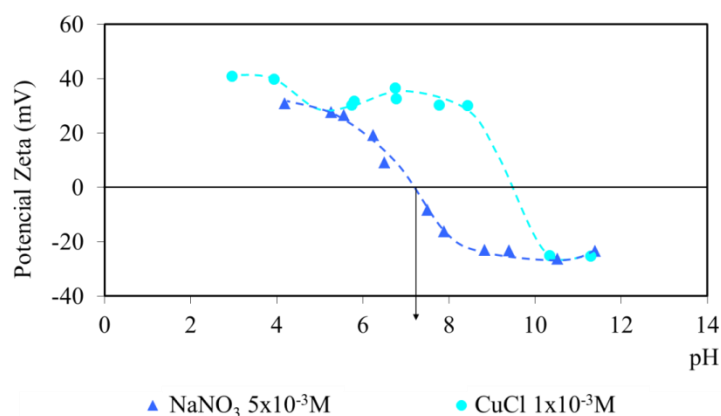


FIGURA 5.43: Potencial zeta da turquesa com nitrato de sódio e cloreto de cobre.

A variação do potencial zeta com o tempo é apresentada na figura 5.44. O potencial zeta decresce (aumenta em valor absoluto) até atingir o valor mínimo de aproximadamente -22mV entre duas e três horas e, em seguida, ocorre aumento (diminui em valor absoluto) até seis horas de condicionamento. A variação no potencial da turquesa com o tempo também era esperada, devido à solubilidade do mineral em água. O decréscimo obtido para as três primeiras horas de condicionamento pode ser atribuída à dissolução de espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  superficiais, resultando em mais sítios superficiais negativos. Com consequência do equilíbrio químico que tende a ocorrer no sistema, estas espécies dissolvidas podem sofrer solvatação no interior da solução e se readsorverem, diminuindo o potencial negativo a partir de determinado tempo de condicionamento.

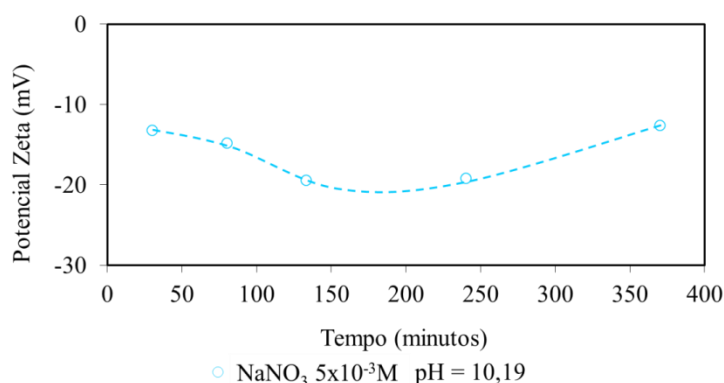


FIGURA 5.44: Potencial zeta da turquesa em função do tempo.

#### 5.2.4. Potencial zeta da senegalita

Na figura 5.45 são apresentados os resultados de potencial zeta da senegalita na ausência e na presença de nitrato de sódio. O PIE obtido foi pH 6,2, valor coincidente com o ponto isoelétrico. Como esperado, as curvas de potencial zeta da senegalita se assemelham mais com as curvas obtidas para a wavellita, uma vez que ambos os minerais são fosfatos de alumínio hidratado, em que o único elemento que contribui com espécies catiônicas é o alumínio. No entanto, os valores de potencial zeta positivos obtidos em faixa ácida de pH são maiores na senegalita que os valores apresentados pela wavellita. Este fato pode ser atribuído à composição química dos minerais. Enquanto a wavelita apresenta 19,20% em massa de Al, a senegalita apresenta 24,76%. Além disso, a wavellita pode conter o flúor substituindo o grupo  $\text{OH}^-$  em sua estrutura,



deslocando seu PIE para menores valores de pH. Consequentemente a senegalita apresenta PIE mais elevado (pH 6,2) que a wavellita (pH 5,2).

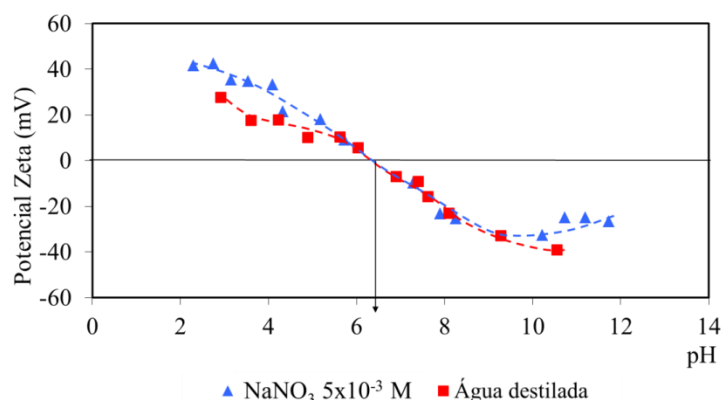


FIGURA 5.45: Potencial zeta da senegalita na ausência e na presença de nitrato de sódio.

A variação da concentração de nitrato não altera PIE da senegalita, como pode ser observado na figura 5.46. A curva de maior concentração torna o potencial mais positivo até o PIE, e abaixo deste torna o potencial menos negativo. A diminuição do valor absoluto do potencial obtido apenas para valores acima do PIE pode ser devida à pequenas interações entre o nitrato de sódio e a senegalita, mesmo fato observado para a wavellita. No entanto, considera-se também que estas interações não interferem nas propriedades eletrocinéticas da senegalita, uma vez que o PIE obtido foi o mesmo, tanto para as duas concentrações apresentadas na figura 5.46 quanto para o PIE obtido pela figura 5.45.

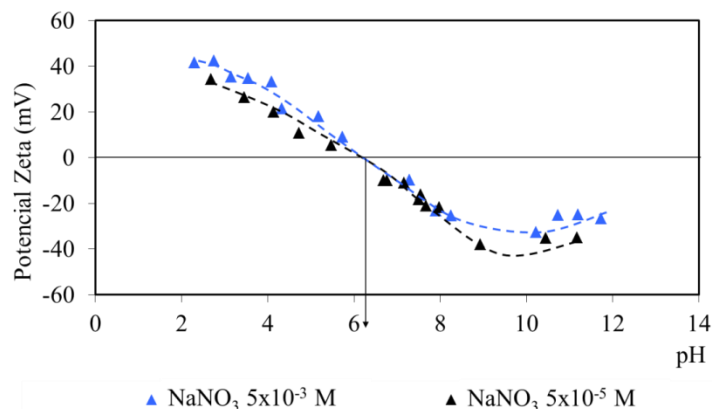


FIGURA 5.46: Efeito da concentração de nitrato no potencial zeta da senegalita.

As mesmas considerações feitas sobre o comportamento eletrocinético da wavellita podem ser aplicadas para a senegalita. Sua estrutura e composição química levam à sua dissolução de forma não estequiométrica em meio aquoso, e a geração de carga interfacial pode ser atribuída, em parte, à geração de um excesso de cargas na região interfacial. De acordo com esta consideração, com os dados dos diagramas de distribuição de espécies e com os resultados de potencial zeta apresentados nas figuras 5.45 e 5.46, conclui-se que as espécies  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  também serão os IDP's para a senegalita. Como já relatado, a quantidade de cátions presentes em cada mineral é uma das razões para as diferenças de comportamento eletrocinético apresentadas pelos dois minerais. Os valores positivos de potencial zeta obtidos para a senegalita até pH 6,2 podem ser atribuídos à adsorção de espécies catiônicas  $\text{H}^+$  e do alumínio, resultantes dos processos de dissolução, em sítios superficiais neutros e negativamente carregados também de acordo com as equações 5.14 e 5.19. Já os valores de potencial zeta negativos obtidos acima do PIE podem ser atribuídos à adsorção dos ânions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{OH}^-$  em sítios superficiais neutros e positivamente carregados, seguindo as equações 5.20 a 5.24.

O efeito da adição de sulfato de sódio no potencial zeta da senegalita pode ser observado na figura 5.47. Os resultados mostram que o sulfato reduz significativamente o potencial zeta positivo, mas é incapaz de reverter a carga da senegalita abaixo do seu PIE, que é deslocado de pH 6,2 para pH 5,5. A inversão do sinal da carga superficial se dá apenas neste intervalo de pH. Acima de aproximadamente pH 7, as curvas de potencial com nitrato e sulfato são praticamente coincidentes. Levando-se em conta a quantidade de alumínio presente na estrutura da senegalita e seus valores de potencial zeta positivos, pode-se prever que para inverter a carga de superfície da senegalita seria necessária maior concentração de sulfato de sódio que a concentração que reverte a carga da wavellita. Comparando com a turquesa, dir-se-ia que esta prerrogativa não é válida, uma vez que a turquesa apresenta carga muito mais positiva que a senegalita abaixo do PIE, e que a concentração de sulfato de sódio seria também insuficiente para reverter a carga da turquesa. No entanto, no caso da turquesa, existe uma afinidade muito grande entre os íons cobre e os íons sulfato, o que levaria à dissolução destes cátions superficiais para a formação de sulfato de cobre em solução. A redução do

potencial zeta da senegalita na presença de sulfato pode ser atribuída principalmente à adsorção de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  em sítios superficiais positivos, reduzindo a magnitude da carga de superfície da senegalita.

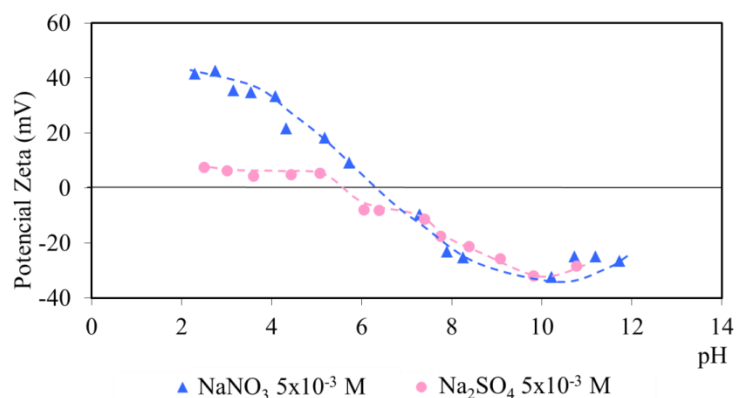


FIGURA 5.47: Potencial zeta da senegalita com nitrato e sulfato de sódio.

A influência dos íons fosfato como um dos íons determinadores de potencial da senegalita pode ser observada na figura 5.48. Nota-se claramente o caráter determinante de potencial destes íons, uma vez que o PIE é deslocado de pH 6,2 para aproximadamente pH 5 e a curva de potencial para o fosfato se mantém abaixo da curva para o nitrato ao longo de toda faixa de pH. Assim como na wavellita, o deslocamento obtido para a curva com fosfato pode ser atribuído à presença dos íons fosfato em excesso, levando à adsorção dos mesmos como contraíons no plano de Stern, também de acordo com as equações 5.21 a 5.24.

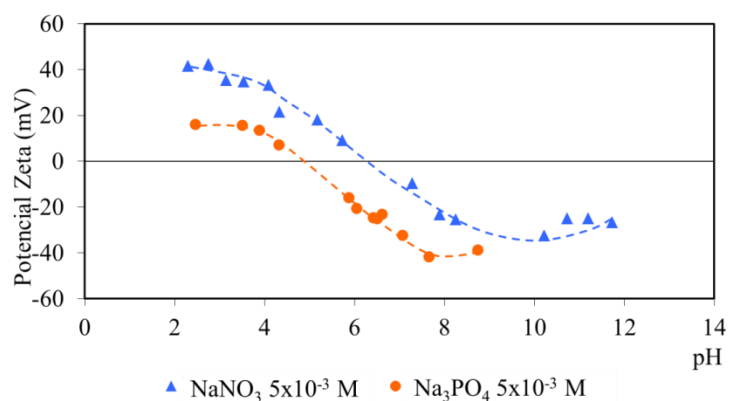


FIGURA 5.48: Potencial zeta da senegalita com nitrato e fosfato de sódio.

Na figura 5.49 pode ser observado que a adição de íons alumínio também altera de forma significativa o potencial zeta da senegalita. É interessante notar que o traçado da curva com cloreto de alumínio é praticamente idêntico ao traçado obtido para a wavellita. O PIE é deslocado de pH 6,2 para aproximadamente pH 9,8, ocorrendo dentro desta faixa a reversão do potencial. Acima de pH 4 a curva para o cloreto de alumínio está sempre acima da curva para o nitrato. Assim, fica claro que os íons alumínio contribuem fortemente para as propriedades eletrocinéticas da senegalita, e pode-se atribuir o aumento nos valores de potencial zeta à adsorção de íons alumínio, que estão presentes em excesso, em sítios superficiais negativos.

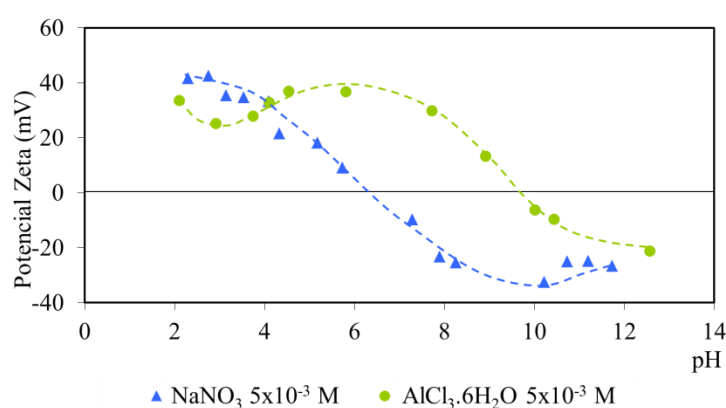


FIGURA 5.49: Potencial zeta da senegalita com nitrato de sódio e cloreto de alumínio hexahidratado.

A variação do potencial zeta da senegalita com o tempo é apresentada na figura 5.50. Com aumento do tempo de condicionamento, o potencial zeta se tornou progressivamente menos negativo assim como para a wavellita. No entanto, nota-se que a diminuição no valor absoluto do potencial zeta ocorre mais rapidamente para a senegalita que para a wavellita. Essa diminuição mais rápida pode ser atribuída ao número de íons alumínio que sofrem dissolução na senegalita, que está em maior número que na wavellita. Para a senegalita ocorre redução de -26,4mV para -17,4mV após oitenta minutos de condicionamento. Assim como na wavellita, a variação no potencial zeta com o tempo pode ser atribuída à readsorção de íons alumínio que sofreram dissolução superficial e que interagiram com as espécies da água, formando novas espécies que se adsorveram em sítios superficiais remanescentes.

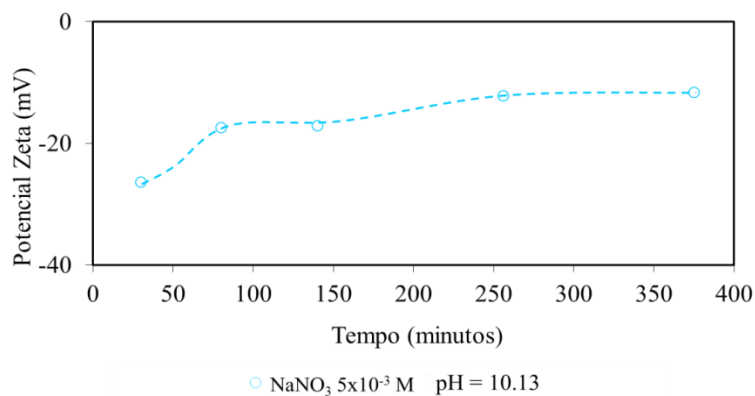


FIGURA 5.50: Potencial zeta da senegalita em função do tempo.

### 5.3. Resultados de microflotação em Tubo de Hallimond

#### 5.3.1. Microflotação com acetato de octilamina

Na figura 5.51 são apresentadas as curvas de % flotada (ou flotabilidade) da apatita com acetato de octilamina em função do pH. As curvas são referentes aos ensaios com 2 e 3 minutos, visando à determinação do tempo de coleta a ser utilizado nos demais ensaios.

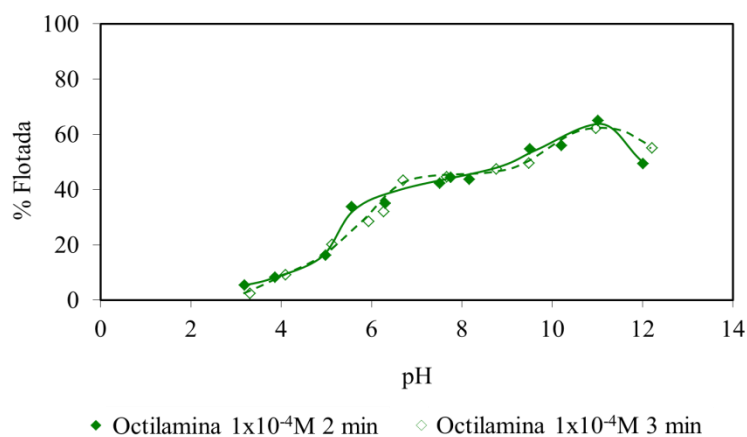


FIGURA 5.51: Flotabilidade da apatita com acetato de octilamina em função do pH, para tempos de coleta de 2 e 3 minutos.

A partir dos resultados apresentados na figura 5.51 e na observação da duração da coleta nos ensaios, foi determinado o tempo de coleta de dois minutos, uma vez que as curvas

não apresentaram variações significativas. Para os demais minerais e reagentes foram observadas condições similares de coleta, ou seja, a partir de dois minutos já não ocorriam mais os fenômenos de adesão e arraste de partículas no sentido da extremidade aberta do tubo de Hallimond. Concluiu-se então que o tempo de dois minutos foi suficiente para garantir a coleta das partículas. No entanto, cabe ressaltar que os minerais devem apresentar cinéticas de flotação diferentes para diferentes reagentes, porém provavelmente dentro do intervalo de tempo de dois minutos.

Na figura 5.52 são apresentados os resultados de flotabilidade e de potencial zeta da apatita em função do pH para as concentrações de  $1 \times 10^{-3}$  e  $1 \times 10^{-4}$  M de acetato de octilamina. Para a concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M a flotabilidade máxima alcançada foi de 62,2% em pH 11. Dois patamares de flotabilidade máxima (cerca de 90%) podem ser observados em aproximadamente pH 6,5 e pH 10,5, para a concentração de  $1 \times 10^{-3}$  M. Nota-se que ambas as curvas apresentam comportamentos similares em faixa ampla de pH.

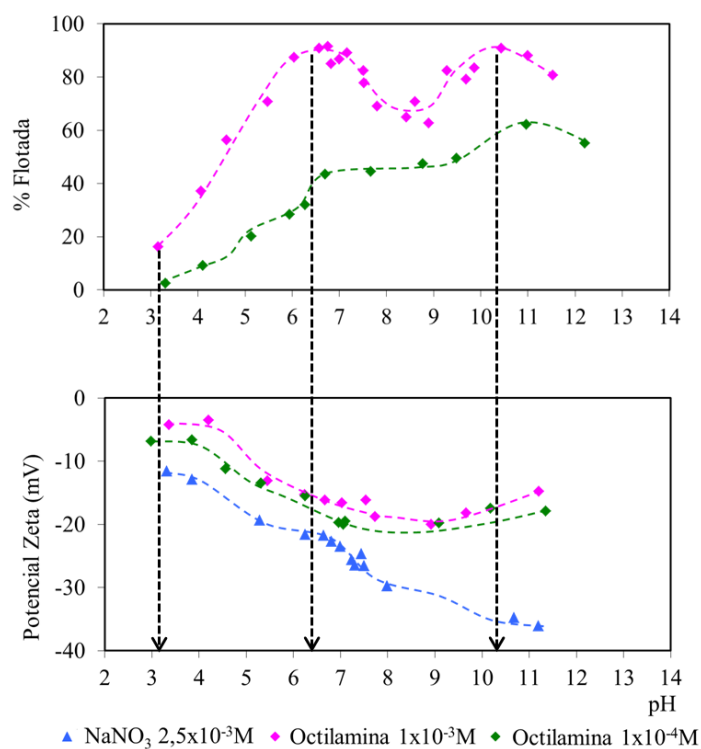


FIGURA 5.52: Flotabilidade e potencial zeta da apatita com acetato de octilamina em função do pH.

A presença de octilamina torna o potencial zeta menos negativo ao longo de toda faixa de pH, porém ela é incapaz de reverter o sinal da carga superficial da apatita. Os resultados mostram aumento contínuo no potencial zeta negativo para ambas as concentrações a partir de pH 3, ocorrendo ao mesmo tempo o aumento contínuo na flotabilidade da apatita até pH 6,5, sugerindo a formação de hemimicelas. Entre os dois patamares de flotabilidade máxima ocorrem os maiores valores de potencial zeta negativo, e após o segundo patamar (pH 10,5), a apatita torna-se menos negativa. Até aproximadamente pH 10,6 pode-se atribuir a flotabilidade relativa da apatita à adsorção de espécies dissociadas da octilamina ( $\text{RNH}_3^+$ ,  $(\text{RNH}_2\text{RNH}_3)^+$  e  $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$ ) em sítios superficiais negativos, principalmente em sítios contendo o flúor, através de ligações de hidrogênio. A partir deste valor de pH, nota-se o decréscimo na flotabilidade, o que pode ser devido à predominância de espécies moleculares nesta faixa de pH, enquanto as espécies dissociadas estão em número bem menor.

Os resultados de flotabilidade e de potencial zeta da wavellita em função do pH para as concentrações de  $1 \times 10^{-3}$  e  $1 \times 10^{-4}$  M de octilamina são apresentados na figura 5.53. Observa-se que a curva de flotabilidade é deslocada para a direita com a redução da concentração, porém a partir de aproximadamente pH 10 a wavellita apresenta 100% de flotabilidade para ambas as concentrações. Para a concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M, a flotabilidade passa de 20% em pH 7 para 100% em pH 10. Já para a concentração de  $1 \times 10^{-3}$  M, a flotabilidade passa de 25% em torno de pH 5 para 100% em pH 8.

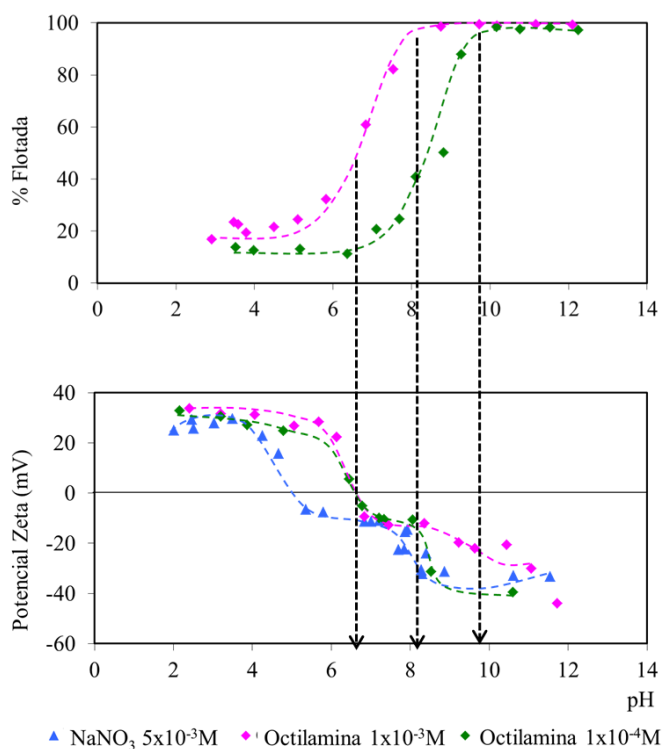


FIGURA 5.53: Flotabilidade e potencial zeta da wavellita com acetato de octilamina em função do pH.

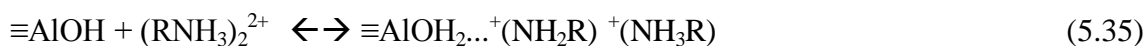
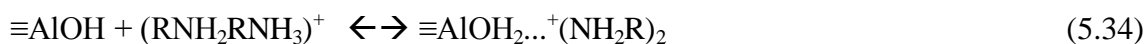
De acordo com os resultados de potencial zeta, pode-se observar que a octilamina reverte a carga da wavellita de negativa para positiva entre pH 5,2 e aproximadamente pH 6,5, onde se inicia a formação de hemimicelas para a concentração  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ . Na concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , o início da formação de hemimicelas acontece próximo ao PIE (pH 5,2), onde a wavellita ainda está positivamente carregada. Em aproximadamente pH 8 e pH 10, onde ocorrem os máximos de flotabilidade, a wavellita apresenta seus maiores valores de potencial zeta negativo. A adsorção de octilamina na wavellita pode ser resultado de ligações de hidrogênio entre sítios superficiais neutros e espécies dissociadas da octilamina ( $\text{RNH}_3^+$ ), de forma similar ao modelo proposto por CHERNYSHOVA *et al.* (2000) para a interação entre o quartzo e amina:



Como resultado desta adsorção, a carga superficial da wavellita será mais positiva (ou menos negativa) ao longo de toda faixa de pH, como pode ser observado na figura 5.53.



Além das espécies  $\text{RNH}_3^+$ , os complexos ionomoleculares  $(\text{RNH}_2\text{RNH}_3)^+$  e os dímeros  $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$  formados pela dissociação das aminas, participarão também de reações de adsorção na wavellita, uma vez que estas espécies são altamente ativas em superfície:



Até aproximadamente pH 10,6 as equações 5.33 a 5.35 podem descrever a adsorção da octilamina na wavellita, justificando os altos valores de flotabilidade obtidos a partir de pH 8. A partir de pH 10,6, a flotabilidade de 100% pode ser atribuída a adsorção de espécies moleculares ( $\text{RNH}_2$ ) e também de espécies dissociadas. Como a concentração das espécies dissociadas é baixa nesta faixa de pH, supõe-se que a wavellita necessite de pequenas quantidades destas espécies para se tornar suficientemente hidrofóbica, justificando a alta flotabilidade. A hipótese de precipitação de um sal insolúvel de alumínio na superfície da wavellita também deve ser considerada. Esta interação seria o resultado de reações de troca iônica entre ânions superficiais e os cátions do coletor, acarretando na precipitação do sal.

Assim como a apatita, a turquesa apresentou menores valores de flotabilidade para o acetato de octilamina em função do pH, conforme pode ser observado na figura 5.54. Para a concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  a flotabilidade é insignificante até aproximadamente pH 5. A flotabilidade sobe rapidamente de pH 10 (32%) até pH 11 (93%), e cai também rapidamente a partir deste valor de pH. Novamente os comportamentos observados para as curvas em diferentes concentrações são similares. A subida rápida na flotabilidade para a concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  ocorre entre pH 7 (43%) e pH 9 (98%), e permanece superior a 90% entre pH 9 e 11,6 (92%).

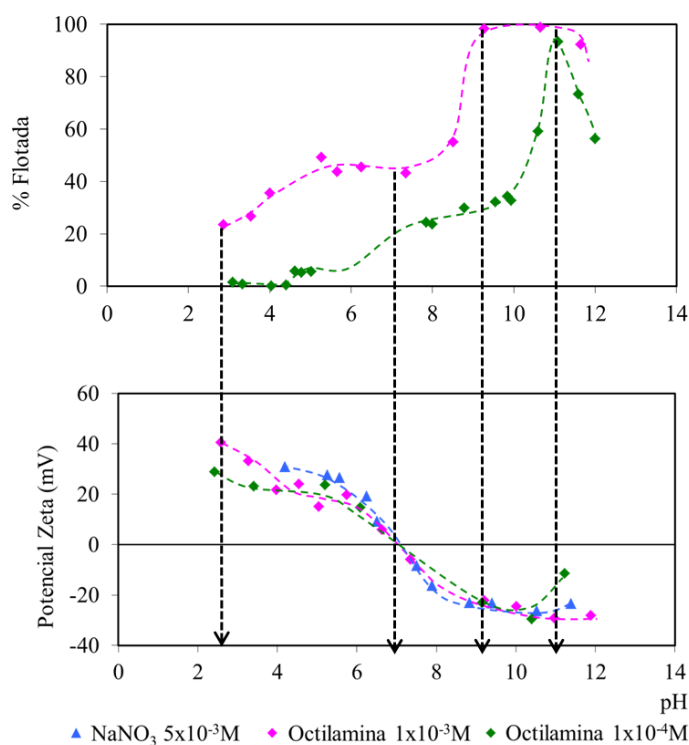
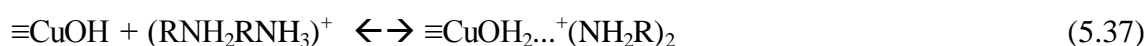


FIGURA 5.54: Flotabilidade e potencial zeta da turquesa com acetato de octilamina em função do pH.

O potencial zeta da turquesa com octilamina praticamente não se altera na presença de octilamina, já que o PIE permanece em aproximadamente pH 7,2. Pode-se observar que o início da formação de hemimicelas para as duas concentrações ocorre a partir do PIE, onde a turquesa se torna negativamente carregada. Assim como na wavellita, a flotabilidade da turquesa com octilamina até aproximadamente pH 10,6 pode ser devida à adsorção das espécies dissociadas da octilamina em sítios superficiais neutros através de ligações de hidrogênio. Além das equações 5.33 a 5.35, propõe-se equações análogas para adsorção da amina em sítios neutros contendo cobre:



Os valores mais baixos de flotabilidade da turquesa podem ser atribuídos, em parte, ao maior número de sítios superficiais ativos, fazendo com que as quantidades de coletor

sejam maiores para se atingir maior flotabilidade. De fato, os resultados de área superficial específica mostraram que a turquesa apresentou maior área tanto para a fração granulométrica utilizada na microflotação quanto na fração utilizada nas medidas de potencial zeta.

Na figura 5.55 são apresentadas as curvas de flotabilidade dos minerais apatita, wavellita e turquesa em função da concentração de acetato de octilamina. Os valores de pH usados nestes ensaios foram os valores onde ocorreram o máximo de flotabilidade para cada mineral na concentração de  $1 \times 10^{-3}$  M para cada reagente, de acordo com os resultados das figuras 5.52 a 5.54. Considerando-se o acetato de octilamina, para a apatita e wavellita os ensaios foram realizados em aproximadamente pH 10,5. Para a turquesa, os ensaios foram realizados em aproximadamente pH 11. Para a wavellita, a flotabilidade aumenta rapidamente da concentração de  $4 \times 10^{-5}$  M (13%) até  $1 \times 10^{-4}$  M (98%). A flotabilidade permanece superior a 96% até a concentração de  $1 \times 10^{-2}$  M. A turquesa apresentou o mesmo comportamento para as mesmas concentrações: aumento rápido de 21% na concentração de  $2 \times 10^{-5}$  M para 93% na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M. Porém ocorre queda brusca de 98% na concentração de  $1 \times 10^{-3}$  M para 6% na concentração de  $1 \times 10^{-2}$  M. A curva de flotabilidade da apatita apresentou dois degraus ao longo da faixa de concentração avaliada: o primeiro degrau ocorre entre as concentrações de  $2 \times 10^{-5}$  e  $6 \times 10^{-5}$  M, com % flotada de cerca de 30%, e a partir da concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M (60%), até aparentemente concentrações ligeiramente inferiores a  $1 \times 10^{-3}$  M, onde a flotabilidade parece subir rapidamente para 92%. A partir deste valor de concentração a % flotada permanece superior a 90%. Portanto, para alcançar flotabilidade superior a 90%, para a apatita foi necessária uma concentração de acetato de octilamina cerca de dez vezes superior que para a turquesa e para a wavellita.

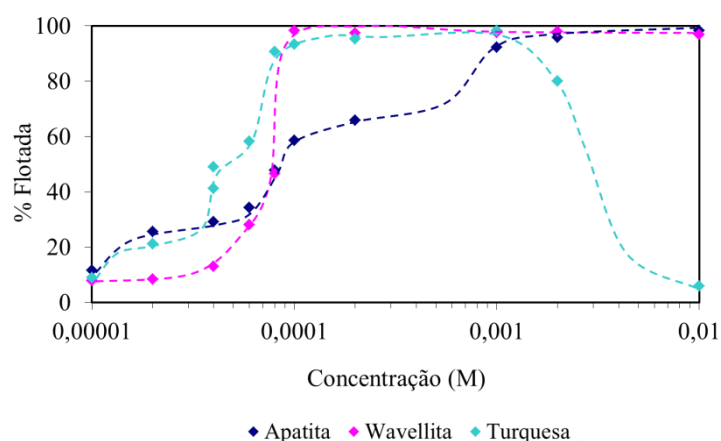


FIGURA 5.55: Flotabilidade da apatita, da wavellita e da turquesa em função da concentração de acetato de octilamina.

A queda na flotabilidade da turquesa a partir da concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  pode ser devida primeiramente ao valor de pH em que foram realizados os ensaios para este mineral. Em pH 11, as espécies predominantes são as espécies moleculares ( $\text{RNH}_{2(\text{aq})}$ ), o que indica que pode ocorrer a precipitação da octilamina preferencialmente no interior da solução e não em superfície, reduzindo abruptamente a flotabilidade da turquesa para maiores concentrações.

### 5.3.2. Microflotação com acetato de dodecilamina

Na figura 5.56 são apresentadas as curvas de % flotada em função do pH para a apatita na presença de acetato de dodecilamina, nas concentrações  $1 \times 10^{-3}$  e  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ . A flotabilidade da apatita foi superior a praticamente 90% em ampla faixa de pH, desde pH 2,5 até pH 12 para ambas as concentrações.

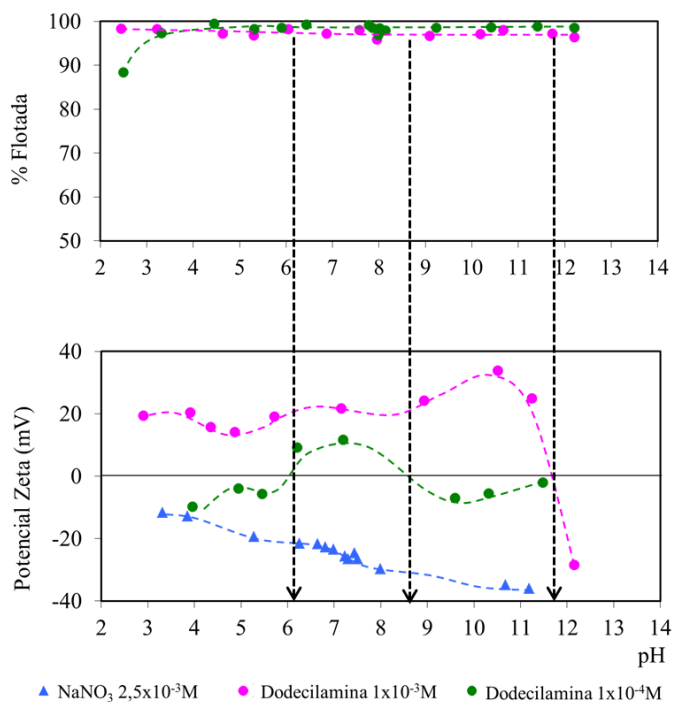
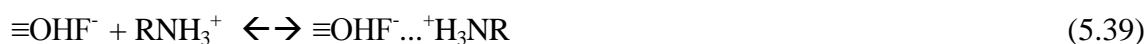
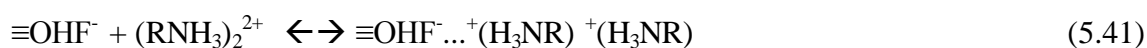


FIGURA 5.56: Flotabilidade e potencial zeta da apatita com acetato de dodecilamina em função do pH.

A dodecilamina é capaz de reverter o potencial zeta da apatita até aproximadamente pH 12 na concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , confirmando a forte interação entre o reagente e a superfície mineral. Para a concentração  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ , a reversão ocorre apenas entre pH 6 e pH 8,5. No entanto, a apatita se mostra menos negativa em toda a faixa de pH na presença de dodecilamina. Como as espécies dissociadas (espécies coletoras) da octilamina e da dodecilamina podem ser consideradas como as mesmas, conclui-se que o comprimento da cadeia hidrocarbônica interfere drasticamente na flotabilidade da apatita. As interações de van der Waals para cadeias mais longas são mais intensas e favorecem a formação da monocamada (ou hemimicelas) de forma rígida e completa, tornando o mineral altamente hidrofóbico. Até pH 10,6, as interações entre a dodecilamina e os sítios superficiais contendo flúor podem ser representadas pelas equações:





Para a wavellita, a % flotada na presença de acetato de dodecilamina na concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  permanece em torno de 55% entre pH 2 e pH 6, aumentando rapidamente para cerca de 98% em pH 7, como pode ser observado na figura 5.57. Para a concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , o rápido aumento na % flotada pode ser observado entre pH 3 (70%) e pH 5 (97%).

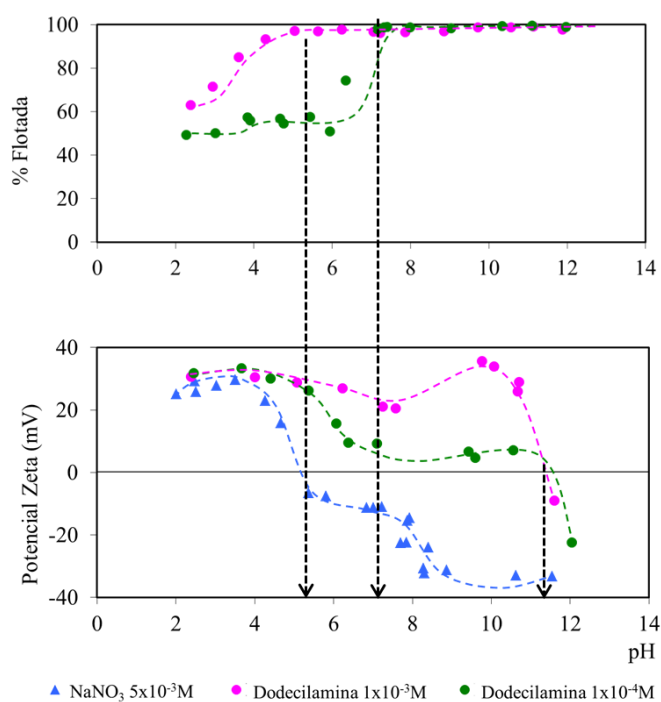


FIGURA 5.57: Flotabilidade e potencial zeta da wavellita com acetato de dodecilamina em função do pH.

Enquanto a octilamina reverte o potencial zeta da wavelita apenas entre pH 5,2 e pH 6,5, a dodecilamina reverte o potencial até pH 11,5 nas duas concentrações, como pode ser observado na figura 5.57. Para a concentração  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ , o início da formação de hemimicelas ocorre apenas a partir do PIE (pH 5,2), e o pH em que ocorre a formação da monocamada completa é aproximadamente pH 7. Já para a concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , a formação de hemimicelas se inicia antes do PIE, onde a wavellita se encontra positivamente carregada. Este fato indica que as interações que ocorre entre a wavellita e as aminas não são exclusivamente de caráter eletrostático. Os mesmos mecanismos de

interação propostos para octilamina e wavellita são válidos também para a dodecilamina. Os melhores resultados obtidos para a dodecilamina são atribuídos ao comprimento da cadeia, que resulta em interações de van der Waals mais intensas, acarretando em maior hidrofobicidade do mineral.

Comparando as curvas de flotabilidade da wavellita com octilamina e dodecilamina, pode-se observar o efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica na flotabilidade do mineral: as curvas com octilamina se posicionam à direita no gráfico, enquanto as curvas com dodecilamina antecipam significativamente a flotabilidade, conforme ilustrado no gráfico da figura 5.58.

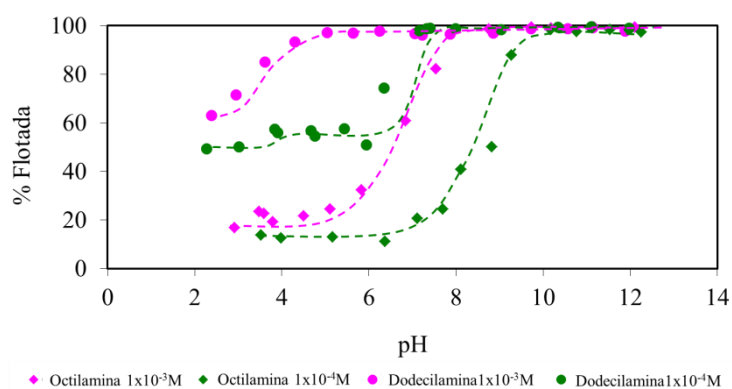


FIGURA 5.58: Flotabilidade da wavellita com acetatos de octilamina e dodecilamina em função do pH: efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica.

A turquesa apresenta aumento contínuo da % flotada com dodecilamina entre pH 2 e pH 7 para ambas as concentrações (figura 5.59). Para a concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  a % flotada permanece em torno de 65 entre pH 6 e pH 9, onde ocorre um aumento rápido, levando a flotabilidade a atingir o valor de 95% em pH 9,5. Entre pH 6 e pH 7,3, ocorre aumento de 67 para 92% na flotabilidade para a concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ .

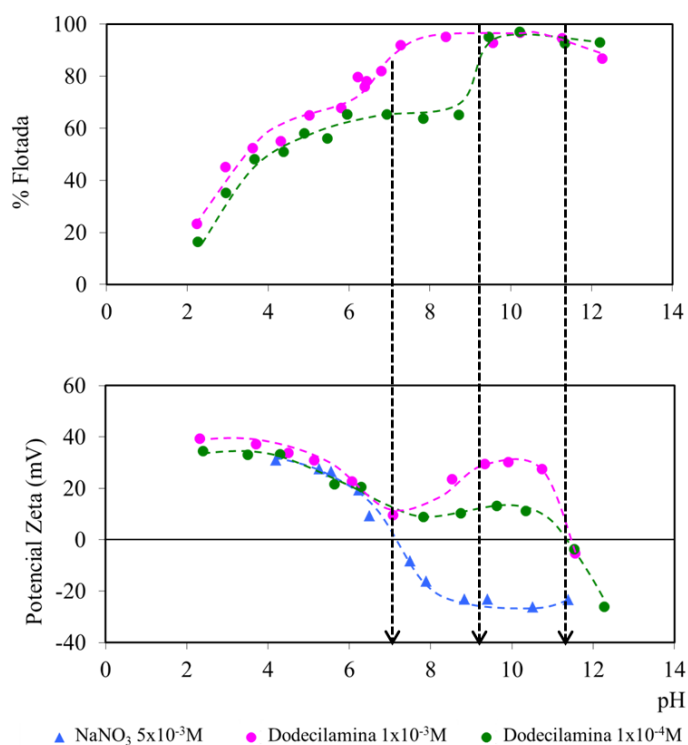


FIGURA 5.59: Flotabilidade e potencial zeta da turquesa com acetato de dodecilamina em função do pH.

O potencial zeta da turquesa é revertido até pH 11,5 na presença de dodecilamina nas duas concentrações. O início da formação de hemimicelas ocorre antes do PIE (pH 7,2), em baixos valores de pH, onde a turquesa encontra-se positivamente carregada. No entanto, o potencial zeta é praticamente inalterado com a adição de dodecilamina até o PIE. A partir do PIE ocorre aumento significativo do potencial com dodecilamina até aproximadamente pH 11, onde ocorrem as flotabilidades máximas para as duas concentrações. Estes resultados mostram também o acentuado efeito da cadeia hidrocarbônica na flotabilidade da turquesa. Os mesmos mecanismos propostos para as interações entre octilamina e turquesa são válidos também para a dodecilamina. As diferenças no desempenho de ambos os coletores são atribuídas ao comprimento da cadeia hidrocarbônica dos mesmos.

Para a turquesa também foi possível observar o acentuado efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica em sua flotabilidade, ilustrada na figura 5.60. As curvas com octilamina se posicionam à direita e abaixo no gráfico. A dodecilamina eleva a flotabilidade da



turquesa em comparação com a octilamina de forma mais expressiva na concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ . Para a concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , esta elevação ocorre até aproximadamente pH 9, onde as curvas para os dois coletores passam a ser praticamente coincidentes.

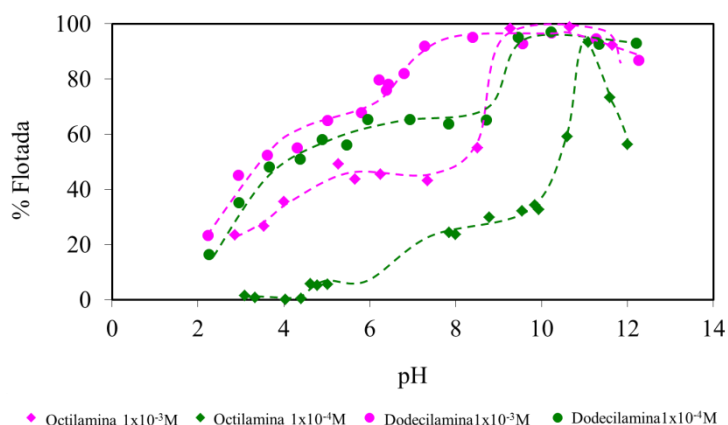


FIGURA 5.60: Flotabilidade da turquesa com acetatos de octilamina e dodecilamina em função do pH: efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica.

Na figura 5.61 são apresentadas as curvas de flotabilidade da apatita, wavellita e turquesa em função da concentração de acetato de dodecilamina. Os ensaios foram realizados nos mesmos valores de pH em que foram avaliadas as flotabilidade dos minerais em função da concentração de acetato de octilamina. Os maiores valores de % flotada para menores concentrações de coletor foram obtidas para a wavellita, e em seqüência para a apatita e para a turquesa. Para a wavellita, a flotabilidade com dodecilamina passa de 20% na presença de  $1 \times 10^{-6} \text{M}$  para 96% na presença de  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ . A flotabilidade permanece superior a 90% até a concentração de  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ . Para a apatita alcançar flotabilidade superior a 90% foi necessária uma concentração de  $4 \times 10^{-5} \text{M}$  de dodecilamina. Assim como a wavellita, a apatita apresentou flotabilidade superior a 90% até a concentração de  $1 \times 10^{-2} \text{M}$ . A turquesa apresentou flotabilidade superior a 90% para concentração igual ou superior a  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ . Assim como na presença de octilamina, a turquesa apresenta queda significativa na flotabilidade para concentrações superiores a  $2 \times 10^{-3} \text{M}$  de dodecilamina, provavelmente devido à precipitação em solução de espécies moleculares.

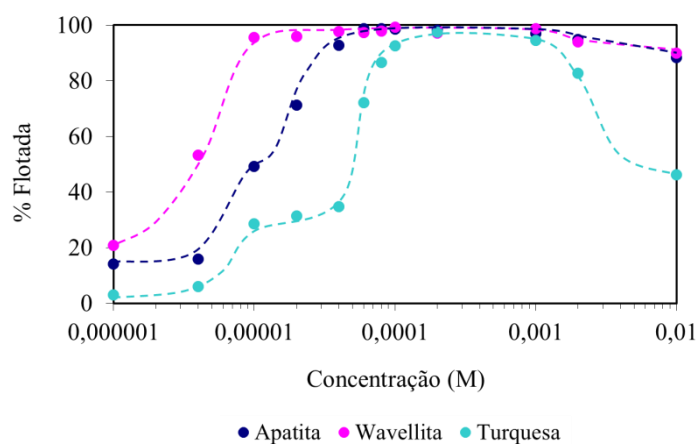


FIGURA 5.61: Flotabilidade da apatita, da wavellita e da turquesa em função da concentração de acetato de dodecilamina.

### 5.3.3. Microflotação com oleato de sódio

Na figura 5.62 são apresentadas as curvas de flotabilidade da apatita com oleato de sódio em função do pH.

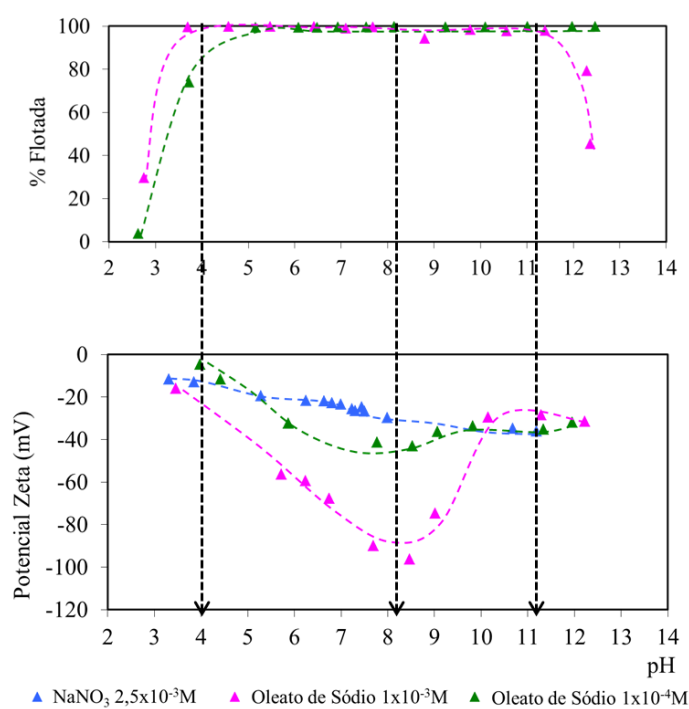


FIGURA 5.62: Flotabilidade e potencial zeta da apatita com oleato de sódio em função pH.

O aumento rápido da flotabilidade de cerca de 3% em pH 2,6 para 99% em pH 5 é observado para a concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ . Já para a concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , este aumento ainda é mais acentuado, passando de 30% em pH 2,7 para 99% em pH 3,7. Observa-se que ocorre queda na flotabilidade a partir de pH 11,5 para a maior concentração.

A adição de oleato de sódio torna a apatita mais negativa em praticamente toda faixa de pH. O início da formação de hemimicelas ocorre entre pH 2,5 e pH 4. Em aproximadamente pH 8, ocorre o valor máximo de potencial zeta negativo para ambas as concentrações. A adsorção de ácidos graxos nas apatitas em faixa básica de pH ocorre essencialmente por interações químicas, e não eletrostáticas. A interação entre as espécies dissociadas destes ácidos com os cátions superficiais levam à formação de sais insolúveis na superfície, como é sugerido por vários autores (SIS e CHANDER, 2003; YOUNG e MILLER, 2000; HANUMANTHA *et al.*, 1990; CHANDER e FUERSTENAU, 1984). Esta interação pode ser representada pela reação entre as espécies contendo os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  superficiais e os grupos aniônicos  $\text{RCOO}^-$  do coletor, formando oleato de cálcio na superfície:



A queda na flotabilidade da apatita a partir de aproximadamente pH 11 pode ser atribuída à adsorção de espécies diméricas  $(\text{RCOO})_2^{2-}$  do oleato, com as cabeças polares voltadas tanto para a superfície quanto para a solução, tornando a apatita hidrofílica.

A wavellita apresentou valores de flotabilidade superiores a 90% para a concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de oleato de sódio entre pH 3,3 e 9,5, como pode ser observado na figura 5.63. Para a concentração  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  este patamar só foi atingido entre pH 8 e 9. Após pH 8 ambas as curvas apresentam o mesmo comportamento com valores de flotabilidade próximos, sendo que acima de pH 9,5 estes valores caem de cerca de 99% para 30%. O mecanismo de adsorção de dímeros e íons oleato com os grupos polares voltados para a solução parece ser a explicação mais razoável para tal queda. Os inícios das curvas se

diferem expressivamente: em aproximadamente pH 3, enquanto a flotabilidade é de cerca de 10% para  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ , para  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  a flotabilidade atinge 100%.

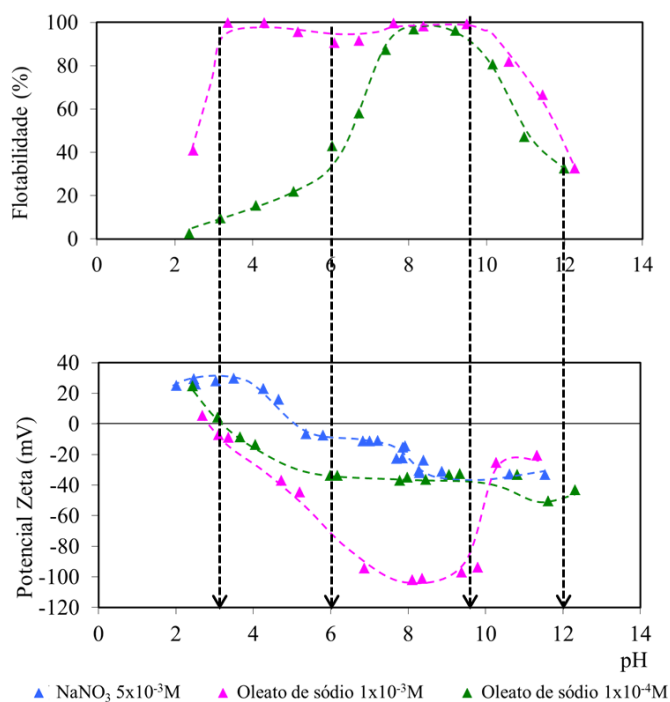


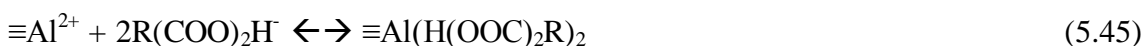
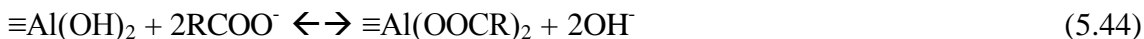
FIGURA 5.63: Flotabilidade e potencial zeta da wavellita com oleato de sódio em função pH.

O oleato de sódio reduz o PIE da wavellita para aproximadamente pH 3, onde se inicia a formação de hemimicelas para a concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ . Os valores de potencial zeta mais negativos são obtidos entre pH 6 e pH 9,5. A partir deste ponto, o valor absoluto do potencial reduz significativamente para a maior concentração, exatamente onde ocorre queda da flotabilidade. Assim como na apatita, esta queda na flotabilidade da a partir de aproximadamente pH 9,5 pode ser atribuída à adsorção de espécies iônicas ( $\text{RCOO}^-$  e  $\text{R}(\text{COO})_2\text{H}$ ), com os grupos polares voltados para a solução, e diméricas  $(\text{RCOO})_2^{2-}$  do oleato.

Da mesma forma que na apatita, propõe-se que os mecanismos de adsorção entre o oleato e a wavelita sejam de natureza química. A formação de oleato de alumínio na superfície da wavellita é uma hipótese razoável para justificar os altos valores de flotabilidade obtidos. MOON e FUERSTENAU (2003) evidenciaram a formação de

oleato de alumínio na superfície do espodumênio através da interação química entre os cátions alumínio superficiais e os grupos carboxílicos do oleato.

Duas equações análogas às equações 5.42 e 5.43 podem descrever a formação e oleato e alumínio na wavellita:



As espécies dissociadas do oleato são capazes de expulsar as hidroxilas dos sítios superficiais acarretando na formação de oleato de alumínio. De fato, a formação de sais insolúveis através da interação entre os ácidos carboxílicos e cátions polivalentes como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  tem sido reportado na literatura. VIJAYA KUMAR *et al.* (2002) propôs a seguinte reação para a adsorção química de ácido oleico na silimanita em pH 7,5:



De acordo com os autores, os grupos hidroxilas da silimanita levam à desprotonação do ácido oleico, acarretando na formação de moléculas de água. Este deslocamento dos grupos OH dos sítios superficiais colocam os cátions alumínio em exposição, promovendo a adsorção das espécies desprotonadas do ácido oleico e, conseqüentemente, a formação de oleato de alumínio. Os mesmos autores avaliaram a adição de ácido oleico em soluções contendo íons  $\text{Al}^{3+}$ . A formação de precipitados de oleato de alumínio não foi detectada, indicando que a interação ocorre apenas com o hidróxido do metal.

A curva de flotabilidade da turquesa com oleato de sódio na concentração de  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  se assemelha com as curvas obtidas para apatita e para wavellita, como pode ser observado na figura 5.64. A faixa de pH em que a flotabilidade atingida foi superior a 90% se estende desde pH 3,3 até pH 10,3. Já a curva de flotabilidade com  $1 \times 10^{-4}\text{M}$  também se assemelha com a curva obtida para a wavellita com oleato de sódio na

mesma concentração. O patamar de máximo de flotabilidade é atingido em pH 8,6 e permanece até pH 11. Assim como para a apatita e para a wavellita, a queda na flotabilidade acima de pH 11 pode ser explicada pela adsorção de dímeros e íons oleato com os grupos polares voltados para o interior da solução.

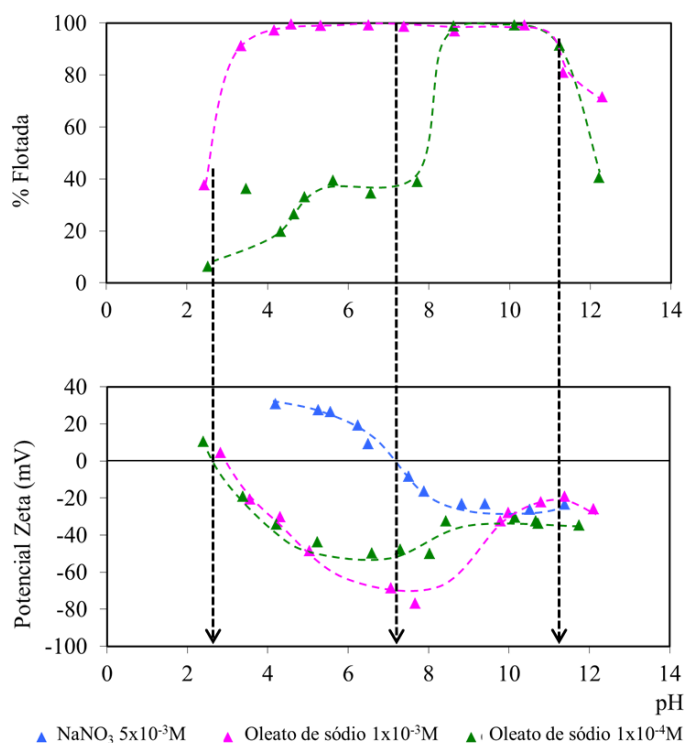


FIGURA 5.64: Flotabilidade e potencial zeta da turquesa com oleato de sódio em função pH.

O oleato de sódio desloca o PIE da turquesa de pH 7,2 para aproximadamente pH 3, para ambas as concentrações. Os menores valores de potencial zeta são obtidos entre pH 6 e pH 8. A partir do PIE, o potencial zeta se torna progressivamente menos negativo na presença de oleato até pH 11, onde ocorre a queda na flotabilidade. Estes resultados mostram que as interações entre o oleato e a turquesa também são de natureza química. A formação de oleato de alumínio e também a formação de oleato de cobre na superfície da turquesa é a hipótese mais razoável para justificar os elevados valores de flotabilidade obtidos. As equações 5.44 a 5.46 são válidas para descrever a interação entre as espécies dissociadas do oleato e os sítios superficiais contendo alumínio. Para escrever a formação de oleato de cobre, propõe-se as seguintes equações:



Na figura 5.65 são apresentadas as curvas de flotabilidade da apatita, wavellita e turquesa em função da concentração de oleato de sódio. Novamente, para a turquesa os ensaios foram realizados em pH 11, enquanto para wavellita e apatita os ensaios foram realizados em pH 10,5. A apatita apresentou flotabilidade superior a 90% para todas as concentrações avaliadas, sendo a menor  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ . Nota-se que praticamente para todos os valores de concentração a flotabilidade atingiu 100%. A wavellita apresentou flotabilidade praticamente nula na menor concentração avaliada, assim como a turquesa. A flotabilidade da wavellita aumenta rapidamente de cerca de 3% para a concentração de  $4 \times 10^{-6} \text{M}$ , para 77% utilizando-se a concentração  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ . Para concentrações superiores a  $4 \times 10^{-5} \text{M}$  de oleato de sódio, a wavellita apresentou flotabilidade superior a 95%. Os valores de flotabilidade obtidos para a turquesa ultrapassaram 90% apenas para as concentrações  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  e  $2 \times 10^{-4} \text{M}$  de oleato de sódio, o que pode ser atribuído à maior área superficial específica deste mineral, fazendo-se necessária maior quantidade de espécies coletoras para alcançar altas flotabilidades.

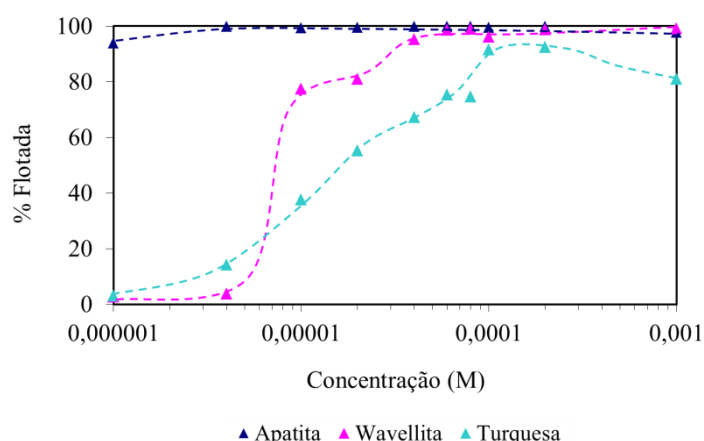


FIGURA 5.65: Flotabilidade da apatita, wavellita e turquesa em função da concentração de oleato de sódio.

A formação de hidroxicomplexos de alumínio também deve ser considerada para a wavellita e para a turquesa. A dissolução não estequiométrica de íons alumínio

superficiais leva à formação de hidróxidos de alumínio em solução que se readsorvem em sítios superficiais negativos através de ligações de hidrogênio. Estas espécies readsorvidas podem favorecer a adsorção de espécies coletoras, aumentando a hidrofobicidade destes minerais.

#### 5.3.4. Microflotação com dodecilsulfonato de sódio

Neste item serão apresentados os resultados de microflotação da apatita, wavellita e turquesa com dodecilsulfonato de sódio. Conforme o gráfico da figura 5.66 para apatita, a curva de flotabilidade na concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  apresenta valores aproximados de 99% até pH 5,7, e a partir deste ponto ocorre ligeira queda para valores próximos de 90% até pH 12. Na presença de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ , em pH 2,5 a flotabilidade é de cerca de 30%. Entre pH 5 e pH 9 a flotabilidade é superior a 90% e cai para 80% em pH 12.

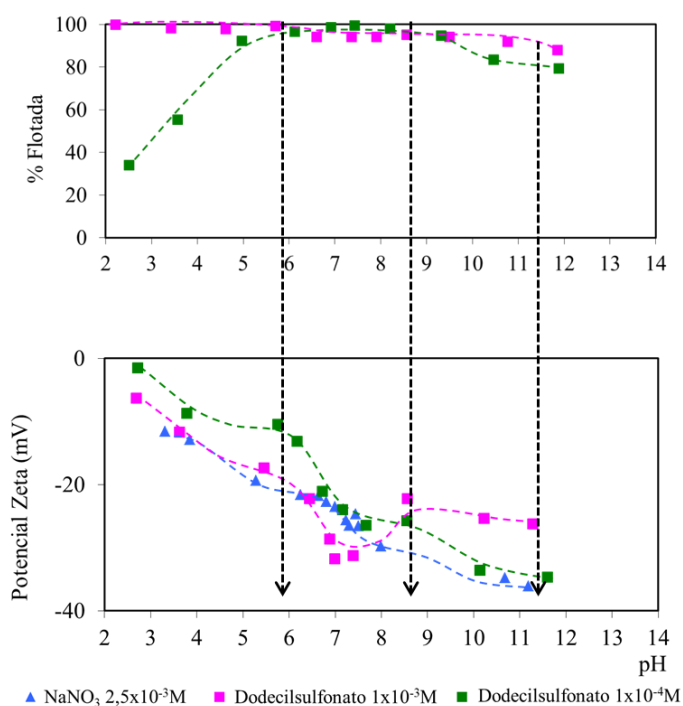


FIGURA 5.66: Flotabilidade e potencial zeta da apatita com dodecilsulfonato de sódio em função pH.



A hipótese de adsorção do dodecilsulfonato na apatita por mecanismos eletrostáticos é improvável. Como pode ser observado pela figura 5.66, tanto na presença de nitrato de sódio como na presença do coletor, o potencial zeta apresenta valores negativos para toda faixa de pH. Provavelmente ocorrem interações de natureza essencialmente química, mais provavelmente ligações de hidrogênio, entre as espécies catiônicas superficiais e os grupos polares ( $\text{SO}_3^-$ ) do coletor. Entre aproximadamente pH 6 e pH 9 ocorrem os maiores valores de potencial zeta negativos, onde ocorrem também os valores máximos de flotabilidade para as duas concentrações de dodecilsulfonato.

As curvas de flotabilidade da wavellita com dodecilsulfonato de sódio são invertidas em relação às curvas de flotabilidade com os coletores octilamina, dodecilamina e oleato de sódio, conforme pode ser observado na figura 5.67. As curvas se iniciam com valores de flotabilidade máxima em faixa ácida pH, decrescendo com o aumento do pH até alcançar os menores valores. A flotabilidade da wavellita é de 100% em pH 2,5 e cai para 45% em pH 5,5 na presença de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ . Ocorre um patamar entre pH 5,5 e pH 9,3 em que a flotabilidade permanece em torno de 50% e em aproximadamente pH 12 a flotabilidade atinge valores próximos a 30%. Para a concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  a queda na flotabilidade começa a ser observada em aproximadamente pH 5,5, que passa de 95% neste pH para 17% em pH 9, permanecendo aproximadamente constante até pH 12.

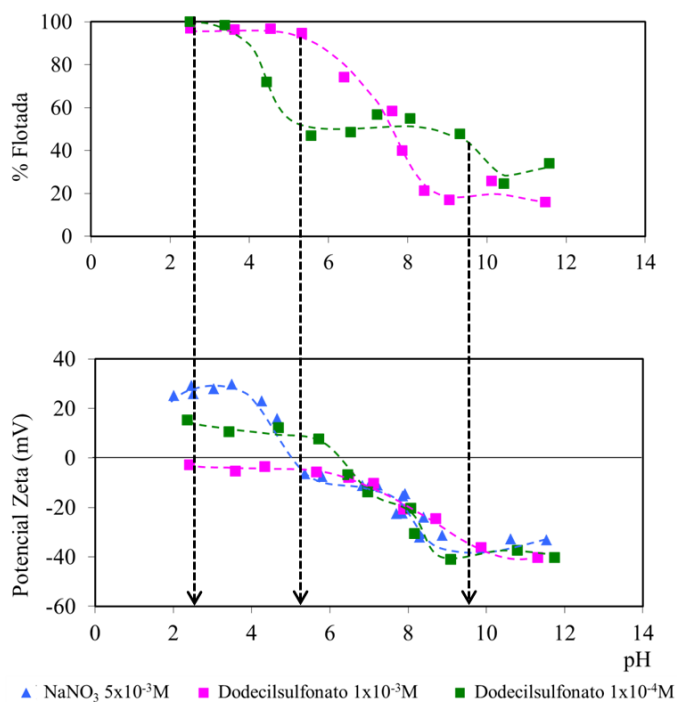


FIGURA 5.67: Flotabilidade e potencial zeta da wavellita com dodecilsulfonato de sódio em função pH.

O potencial zeta da wavellita é invertido na presença de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de dodecilsulfonato até o PIE. Para esta concentração, pode ser observado que a queda na flotabilidade acontece próximo o PIE, onde a wavellita se torna negativamente carregada. Este fato indica que o mecanismo de adsorção eletrostática é válido e pode ser considerado como um dos principais mecanismos que levam à alta flotabilidade da wavellita até aproximadamente pH 5,5. Para a menor concentração, a queda na flotabilidade é observada antes mesmo do PIE, indicando que a concentração de coletor pode ter sido insuficiente para garantir a hidrofobicidade do mineral. A hipótese de adsorção química envolvendo ligações de hidrogênio recebe menor importância neste caso, uma vez que a partir do PIE as curvas de flotabilidade caíram rapidamente, além do fato de que as espécies dissociadas dos sulfonatos predominam em praticamente toda faixa de pH acima de pH 3.

A turquesa apresenta uma faixa mais ampla de flotabilidade máxima na presença de dodecilsulfonato de sódio na concentração  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ : entre pH 2,5 e pH 8 a flotabilidade

permanece superior a 95%, conforme observado na figura 5.68. A partir de pH ocorre diminuição progressiva da % flotada até o valor de 30% em pH 12. Para a concentração  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  a flotabilidade é de cerca de 100% entre pH 2,5 e pH 3,5. A partir deste ponto ocorre lenta diminuição até pH 7,5, onde o valor de % flotada é de 77%. A flotabilidade diminui então rapidamente até atingir o valor de aproximadamente 30% em pH 12. O potencial zeta é invertido até o PIE, onde são observadas as quedas nas flotabilidades da turquesa. Assim como na wavellita, a hipótese de adsorção eletrostática é a mais razoável para justificar a elevada flotabilidade da turquesa até aproximadamente seu PIE. Esta adsorção se dá mais acentuadamente na turquesa do que na wavellita, devido à presença, além dos sítios superficiais contendo alumínio, de sítios superficiais contendo cobre.

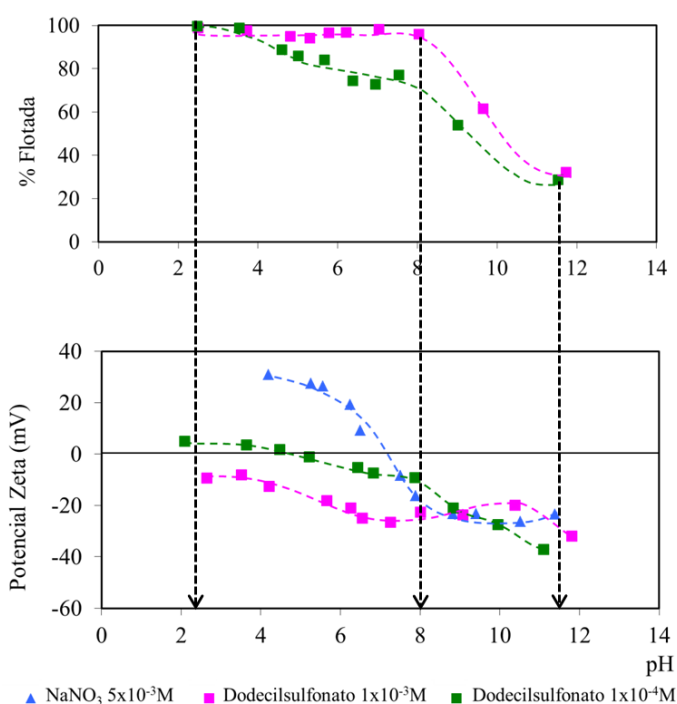


FIGURA 5.68: Flotabilidade e potencial zeta da turquesa com dodecilsulfonato de sódio em função pH.

Na figura 5.69 são apresentadas as curvas de flotabilidade dos minerais em função da concentração de dodecilsulfonato de sódio. Os ensaios para a apatita foram realizados em pH 6, para a wavellita em pH 2,5 e para a turquesa em pH 3. A apatita apresentou maior flotabilidade para menores concentrações de dodecilsulfonato. Para a

concentração  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ , as flotabilidades da turquesa e da wavellita foram praticamente nulas, enquanto para apatita foi de 25%. Para uma concentração dez vezes maior, as flotabilidades da turquesa e da wavellita praticamente não se alteram, enquanto a apatita atinge 60%. Para os três minerais, a flotabilidade máxima é obtida a partir de concentrações superiores a  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ .

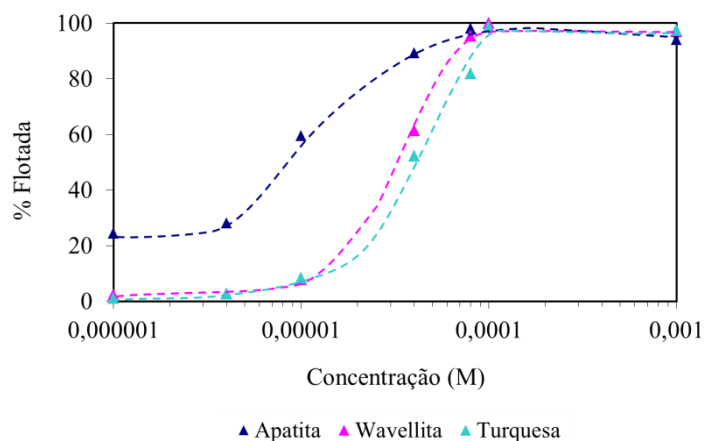


FIGURA 5.69: Flotabilidade da apatita, wavellita e turquesa em função da concentração de dodecilsulfonato de sódio.

### 5.3.5. Microflotação com depressor amilopectina

Os resultados dos ensaios de microflotação com depressor amilopectina são apresentados neste item. O efeito da presença deste reagente foi avaliado para o uso dos coletores octilamina, dodecilamina e oleato de sódio. A concentração dos reagentes coletores nestes ensaios foi  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ . Para a apatita e para a wavellita os ensaios foram realizados em pH 10,5, e para a turquesa os ensaios foram realizados em pH 11.

Na figura 5.70 são apresentadas as curvas de flotabilidade da apatita em função da concentração de amilopectina. A amilopectina não apresenta efeito depressor sobre a apatita na presença dos coletores avaliados, uma vez que as curvas de flotabilidade permanecem praticamente inalteradas desde a ausência do depressor até a concentração máxima utilizada (80mg/l). Observa-se que o potencial zeta da apatita permanece praticamente inalterado para todas as concentrações de amilopectina avaliadas, indicando que não ocorre nenhuma interação entre o depressor e o coletor. O potencial

zeta da apatita foi medido apenas na presença de amilopectina, sem adição dos coletores.

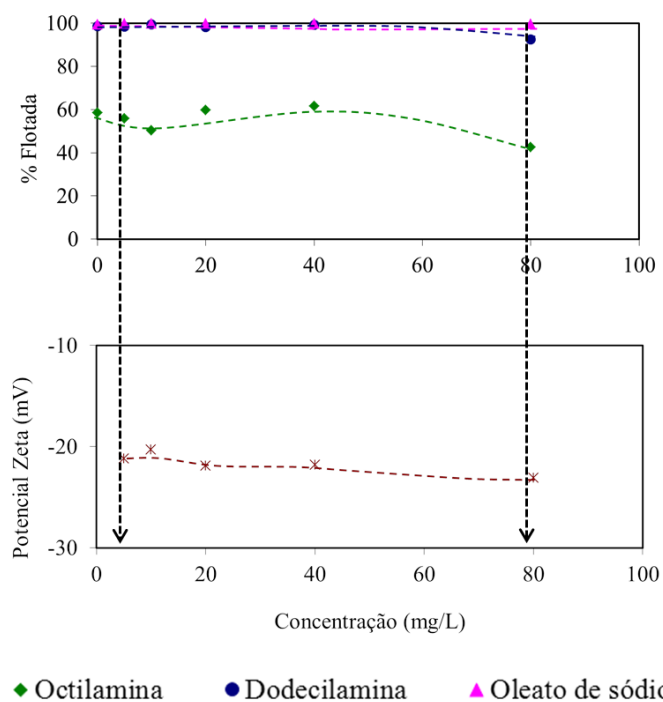


FIGURA 5.70: Flotabilidade da apatita com octilamina, dodecilamina e oleato de sódio e potencial zeta em função da concentração de amilopectina.

A amilopectina deprimiu levemente a wavelita na presença de octilamina: a flutabilidade cai de 100% na ausência do depressor para 70% na presença de 80mg/l, como pode ser observado na figura 5.71. No entanto, os resultados de potencial zeta mostram que não ocorrem interações entre o depressor e a wavelita. Para a dodecilamina e oleato de sódio, as flotabilidades permaneceram praticamente inalteradas.

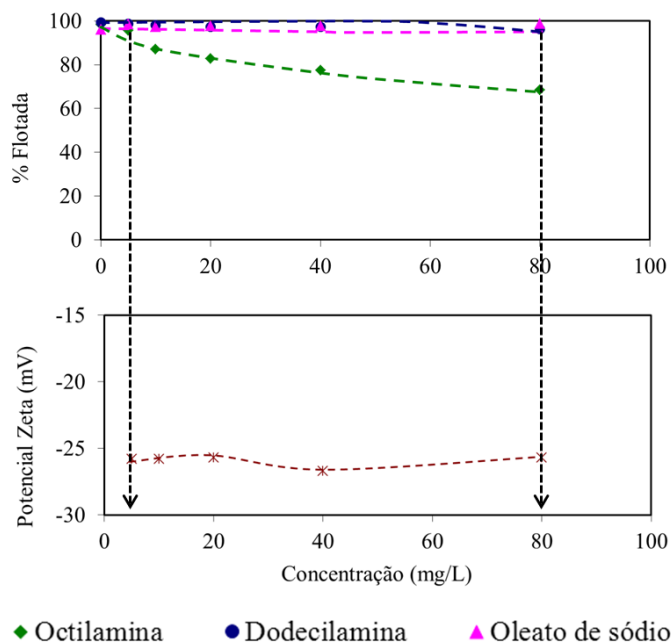


FIGURA 5.71: Flotabilidade da wavellita com octilamina, dodecilamina e oleato de sódio e potencial zeta em função da concentração de amilopectina.

A amilopectina em baixas concentrações reduziu a flotabilidade da turquesa para os três coletores, conforme pode ser observado na figura 5.72. Para a octilamina a flotabilidade caiu de 70% para 50% com a adição de 20mg/l de amilopectina. Esta redução foi de 90% para 55% para a dodecilamina e de 90% para 70% para o oleato de sódio. Para concentrações acima de 20mg/l a flotabilidade da turquesa permanece aproximadamente constante. As medidas de potencial zeta da turquesa na presença de amilopectina permanecem inalteradas para qualquer concentração de depressor.

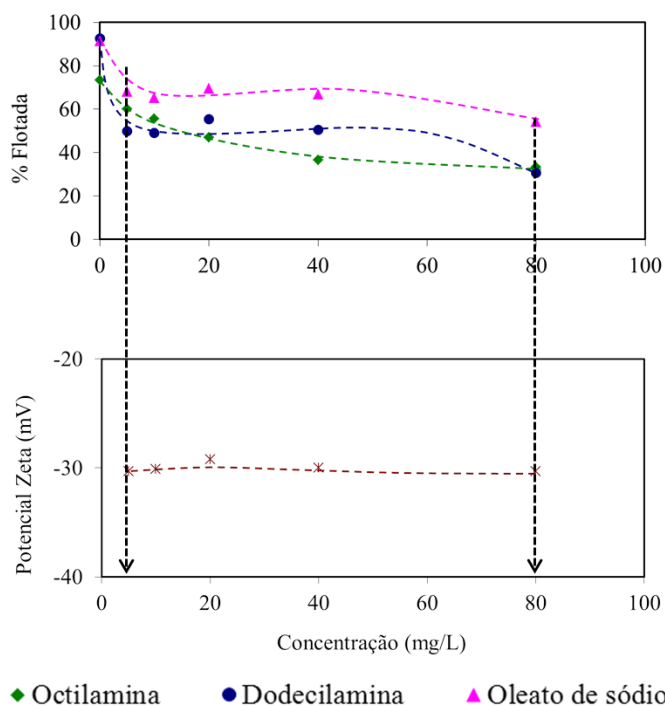


FIGURA 5.72: Flotabilidade da turquesa com octilamina, dodecilamina e oleato de sódio e potencial zeta em função da concentração de amilopectina.

#### 5.4. Resultados de flotação em escala de bancada

Os resultados da caracterização do minério, de flotação em escala de bancada e de análise de liberação são apresentados a seguir.

##### 5.4.1. Caracterização do minério

Os resultados das análises químicas da amostra cabeça utilizada nos ensaios de flotação em bancada são apresentados na tabela V.10. De acordo com estes resultados, conclui-se que o minério possui alto teor de ferro (62,59%) e baixo teor de sílica (3,48%). O teor de fósforo de 0,289% é considerado muito elevado e fora das especificações de mercado.

TABELA V.10: Análise química da amostra cabeça do minério da mina Jangada

Teores (%)									
Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	Mn	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	PPC	Fechamento
62,59	3,48	3,26	0,289	0,050	0,054	0,183	0,041	2,79	100,04

Segundo QUARESMA (2001), na produção de gusa (alto-forno) e de ferro esponja (redução direta) os minérios utilizados como matéria-prima (*lump ore, sinter e pellet feed*) devem apresentar teores médios de 65% de Fe, 3% de SiO<sub>2</sub>, 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e baixo fósforo. SOUZA (1999) *apud* FERNANDES (2008) resume as características comerciais dos produtos granulados utilizados nestes dois processos siderúrgicos. Segundo o autor, os teores de fósforo aceitáveis para os processos de redução direta e alto forno são 0,050-0,06% e 0,06-0,07%, respectivamente. De acordo com a análise química do minério estudado, nota-se que é necessária uma redução de aproximadamente cinco vezes no teor de fósforo para que o minério atenda as especificações comerciais.

Na figura 5.73 é apresentado o difratograma de raios X da amostra de minério de Jangada.

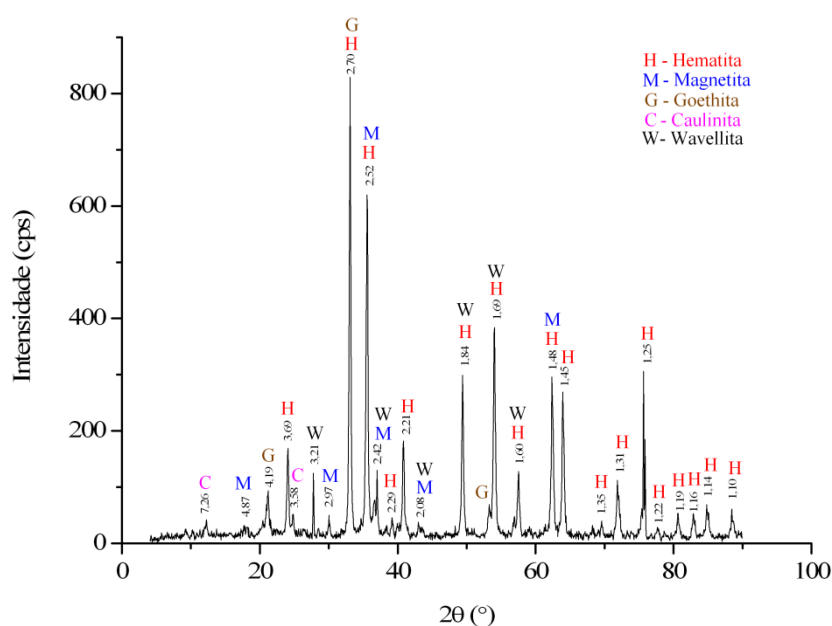


FIGURA 5.73: Difratograma da amostra de minério de ferro da mina Jangada.



A fase mais presente na amostra é a hematita, sendo que os minerais magnetita e goethita também foram detectados e aparecem no difratograma com menor frequência. Como minerais de ganga foram detectados a wavellita e a caulinita, sendo a wavellita o principal contaminante do minério.

Na figura 5.74 são apresentadas duas imagens de elétrons retroespalhados obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) da fração granulométrica -150+106 $\mu$ m que foi preparada em seção polida. As análises semiquantitativas por EDS das regiões numeradas são apresentadas na tabela V.11.

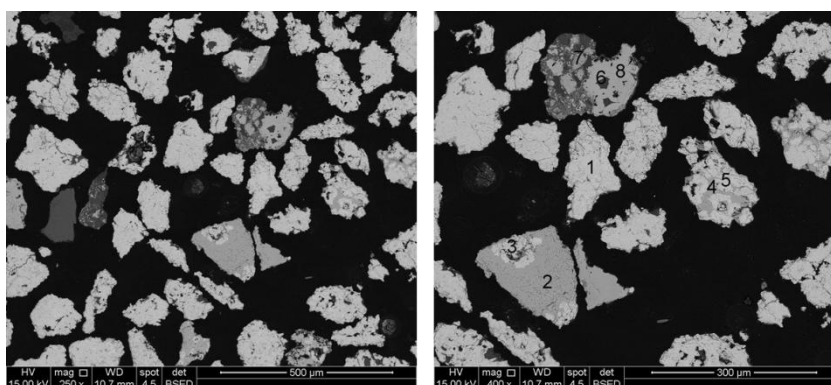


FIGURA 5.74: Imagens de elétrons retroespalhados da fração granulométrica - 150+106 $\mu$ m em seção polida.

TABELA V.11: Análise por EDS das partículas numeradas da fração -150+106 $\mu$ m

Elemento	% Massa							
	1	2	3	4	5	6	7	8
O	18,96	29,38	19,15	29,46	18,23	40,85	20,98	28,13
Al	0,21	2,87	0,39	2,62	0,00	28,23	2,48	0,57
Si	0,43	1,78	0,30	2,12	0,31	29,65	0,78	1,60
P	0,18	1,04	0,19	0,82	0,11	0,08	0,94	0,65
Fe	80,22	64,93	79,97	64,98	81,35	1,19	74,82	69,05
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

De acordo com a figura 5.74 pode-se observar a ocorrência de várias partículas mistas nessa faixa granulométrica. A partícula 1, de acordo com a análise por EDS, é uma partícula de óxido de ferro, e provavelmente trata-se de hematita, por ser o principal mineral minério do depósito de origem. Na partícula mista onde são numeradas as

regiões 2 e 3 são detectadas maiores distribuições de alumínio e fósforo na região 2, ao passo que na região 3 o ferro e o oxigênio predominam. Na partícula mista numerada com as regiões 4 e 5 também predominam o ferro e o oxigênio, porém na região 4 os teores de fósforo, alumínio e silício são ligeiramente superiores. A tonalidade mais intensa da região 4 e a análise por EDS indicam que esta é uma partícula mista de goethita e hematita, com possível contaminação por fosfato e silicato. Na figura 5.75 é apresentada uma imagem desta partícula.

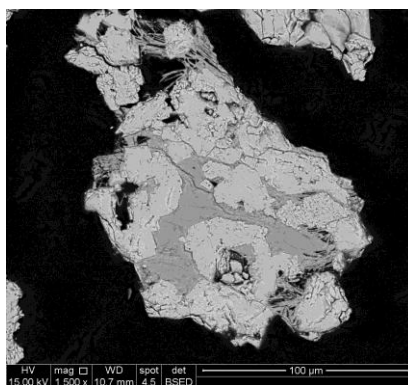


FIGURA 5.75: Imagens de elétrons retroespalhados das regiões 4 e 5.

Na partícula mista numerada com as regiões 6, 7 e 8 é observada também a cimentação de grãos de óxidos de ferro, porém os elevados valores de % em massa obtidos para alumínio e silício indicam tratar-se de uma partícula mista de aluminossilicato e óxido de ferro. Na região 6 estes elementos apresentam os maiores valores de % em massa, enquanto o fósforo é baixo (0,08%). Já na região 7 estes elementos apresentam valores consideravelmente menores, enquanto o fósforo aumenta para 0,94%. Nestas análises não foram observadas partículas liberadas de fosfato, porém o fósforo foi detectado com valores consideráveis em quase todas as partículas. Este fato pode ser indicativo da ocorrência do fósforo como fosfatos nanométricos ou como substituições em redes cristalinas de outros minerais, como a goethita.

Na figura 5.76 são apresentadas as imagens de elétrons retroespalhados da fração granulométrica -106+75µm. A presença de partículas mistas também é considerável nesta fração, como pode ser observado nas regiões numeradas como 2 e 3, e a partícula 5. As análises por EDS são apresentadas na tabela V.12.

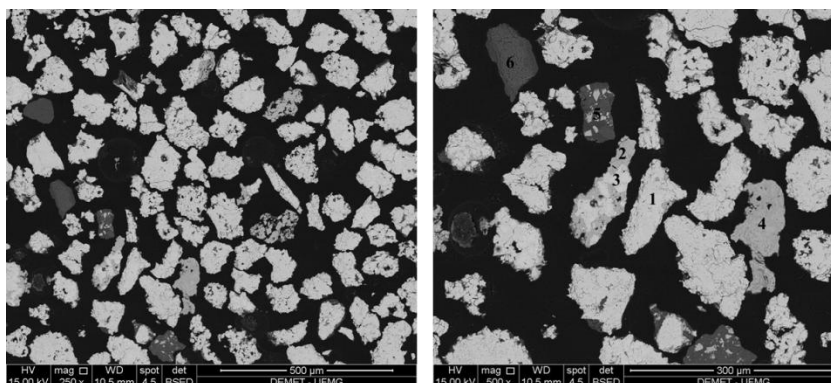


FIGURA 5.76: Imagens de elétrons retroespalhados da fração granulométrica - 106+75µm.

TABELA V.12: Análise por EDS das partículas numeradas da fração -106+75µm

Elemento	% Massa					
	1	2	3	4	5	6
O	19,51	26,88	19,74	25,58	39,18	44,76
Al	0,21	0,84	0,38	2,41	28,10	35,82
Si	0,26	1,31	0,23	1,88	30,44	2,62
P	0,29	1,41	0,00	0,74	0,00	7,47
Fe	79,73	69,56	79,65	69,39	2,28	9,33
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

De acordo com a análise por EDS, a partícula 1 provavelmente é uma partícula de hematita e encontra-se liberada. A partícula 6, também liberada, é uma partícula de fosfato de alumínio, considerando os elevados valores obtidos para o fósforo (7,47%) e para o alumínio (35,82%). A partícula 5 é notadamente um aluminossilicato, com pequenos cristais intercrescidos de óxidos de ferro. A partícula mista numerada com as regiões 2 e 3 apresenta o mesmo aspecto da partícula mista de goethita e hematita apresentada na figura 5.76. De acordo com a análise por EDS, tratam-se de óxidos de ferro, porém a diferença de tonalidade e morfologia entre as regiões indicam novamente a cimentação da hematita pela goethita. Nota-se que na região 2 considerada como goethita, o fósforo apresenta % em massa considerável, reforçando que este elemento esteja presente na forma de substituições na rede cristalina da goethita ou na forma de cristais nanométricos. Na figura 5.77 é apresentada uma imagem por elétrons retroespalhados desta partícula.

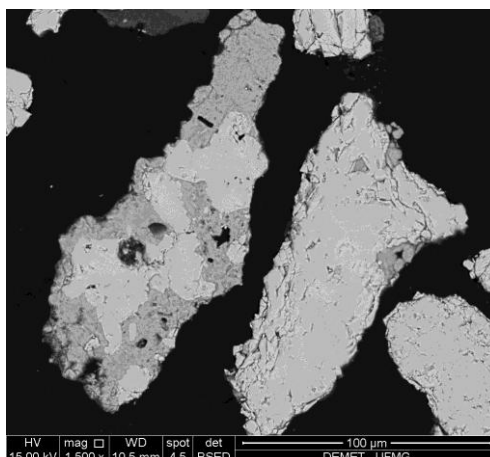


FIGURA 5.77: Imagens de elétrons retroespalhados das regiões 2 e 3.

#### 5.4.2. Análise granulométrica e fragmentação

As curvas referentes à distribuição granulométrica do minério após as etapas de fragmentação são apresentadas na figura 5.78. Após a britagem terciária, aproximadamente 20% do minério foi passante em 106 $\mu$ m. Fez-se necessária então a cominuição em moinho de bolas, onde foi avaliado o efeito do tempo de moagem na distribuição granulométrica do minério.

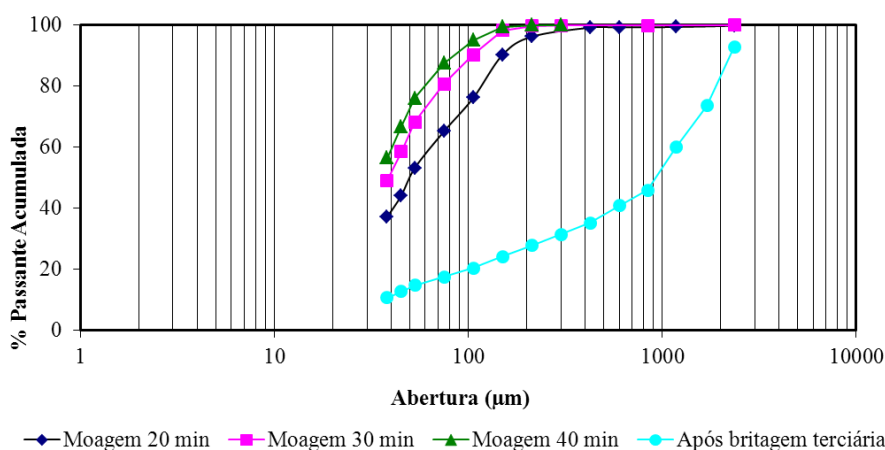


FIGURA 5.78: Análise granulométrica dos produtos da fragmentação.

A moagem com 20 minutos gerou cerca de 76% passante em 106 $\mu$ m, valor considerado baixo para a etapa de flotação. Os ensaios com 30 e 40 minutos levaram aos melhores resultados, onde as porcentagens em passante acumulada em 106 $\mu$ m foram

aproximadamente 90 e 95%, respectivamente. Optou-se então pela moagem de 40 minutos para a geração de massa para alimentação dos ensaios de flotação.

### 5.4.3. Deslamagem

Após a moagem o minério foi deslamado para retirada da fração -10 $\mu$ m antes da flotação. Os resultados das análises químicas e das distribuições dos elementos dos produtos da deslamagem são apresentados nas tabelas V.13 e V.14.

TABELA V.13: Análise química dos produtos da deslamagem

Produtos	Massa (g)	Teores				
		Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	PPC
Alim. recal.	23028,63	62,53	3,48	3,12	0,282	2,79
Deslamado	20023,8	64,34	2,70	2,15	0,218	2,13
Lama	3004,83	50,50	8,69	9,59	0,708	7,16

TABELA V.14: Distribuição dos elementos nos produtos da deslamagem

Produtos	Distribuição (%)					
	Massa	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	PPC
Alim. recal.	100	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Deslamado	86,95	89,46	67,43	59,90	67,23	66,47
Lama	13,05	10,54	32,57	40,10	32,77	33,53

Observa-se pela análise química que na deslamagem a redução do fósforo no produto deslamado não foi considerável, de 0,282% (alimentação recalculada) para 0,218%. Porém o teor deste elemento na lama foi 0,708%, o que gerou uma recuperação de 32,77% de fósforo na lama. O elevado teor de fósforo na lama pode ser devido à associação deste elemento à minerais mais friáveis, favorecendo sua presença preferencialmente em frações mais finas.

A perda de ferro na lama foi de 10,54%. A redução do teor de alumina foi mais significativa, passando de 3,12% para 2,15% no deslamado. O teor de alumina na lama foi de 9,59% e sua recuperação no rejeito foi de 40,10%.

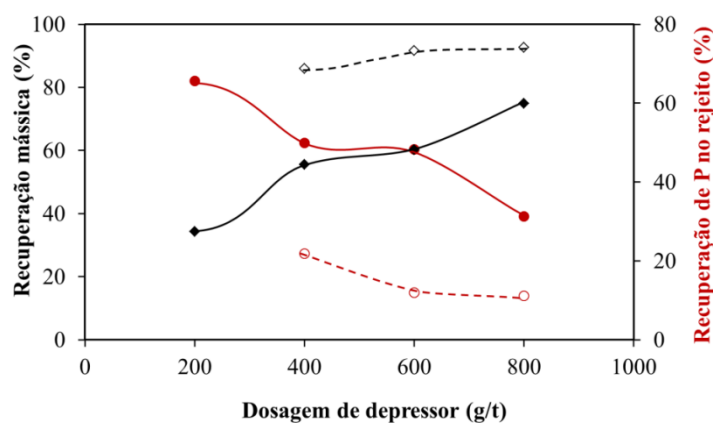
#### 5.4.4. Flotação

As tabelas com os resultados das distribuições dos elementos químicos analisados nos produtos da flotação são apresentadas no anexo XI.

Os resultados dos ensaios de flotação com emprego de Floatan T1 (tanino) como depressor e amina Tomamine PA14F30 (éter amina) como coletor são apresentados na tabela V.15 e no gráfico da figura 5.79. As reduções obtidas para os teores de fósforo não foram expressivas para estas condições. O melhor resultado foi obtido no ensaio 3 com o emprego de Floatan T1 na dosagem de 600g/t e Tomamine PA14F30 na dosagem de 200g/t. A redução do teor de fósforo foi de 0,213% para 0,183%. A recuperação mássica para este ensaio foi aproximadamente 60%, como pode se observado na figura 5.79. Com o aumento da dosagem de depressor foi observado aumento na recuperação mássica e diminuição da recuperação de fósforo no rejeito sem ganho na seletividade.

TABELA V.15: Resultados dos ensaios com Floatan T1 e Tomamine PA14F30

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Teores (%)					
						%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC	Massa (g)
1	Floatan T1 200	Tomamine PA14F-30 200	10,4	9,7	Alimentação rec.	64,60	2,60	2,07	0,209	2,05	497,69
					Flotado	63,90	3,30	2,33	0,209	2,06	327,09
					Deprimido	65,94	1,27	1,57	0,210	2,04	170,60
2	Floatan T1 400	Tomamine PA14F-30 200	10,5	10,15	Alimentação rec.	64,88	2,54	1,97	0,205	1,99	495,08
					Flotado	63,00	4,22	2,68	0,230	2,16	220,26
					Deprimido	66,39	1,19	1,40	0,185	1,85	274,82
3	Floatan T1 600	Tomamine PA14F-30 200	10,5	9,7	Alimentação rec.	64,16	2,85	2,32	0,213	2,07	498,26
					Flotado	62,17	4,48	3,10	0,259	2,58	198,09
					Deprimido	65,47	1,78	1,81	0,183	1,74	300,17
4	Floatan T1 800	Tomamine PA14F-30 200	10,6	10,5	Alimentação rec.	64,55	2,60	2,04	0,207	2,06	496,26
					Flotado	62,25	3,99	3,16	0,258	2,74	124,69
					Deprimido	65,32	2,14	1,67	0,190	1,83	371,57
5	Floatan T1 200	Tomamine PA14F-30 100	10,6	10,3	Alimentação rec.	64,87	2,54	1,95	0,204	1,99	494,05
					Flotado	59,58	7,14	3,91	0,292	2,69	108,94
					Deprimido	66,37	1,24	1,39	0,179	1,79	385,11
6	Floatan T1 400	Tomamine PA14F-30 50	10,6	10,3	Alimentação rec.	64,35	2,81	2,20	0,197	1,87	487,44
					Flotado	57,83	8,64	4,55	0,307	2,85	68,54
					Deprimido	65,42	1,86	1,82	0,179	1,71	418,90
7	Floatan T1 600	Tomamine PA14F-30 50	10,6	10,5	Alimentação rec.	64,59	2,53	1,90	0,199	2,00	492,78
					Flotado	58,56	6,75	4,51	0,287	3,39	41,03
					Deprimido	65,14	2,15	1,66	0,191	1,87	451,75
8	Floatan T1 800	Tomamine PA14F-30 50	10,6	10,4	Alimentação rec.	65,02	2,40	1,82	0,196	1,96	487,98
					Flotado	59,62	5,77	4,29	0,294	3,39	36,10
					Deprimido	65,45	2,13	1,62	0,188	1,85	451,88



Linhas cheias: Tomamine PA14 200g/t; linhas tracejadas: Tomamine PA14 50g/t

FIGURA 5.79: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios 1 a 4 e 6 a 8.

Na tabela V.16 e na figura 5.80 são apresentados os resultados dos ensaios com Floatan T1 e Tomamine DA1430 (éter diamina). O emprego deste coletor também não foi suficiente para se alcançar resultados consideráveis na redução do teor de fósforo utilizando-se o tanino como depressor. O melhor resultado foi obtido com o emprego de 100g/t de Floatan T1 e 100g/t de Tomamine DA1430 (ensaio 9). O teor de fósforo foi reduzido de 0,203% para 0,177% neste ensaio. A recuperação mássica obtida foi aproximadamente 80%, mostrando que a seletividade foi melhorada com a diminuição da dosagem de depressor e com o emprego da éter diamina. Para dosagens elevadas de depressor nestes ensaios, a recuperação de fósforo no rejeito caiu consideravelmente, enquanto a recuperação mássica não variou significativamente. Esses resultados indicam que o tanino deprime tanto os óxidos de ferro quanto os fosfatos, uma vez que a massa destes minerais de ganga no minério é baixa e não afeta tanto a recuperação mássica quanto afeta o teor do fósforo no concentrado. Desta forma, o tanino não foi um depressor seletivo para este sistema.

TABELA V.16: Resultados dos ensaios com Floatan T1 e Tomamine DA1430

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Teores (%)					
						%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC	Massa (g)
9	Floatan T1 100	Tomamine DA14-30 100	10,5	10,12	Alimentação rec.	64,30	2,77	2,13	0,203	2,03	495,78
					Flotado	57,94	8,31	4,59	0,317	3,09	93,42
					Deprimido	65,78	1,48	1,56	0,177	1,78	402,36
10	Floatan T1 200	Tomamine DA14-30 100	10,5	10,13	Alimentação rec.	64,68	2,59	1,99	0,199	1,98	488,21
					Flotado	59,36	7,19	3,99	0,282	2,88	96,97
					Deprimido	66,00	1,45	1,50	0,179	1,76	391,24
11	Floatan T1 400	Tomamine DA14-30 100	10,5	10,19	Alimentação rec.	64,54	2,71	2,08	0,206	2,00	493,08
					Flotado	58,84	7,77	3,99	0,290	2,82	89,00
					Deprimido	65,79	1,60	1,66	0,188	1,82	404,08
12	Floatan T1 600	Tomamine DA14-30 100	10,5	10,19	Alimentação rec.	64,95	2,48	1,90	0,201	1,96	493,57
					Flotado	58,10	7,69	4,65	0,293	3,29	54,06
					Deprimido	65,79	1,84	1,56	0,190	1,80	439,51



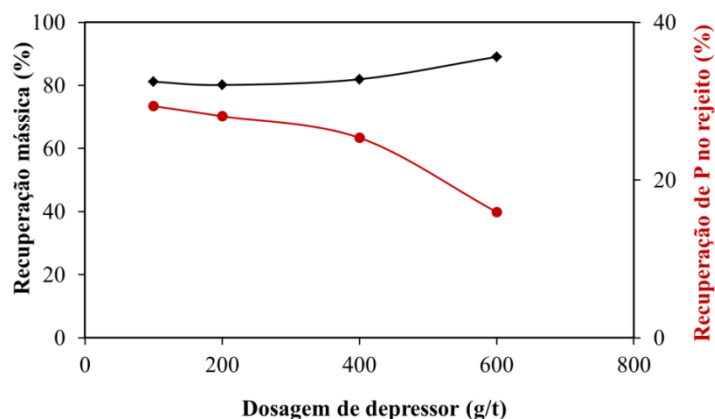
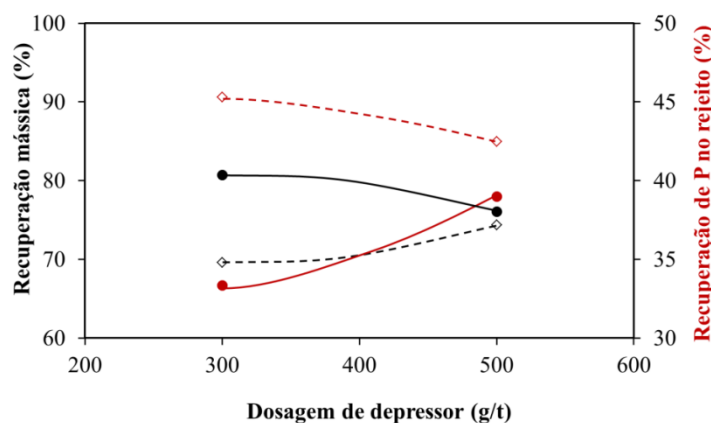


FIGURA 5.80: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios de 9 a 12.

O amido de milho também foi avaliado como depressor nos ensaios de flotação. Na tabela V.17 e no gráfico da figura 5.81 são apresentados os resultados dos ensaios com amido e Tomamine DA1430. Observa-se que os teores de fósforo obtidos no concentrado são mais baixos que os teores obtidos nos ensaios com tanino. Os ensaios 13 e 14 foram ensaios realizados com dois estágios de flotação com adição de 50g/t de amina em cada estágio, variando-se a dosagem de amido. Nos ensaios 15 e 16 foram mantidas as mesmas condições, porém a flotação se deu em estágio único. O melhor resultado foi obtido no ensaio 14 em dois estágios com 500g/t de amido. A redução do teor de fósforo foi de 0,207% para 0,160%, e a recuperação mássica foi de aproximadamente 75%. Como esperado, a recuperação mássica foi menor para os ensaios em dois estágios, como pode ser observado na figura 5.81. Foi realizado também um ensaio com 500g/t de amido e 150g/t de amina em único estágio de flotação. O teor de fósforo foi reduzido de 0,209% para 0,160% e a recuperação mássica obtida para este ensaio foi de aproximadamente 70%.

TABELA V.17: Resultados dos ensaios com amido e Tomamine DA1430

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Teores (%)					
						%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC	Massa (g)
13	Amido 300	Tomamine DA14-30 50 - 50	10,6	9,76	Alimentação rec.	64,73	2,59	2,06	0,209	2,00	493,25
					Flotado 1	54,57	9,65	6,42	0,402	4,49	58,19
					Flotado 2	62,99	4,19	2,83	0,253	2,04	91,86
					Deprimido	66,92	0,97	1,12	0,164	1,57	343,20
14	Amido 500	Tomamine DA14-30 50 - 50	11	10,45	Alimentação rec.	64,73	2,61	2,09	0,207	2,01	498,19
					Flotado 1	57,09	7,91	5,18	0,359	3,85	73,33
					Flotado 2	59,61	6,38	4,29	0,321	2,86	54,35
					Deprimido	66,99	1,01	1,15	0,160	1,52	370,51
15	Amido 300	Tomamine DA14-30 100	10,8	10,2	Alimentação rec.	64,49	2,69	2,19	0,212	2,01	502,27
					Flotado	56,49	8,60	5,49	0,366	3,75	96,91
					Deprimido	66,40	1,28	1,40	0,175	1,59	405,36
16	Amido 500	Tomamine DA14-30 100	11	10,28	Alimentação rec.	64,54	2,65	2,12	0,211	2,09	491,63
					Flotado	58,21	7,38	4,69	0,343	3,38	117,72
					Deprimido	66,53	1,16	1,31	0,169	1,68	373,91
17	Amido 500	Tomamine DA14-30 150	11,2	10,3	Alimentação rec.	64,75	2,61	2,06	0,209	2,08	497,76
					Flotado	59,95	6,12	4,09	0,315	3,07	157,96
					Deprimido	66,98	0,98	1,12	0,160	1,62	339,80



Linhas cheias: estágio único; linhas tracejadas: dois estágios

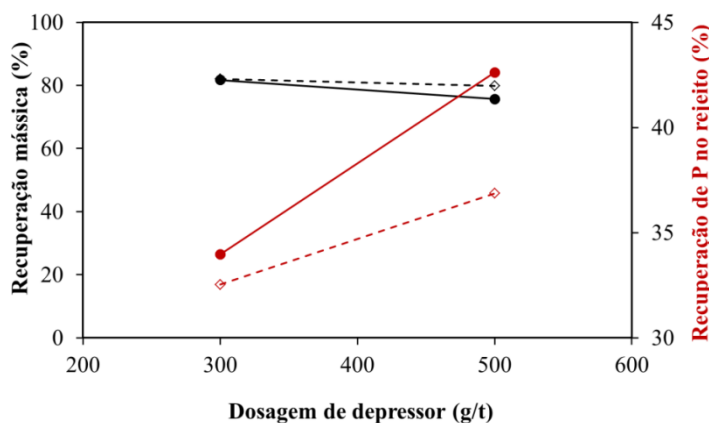
FIGURA 5.81: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios de 13 a 16.

Na tabela V.18 e na figura 5.82 são apresentados os resultados de flotação com emprego de amido e Tomamine PA14F30. Os ensaios 18 e 19 foram realizados em dois estágios, enquanto os ensaios 20 a 22 foram realizados em estágio único. O melhor resultado foi obtido no ensaio 19. A redução do teor de fósforo foi de 0,212% para 0,161% e a

recuperação mássica foi aproximadamente 80%. Também foi realizado o ensaio 22 com 500g/t de amido e 150g/t de amina. A redução do fósforo foi de 0,213% para 0,166%.

TABELA V.18: Resultados dos ensaios com amido e Tomamine PA14F30

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Teores (%)					
						%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC	Massa (g)
18	Amido 300	Tomamine PA14F-30 50 - 50	10,8	10,9	Alimentação rec.	64,79	2,53	2,00	0,204	2,05	495,81
					Flotado 1	53,39	10,53	6,95	0,430	4,73	52,00
					Flotado 2	58,96	7,24	4,32	0,309	2,99	38,87
					Deprimido	66,81	1,05	1,14	0,165	1,62	404,94
19	Amido 500	Tomamine PA14F-30 50 - 50	10,9	10,45	Alimentação rec.	64,61	2,65	2,08	0,212	2,11	497,93
					Flotado 1	55,48	9,39	5,96	0,401	3,93	76,37
					Flotado 2	60,11	5,95	4,19	0,324	2,92	44,61
					Deprimido	66,99	0,90	1,05	0,161	1,64	376,95
20	Amido 300	Tomamine PA14F-30 100	10,6	10,2	Alimentação rec.	64,70	2,49	2,02	0,209	2,08	498,03
					Flotado	55,98	9,05	5,58	0,379	3,95	89,43
					Deprimido	66,61	1,06	1,24	0,172	1,67	408,60
21	Amido 500	Tomamine PA14F-30 100	10,9	10,1	Alimentação rec.	64,73	2,49	1,99	0,204	2,10	499,54
					Flotado	56,90	8,33	5,22	0,373	3,76	100,66
					Deprimido	66,70	1,02	1,17	0,161	1,68	398,88
22	Amido 500	Tomamine PA14F-30 150	10,9	10,1	Alimentação rec.	64,62	2,58	2,08	0,213	2,12	499,43
					Flotado	58,26	7,32	4,77	0,356	3,54	123,68
					Deprimido	66,72	1,02	1,19	0,166	1,65	375,75



Linhas cheias: estágio único; linhas tracejadas: dois estágios.

FIGURA 5.82: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios 18 a 22.

Os ensaios número 23 a 27 são referentes à avaliação do efeito da adição de óleo diesel como reforçador de coleta. Os resultados destes ensaios são apresentados na tabela V.19

e na figura 5.83. O melhor resultado foi obtido no ensaio 27 com emprego de amido na dosagem de 500g/t e Tomamine DA1430 e óleo diesel na dosagem de 250g/t cada. O teor de fósforo foi reduzido de 0,207% para 0,160%, e a recuperação mássica foi aproximadamente 74%. Observa-se pelo gráfico da figura 5.83 que o aumento na dosagem de amina e óleo diesel acarreta no aumento da recuperação de fósforo no rejeito, enquanto a recuperação não sofre variações significativas. Estes resultados mostram que o óleo diesel aumentou o poder de coleta da amina sem perda na seletividade.

TABELA V.19: Resultados dos ensaios com amido, Tomamine DA1430 e óleo diesel

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Teores (%)					
						%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC	Massa (g)
23	Amido 300	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 100 - 100	10,76	10,19	Alimentação rec.	64,79	2,50	2,00	0,207	2,11	501,47
					Flotado	58,62	7,19	4,51	0,323	3,34	117,89
					Deprimido	66,69	1,06	1,23	0,171	1,73	383,58
24	Amido 500	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 100 - 100	10,76	10,25	Alimentação rec.	64,55	2,61	2,06	0,208	2,11	498,70
					Flotado	58,85	6,97	4,43	0,330	3,27	126,84
					Deprimido	66,49	1,12	1,25	0,166	1,71	371,86
25	Amido 500	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 150 - 150	10,86	10	Alimentação rec.	64,59	2,65	2,15	0,214	2,05	499,52
					Flotado	59,10	6,67	4,53	0,325	3,11	143,22
					Deprimido	66,79	1,03	1,20	0,169	1,63	356,30
26	Amido 500	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 200 - 200	10,8	10,3	Alimentação rec.	64,48	2,67	2,13	0,215	2,08	500,28
					Flotado	59,45	6,56	4,30	0,323	3,10	143,57
					Deprimido	66,50	1,10	1,25	0,171	1,67	356,71
27	Amido 500	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 250 - 250	11,2	10,38	Alimentação rec.	64,65	2,62	2,05	0,207	2,11	500,24
					Flotado	59,56	6,46	4,22	0,326	3,00	142,78
					Deprimido	66,69	1,08	1,19	0,160	1,76	357,46

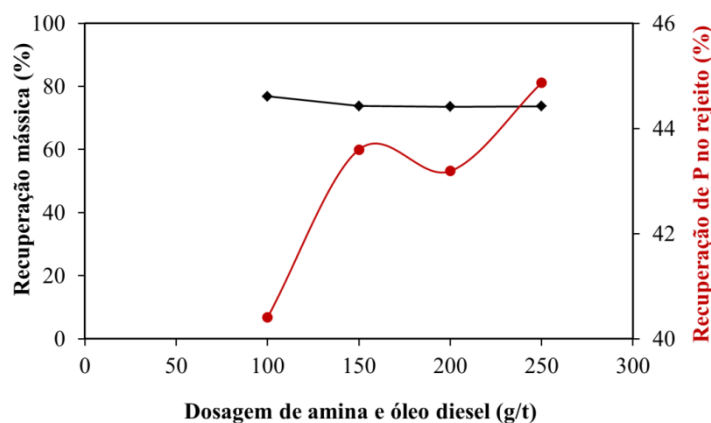


FIGURA 5.83: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios 24 a 27.

A variação da dosagem de amina (Tomamine DA1430) sem emprego de óleo diesel foi avaliada nos ensaios 28 a 31. Os resultados destes ensaios são apresentados na tabela V.20 e na figura 5.84. Pode-se observar que sem o óleo diesel os resultados obtidos para o fósforo no concentrado são ligeiramente inferiores. O melhor resultado foi obtido no ensaio 30 onde a redução do fósforo foi de 0,212% para 0,166%. A recuperação mássica foi aproximadamente 80%.

TABELA V.20: Resultados dos ensaios de variação da dosagem de Tomamine DA1430

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Teores (%)					
						%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC	Massa (g)
28	Amido 500	Tomamine DA14-30 100	10,7	10,4	Alimentação rec.	64,62	2,55	2,08	0,212	2,11	497,70
					Flotado	56,10	9,01	5,53	0,379	3,89	89,90
					Deprimido	66,50	1,12	1,32	0,175	1,72	407,80
29	Amido 500	Tomamine DA14-30 150	10,7	10,4	Alimentação rec.	64,72	2,53	2,05	0,213	2,10	496,10
					Flotado	56,21	8,92	5,51	0,395	3,93	93,50
					Deprimido	66,70	1,05	1,25	0,171	1,67	402,60
30	Amido 500	Tomamine DA14-30 200	11	10,4	Alimentação rec.	64,30	2,66	2,10	0,212	2,13	499,30
					Flotado	57,02	8,21	5,14	0,387	3,67	103,10
					Deprimido	66,20	1,22	1,31	0,166	1,73	396,20
31	Amido 500	Tomamine DA14-30 250	10,7	10,6	Alimentação rec.	64,56	2,56	2,04	0,207	2,14	496,00
					Flotado	55,50	9,16	5,61	0,405	4,05	88,80
					Deprimido	66,53	1,12	1,26	0,164	1,72	407,20

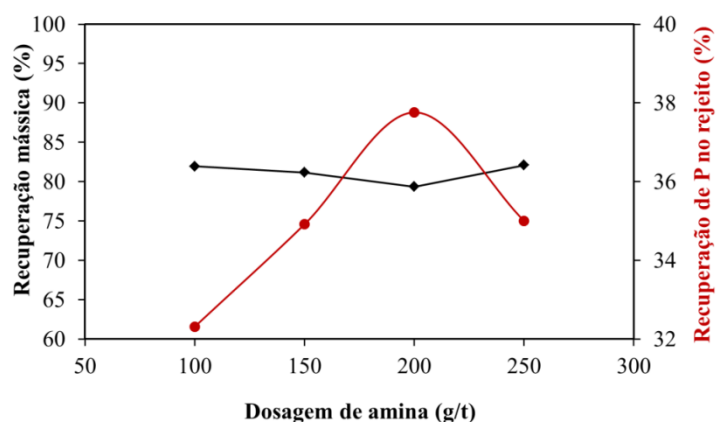


FIGURA 5.84: Recuperação mássica e recuperação de fósforo no rejeito para os ensaios 28 a 31.

Na figura 5.85 pode ser observado o fluxograma com balanço de massas simplificado para o melhor ensaio de flotação em escala de bancada, que foi obtido com o emprego de 500g/t de amido e 100g/t de éter amina em dois estágios de flotação, em pH 10,9.

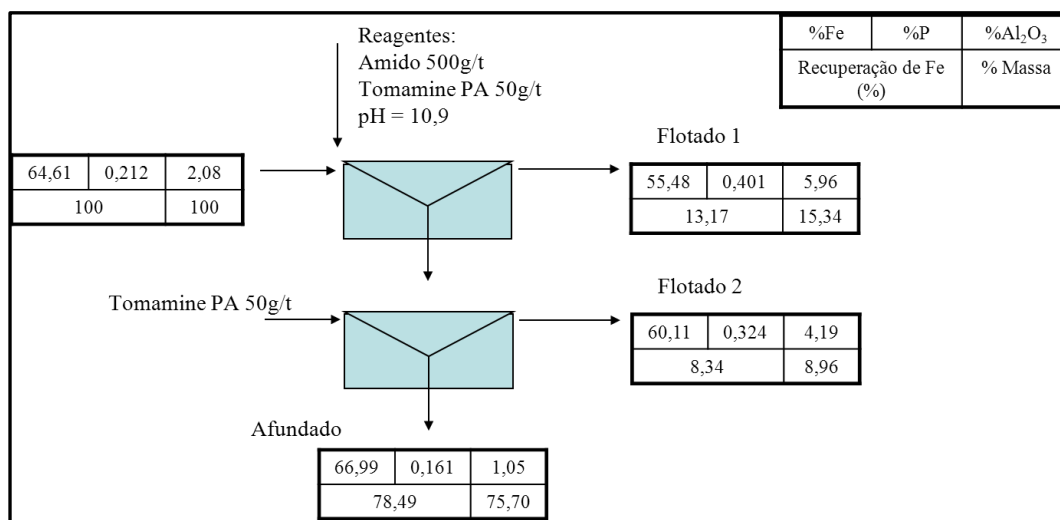


FIGURA 5.85: Fluxograma do melhor resultado de flotação em escala de bancada.

Os resultados de flotação mostraram que, de forma geral, o aumento na dosagem de amina para uma dosagem fixa de amido diminui o teor de fósforo do concentrado até um limite máximo. Após este valor limite, a redução do fósforo já não é significativa e até mesmo sofre queda em algumas condições. Este fato pode ser atribuído à forma de ocorrência do fósforo e ao grau de liberação do minério. De acordo com as análises obtidas por MEV/EDS e com alguns dados da literatura (FERNANDES, 2008; COUTO, 2009; NUNES, 2009), o fósforo na mina Jangada ocorre tanto na forma de fosfatos secundários quanto associado aos óxidos e hidróxidos de ferro. Desta forma, os resultados de flotação indicam que a redução obtida para o fósforo é devida à flotação de partículas liberadas de fosfatos secundários, ao passo que o teor residual é atribuído ao fósforo não liberado e/ou que ocorre como substituições nas estruturas cristalinas dos minerais de ferro.

#### 5.4.5. Análise de liberação

O grau de liberação do minério foi analisado para quatro frações granulométricas através da análise de imagens por elétrons retroespalhados obtidas por MEV de seções

polidas, pelo software LibMin<sup>®</sup>. Na figura 5.86 são apresentadas as imagens das últimas seções analisadas no LibMin<sup>®</sup> para cada fração granulométrica. As partículas de cor azul são os minerais de ferro e as partículas de cor vermelha são os minerais de ganga. Pela análise das imagens pode-se observar que a amostra apresenta elevado grau de liberação a partir da fração -150 $\mu\text{m}$ . No entanto, pequenos pontos vermelhos podem ser notados em todas as frações, inclusive na fração -53 $\mu\text{m}$ .

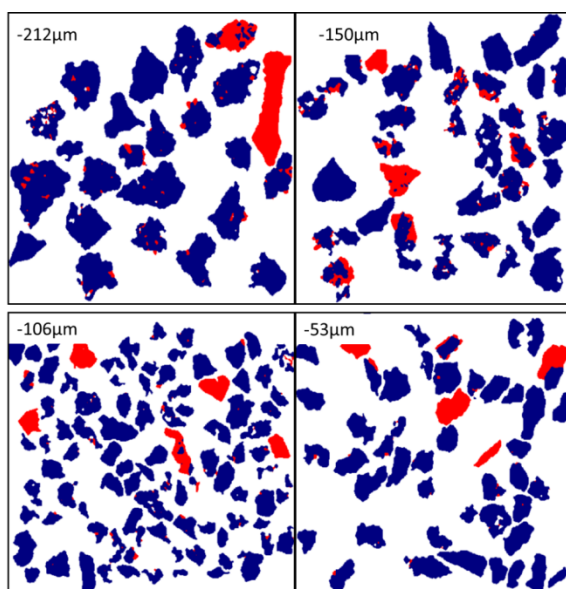


FIGURA 5.86: Análise de liberação do minério no LibMin<sup>®</sup> para quatro frações granulométricas distintas.

Os resultados das porcentagens liberadas fornecidos pelo programa para cada fração granulométrica são apresentados no gráfico da figura 5.87. Os dados são plotados em função da granulometria passante na abertura “x”, aqui denominada como diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ ). De acordo com o gráfico, a amostra utilizada nos ensaios de flotação ( $95\% < 106\mu\text{m}$ ) apresenta grau de liberação maior que 92%.

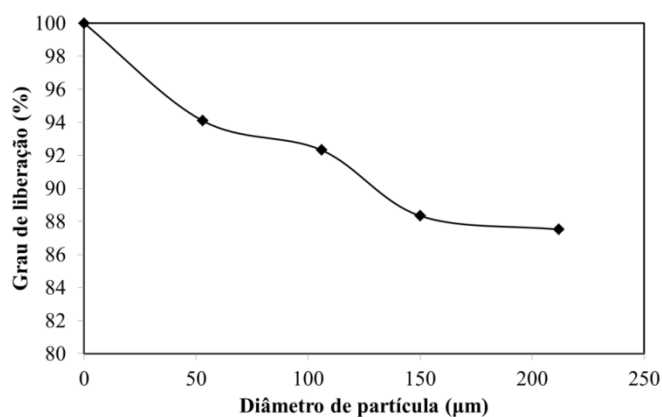


FIGURA 5.87: Grau de liberação para diferentes frações granulométricas.

O programa LibMin<sup>®</sup> utilizado no cálculo do grau de liberação não diferencia os óxidos e hidróxidos de ferro, considerando todos como minerais úteis. Assim, a goethita mesmo associada a contaminantes como fosfatos e aluminossilicatos é considerada como mineral útil. Mesmo considerando este fato, nota-se que a amostra apresenta excelente grau de liberação.

Como base nos resultados de caracterização, de flotação e na análise de liberação, pode-se concluir que o fósforo no minério estudado ocorre tanto na forma de fosfatos secundários como também associado à goethita e, possivelmente, a outros minerais de ferro. A associação do fósforo com outros minerais pode se dar na forma de cristais nanométricos de fosfatos ou como substituições nas redes cristalinas de óxidos e hidróxidos de ferro. Estas possíveis formas de associação são, portanto, os principais fatores que afetam diretamente na eficiência da flotação como método de separação do fósforo do minério estudado.



## 6. CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização da wavellita, da turquesa, da senegalita e da apatita permitiram identificar o elevado grau de pureza das amostras, assim como suas principais propriedades físicas, mineralógicas e morfológicas. A turquesa apresentou maior área superficial específica, o que era esperado, devido ao seu hábito maciço e terroso. O difratograma de raios X da amostra mostrou leve tendência à amorfização, confirmando o resultado de área superficial específica. A wavellita se mostrou como mineral mais poroso na fração  $-300+106\mu\text{m}$ , provavelmente devido ao seu hábito fibroso.

As análises por espectrometria no infravermelho mostraram a presença dos principais grupos iônicos constituintes das amostras. Em todos os espectros as principais bandas de vibração referentes aos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  foram observadas, principalmente nas regiões entre  $900-1100\text{cm}^{-1}$ . No espectro obtido para a apatita, o deslocamento da banda de vibração do grupo OH para  $3525\text{cm}^{-1}$ , característico de interações entre o flúor e os grupos OH, mostraram que a amostra é constituída principalmente por fluorapatita. Os resultados das análises por fluorescência de raios X confirmaram estes resultados, uma vez que o flúor foi também detectado nesta análise.

As análises termogravimétricas e perda ao fogo foram concordantes com a composição química de cada amostra. A apatita não apresentou perda de massa, enquanto a wavellita, a turquesa e a senegalita, cujas estruturas cristalinas contêm moléculas de água e hidroxilas, apresentaram 24,92%, 18,73% e 18,55% de perda de massa, respectivamente.

As propriedades eletrocinéticas da wavelita, da turquesa e da senegalita são determinadas principalmente pelas espécies catiônicas do alumínio e pelos íons fosfato, presentes em suas estruturas cristalinas. Para a turquesa, os cátions formados pelo cobre também contribuem para suas propriedades eletrocinéticas. O  $\text{pH}_{\text{PIE}}$  da wavellita de 5,2 foi o menor, seguido pela senegalita que apresentou  $\text{pH}_{\text{PIE}} = 6,2$  e pela turquesa, que apresentou  $\text{pH}_{\text{PIE}} = 7,2$ . A sequência em ordem crescente para os valores de PIE

( $PIE_{\text{wavellita}} < PIE_{\text{senegalita}} < PIE_{\text{turquesa}}$ ) mostram que o aumento no número de espécies catiônicas compondo a estrutura cristalina dos fosfatos estudados aumenta o valor do PIE. A apatita, composta principalmente por fluorapatita, apresentou-se negativamente carregada ao longo de toda faixa de pH avaliada.

A avaliação do caráter determinador de potencial das espécies constituintes da wavellita, da turquesa e da senegalita mostraram que os principais IDP's para estes fosfatos são  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $OH^-$  e  $H^+$ . Para a turquesa, a espécie  $Cu^{2+}$  também é um IDP.

Foi observado que o nitrato de sódio pode não ser um eletrólito indiferente para a fluorapatita, uma vez que o aumento na concentração de nitrato acarretou em maiores valores de potencial zeta, indicando certa especificidade entre o nitrato e a apatita. Para a fluorapatita, as espécies  $Ca^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $F^-$  e  $PO_4^{3-}$  são consideradas como IDP's.

A octilamina não se mostrou um coletor eficiente para a apatita, sendo incapaz de reverter o potencial zeta da mesma. No entanto, a partir de pH 8 a wavellita apresentou flotabilidade de 100% para as duas concentrações de octilamina. A turquesa também apresentou resultados de flotabilidades inferiores aos resultados obtidos para a wavelita. Estes resultados podem ser atribuídos à maior área superficial específica da turquesa, que faz com que sejam necessárias maiores concentrações de coletores para obtenção de maiores valores de flotabilidade.

A dodecilamina se mostrou mais eficiente que a octilamina para todos os minerais. Estes resultados reforçaram a importância das interações entre as cadeias hidrocarbônicas dos surfatantes pelas forças de van der Waals. O aumento no número de carbonos da cadeia apolar do surfatante favorece a imobilização dos mesmos em superfície, tornando o mineral mais hidrofóbico. Além das espécies  $RNH_3^+$ , os complexos ionomoleculares  $(RNH_2RNH_3)^+$  e os dímeros  $(RNH_3)_2^{2+}$  formados pela dissociação das aminas, participarão de reações de adsorção na wavellita e na turquesa, através de ligações de hidrogênio entre sítios superficiais neutros e espécies dissociadas.

A precipitação de sais de alumínio em superfície como resultado de reações de troca iônica entre ânions superficiais e os cátions do coletor também é considerada.

O oleato de sódio se mostrou mais eficiente para a apatita. No entanto, foram alcançados valores de 100% de flotabilidade para a wavellita e para a turquesa, em uma larga faixa de pH. A precipitação de oleato de cálcio na superfície da apatita, assim como a precipitação de oleato de alumínio na wavellita e na turquesa, além da precipitação de oleato de cobre também na turquesa são consideradas como os mecanismos de interação entre o oleato e os fosfatos estudados.

O dodecilsulfonato de sódio também se mostrou mais eficiente para a apatita, que apresentou flotabilidade superior a 95% praticamente ao longo de toda faixa de pH. A wavellita e a turquesa apresentaram valores de flotabilidade máxima até o PIE. Estes comparativos mostram que a adsorção por mecanismos químicos promovem flotabilidades maiores ao longo de toda faixa de pH, ao passo que a adsorção eletrostática é eficiente até o pH em que o mineral apresenta carga contrária ao coletor.

A amilopectina não apresentou efeito depressor sobre a apatita e a wavellita. A turquesa apresentou leves modificações de suas flotabilidades com a adição de amilopectina, porém, estas alterações não foram consideradas como significativas.

Os ensaios de flotação em bancada mostraram que é possível a redução parcial do teor de fósforo de minérios sedimentares em que o fósforo ocorre principalmente na forma de fosfatos secundários. A flotação de partículas liberadas de fosfatos com o emprego de amina como coletor e amido como depressor de óxidos de ferro em pH 10,5 leva a concentrados com teores e fósforo mais baixos. No entanto, conforme as análises de liberação e de MEV/EDS, a ocorrência do fósforo na forma de fosfatos nanométricos ou na forma aniônica em substituições em óxidos de ferro limitam a eficiência da flotação, deixando teores residuais nos concentrados. Porém a redução obtida é positiva, uma vez que muitos minérios, até então considerados como inviáveis economicamente, podem ser tratados pela rota proposta e os concentrados obtidos poderão ser blendados com outros minérios, tornado os mesmos aceitáveis dentro dos padrões comerciais.

## 7. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Não existiam até o momento estudos mais detalhados sobre as propriedades eletrocinéticas e de flotabilidade de fosfatos secundários. Na literatura existem inúmeros estudos do mesmo tipo para os fosfatos primários, que são as apatitas, uma vez que estes minerais apresentam grande importância econômica, por ser a matéria-prima dos fertilizantes.

Nesta tese foram determinadas as propriedades eletrocinéticas da wavellita, da turquesa, da senegalita e também de uma fluorapatita. Foram determinados os pontos isoelétricos (PIE) de cada mineral, sendo que todos os dados são inéditos, com exceção da fluorapatita. Estas amostras foram caracterizadas por diversas técnicas, proporcionando um estudo detalhado também sobre as propriedades mineralógicas das amostras.

Os estudos de flotabilidade da wavellita e da turquesa apresentados também são inéditos. Foram avaliadas três classes de reagentes amplamente empregados nos principais circuitos de flotação do mundo. Os reagentes avaliados foram a octilamina, a dodecilamina, o oleato de sódio e o dodecilsulfonato de sódio. Foi avaliado, também como estudo inédito, o efeito depressor da amilopectina sobre estes fosfatos.

Os estudos de flotação em escala de bancada com minério de ferro com alto teor de fósforo mostraram que é possível a redução parcial desse elemento através da flotação catiônica reversa de fosfatos em faixa básica de pH.

## 8. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

O minério de ferro é uma commodity de extrema importância para a sociedade moderna. Com o avanço da mineração, no que se refere à quantidade de minério extraída no mundo, os depósitos de elevado teor estão se esgotando, restando minérios cujas composições mineralógicas são cada vez mais complexas. Os fosfatos secundários têm aparecido como ganga em muitos depósitos, principalmente no Quadrilátero Ferrífero.

Os resultados desta tese indicam, à princípio, que o emprego de amina como coletor destes fosfatos e de amido como depressor de óxidos de ferro seja uma rota atrativa para tornar viáveis muitos minérios de ferro de origem sedimentar que têm sido classificados como estéril e dispostos na natureza, sem nenhuma aplicação.

Em ensaios exploratórios de flotação em bancada, confirmou-se que é possível uma redução parcial do teor de fósforo de minério sedimentar através da flotação catiônica reversa de fosfatos secundários em pH 10,5. Também como ponto positivo tem-se o fato de que esta rota já é uma rota tradicional nos circuitos de beneficiamento de minério de ferro, não exigindo a aquisição de novas tecnologias ou novos reagentes para a implantação deste método de concentração.

Os resultados aqui obtidos também mostram que os fosfatos secundários diferem muito das apatitas. As respostas obtidas nos estudos eletrocinéticos e de flotabilidade indicam que as condições favoráveis à flotação de apatita não são aplicáveis para os fosfatos secundários estudados e vice-versa.

## 9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ensaio de microflotação e medidas de potencial zeta de sistemas mistos contendo os minerais estudados complementarão as informações sobre as melhores condições de separabilidade entre os óxidos de ferro e os fosfatos. A construção de isotermas de adsorção e estudos sobre a tensão superficial de sistemas contendo os minerais e os reagentes avaliados também serão estudos importantíssimos para a flotação de fosfatos e de minério de ferro.

O estudo de caracterização mais detalhado sobre a forma de ocorrência do fósforo nos minérios de ferro poderão indicar condições mais favoráveis à redução do teor de fósforo e quais reagentes serão mais seletivos para os minerais de ganga identificados.

Poderão ser avaliadas também as técnicas de moagem seletiva e a flotação de finos e grossos em diferentes circuitos, além de estudos mais aprofundados sobre a flotação convencional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCOVER NETO, A.; TOLEDO, M. C. M. Evolução Supérgena do Carbonatito de Juquiá (SP). *Revista Inst. Geol.*, vol. 14(1), p. 31-43, 1993.

ANANTHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P.; HEALY T.W. Chemistry of Oleate and Amine Solutions in Relation to Flotation. *Transactions AIME*, Littleton, v. 266, p. 2003-2009, 1979.

ANTTI, B. M.; FORSSBERG, E. Pulp Chemistry in Industrial Mineral Flotation. Studies of Surface Complex on Calcite and Apatite Surfaces Using FTIR Spectroscopy. *Minerals Engineering*, v. 2 (2), p. 217-227, 1989.

ARAKI, T.; ZOLTAI, T. The crystal structure of wavellite. *Zeitschrift für Kristallographie*, Germany, v. 127, p. 21-33, 1968.

ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C.; BRANDÃO, P. R. G. Determinação de Potencial Zeta. In: I Simpósio EDUSP sobre Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral, 1990. *Anais I Simpósio EDUSP sobre Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral*. São Paulo: EDUSP, vol. 1, p. 211-230, 1990.

BELL, L. C.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. The Point of Zero Charge of Hydroxyapatite and Fluorapatite in Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 42, No. 2, p. 250-261, 1973.

BIONDI, J. C. Sistema Hidrotermal Magmático. In: *Processos Metalogenéticos e os Depósitos Minerais Brasileiros*. São Paulo: Oficina de Textos. Capítulo 3, p. 98-218, 2003.

BUBENIK, W. Turquoise-structure. Site. (Acessado em 18/07/2012) <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Turquoise-structure.gif>.

BULATOVIC, S. M. Use of Organic Polymers in the Flotation of Polymetallic Ores: A Review. *Minerals Engineering*, vol. 12 (4), p. 341-354, 1999.

CASES, J. M.; VILLIÉRAS, F., MICHOT L, J.; BERSILLON, J. L.; MICHOT L. J. Long Chain Ionic Surfactants: The Understanding of Adsorption Mechanisms from the Resolution of Adsorption Isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 205, p.85-99, 2002.

CASES, J. M.; VILLIERAS, F. Thermodynamic Model of Ionic and Nonionic Surfactant Adsorption-Abstraction on Heterogeneous Surfaces. *Langmuir*, vol. 8, p. 1251-1264, 1992.

CHANDER, S.; FUERSTENAU, D. W. Interfacial Properties and Equilibria in the Apatite-Aqueous Solution System. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 70, No. 3, p. 506–516, 1979.

CHANDER, S.; FUERSTENAU, D.W. Solubility and interfacial properties of hydroxyapatite: a review. In: (D.N. Misra, ed.) *Adsorption and Surface Chemistry of Hydroxyapatite*. Plenum, N.Y., p. 29-49, 1984.

CHERNYSHOVA, I. V., HANUMANTHA, R. K., VIDYADHAR, A. Mechanism of Adsorption of Long-Chain Alkylamines on Silicates. A Spectroscopic Study. 1. Quartz. *Langmuir*, vol. 16, p. 8071-8084, 2000.

CHULA, A.M.D. Caracterização Mineralógica de Minério Fosfático da Mina de Tapira. Tese de Doutorado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 336p., 2004.

CID-DRESDNER, H. Determination and refinement of the crystal structure of turquois,  $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, Germany, v.121, p. 87-113, 1965.



COELHO, L. H.; FONSECA, L.; KANEKO, K. M.; MELO, J. C. A Origem do Fósforo e sua Localização Espacial nos Minérios de Ferro Enriquecidos Supergenicamente. In: II Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto. Anais. Editora ABM, 1999. p. 44-52, 1999.

CORREIA, J. C. G.; LEAL FILHO, L. S.; SEIDL, P. R. Modelagem Molecular Aplicada à Flotação de Minerais – Estudo de Caso. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

COSTA, M. L.; REYMÃO, M. F. F. Senegalita,  $Al_2(OH)_3(H_2O)(PO_4)$ , nos fosfatos lateríticos do Pará e Maranhão (Amazônia Oriental). Revista Brasileira de Geociências, vol. 14 (3), p.170-174, 1984.

COUTINHO, J. M. V; BARBOUR, A. P. Fosfatos Secundários no Minério de Ferro da Mina de Cauê, Itabira, e Casa de Pedra, Congonhas do Campo, MG. In: XXIII Congresso da Sociedade Brasileira de Geologia, Salvador. Anais. p. 187-189, 1969.

COUTO, M. L. F. Caracterização de alumínio e fósforo em minério de ferro. Ouro Preto: Escola de Minas - UFOP, 121p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral), 2009.

DELBEM, I.D.; GALERY, R.; LIBMIN: manual prático de instalação e utilização. Belo Horizonte: DeMin/UFMG. 45p., 2009.

DOROZHKIN, S. V. Surface Reactions of Apatite Dissolution. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 191, p. 489-497, 1997.

FA, K.; JIANG, T.; NALASKOWSKI, J.; MILLER, J. D. Interaction forces between a calcium dioleate sphere and calcite-fluorite surfaces and their significance in flotation. Langmuir, vol. 19 (25), p. 10523–10530, 2003.

FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C.; PEREIRA, E. Estudo da reologia e espessura do reboco de fluidos de perfuração: influência de dispersantes e umectante aniônicos. *Cerâmica*, vol. 52, n. 324, p.307-314, 2006.

FERNANDES, E. Z. Caracterização Física, Química, Mineralógica e Metalúrgica dos Produtos Granulados de Minério de Ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 329p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2008.

FLICOTEAUX, R.; LUCAS, J. Weathering of phosphate minerals. In: NRIAGU, J. B.; MOORE, P. B. Phosphate minerals. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, chapter 9, p. 292-317, 1984.

FRIETSCH, R. On the Magmatic Origin of Iron Ores of the Kiruna Types. *Economic Geology*, vol. 73, p. 478-485, 1978.

FROST, R. L.; REDDY, B. J.; MARTENS, W. N.; WEIER, M. The Molecular Structure of Phosphate Mineral Turquoise – a Raman Spectroscopic Study. *Journal of Molecular Structure*, vol. 788, p. 224-231, 2006.

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta Potentials in the Flotation of Oxide and Silicate Minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 114-115, p. 9-26, 2005.

GAUDIN, A. M., FUERSTENAU, D. W. Streaming Potential Studies: Quartz Flotation with Cationic Collectors. *Transactions AIME*, Littleton, vol. 202, p. 958-962, 1955.

GINESTE, C. Sénégalite et phosphates associés de Kouroudiako, Falémé, Sénégal. *Le Règne Minéral*, v.65, p. 13-24, 2005.

HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of Salt-Type Minerals. *Flotation*, A. M. Gaudin Memorial volume, AIME, New York, p. 197-272, 1976.

HANUMANTHA RAO, K.; BRITT-MARIE, A.; FORSSBERG, E. Mechanism of Interaction on Salt-Type Minerals, Part II. Adsorption and Electrokinetic Studies of Apatite in the Presence of Sodium Oleate and Sodium Metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*, v. 28, p. 59-79, 1990.

HANUMANTHA RAO, K.; FORSSBERG, K. S. E. Mechanism of Fatty Acid Adsorption in Salt-Type Minerals Flotation. *Minerals Engineering*, v. 4 (7-11), p. 879-890, 1991.

HUANG, W. H.; KELLER, W. D. Geochemical mechanics for the dissolution, transport, and deposition of aluminum in the zone of weathering. *Clays and Clay Minerals*, vol. 20, p. 69-74, 1972.

HUMINICKI, D. M. C.; HAWTHORNE, F. C. The Crystal Chemistry of the Phosphate Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 48(1); p. 123-253, 2002.

HUNTER, R. J. Charge and Potential Distribution at Interfaces. In: HUNTER, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications*. Third edition. London: Academic Press Limited, 1988.

JARLBRING, M. Surface Reactions in Aqueous Suspensions of Fluorapatite and Iron Oxides. Doctoral Thesis. Luleå: Department of Chemical Engineering and Geosciences, Luleå University of Technology, 150p., 2006.

KANEKO, K. Determination of pore size and pore distribution 1. Adsorbent and catalysts. *Journal of Membrane Science*, vol. 96, p. 59-89, 1994.

KEEGAN, T. D.; ARAKI, T.; MOORE, E. B. Senegalite,  $\text{Al}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)$ , a novel structure type. *American Mineralogist*, v.64, p.1243-1247, 1979.

(a) KLEIN, C.; HURLBUT Jr., C. S. *Systematic Mineralogy Part III: Carbonates, Nitrates, Borates, Sulfates, Chromates, Tungstates, Molybdates, Phosphates, Arsenates,*

and Vanadates. In: KLEIN, C.; HURLBUT Jr., C. S. Manual of Mineralogy. After J. D. Dana. 21<sup>st</sup> ed. New York: John Wiley & Sons. Chapter 12, p. 403-439, 1993.

(b) KLEIN, C.; HURLBUT Jr., C. S. Crystal Chemistry; Radius Ratio. In: KLEIN, C.; HURLBUT Jr., C. S. Manual of Mineralogy. After J. D. Dana. 21<sup>st</sup> ed. New York: John Wiley & Sons. Chapter 4, p. 191-201, 1993.

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J. S. The Adsorption of Polysaccharides onto Mineral Surfaces: an Acid/Base Interaction. International Journal of Mineral Processing, vol. 60, p. 229-245, 2000.

LUCAS, J.; FLICOTEAUX, R.; NATHAN, Y.; PRÉVÔT, L.; SHAHAT, Y. Different aspects of phosphorite weathering. SEPM Special Publication, n°29, p. 41-51, 1980.

MARTINSSON, O. Apatite-Iron Deposits. In: OJALA, V. J.; WEIHED, P.; EILU, P.; ILJINA, M. Metallogeny and tectonic evolution of the Northern Fennoscandian Shield: Field trip guidebook. Geological Survey of Finland, Guide 54, p. 20-21, 2007.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de Superfícies na Flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Tratamento de Minérios. 4<sup>a</sup> edição revisada. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. Capítulo 9, p. 337-407, 2004.

MOON, K. S.; FUERSTENAU, D. W. Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene ( $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ ) from other aluminosilicates. International Journal of Mineral Processing, vol. 72, p. 11-24, 2003.

NUNES, A. P. L. Flotação de Fosfatos Presentes em Minérios de Ferro Brasileiros. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 184p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2009.

OLIVEIRA, M. S. Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 223p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2007.

PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment. In: RILEY, J. P., SKIRROW, G. Chemical Oceanography. 2<sup>ND</sup> Edition. London: Academic Press, cap. 4, p. 241-308, 1975.

PAULING, L. The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. Journal of the American Chemical Society, vol. 51(4), p. 1010-1026, 1929.

PEARSE, M. J. An Overview of the Use of Chemical Reagents in Mineral Processing. Minerals Engineering, v. 18, p. 139-149, 2005.

PERES, A. E. C. Princípios e Propriedades das Interfaces. In: PERES, A. E. C. Apostila de Flotação. Belo Horizonte: Papelaria Oficial. Capítulo 3, p. 10-21, 2007.

PRINZ, M; HARLOW, G.; PETERS, J. Simon & Schuster's Guide to Rock and Minerals. New York: Simon & Schuster, 1978.

QUARESMA, L.F. Balanço Mineral Brasileiro 2001 – Ferro. Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília, DF, p. 1-27, 2001.

(a) RAO, S. R. Mechanism of the action of modifying agents. In: RAO, S. R. Surface Chemistry of Froth Flotation. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, vol. 2, cap. 12, p.575-619, 2004.

(b) RAO, S. R. Aqueous solutions, slurries and pulp. In: RAO, S. R. Surface Chemistry of Froth Flotation. 2nd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, vol. 1, cap. 3, p.97-142, 2004.

RODENAS, L. G.; PALACIOS, J.M.; APELLA, M. C.; MORANDO, P. J.; BLESAA, M.A. Surface properties of various powdered hydroxyapatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 290, p. 145-154, 2005.

ROMER, R. L.; MARTINSSON, O.; PERDHAL, J. A. Geochronology of the Kiruna Iron Ores and Hydrothermal Alterations. *Economic Geology*, vol. 89, p. 1249-1261, 1994.

ROSIERE, C. A.; CHEMALE Jr., F. Itabiritos e Minérios de Ferro de Alto Teor do Quadrilátero Ferrífero - Uma Visão Geral e Discussão. *Geonomos*, Belo Horizonte, v. 8, n. 2, p. 27-42, 2000.

ROSS, S. D. Phosphates and others oxy-anions of group V. In: FARMER, V. C. *The infrared spectra of minerals*. London: Mineralogical Society, p. 383-444, 1974.

SCHWAB, R. G.; HEROLD, H.; COSTA, M. L.; OLIVEIRA, N. P. The formation of aluminous phosphates through lateritic weathering of rocks. In: BALASUBRAMANIAN, K. S.; EVANGELOV, V. P. *Weathering: its products and deposits*. Athens: Theophrastus, v.2, p. 369-386, 1989.

(a) SHAW, D. J. Interfaces com Cargas Elétricas. In: SHAW, D. J. *Introdução à química de colóides e de superfícies*. Tradução de J. H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, capítulo 7, p. 102-127, 1975.

(b) SHAW, D. J. Interfaces líquido-gás e líquido-líquido. In: SHAW, D. J. *Introdução à química de colóides e de superfícies*. Tradução de J. H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, capítulo 4, p. 42-74, 1975.

(c) SHAW, D. J. A interface sólido-gás. In: SHAW, D. J. *Introdução à química de colóides e de superfícies*. Tradução de J. H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, capítulo 5, p. 75-89, 1975.

SIS, H.; CHANDER, S. Adsorption and Contact Angle of Single and Binary Mixtures of Surfactants on Apatite. *Minerals Engineering*, v.16, p. 839-848, 2003.

SKARTSILA, K. SPANOS, N. Surface characterization of hydroxyapatite: Potentiometric titrations coupled with solubility measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 308, p. 405–412, 2007.

SLANSKY, M. Mechanisms of phosphate sedimentation and phosphatite accumulation. In: SLANSKY, M. *Geology of Sedimentary Phosphates*. Great Britain: North Oxford Academic. Chapter 5, p. 83-159, 1986.

SMANI, M. S.; BLAZY, P.; CASES, J. M. Beneficiation of Sedimentary Moroccan Phosphate Ores; Part I: Electrochemical Properties of Some Minerals of the Apatite Group. *Transactions SME/AIME*, vol. 258, p. 168-173, 1975.

SOMASUNDARAN, P. Zeta Potential of Apatite in Aqueous Solutions and Its Change during Equilibration. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 27 (4), p. 659-666, 1968.

SOMASUNDARAN, P.; AGAR, G. E.; Further Streaming Potential Studies on Apatite in Inorganic Electrolytes. *Transactions AIME*, vol. 252, p. 348-352, 1972.

SOMASUNDARAN, P.; OFORI AMANKONAH, J.; ANANTHAPADMABHAN, K. P. Mineral-Solution Equilibria in Sparingly Soluble Minerals Systems. *Colloids and Surfaces*, v. 15, p. 309-333, 1985.

SOUZA, C. C., ALMEIDA, R.M., PEREIRA, J. F., Histórico das propriedades físico-metalúrgicas do LO alto-forno da MBR. Relatório técnico interno. Nova Lima, MG. 24 p, 1999, *apud* FERNANDES, E. Z. Caracterização Física, Química, Mineralógica e Metalúrgica dos Produtos Granulados de Minério de Ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 329p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2008.

TOLEDO, M. C. M. Os Fosfatos Aluminosos da Série da Crandalita – Uma Revisão. Revista do Instituto Geológico, IG São Paulo. São Paulo, v.20, p. 49-63, 1999.

TOLEDO, M. C. M.; FERRARI, V. C.; NETO, A. A.; FONTAN, F.; MARTIN, F.; SANTOS, C. N.; CARVALHO, F. M. S. Fosfatos Aluminosos com Ferro do Grupo da Crandalita nas Coberturas Lateríticas de Catalão I, Juquiá e Tapira (Brasil) e Chirigué (Paraguai). Revista Brasileira de Geociências, vol. 32(4), p. 393-406, 2002.

VIDYADHAR, A. Flotation of silicate minerals: physico-chemical studies in the presence of alkylamines and mixed (cationic/anionic/non-ionic) collectors. Doctoral Thesis. Luleå: Department of Chemical and Metallurgical Engineering, Division of Mineral Processing, Luleå University of Technology, 251p., 2001.

VIJAYA KUMAR, T. V.; S. PRABHAKAR; G. BHASKAR RAJU. Adsorption of Oleic Acid at Sillimanite/Water Interface. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 247, p. 275–281, 2002.

VUČINIĆ, D. R.; RADULOVIĆ, D. S.; DEUŠIĆ, S. Đ. Electrokinetic Properties of Hydroxyapatite under Flotation Conditions. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 343, p. 239-245, 2010.

WU, L.; FORSLING, W.; SCHINDLER, P. W. Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 147, No. 1, p. 178–185, 1991.

YOUNG, C.A.; MILLER, J.D. Effect of temperature on oleate adsorption at a calcite surface: an FT-NIR/IRS study and review. International Journal of Mineral Processing, vol. 58, p.331–350, 2000.

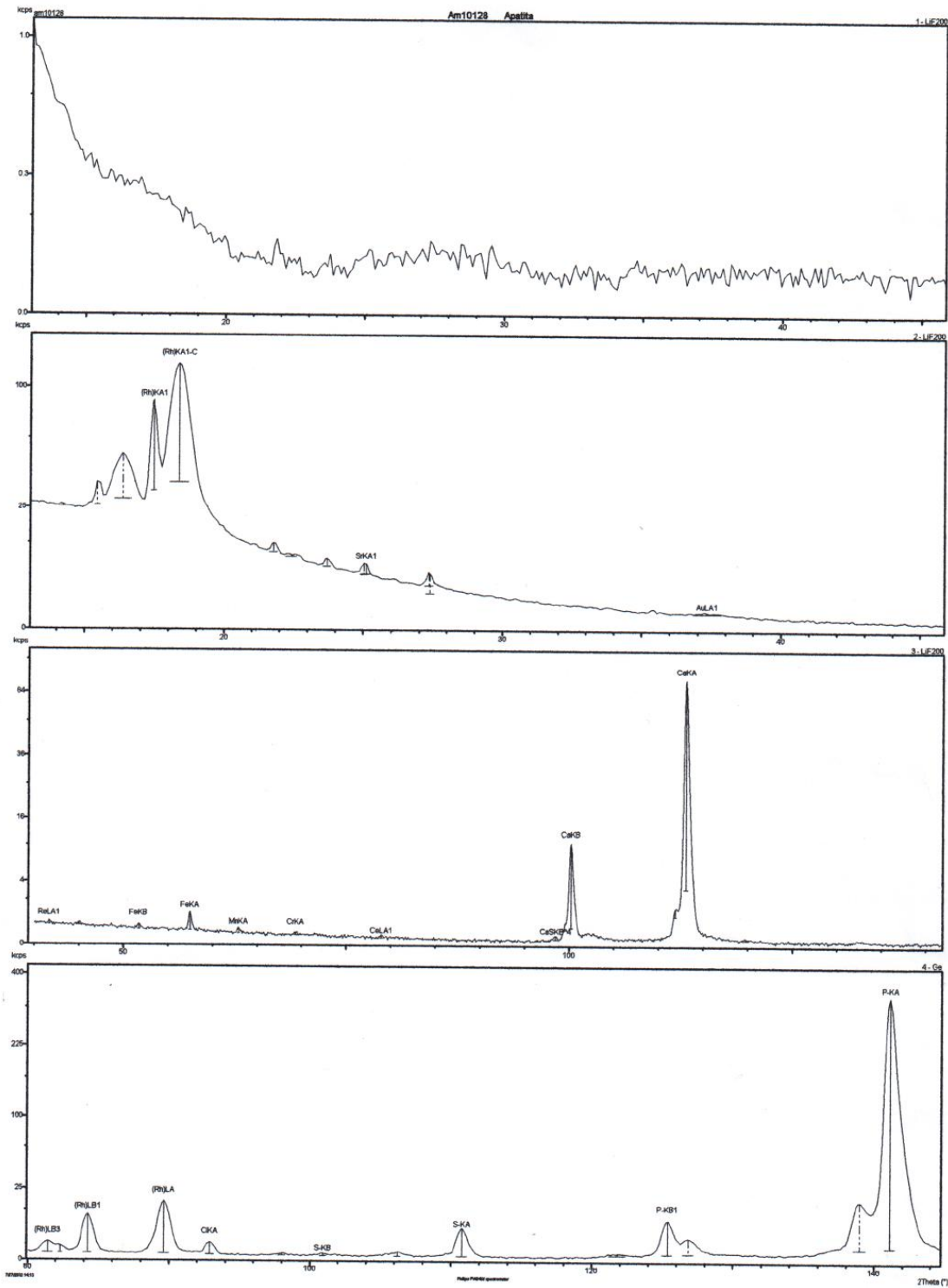
ZETA METER INC. Zeta Potential: A Complete Course in 5 minutes. Catalog, Zeta Meter, 8p, sd.

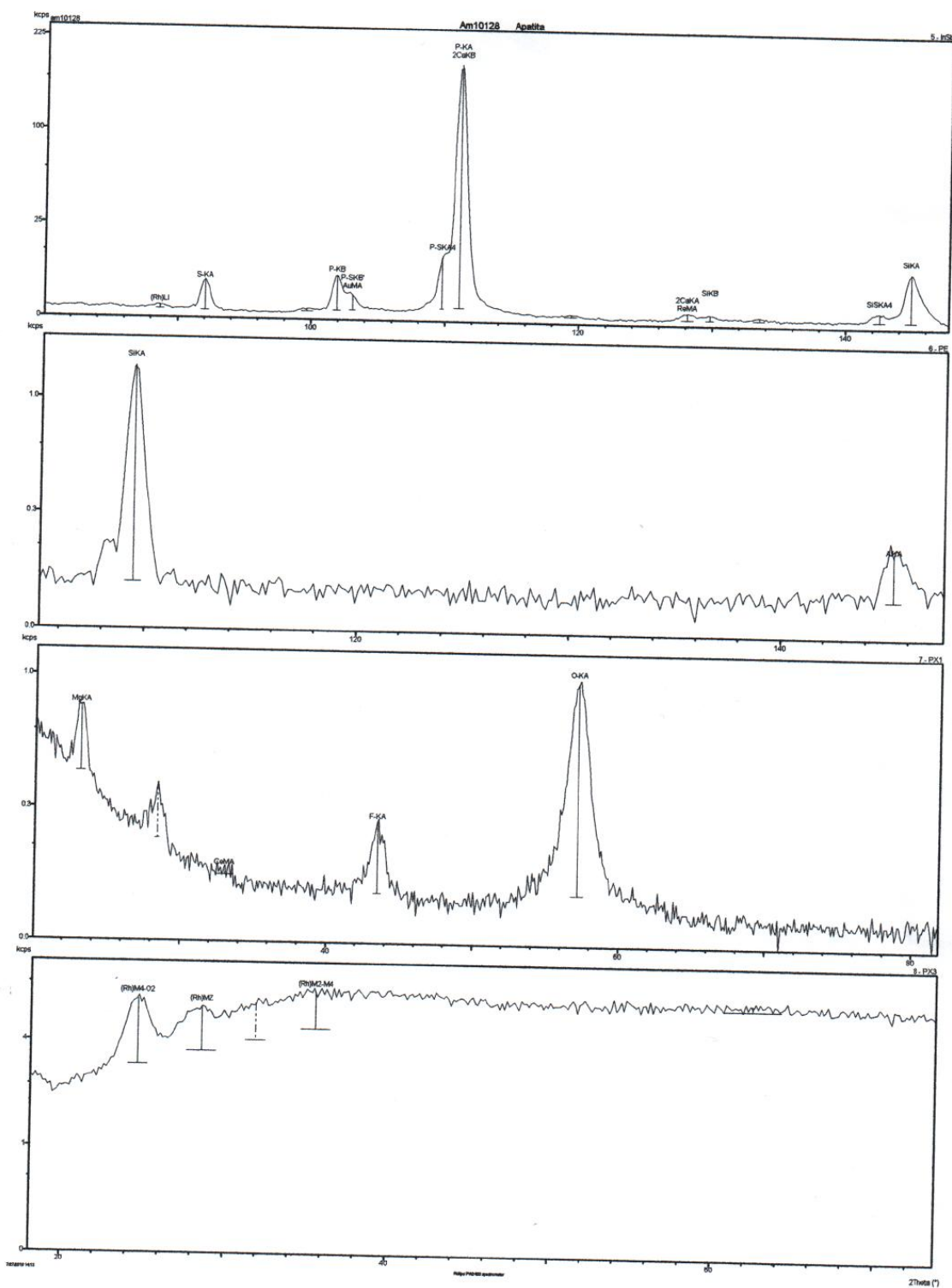


# **ANEXO I**

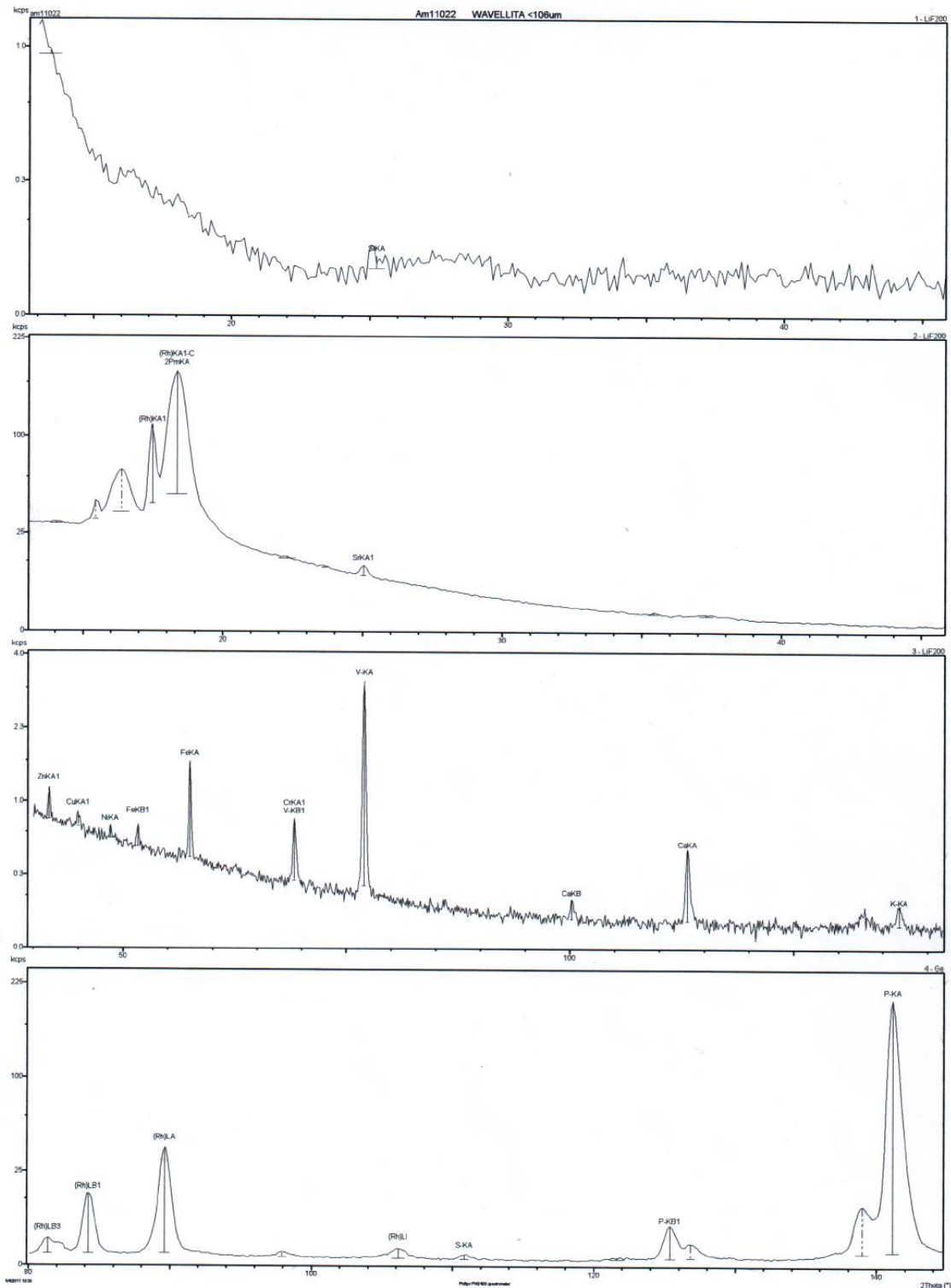
Espectros de fluorescência de raios X

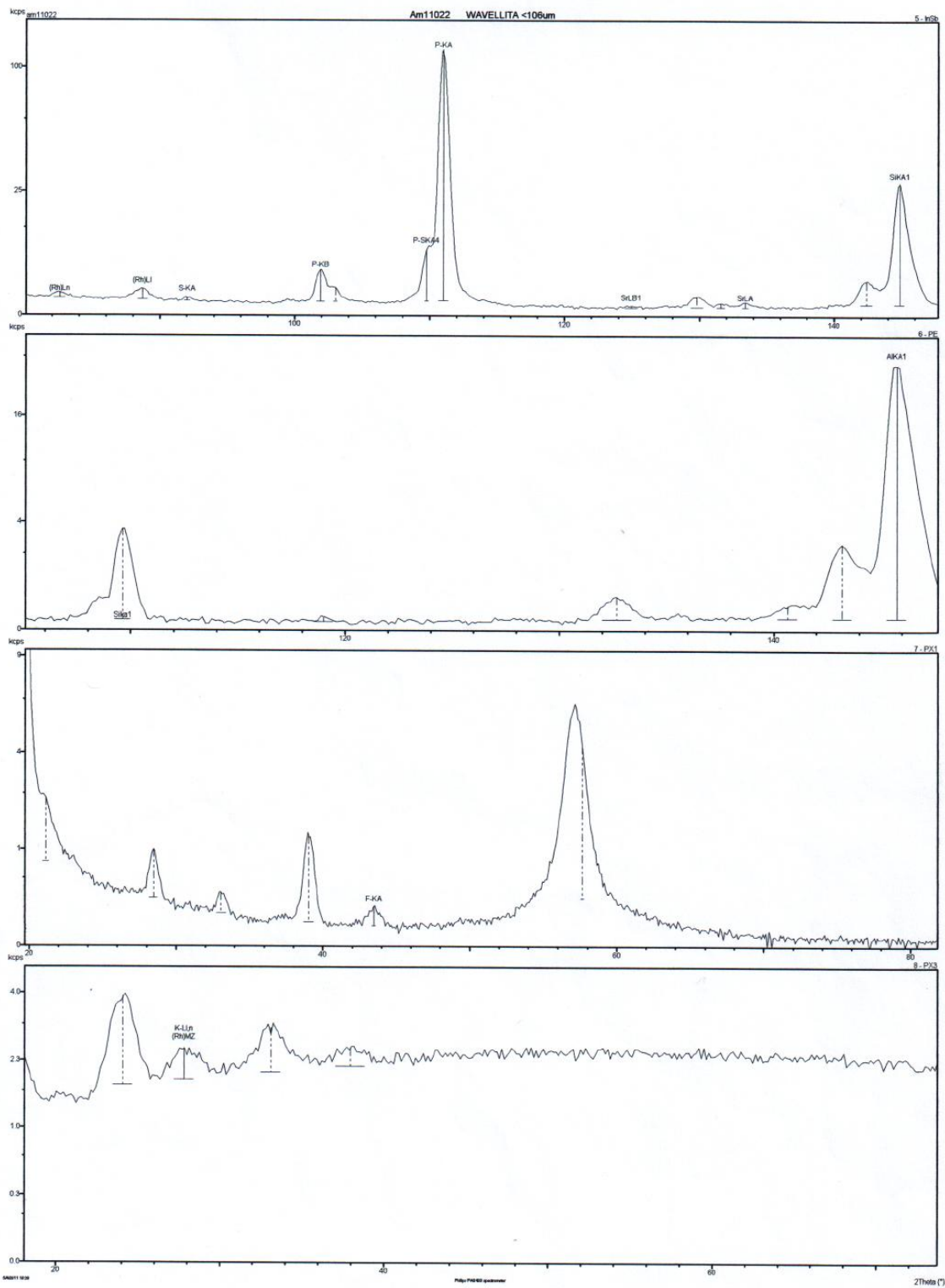
Apatita



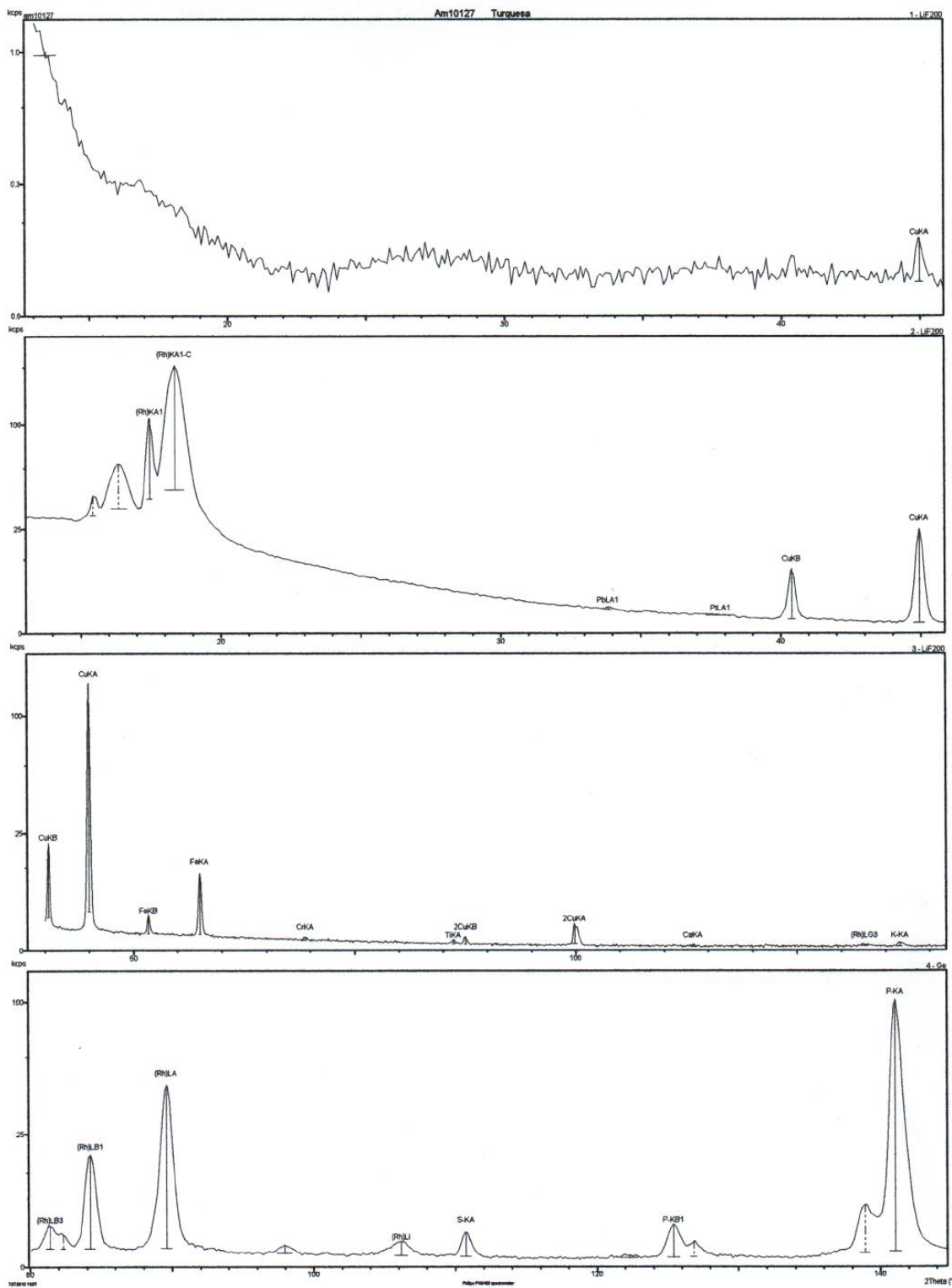


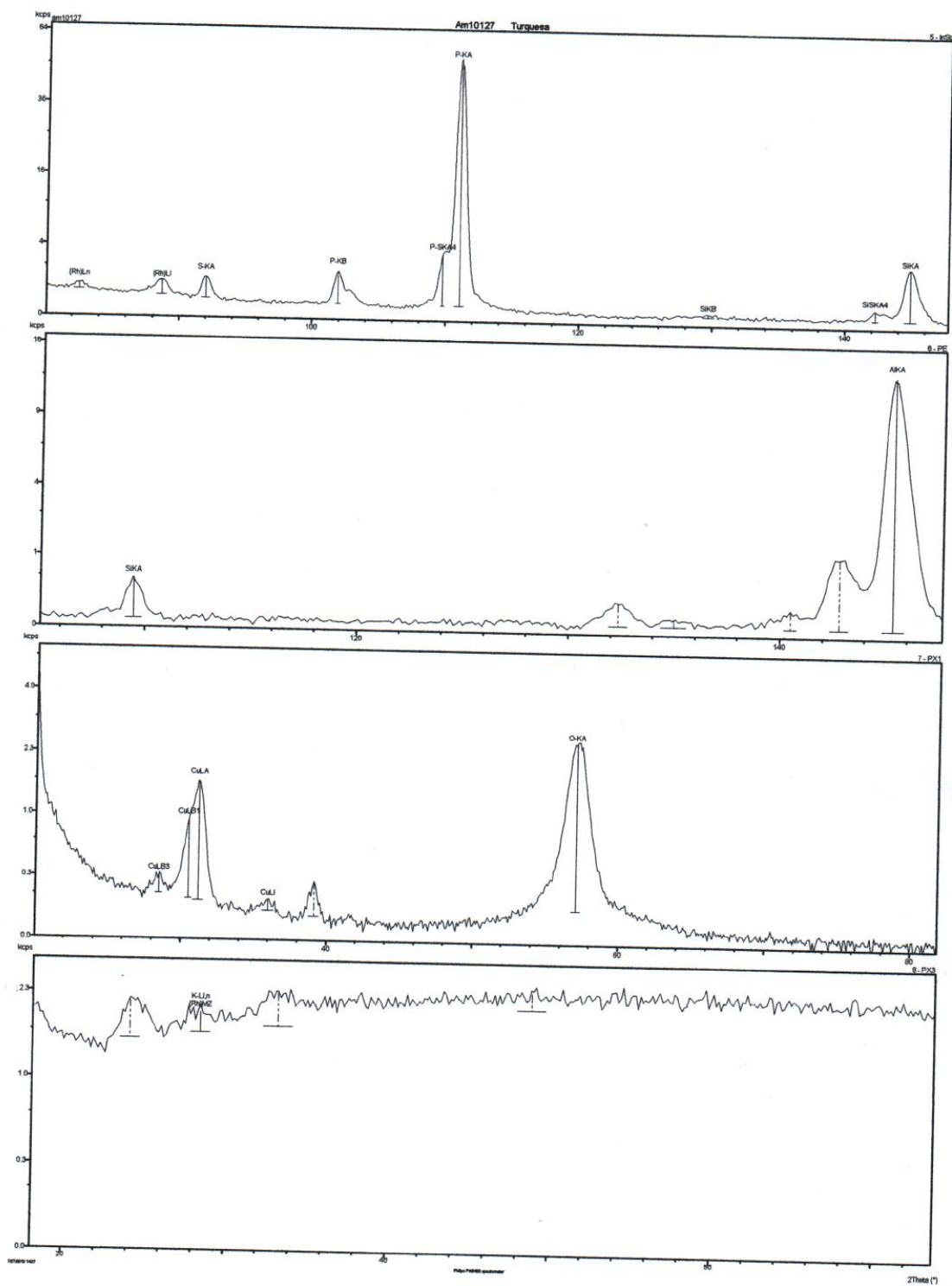
# Wavellita



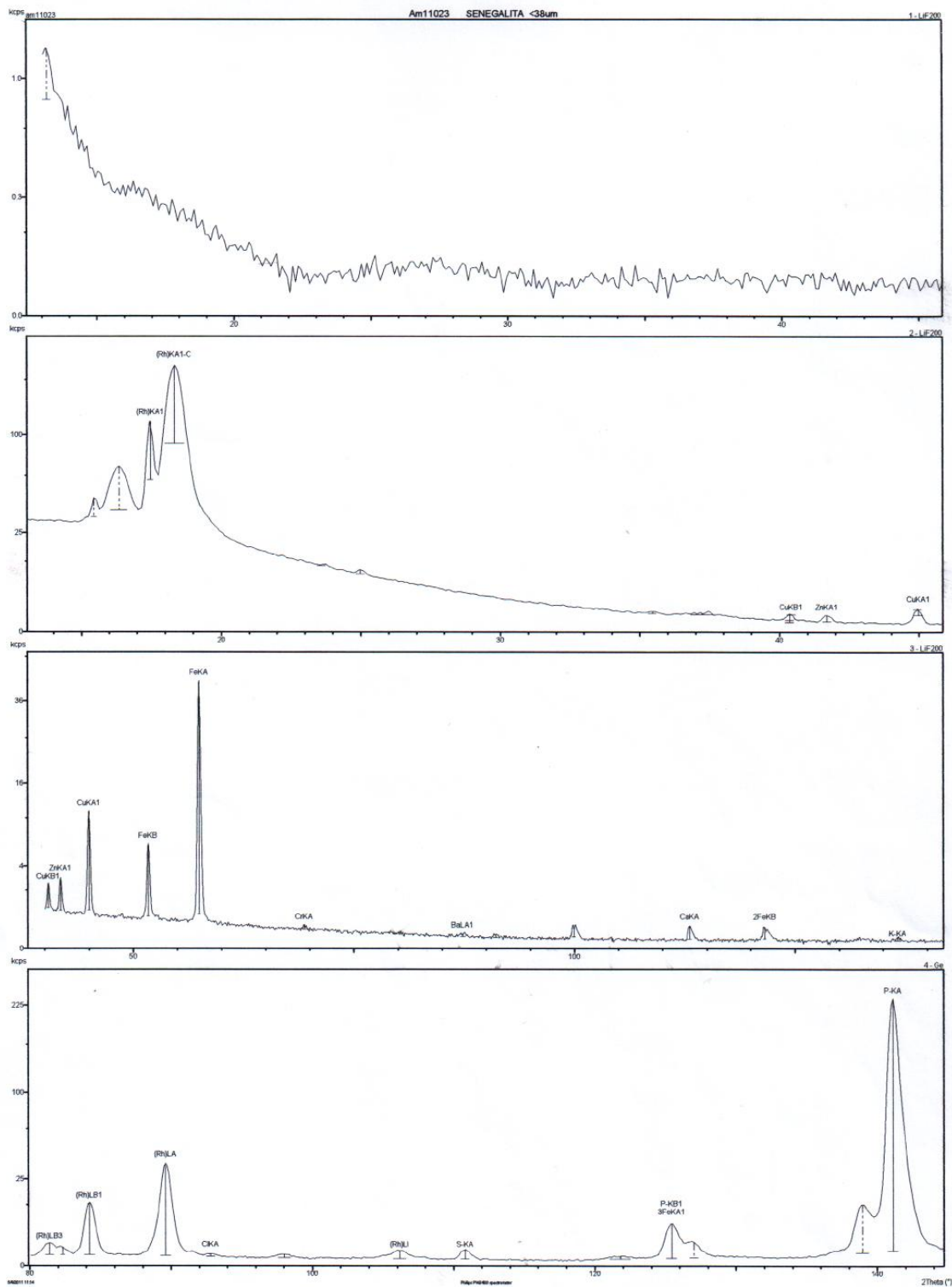


## Turquesa





## Senegalita







## **ANEXO II**

Planilhas de potencial zeta da apatita

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade de
Água destilada						
5,68	26,70	-12,00	2,453	23	100	51,300
5,96	27,30	-12,90	2,203	20	100	41,100
6,24	26,80	-14,40	2,671	20	100	34,600
7,03	26,80	-13,60	3,218	20	100	5,700
8,06	26,90	-17,60	2,187	20	75	5,800
9,63	27,20	-19,30	3,546	21	100	17,300
9,91	27,20	-22,30	2,437	20	75	36,800
10,89	27,70	-25,90	3,687	20	50	210,000
6,33	27,60	-10,50	2,687	20	75	14,200
4,38	27,80	-5,29	2,390	10	100	86,600
3,21	27,80	10,03	2,406	10	100	395,000
2,5x10 <sup>-3</sup> M NaNO <sub>3</sub>						
3,11	21,9	-7,29	1,203	15	75	5140
3,17	-5,74	-5,74	0,726	5	100	2800
3,68	21,7	-7,98	1,164	15	75	132,8
3,87	21,9	-8,67	1,265	21	75	149,6
4,51	21,7	-8,6	1,335	15	75	39,8
4,78	21,9	-9,85	1,21	20	75	60,6
5,41	21,9	-12,8	1,578	20	75	42,7
5,78	21,7	-11,5	1,187	15	75	14,6
6,51	21,7	-13,2	1,476	20	100	10,6
7,09	22,3	-18,8	2	21	75	9,9
7,23	20,9	-23,4	3,765	15	75	70
7,45	21	-22,6	3,812	20	75	10,5
8,16	21,1	-22,6	2,437	20	75	10,5
9,17	21,2	-26,6	3,046	18	50	15,4
10,03	21,1	-36,3	2,484	15	50	17,7
10,19	21,2	-36,2	2,734	16	50	25,3
10,23	21,4	-37,6	3,39	20	50	158,8
10,73	22,1	-35,3	2,953	20	50	79,7
11,29	22	-37,8	2,078	20	50	2380
12,3	21,4	-31,1	1,687	20	40	1625
2,5x10 <sup>-3</sup> M NaNO <sub>3</sub>						
7,5	24,5	-26,6	2,343	20	50	215
7,23	24	-25,6	2,624	20	50	216
7,3	23,8	-26,5	2,437	20	50	204
7,44	23,5	-24,7	2,687	20	50	205
10,68	23,1	-34,8	2,796	20	40	243,2
11,19	22,5	-36,1	2,906	25	40	312
3,31	22,5	-11,6	1,234	20	75	586
3,85	22,6	-12,9	1,64	20	75	446
5,28	22,6	-19,4	1,874	20	75	331
6,25	22,8	-21,6	2,437	20	50	300
6,64	22,9	-21,8	2,296	21	50	299
6,81	23,1	-22,7	2,874	20	50	286
6,99	23,2	-23,5	2,296	20	50	287
7,99	23,7	-29,8	3,515	21	50	270

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
$5 \times 10^{-3} \text{ M Na}_3\text{PO}_4$						
3,68	25	-10,9	1,124	20	50	1470
4,76	25	-21,5	1,437	20	50	1411
4,93	25	-22,2	1,499	20	50	1357
5,35	25	-22,7	2,015	21	50	1360
4,86	25	-19,8	2,187	24	50	1397
6,33	25	-22,9	2,312	20	50	1325
7,13	25	-30,9	1,921	20	50	1248
8,1	25	-33,5	1,554	20	50	1342
8,88	26	-40,6	1,453	20	50	1352
9,76	26	-32,1	1,632	24	50	1351
10,61	26	-29,8	1,664	20	50	1343
11,46	26	-33,5	2,828	20	50	1571
$5 \times 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$						
6,88	25	-21,6	2,281	20	50	1073
7,12	25	-23,2	2,734	20	50	1050
6,78	25	-22,6	2,437	20	50	987
6,72	25	-20,5	1,664	20	50	1028
5,49	25	-18,6	1,906	20	50	1064
5,42	25	-17,5	2,687	20	50	1061
4,56	25	-14,3	2,265	18	75	1100
2,67	25	-6,85	1,874	10	75	2030
9,1	26	-29,9	2,328	20	50	1091
10,54	26	-32,6	1,796	22	50	1097
11,02	26	-32	2,765	21	50	1205
11,75	26	-33,2	2,406	24	50	1836
Octilamina $1 \times 10^{-3} \text{ M}$						
2,98	28	-6,89	1,585	10	75	591
3,85	29	-6,61	1,328	10	75	196,4
4,56	29	-11,2	1,757	15	75	116,1
5,31	29	-13,5	1,21	20	75	90,9
6,25	29	-15,5	1	20	75	77,5
6,96	29	-19,7	2,421	20	75	68,8
7,1	29	-19,5	2,156	20	75	71,8
7,06	29	-20	1,992	20	75	70,9
9,09	29	-19,8	2,062	20	75	76,7
10,18	28	-17,5	1,96	20	75	119,7
11,35	28	-17,9	2,14	20	75	504
Octilamina $1 \times 10^{-4} \text{ M}$						
4,2	25	-3,53	0,523	10	75	106,5
5,45	25	-13,1	2,031	22	50	202
6,24	25	-15,3	2,109	20	50	17,3
6,67	25	-16,2	1,351	15	75	11,6
7,03	25	-16,6	1,578	20	75	25,2
7,54	25	-16,2	2,062	22	75	15,7
7,73	25	-18,8	1,937	20	75	23
8,92	25	-20	2,546	20	75	14,5
9,66	25	-18,2	2	20	75	25,11
3,36	25	-4,22	1,164	4	100	265
11,2	25	-14,8	0,835	10	50	215

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade de
Dodecilamina $1 \times 10^{-4}$ M						
3,96	23	-9,82	1,906	21	75	127,7
4,95	23	-3,92	0,455	10	100	37,7
5,45	23	-5,7	0,644	10	100	17,1
7,19	23	11,6	2	20	75	11
6,21	23	9,226	0,82	10	75	11,1
9,59	23	-7,03	0,714	10	100	18,9
10,32	23	-5,49	0,769	10	100	35,3
11,48	23	-1,97	0,275	10	150	250
Dodecilamina $1 \times 10^{-3}$ M						
2,9	22	19,41	2,968	16	50	731
3,91	22	20,39	1,374	15	50	199,1
4,35	22	15,71	0,945	10	75	127,1
4,87	22	14,11	1,054	10	75	91,9
5,72	22	19,05	1,093	15	75	68,7
8,93	22	24,2	1,859	10	75	61,2
10,51	22	33,87	2,562	20	50	98
11,24	22	24,92	1,398	20	50	189,2
12,15	22	-28,4	1,789	20	50	1108
7,15	22	21,71	1,789	15	50	57,5
Oleato $1 \times 10^{-4}$ M						
3,98	22	-4,67	0,636	10	75	90,9
4,42	22	-11,6	1,14	10	75	40,4
5,87	22	-32,4	1,609	22	75	17,8
7,77	22	-41,3	2,265	20	40	11,6
8,53	22	-43,1	2,328	20	30	8,3
9,07	22	-36,3	1,906	16	30	12,6
9,82	22	-33,6	2,624	15	30	20,1
11,34	22	-35,2	2,796	15	30	202
11,95	22	-31,9	2,937	17	40	755
Oleato $1 \times 10^{-3}$ M						
3,46	21	-16	1,476	20	75	321
5,72	21	-56,3	2,437	20	50	128,8
6,24	21	-59,3	2,765	20	50	117,3
6,75	21	-67,8	3,046	20	50	130,4
7,69	21	-89,9	5,687	20	50	140,2
8,47	21	-96,3	4,499	20	50	117
9,02	21	-74,6	5,593	20	50	67
10,15	21	-29,6	1,867	20	50	73,6
11,29	21	-28,4	1,992	20	50	242
12,22	21	-31,4	3,218	20	40	895
Dodecilsulfonato de sódio $1 \times 10^{-3}$ M						
2,69	24	-6,32	0,396	15	150	1119
3,63	24	-11,7	0,968	15	150	225
5,46	24	-17,4	1,054	15	100	84,7
6,45	24	-22,3	1,562	15	50	75,6
6,89	24	-28,7	2,023	15	50	73,1
6,99	24	-31,8	1,578	20	50	72,4
7,39	24	-31,3	1,914	20	50	76
8,57	24	-22,3	1,187	15	50	74,6
10,23	24	-25,4	1,762	15	50	73,1
11,29	24	-26,3	1,265	20	50	279

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
Dodecilsulfonato de sódio $1 \times 10^{-4} \text{M}$						
2,72	23	-1,517	0,211	20	150	1274
3,79	23	-8,78	0,351	15	150	160,1
5,76	23	-10,48	1,898	15	75	30,3
6,18	23	-13,2	0,831	20	150	17,3
6,73	23	-21,1	1,062	20	75	13,8
7,16	23	-24	1,226	15	50	33,7
7,67	23	-26,5	1,539	15	50	14,4
8,56	23	-25,8	1,671	15	75	64,8
10,14	23	-33,6	1,976	20	50	56,9
11,6	23	-34,7	1,468	15	50	157

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade	
Amilopectina pH = 10.5							concentração
10,6	23	-21,2	1,898	15	50	61,9	5
10,34	23	-20,3	1,906	15	50	60,3	10
10,25	23	-21,9	1,718	15	50	28,4	20
10,22	23	-21,8	2,499	15	50	27,6	40
10,51	23	-23,1	2,421	15	50	52,7	80
NaNO <sub>3</sub> $5 \times 10^{-3} \text{M}$ pH = 10.27 (tempo)							tempo (minutos)
9,82	21	-22,5	4,812	15	75	524	30
9,79	21	-16,8	2,796	15	75	520	90
9,69	21	-17	4,774	15	75	683	152
9,46	21	-13,5	1,476	15	75	531	265
9,27	22	-12,2	1,592	15	75	517	381

## **ANEXO III**

Planilhas de potencial zeta da wavellita

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
Água destilada						
7,2	27,7	-22,4	4,812	19	150	5
8,72	27,5	-35,6	3,015	20	150	16,1
9,2	27,5	-38,6	2,703	20	150	34,4
4,91	25,7	-5,78	2,109	7	150	9,7
4,51	25,8	16,21	3,124	25	150	14,7
3,82	25,7	17,67	3,796	20	150	66,9
3,22	25,6	23,12	2,328	16	150	271
2,77	25,5	24,88	3,39	20	150	759
1,8	24,2	17,55	1,968	8	30	10,18
5,76	24,4	-10,5	2,281	16	100	2,5
6,13	24,5	-10,4	2,062	21	100	2
4,64	23,9	7,265	2,14	20	100	10,7
7,98	23,9	-22,4	2,281	17	75	5,2
9,09	23,9	-35,1	4,031	31	75	10
12,44	23,9	-30,6	2,328	15	30	4,34
9,19	26	-35,4	2,078	20	40	25,3
10,67	26	-49,6	3,718	20	40	107,2
11,25	26	-35,9	2,921	20	40	332
NaNO <sub>3</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M						
7,22	23	-11	3,046	10	100	590
8,87	24	-31,3	3,968	39	50	626
8,4	24	-24	2,562	20	50	508
7,87	22	-15,4	2,062	20	75	511
7,93	23	-14,6	2,703	20	75	524
4,66	24	15,79	1,484	9	100	836
2,01	25	25,1	3,765	13	50	3610
7,01	27	-11,3	2,484	15	100	703
7,7	27	-22,6	2,218	20	50	621
7,85	27	-22,4	2,015	23	50	627
8,28	28	-30,7	1,812	20	50	574
8,3	28	-32,2	2,984	22	50	615
2,47	27	29,23	2,546	20	50	2080
3,03	27	27,82	1,929	20	50	1001
6,84	26	-11,3	1,51	17	75	675
10,62	27	-32,9	2,937	23	50	773
11,54	27	-33,3	2,703	21	50	1387
2,51	29	25,76	2,031	20	50	1515
3,5	29	29,7	1,984	20	50	807
4,26	29	22,89	1,539	20	50	799
5,36	27	-6,52	1,656	14	75	663
5,8	27	-7,61	1,078	10	75	637
8,78	26	-34,7	2,874	20	40	489
9,8	26	-33,3	2,609	20	40	580
11,08	26	-29,4	2,406	20	40	736



pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
NaNO <sub>3</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M						
2,56	25	34,98	2,437	20	50	730
2,93	25	33,83	2,953	20	40	350
3,55	25	28,44	2,968	24	50	102,4
4,81	25	10,83	2,609	20	50	12
5,84	26	-3,4	0,91	8	150	8,4
6,53	26	-4,09	0,812	10	75	7,9
6,96	26	-11,1	1,671	16	75	8,4
4,17	25	15,08	1,992	24	50	49,8
4,51	25	12,28	1,953	21	75	21,2
7,55	25	-11,7	1,546	20	50	9
8,69	25	-22,2	2,203	22	50	11,1
8,73	25	-28,9	2,765	20	40	12,5
8,97	25	-28	1,812	20	40	16,1
9,8	25	-34,2	2,906	20	40	31,9
10,87	25	-37,5	3,093	20	40	137,7
11,39	25	-40,3	3,671	20	30	398
NaNO <sub>3</sub> 1x10 <sup>-4</sup> M						
1,94	23,5	30,73	2,421	8	30	5,35
2,49	23,5	25,64	3,015	20	50	1525
2,36	23,5	25,39	3,828	15	50	2,05
3,2	23,5	23,95	2,968	20	75	299
3,33	23,4	21,07	2,656	20	75	183,1
3,91	23,4	14,89	3,203	20	100	73,7
3,94	23,3	21,39	2,828	20	75	60
4,17	23,4	13,08	1,851	20	100	48,3
4,19	23,2	18,66	3,374	20	75	41,6
4,57	23,2	16,13	2,671	20	100	22,7
5,34	23,4	-7,3	1,82	15	100	14,8
5,54	23,5	-8,89	2,218	15	100	11,7
5,91	23,4	-10,9	2,015	20	100	11,1
6,63	23,4	-8,68	2,187	21	100	14,2
6,65	24,4	-13,3	2,749	20	100	14
6,97	-13,3	-13,1	1,726	20	100	14,9
7,03	24,5	-14,2	2,312	20	100	14,6
7,67	24,7	-20,8	1,898	20	75	14,8
7,96	24,7	-23,4	2,921	20	75	15
8,35	24,6	-25	3,171	20	75	15,8
9,19	23,5	-21,2	2,921	20	75	21,9
9,69	24,7	-28,7	2,374	20	50	25
10,03	24,8	-30,2	2,781	20	50	36,3
11,19	25	-43,8	3,218	20	40	202
11,41	25,1	-43,2	2,703	20	40	330

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ $5 \times 10^{-3} \text{M}$						
7,95	21,7	-26,7	2,546	22	50	1026
8,33	21,8	-27,9	1,546	20	50	1014
9,72	21,8	-33	1,703	20	50	1040
11,19	21,8	-41,4	2,203	20	40	1082
11,83	21,9	-38,9	3,14	20	40	1427
6,35	22,2	-29,3	1,523	20	40	1029
6,7	22,3	-23,8	1,726	20	50	1019
6,8	22,4	-24,9	2,953	25	50	1061
4,98	24,5	-24,6	2,203	20	50	1036
4,32	24,5	-24,4	2,343	20	50	1055
4,04	24,1	-19,4	1,671	20	50	1081
3,56	23,7	-16,4	1,796	20	50	1148
2,79	23,5	-15,8	1,695	15	50	1423
5,78	23,9	-25,3	1,992	21	50	1001
5,16	23,5	-22,7	2,421	20	50	1099
4,71	23,3	-21,1	2,562	20	50	1042
4,16	23,2	-20,1	2,265	20	50	1033
10,69	23	-35	2,781	20	40	1044
$\text{Na}_3\text{PO}_4$ $5 \times 10^{-3} \text{M}$						
2,65	25	12,39	1,539	20	50	2,18
3,16	25	14,58	0,91	20	50	1636
3,48	25	11,99	1,773	20	50	1600
4,03	25	12,28	1,46	10	50	1472
5,29	26	-10,7	1,273	20	50	1365
5,99	26	-21,8	1,398	20	50	1367
6,2	26	-20,4	1,601	21	50	1371
6,69	26	-29,9	2,281	20	40	1360
7,14	26	-39,5	1,953	20	30	1329
7,71	26	-40,6	2,078	20	30	1318
10,16	26	-44,4	3,218	21	40	1337
9,79	26	-42,8	2,781	21	40	1347
10,33	26	-40,7	2,031	20	40	1310
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5 \times 10^{-3} \text{M}$						
1,9	26	31,92	2,093	20	40	6490
2,98	26	25,42	1,882	20	50	1934
4,11	26	31,1	2,062	21	50	1561
4,9	26	34,82	2,749	20	50	1446
5,26	26	38,23	3,156	20	50	1562
6,49	26	37	1,648	20	50	1560
6,46	26	32,67	1,726	20	50	1577
8,37	26	18,59	1,937	10	50	1744
10,3	26	-7,8	2,218	10	50	1862
10,34	27	-10,6	2,234	20	50	1990
12,28	27	-21,9	2,703	20	40	4990
7,88	26	30,7	2,734	21	50	1564
7,91	26	30,94	2,328	20	50	1550
8,89	26	17,84	1,601	20	50	1683

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
Octilamina 1x10 <sup>-3</sup> M						
2,41	28	33,79	1,765	20	50	1213
3,2	28	31,59	2,281	24	50	323
4,06	28	31,31	2,156	20	50	127,6
5,06	28	26,73	1,765	21	50	108,4
5,68	29	28,38	2,765	20	50	73,4
6,14	29	22,3	1,609	20	50	69,7
8,36	29	-12	1,617	20	50	72
9,23	29	-19,7	1,859	21	50	204
9,64	29	-22,1	2,406	21	50	90
10,45	29	-20,6	1,968	20	50	146,9
11,07	29	-30,1	2,937	24	50	342
6,84	28	-9,33	1,117	16	50	349
7,45	28	-12,8	1,765	15	50	70,2
11,73	28	-44	2,124	20	50	1216
Octilamina 1x10 <sup>-4</sup> M						
2,16	26	32,81	2,859	21	50	1823
3,2	26	30,53	2,265	21	50	243
3,87	26	27,15	1,203	20	50	61,7
4,79	26	24,89	1,984	20	50	19,6
6,46	26	5,609	0,734	10	75	8,5
6,78	26	-5,08	1,101	10	75	10,1
7,21	26	-9,92	1,023	10	75	10,3
7,34	26	-10,4	1,351	11	75	10
8,06	26	-10,6	1,257	12	75	11,3
8,53	26	-31,4	2,281	20	50	29,5
10,6	26	-39,6	2,187	20	50	88,7
Oleato de sódio 1x10 <sup>-4</sup> M						
2,43	23	24,53	1,945	20	50	1206
3,66	24	-8,67	1,296	20	100	124,9
4,06	24	-13,8	1,585	20	75	48,9
5,99	24	-33,7	1,531	21	50	12,5
6,17	24	-33,7	2,468	21	50	12,4
7,78	24	-37,2	1,554	20	50	10,7
7,98	24	-35	2,468	21	50	9,7
8,46	24	-36,5	1,64	20	50	11,1
9,06	24	-33,4	2,203	20	50	14,7
9,34	24	-32,7	2,281	20	50	16,8
11,62	24	-50,4	2,781	20	40	413
3,08	24	4,117	0,73	10	100	281
10,82	24	-33,4	2,874	20	50	73,6
12,31	24	-43,2	2,906	20	40	1287
Oleato de sódio 1x10 <sup>-3</sup> M						
2,69	21	5,484	0,817	10	150	855
3,1	21	-7,21	0,613	20	75	520
3,36	22	-8,92	0,91	20	75	272
4,73	21	-37,1	2,718	20	50	160,7
5,2	21	-44,7	1,656	20	40	171,3
6,87	21	-94,5	3,656	15	40	110,5
8,11	22	-102	4,406	15	50	180,1
8,36	22	-101	4,374	15	50	233
9,38	22	-97	8,374	15	50	74,7
9,8	22	-93,8	3,408	15	40	61,7
10,28	22	-25,4	1,749	20	50	66,7
11,33	22	-20,6	1,382	20	50	185,6

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
Dodecilsulfonato de sódio $1 \times 10^{-3} \text{M}$						
2,42	27	-2,8	2,39	9	150	1537
3,59	27	-5,5	2,937	10	150	171
4,34	27	-3,64	0,402	10	200	98,4
5,67	27	-5,78	1,609	7	200	90,1
6,49	26	-8,03	0,539	10	150	78,2
7,13	26	-10,4	0,871	10	150	70,4
7,89	27	-20,8	2,093	10	100	72,4
8,71	27	-24,6	1,374	10	75	76,8
9,87	27	-36,3	3,968	10	50	99,7
11,32	27	-40,3	1,859	10	40	404
Dodecilsulfonato de sódio $1 \times 10^{-4} \text{M}$						
2,36	27	15,28	1,273	11	100	2880
3,43	27	10,49	0,605	10	100	290
4,69	27	12,1	0,636	11	100	17,7
5,72	26	7,5	1,031	16	200	13
6,47	26	-6,89	0,929	12	200	11,6
6,97	26	-13,9	1,101	12	100	19,9
8,08	26	-20,5	1,39	12	75	19,9
8,17	26	-30,7	1,757	12	40	17,3
9,09	26	-41	1,187	10	40	41,9
10,8	26	-37,4	2,828	14	40	208
11,75	27	-40,3	2,156	10	40	821
Dodecilamina $1 \times 10^{-4} \text{M}$						
2,45	22	31,81	2,343	20	50	1175
3,66	22	33,3	2,078	26	50	91,8
4,4	22	30,09	1,898	20	50	26,8
5,36	22	26,24	1,859	20	50	9,6
6,06	22	15,61	1,499	20	75	7,1
6,37	22	9,593	0,972	20	100	12,8
7,1	22	9,281	0,847	20	75	8,7
10,55	22	7,07	0,828	10	100	43
12,04	22	-22,4	1,695	21	50	742
9,42	23	6,742	0,628	10	100	13,9
9,59	23	4,695	0,683	10	150	14,2
Dodecilamina $1 \times 10^{-3} \text{M}$						
2,38	20	30,6	1,648	21	50	1941
4	20	30,51	1,398	25	50	120,4
5,07	20	28,81	1,96	20	50	68,9
6,22	20	26,87	1,601	20	50	53,7
7,25	20	21,07	2,109	20	50	51,8
7,57	20	20,46	2,328	20	50	58,8
9,76	20	35,62	1,757	20	50	62,9
10,07	20	33,88	2,234	20	50	71,8
10,7	20	29	1,476	20	50	97,6
10,67	20	26	2,421	20	50	101,7
11,6	20	-8,97	0,937	15	75	351

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade	
Amilopectina pH = 10							concentração
8,84	23	-25,8	1,312	20	50	10,5	5
9,07	23	-25,8	1,601	20	50	11,5	10
9,55	24	-25,7	2	21	50	16,2	20
10,09	24	-26,7	2,093	20	50	28,8	40
10,23	23	-25,7	1,57	20	50	39,1	80
NaNO <sub>3</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M pH = 10.02 (tempo)							tempo (minutos)
8,95	21	-17,9	1,585	15	75	478	30
8,73	21	-17,3	1,265	15	75	481	80
8,25	21	-15,5	1,085	15	75	493	134
8,45	21	-11,7	1,234	15	75	508	250
8,42	22	-10,1	1,296	15	75	437	370

## **ANEXO IV**

Planilhas de potencial zeta da turquesa

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
Água Destilada						
5,46	24,2	25,68	2,015	20	75	4,4
5,53	25,1	24,09	2,203	20	100	2,5
6,11	27,5	25,88	1,984	20	100	5,1
6,41	27,5	20,39	2,796	20	100	3,6
6,77	27,5	16,1	2,718	21	100	4,1
7,51	25,6	-4,61	2,671	16	100	5
7,99	25,8	-10,9	1,789	20	100	5,8
8,48	25,1	-15,2	3,156	21	100	6,3
9,48	24,2	-18,8	1,945	20	100	12,1
10,07	24,3	-21,3	2,796	20	75	27,6
10,63	24,4	-24,3	2,609	21	75	87
11,02	24,5	-25,9	1,687	25	75	189,8
NaNO <sub>3</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M						
4,28	22,9	38,1	2,562	21	50	33,5
5,22	22,9	30,59	2,406	20	50	11,9
5,1	22,8	33,71	2,109	20	50	11,4
5,14	25,7	29,29	2,593	20	100	8,1
5,29	22,8	30,65	1,765	20	50	10,1
5,44	25,7	25,09	2,453	21	75	6,4
5,65	25,5	25,42	2,453	20	50	5,3
5,67	22,8	30,33	2,281	22	50	9,1
5,75	25,3	23,71	2,671	21	75	5,9
6,02	22,8	23,99	2,281	20	75	8,9
6,97	27,2	11,17	2,328	20	100	7,8
7,48	26,8	-12,8	2,843	20	100	8,2
7,79	26,8	-10,9	2,812	20	100	7,3
8,59	27,2	-24	2,437	20	75	9,7
9,37	27,4	-26,1	2,499	20	75	16
NaNO <sub>3</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M						
5,56	24	26,48	3,796	20	50	583
6,5	24	9,132	1,187	5	75	666
7,89	25	-16,3	3	23	100	676
7,5	24	-8,41	2,203	12	75	619
8,83	24	-23,2	2,937	25	75	563
9,4	24	-23,3	3,453	24	75	579
10,52	24	-26,3	2,093	20	75	603
11,39	24	-23,4	3,031	22	75	704
5,26	23	27,54	2,906	21	50	475
6,24	23	19,18	3,373	17	50	626
4,19	28	30,86	2,859	20	75	686
NaNO <sub>3</sub> 1x10 <sup>-4</sup> M						
6,02	25,1	35,1	2,453	20	50	14,8
6,44	25,4	29,6	3,921	30	50	14,6
6,61	25,6	14,66	2,249	20	100	15,6
7,05	25,7	10,18	2,265	20	100	14,7
7,11	25,6	9,578	2,234	20	100	15,8
7,76	23,7	-7,89	1,882	20	100	17,5
8,08	23,6	-10	3,546	20	75	35
9,16	26	-23,9	2,453	20	50	22,6
9,41	22,7	-24,2	2,562	20	75	18,3
9,68	22,9	-25	1,812	20	75	17,8
9,84	23,2	-23,5	2,812	20	75	24,8
9,93	23,1	-24,3	2,406	20	75	37,8
10,16	22,8	-25,2	2,453	22	75	26,5
10,34	23,2	-25,3	2,437	20	75	41,7
10,87	23,2	-31,2	2,328	20	50	101,6
11,3	23,4	-31,5	2,593	20	100	207
11,93	23,5	-23,7	2,781	20	75	720

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ $5 \times 10^{-3}\text{M}$						
6,2	25,2	-28,5	2,703	20	50	1070
6,94	25	-20,8	2,703	20	75	1095
7,91	24,7	-16,4	2,203	20	75	1225
9,58	24,2	-15,8	1,906	20	75	1116
10,17	24	-18	2,187	20	75	1187
6,18	23,8	-29,9	2,562	20	50	1036
5,65	23,5	-34,8	2,484	20	50	1026
4,51	23,2	-29,4	2,937	20	50	986
4,32	23	-26,5	2,046	20	50	1004
4,18	22,8	-24,6	2,218	20	50	1019
5,87	24,9	-36	3,562	20	50	1064
5,44	24,9	-34,1	2,546	20	50	992
4,97	25,1	-33,8	2,374	20	50	1014
$\text{Na}_3\text{PO}_4$ $5 \times 10^{-3}\text{M}$						
2,95	25	21,99	1,265	20	50	1688
3,58	25	18,77	1,164	20	50	1466
4,84	26	5,992	1,093	10	100	1447
4,19	26	11,1	1,132	21	75	1313
6,32	26	-21,3	1,578	20	50	1271
6,53	26	-22,7	1,507	21	50	1319
7,26	26	-28,8	1,812	20	50	1360
7,75	26	-39,2	2,062	20	50	1316
9,16	26	-36,8	2,093	20	50	1280
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5 \times 10^{-3}\text{M}$						
1,8	26	42,14	1,601	20	40	6730
2,9	26	39,45	2,531	20	40	1963
4,3	26	41,93	2,249	20	50	1536
5,49	26	38,94	1,546	20	50	1569
8,53	26	16,69	1,562	10	50	1701
7,56	26	29,75	1,054	20	50	1556
9,23	26	11,53	1,804	10	50	1626
10,61	26	-6,91	0,914	10	50	2020
11,3	26	-17,5	1,742	20	50	2670
11,82	26	-22,2	1,96	20	50	2780
$\text{CuCl}$ $1 \times 10^{-3}\text{M}$						
2,96	26	40,92	1,745	20	50	535
3,94	26	39,77	2,296	22	50	242
5,74	26	30,28	1,765	20	50	116,9
5,8	26	31,73	1,617	20	50	112
6,75	26	36,61	1,804	20	50	110,9
6,78	26	32,6	1,851	20	50	108,2
8,43	26	30,17	1,726	20	50	116,5
7,77	26	30,36	1,648	25	50	111,6
10,34	27	-25,1	2,171	20	50	149,8
11,29	27	-25,3	1,585	20	50	408



pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade de
Octilamina 1x10 <sup>-3</sup> M						
2,58	28	40,58	1,328	21	40	1031
3,27	28	33,17	1,953	21	40	295
3,97	28	21,64	2,187	22	50	135,4
4,54	28	24,07	1,742	20	50	97,4
5,04	29	15,03	0,679	20	50	83
5,75	29	19,71	1,82	21	50	68,2
6,63	29	5,992	0,378	10	75	64,2
7,35	29	-5,85	0,605	12	75	66,5
9,21	29	-22,3	1,726	21	50	75,3
10,01	29	-24,5	2,374	20	50	102,3
10,97	28	-29,3	1,468	22	50	273
11,89	28	-28,1	1,218	20	50	1583
Octilamina 1x10 <sup>-4</sup> M						
2,42	25	28,84	1,453	20	50	1185
3,41	25	23,09	2,312	23	50	143,2
5,2	25	23,6	1,726	20	50	12,1
6,08	25	14,78	1,367	20	50	8,3
9,15	25	-23,2	1,398	21	50	14,4
10,4	25	-29,5	2,203	20	50	40,6
11,23	21	-11,5	1,382	20	75	138,8
Dodecilamina 1x10 <sup>-4</sup> M						
2,4	23	34,55	2,374	21	50	1347
3,5	23	33,11	2,124	21	50	128,5
4,3	23	33,28	2,187	21	50	31,1
5,63	23	21,64	1,89	20	50	12,8
7,83	22	8,859	1,039	21	75	8,9
6,29	22	20,55	1,601	20	50	7,2
8,74	22	10,21	1,039	20	75	8,3
9,63	22	13,1	1,476	20	50	17
10,34	22	11,17	1,328	20	50	27,6
11,54	22	-3,72	0,433	10	75	269
12,27	23	-26,1	1,874	21	50	1344
Dodecilamina 1x10 <sup>-3</sup> M						
2,32	22	39,29	1,476	20	50	1606
3,7	22	37,13	2,39	20	50	156,7
4,5	22	33,85	1,703	20	50	87,2
5,13	22	30,89	2,234	23	50	69,8
6,06	22	22,6	1,046	20	50	57,4
7,08	22	9,499	0,82	20	75	53,2
8,53	22	23,65	2,953	23	50	67,3
9,34	22	29,52	1,898	20	50	63
9,91	22	30,27	1,828	20	50	88,9
10,74	22	27,55	1,374	20	50	113,5
11,56	22	-5,39	0,617	10	75	349
Oleato de sódio 1x10 <sup>-3</sup> M						
2,83	22	4,335	0,482	10	75	1179
3,55	22	-20,6	1,757	20	50	260
4,31	21	-30,3	2,078	20	50	144,2
5,04	22	-48,6	2,562	20	40	174,3
7,67	22	-77	4,406	15	40	150,3
9,99	22	-28	2,39	20	40	66,5
10,8	22	-22,2	1,851	20	40	126,9
11,39	22	-19,1	2,128	15	40	231
12,11	22	-26	1,89	20	40	878
7,06	22	-68,7	4,499	15	50	107,2
9,79	22	-32,6	4,124	15	75	61,9

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
Oleato de sódio $1 \times 10^{-4} \text{M}$						
2,4	22	10,42	1,101	20	50	1342
3,38	22	-19,2	1,406	20	50	1652
4,22	23	-34,3	1,578	20	50	37,9
5,23	23	-43,7	2,109	20	40	15,6
6,59	23	-49,8	2,124	20	40	11,1
7,3	23	-47,9	2,796	20	40	10,2
8,03	23	-50	3,062	20	30	10,2
8,43	23	-32,4	2,89	20	50	12,9
10,15	22	-30,5	2,343	20	50	25,8
10,67	22	-32,5	1,507	20	50	54,8
10,73	22	-33,8	2,437	20	50	56,5
11,75	22	-34,8	1,656	20	50	367
Dodecilsulfonato de sódio $1 \times 10^{-3} \text{M}$						
2,65	24	-9,46	0,632	15	100	1052
3,52	24	-8,17	0,494	15	100	290
4,22	24	-12,7	1	20	75	107,3
5,66	24	-18,2	8,124	15	75	72,4
6,27	24	-21,1	3,921	15	75	64,6
6,56	24	-25,1	2,593	15	75	69,9
7,26	24	-26,7	1,937	15	50	74,9
8,01	24	-22,7	2,562	15	75	84,7
9,08	24	-23,8	1,328	20	75	120,3
10,39	24	-20,1	0,542	15	75	0,4
11,81	24	-32,1	2,281	20	50	768
Dodecilsulfonato de sódio $1 \times 10^{-4} \text{M}$						
2,09	24	4,906	0,636	15	150	1064
3,65	24	3,41	0,332	15	150	224
4,48	24	1,664	0,232	15	200	57,3
5,22	24	-1,117	0,101	15	200	20,04
6,44	24	-5,39	0,332	15	100	18,9
6,83	24	-7,51	0,882	15	100	17,6
7,88	24	-9,31	1,023	15	75	15,8
8,84	24	-21,1	1,39	15	75	31,4
9,96	24	-27,6	1,671	15	50	86,7
11,11	24	-37,3	1,124	15	75	186,5

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade	
Amilopectina pH = 11,5							concentração
11,58	23	-30,3	2,343	20	50	296	5
11,55	23	-30,1	1,703	20	50	265	10
11,57	23	-29,2	1,828	20	50	259	20
11,54	23	-30	1,882	20	50	272	40
11,67	23	-30,3	1,789	20	50	336	80
NaNO <sub>3</sub> $5 \times 10^{-3} \text{M}$ pH = 10,19 (tempo)							tempo (minutos)
9,9	21	-13,2	1,476	15	75	574	30
9,6	21	-14,8	1,046	15	75	535	80
9,64	21	-19,4	2,156	15	75	532	133
9,54	21	-19,2	1,242	15	75	572	240
9,45	21	-12,6	0,956	15	75	538	370

## **ANEXO V**

Planilhas de potencial zeta da senegalita

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutividade
NaNO <sub>3</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M						
7,29	29	-9,84	2,296	13	75	709
7,9	28	-23,3	2,374	22	50	38
8,25	28	-25,5	2,984	26	50	633
10,22	28	-32,6	2,593	20	50	642
10,73	27	-25,1	2,484	26	100	741
11,2	27	-25	1,906	20	50	968
11,73	27	-26,7	1,515	20	50	2230
2,3	29	41,5	1,757	20	75	2460
2,75	29	42,41	2,39	20	50	1277
3,15	29	35,35	1,679	20	50	799
3,54	29	34,61	2,89	20	50	720
4,09	29	33,24	2,359	20	50	652
4,33	29	21,46	2,312	20	50	683
5,18	29	18,09	2,312	14	50	725
5,73	29	9,046	1,453	12	50	729
NaNO <sub>3</sub> 5x10 <sup>-3</sup> M						
2,68	30	34,26	2,078	20	50	731
3,45	30	26,37	2,109	20	50	133
4,13	30	19,96	2,671	20	50	37,9
4,72	30	10,76	1,351	21	50	15,6
5,47	30	5,492	1,867	12	50	13,9
6,68	28	-10,1	1,914	22	75	7,6
6,76	28	-10	2,64	15	100	8,3
7,5	28	-18,3	1,382	20	50	11,3
7,16	28	-11,1	1,671	20	50	9,5
7,54	28	-16,2	1,828	21	50	11,7
7,67	28	-21,1	2,624	21	50	11,1
7,98	28	-21,8	2,749	22	50	13,7
8,93	28	-38	2,249	21	50	28,2
10,45	28	-35,2	2,109	20	50	108,1
11,17	28	-35,1	1,601	20	50	403
Água Destilada						
2,92	27	27,7	2,562	23	50	415
3,6	27	17,67	1,835	20	50	97,5
4,89	27	10,16	2,031	17	75	8,3
5,62	27	10,27	1,257	20	75	3
6,03	27	5,617	0,804	10	100	2
4,23	27	17,7	2,499	21	50	28
6,9	27	-7,01	1,914	20	100	3,3
7,62	27	-15,8	2,453	23	50	3,6
7,4	27	-9,26	2,406	21	75	3,8
8,1	28	-23	2,749	30	50	4,9
9,28	28	-32,9	2,171	20	50	11,5
10,55	28	-39,2	2,937	22	40	81,8

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutivida de
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ $5 \times 10^{-3}\text{M}$						
7,4	27	-11,3	2,421	14	100	1206
7,75	28	-17,6	1,984	30	75	1131
9,08	28	-25,8	1,914	20	50	1091
9,82	28	-32	2,953	22	50	1097
10,77	28	-28,5	2,703	22	50	1143
8,39	27	-21,3	1,867	21	50	1051
2,5	26	7,46	1,304	11	50	2070
3,01	26	6,21	0,792	10	50	1304
3,6	27	4,265	0,644	10	50	1172
4,43	27	4,859	1,171	7	50	1078
5,07	27	5,359	1,328	10	50	1073
6,05	26	-8,03	2,968	12	50	1309
6,39	26	-8,16	2,031	26	50	1257
$\text{Na}_3\text{PO}_4$ $5 \times 10^{-3}\text{M}$						
2,46	25	16,16	1,39	20	50	2470
3,51	25	15,74	1,562	20	50	1441
3,89	25	13,5	1,281	20	50	1413
5,87	25	-16	1,398	20	50	1331
6,05	25	-20,7	1,914	20	50	1365
6,51	25	-25,2	2,421	22	50	1353
6,61	25	-23,2	2,359	28	50	1347
6,42	25	-24,6	2,031	20	50	1333
7,07	25	-32,4	2,499	20	50	1348
7,66	25	-41,8	3,062	20	50	1328
8,74	25	-38,7	3,953	31	50	1288
4,32	24	7,14	0,976	15	50	1338
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5 \times 10^{-3}\text{M}$						
2,1	26	33,54	2,078	20	50	4580
2,92	26	25,21	1,726	20	50	2000
3,74	26	27,88	2,781	20	50	1632
4,1	26	32,85	1,718	21	50	1593
4,54	26	36,99	2,656	20	50	1534
5,81	26	36,79	1,585	20	50	1575
7,72	26	29,86	1,664	20	50	1551
8,92	26	13,29	1,593	10	50	2090
10,02	26	-6,21	0,667	10	50	1847
10,44	26	-9,68	1,343	15	50	1831
12,57	26	-21,2	1,937	20	50	7680

pH	T (°C)	P.ZETA	Desvio	Medidas	Voltagem	Condutivida de	tempo (minutos)
$\text{NaNO}_3$ $5 \times 10^{-3}\text{M}$ pH = 10,13 (tempo)							
9,36	21	-26,4	1,351	15	75	503	30
8,96	21	-17,4	1,249	15	75	455	80
8,86	21	-17,1	1,226	15	75	481	140
8,57	21	-12,2	1,023	15	75	571	256
8,39	22	-11,6	2,121	15	75	598	375

## **ANEXO VI**

Planilhas de microflotação da apatita

## Apatita – octilamina

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
Apatita 2 min	3,45	3,87	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,082	0,907	0,989	8,29
Apatita 2 min	4,1	4,98	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,154	0,796	0,950	16,21
Apatita 2 min	2,96	3,19	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,053	0,914	0,967	5,48
Apatita 2 min	4,64	5,56	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,345	0,678	1,023	33,72
Apatita 2 min	5,37	6,30	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,347	0,646	0,993	34,94
Apatita 2 min	9,83	9,51	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,545	0,450	0,995	54,77
Apatita 2 min	10,32	10,21	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,557	0,440	0,997	55,87
Apatita 2 min	11,11	11,02	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,592	0,318	0,910	65,05
Apatita 2 min	12,12	12,01	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,450	0,460	0,910	49,45
Apatita 2 min	7,85	8,17	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,397	0,510	0,907	43,77
Apatita 2 min	9,49	9,07	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,384	0,540	0,924	41,56
Apatita 2 min	8,26	7,76	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,404	0,507	0,911	44,35
Apatita 2 min	8,02	7,51	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,389	0,531	0,920	42,28
Apatita 2 min	7,55	7,53	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,525	0,423	0,948	55,38
Apatita 2 min	7,22	7,49	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,462	0,473	0,935	49,41
Apatita 2 min	6,83	7,25	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,473	0,457	0,930	50,86
Apatita 3 min	2,85	3,31	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,023	0,911	0,934	2,46
Apatita 3 min	4	5,13	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,189	0,753	0,942	20,06
Apatita 3 min	6,79	6,70	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,412	0,538	0,950	43,37
Apatita 3 min	4,67	6,27	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,315	0,671	0,986	31,95
Apatita 3 min	4,28	5,94	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,278	0,702	0,980	28,37
Apatita 3 min	3,15	4,10	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,089	0,888	0,977	9,11
Apatita 3 min	9,76	9,49	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,488	0,498	0,986	49,49
Apatita 3 min	10,88	10,97	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,604	0,367	0,971	62,20
Apatita 3 min	12,14	12,21	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,538	0,439	0,977	55,07
Apatita 3 min	8,45	7,67	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,432	0,538	0,970	44,54
Apatita 3 min	9,41	8,77	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,46	0,511	0,971	47,37
apatita	2,85	3,16	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,156	0,809	0,965	16,17
apatita	3,6	4,07	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,353	0,598	0,951	37,12
apatita	4,31	4,61	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,547	0,425	0,972	56,28
apatita	5,26	5,48	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,69	0,285	0,975	70,77
apatita	6,04	6,76	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,91	0,085	0,995	91,46
apatita	5,86	6,57	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,953	0,096	1,049	90,85
apatita	6,58	7,00	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,892	0,136	1,028	86,77
apatita	6,91	7,16	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,89	0,109	0,999	89,09
apatita	7,33	7,51	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,803	0,171	0,974	82,44
apatita	9,42	9,28	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,798	0,17	0,968	82,44
apatita	10,53	10,43	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,898	0,09	0,988	90,89
apatita	10,06	9,86	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,817	0,163	0,98	83,37
apatita	9,22	8,61	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,681	0,281	0,962	70,79
apatita	5,73	6,12	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,747	0,307	1,054	70,87
apatita	7,65	8,42	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,671	0,364	1,035	64,83
apatita	11	11,04	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,757	0,32	1,077	70,29
apatita	11,33	11,31	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,482	0,531	1,013	47,58
Apatita	5,75	6,04	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,874	0,126	1	87,40
Apatita	6,43	6,82	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,863	0,153	1,016	84,94
Apatita	7,38	7,52	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,786	0,224	1,01	77,82
Apatita	9,01	8,64	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,772	0,233	1,005	76,82
Apatita	9,4	8,90	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,612	0,364	0,976	62,70
Apatita	8,38	7,80	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,688	0,31	0,998	68,94
Apatita	11,1	11,00	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,864	0,118	0,982	87,98
Apatita	11,62	11,53	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,8	0,192	0,992	80,65
Apatita	10,56	10,46	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,723	0,31	1,033	69,99
Apatita	10,07	9,96	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,693	0,301	0,994	69,72
Apatita	9,8	9,69	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,775	0,205	0,98	79,08

## Apatita – dodecilamina e oleato de sódio

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
apatita	2,29	2,50	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,848	0,111	0,959	88,43
apatita	2,94	3,32	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,952	0,026	0,978	97,34
apatita	3,64	4,45	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,984	0,005	0,989	99,49
apatita	4,34	5,31	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,981	0,018	0,999	98,20
apatita	4,92	5,90	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,96	0,014	0,974	98,56
apatita	5,45	6,44	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,969	0,007	0,976	99,28
apatita	6,17	7,78	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,962	0,008	0,97	99,18
apatita	7,04	8,01	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,953	0,015	0,968	98,45
apatita	8,33	7,86	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,991	0,015	1,006	98,51
apatita	7,74	7,99	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,952	0,031	0,983	96,85
apatita	9,13	8,14	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,965	0,02	0,985	97,97
apatita	9,83	9,23	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,98	0,015	0,995	98,49
apatita	10,55	10,42	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,98	0,014	0,994	98,59
apatita	11,42	11,41	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,979	0,011	0,99	98,89
apatita	12,19	12,21	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,978	0,014	0,992	98,59
apatita	2,31	2,45	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,966	0,016	0,982	98,37
apatita	2,9	3,22	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,968	0,017	0,985	98,27
apatita	3,67	4,11	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,882	0,101	0,983	89,73
apatita	4,41	4,64	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,965	0,028	0,993	97,18
apatita	5,15	5,30	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,959	0,032	0,991	96,77
apatita	5,85	6,05	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,974	0,018	0,992	98,19
apatita	6,59	6,74	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,929	0,055	0,984	94,41
apatita	7,22	6,87	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,962	0,028	0,99	97,17
apatita	7,95	7,96	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,956	0,041	0,997	95,89
apatita	8,83	7,58	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,972	0,02	0,992	97,98
apatita	9,44	9,09	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,96	0,033	0,993	96,68
apatita	10,26	10,18	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,956	0,029	0,985	97,06
apatita	10,83	10,68	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,954	0,019	0,973	98,05
apatita	11,65	11,73	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,957	0,028	0,985	97,16
apatita	12,28	12,21	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,951	0,036	0,987	96,35
apatita	2,6	2,75	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,29	0,693	0,983	29,50
apatita	3,52	3,70	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,984	0,005	0,989	99,49
apatita	4,39	4,58	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,996	0,002	0,998	99,80
apatita	5,28	5,47	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,796	0,002	0,798	99,75
apatita	6,21	6,42	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,795	0,002	0,797	99,75
apatita	7,08	7,10	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,788	0,008	0,796	98,99
apatita	7,98	7,68	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,782	0,003	0,785	99,62
apatita	8,94	8,80	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,744	0,045	0,789	94,30
apatita	9,79	9,72	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,681	0,114	0,795	85,66
apatita	10,65	10,58	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,56	0,208	0,768	72,92
apatita	11,49	11,42	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,459	0,314	0,773	59,38
apatita	12,39	12,37	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,354	0,426	0,78	45,38
apatita	9,82	9,78	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,777	0,014	0,791	98,23
apatita	10,63	10,56	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,769	0,018	0,787	97,71
apatita	11,45	11,39	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,766	0,017	0,783	97,83
apatita	12,31	12,29	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,764	0,2	0,964	79,25



## Apatita – oleato de sódio (cont.) e dodecilsulfonato de sódio

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
apatita	2,53	2,63	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,03	0,758	0,788	3,81
apatita	3,41	3,73	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,585	0,207	0,792	73,86
apatita	4,37	5,16	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,779	0,005	0,784	99,36
apatita	5,23	6,08	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,777	0,005	0,782	99,36
apatita	6,07	6,48	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,773	0,005	0,778	99,36
apatita	6,98	6,93	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,782	0,004	0,786	99,49
apatita	7,93	7,54	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,781	0,003	0,784	99,62
apatita	8,44	8,14	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,793	0,002	0,795	99,75
apatita	9,33	9,25	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,793	0,003	0,796	99,62
apatita	10,24	10,11	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,776	0,004	0,78	99,49
apatita	11,12	11,01	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,793	0,002	0,795	99,75
apatita	12,02	11,98	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,792	0,002	0,794	99,75
apatita	2,25	2,22	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,693	0,002	0,695	99,71
apatita	3,12	3,43	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,684	0,013	0,697	98,13
apatita	4,01	4,62	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,679	0,016	0,695	97,70
apatita	5,02	5,71	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,67	0,006	0,676	99,11
apatita	5,9	6,61	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,652	0,042	0,694	93,95
apatita	6,83	7,37	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,64	0,041	0,681	93,98
apatita	7,82	7,91	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,638	0,04	0,678	94,10
apatita	8,68	8,57	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,65	0,034	0,684	95,03
apatita	9,83	9,51	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,64	0,041	0,681	93,98
apatita	10,9	10,77	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,621	0,056	0,677	91,73
apatita	11,86	11,86	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,593	0,082	0,675	87,85
apatita	2,41	2,52	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,234	0,456	0,69	33,91
apatita	3,34	3,57	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,38	0,307	0,687	55,31
apatita	4,29	4,98	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,629	0,054	0,683	92,09
apatita	5,4	6,13	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,67	0,024	0,694	96,54
apatita	6,47	6,92	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,684	0,01	0,694	98,56
apatita	7,54	7,44	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,672	0,005	0,677	99,26
apatita	8,71	8,21	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,682	0,014	0,696	97,99
apatita	9,81	9,32	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,649	0,037	0,686	94,61
apatita	10,88	10,47	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,584	0,117	0,701	83,31
apatita	11,95	11,89	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,541	0,141	0,682	79,33

## **ANEXO VII**

Planilhas de microflotação da wavellita

## Wavellita – octilamina

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
wavellita	3,46	3,52	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,127	0,798	0,925	13,73
wavellita	3,97	3,98	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,118	0,828	0,946	12,47
wavellita	4,49	4,60	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,252	0,690	0,942	26,75
wavellita	5,03	5,16	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,141	0,943	1,084	13,01
wavellita	5,69	5,75	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,226	0,721	0,947	23,86
wavellita	5,31	6,37	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,106	0,843	0,949	11,17
wavellita	7,74	7,11	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,186	0,713	0,899	20,69
wavellita	9,43	7,70	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,225	0,692	0,917	24,54
wavellita	10,05	9,27	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,807	0,111	0,918	87,91
wavellita	9,7	8,11	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,385	0,557	0,942	40,87
wavellita	9,9	8,82	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,468	0,467	0,935	50,05
wavellita	10,83	10,77	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,944	0,024	0,968	97,52
wavellita	10,36	10,17	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,942	0,016	0,958	98,33
wavellita	11,5	11,53	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,949	0,017	0,966	98,24
wavellita	12,23	12,25	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,914	0,026	0,940	97,23
wavellita	4,53	4,76	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,236	0,583	0,819	28,82
wavellita	5,25	5,48	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,273	0,543	0,816	33,46
wavellita	2,71	2,91	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,118	0,589	0,707	16,69
wavellita	3,39	3,48	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,17	0,555	0,725	23,45
wavellita	3,65	3,79	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,134	0,563	0,697	19,23
wavellita	4,35	4,38	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,362	0,378	0,74	48,92
wavellita	4,9	4,99	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,255	0,454	0,709	35,97
wavellita	5,22	5,23	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,255	0,489	0,744	34,27
wavellita	5,71	5,83	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,227	0,477	0,704	32,24
wavellita	9,46	8,75	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,718	0,01	0,728	98,63
wavellita	10,42	10,18	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,705	0,008	0,713	98,88
wavellita	11,31	11,17	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,733	0,0045	0,7375	99,39
wavellita	12,16	12,11	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,722	0,0053	0,7273	99,27
wavellita	6,71	6,84	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,474	0,305	0,779	60,85
wavellita	7,79	7,54	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,639	0,139	0,778	82,13
wavellita	9,9	9,73	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,739	0,0045	0,7435	99,39
wavellita	4,14	4,17	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,379	0,348	0,727	52,13
wavellita	3,69	3,73	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,338	0,402	0,74	45,68
wavellita	5,08	5,09	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,378	0,336	0,714	52,94
wavellita	4,46	4,50	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,152	0,554	0,706	21,53
wavellita	3,56	3,59	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,166	0,57	0,736	22,55
wavellita	5,07	5,11	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,179	0,556	0,735	24,35

## Wavellita – dodecilamina e oleato de sódio

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
wavellita	9,9	9,03	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,669	0,011	0,68	98,38
wavellita	10,63	10,34	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,68	0,005	0,685	99,27
wavellita	11,2	11,10	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,682	0,003	0,685	99,56
wavellita	11,98	11,97	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,674	0,007	0,681	98,97
wavellita	2,3	2,27	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,336	0,346	0,682	49,27
wavellita	2,99	3,01	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,339	0,339	0,678	50,00
wavellita	3,8	3,84	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,395	0,293	0,688	57,41
wavellita	4,68	4,76	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,374	0,313	0,687	54,44
wavellita	5,32	5,53	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,253	0,439	0,692	36,56
wavellita	5,89	5,94	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,345	0,333	0,678	50,88
wavellita	6,42	6,35	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,516	0,178	0,694	74,35
wavellita	7,03	6,90	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,544	0,141	0,685	79,42
wavellita	7,95	7,16	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,68	0,015	0,695	97,84
wavellita	8,93	7,32	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,685	0,009	0,694	98,70
wavellita	5,32	5,51	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,297	0,379	0,676	43,93
wavellita	9,45	7,40	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,676	0,007	0,683	98,98
wavellita	9,68	7,99	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,669	0,008	0,677	98,82
wavellita	3,75	3,91	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,4	0,314	0,714	56,02
wavellita	4,59	4,67	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,409	0,313	0,722	56,65
wavellita	5,24	5,44	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,374	0,277	0,651	57,45
wavellita	5,9	5,95	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,489	0,155	0,644	75,93
wavellita	2,36	2,39	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,4	0,235	0,635	62,99
wavellita	2,82	2,95	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,443	0,176	0,619	71,57
wavellita	3,57	3,61	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,57	0,101	0,671	84,95
wavellita	4,25	4,30	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,632	0,046	0,678	93,22
wavellita	4,98	5,04	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,665	0,02	0,685	97,08
wavellita	5,62	5,64	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,656	0,021	0,677	96,90
wavellita	6,31	6,24	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,67	0,015	0,685	97,81
wavellita	7,18	7,22	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,66	0,027	0,687	96,07
wavellita	7,85	7,06	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,665	0,022	0,687	96,80
wavellita	8,54	7,86	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,664	0,024	0,688	96,51
wavellita	9,1	8,86	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,66	0,021	0,681	96,92
wavellita	9,84	9,72	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,673	0,009	0,682	98,68
wavellita	10,65	10,56	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,678	0,008	0,686	98,83
wavellita	11,2	11,14	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,674	0,006	0,68	99,12
wavellita	11,92	11,88	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,629	0,014	0,643	97,82
wavellita	2,36	2,37	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,014	0,569	0,583	2,40
wavellita	3,15	3,17	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,055	0,523	0,578	9,52
wavellita	4,04	4,09	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,09	0,496	0,586	15,36
wavellita	4,97	5,05	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,128	0,461	0,589	21,73
wavellita	5,9	6,04	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,247	0,331	0,578	42,73
wavellita	6,7	6,73	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,339	0,245	0,584	58,05
wavellita	7,58	7,41	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,512	0,075	0,587	87,22
wavellita	8,44	8,13	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,564	0,019	0,583	96,74
wavellita	9,33	9,20	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,556	0,023	0,579	96,03
wavellita	10,22	10,16	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,467	0,112	0,579	80,66
wavellita	11,13	10,97	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,272	0,306	0,578	47,06
wavellita	12,02	11,99	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,188	0,389	0,577	32,58

## Wavellita – oleato de sódio (cont.) e dodecilsulfonato de sódio

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
wavellita	2,47	2,48	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,237	0,345	0,582	40,72
wavellita	3,35	3,36	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,583	0,001	0,584	99,83
wavellita	4,24	4,30	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,583	0,002	0,585	99,66
wavellita	5,11	5,16	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,554	0,026	0,58	95,52
wavellita	6,06	6,10	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,527	0,055	0,582	90,55
wavellita	6,84	6,73	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,535	0,05	0,585	91,45
wavellita	7,83	7,62	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,582	0,003	0,585	99,49
wavellita	8,72	8,38	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,573	0,011	0,584	98,12
wavellita	9,57	9,50	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,581	0,005	0,586	99,15
wavellita	10,48	10,58	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,476	0,106	0,582	81,79
wavellita	11,46	11,44	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,387	0,196	0,583	66,38
wavellita	12,32	12,26	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,191	0,395	0,586	32,59
wavellita	2,54	2,52	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,476	0,015	0,491	96,95
wavellita	3,49	3,63	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,4659	0,0178	0,4837	96,32
wavellita	4,48	4,54	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,468	0,0162	0,4842	96,65
wavellita	5,42	5,33	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,465	0,026	0,491	94,70
wavellita	6,55	6,40	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,3569	0,1244	0,4813	74,15
wavellita	8,42	7,61	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,2822	0,2022	0,4844	58,26
wavellita	10,49	10,13	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,124	0,358	0,482	25,73
wavellita	11,65	11,48	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,077	0,408	0,485	15,88
wavellita	9,69	8,42	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,1026	0,3804	0,483	21,24
wavellita	7,86	7,87	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,1938	0,2926	0,4864	39,84
wavellita	10,04	9,06	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,0816	0,4017	0,4833	16,88
wavellita	2,49	2,50	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,4821	0,0004	0,4825	99,92
wavellita	3,36	3,38	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,4733	0,0081	0,4814	98,32
wavellita	4,42	4,44	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,3485	0,1362	0,4847	71,90
wavellita	5,49	5,56	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,22	0,2504	0,4704	46,77
wavellita	6,71	6,57	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,2301	0,2448	0,4749	48,45
wavellita	9,65	9,32	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,2304	0,2539	0,4843	47,57
wavellita	11,64	11,58	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,1615	0,3145	0,476	33,93
wavellita	7,37	7,23	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,2623	0,2002	0,4625	56,71
wavellita	8,67	8,07	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,232	0,1906	0,4226	54,90
wavellita	10,73	10,44	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,1206	0,3707	0,4913	24,55

## **ANEXO VIII**

Planilhas de microflotação da turquesa

## Turquesa – Octilamina

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
turquesa	3,09	3,25	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,017	0,912	0,929	1,83
turquesa	3,57	3,66	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,006	0,897	0,903	0,66
turquesa	3,05	3,09	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,01	0,63	0,64	1,56
turquesa	3,26	3,33	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,005	0,628	0,633	0,79
turquesa	4,01	4,04	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,001	0,637	0,638	0,16
turquesa	4,52	4,40	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,003	0,631	0,634	0,47
turquesa	5,28	4,62	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,04	0,647	0,687	5,82
turquesa	5,91	4,78	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,036	0,656	0,692	5,20
turquesa	6,75	5,02	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,039	0,651	0,69	5,65
turquesa	9,65	7,20	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,157	0,558	0,715	21,96
turquesa	10,57	10,19	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,643	0,116	0,759	84,72
turquesa	10,82	10,52	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,593	0,124	0,717	82,71
turquesa	10,07	9,00	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,309	0,381	0,69	44,78
turquesa	9,8	7,69	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,443	0,26	0,703	63,02
turquesa	9,35	6,25	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,232	0,501	0,733	31,65
turquesa	9,19	6,33	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,35	0,363	0,713	49,09
turquesa	7	5,99	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,208	0,496	0,704	29,55
turquesa	9,97	8,15	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,393	0,356	0,749	52,47
turquesa	8,81	6,48	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,261	0,443	0,704	37,07
turquesa	10,59	10,16	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,621	0,054	0,675	92,00
turquesa	10,19	9,78	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,644	0,022	0,666	96,70
turquesa	11,38	11,30	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,557	0,117	0,674	82,64
turquesa	9,89	8,85	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,374	0,301	0,675	55,41
turquesa	9,87	9,23	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,286	0,391	0,677	42,25
turquesa	10,88	10,60	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,621	0,038	0,659	94,23
turquesa	9,41	7,40	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,261	0,452	0,713	36,61
turquesa	11,78	11,66	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,479	0,234	0,713	67,18
turquesa	5,22	5,17	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,181	0,449	0,63	28,73
turquesa	4,33	4,48	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,094	0,547	0,641	14,66
turquesa	3,03	3,04	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,056	0,546	0,602	9,30
turquesa	3,3	3,32	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,096	0,501	0,597	16,08
turquesa	3,64	3,66	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,08	0,516	0,596	13,42
turquesa	11,27	11,00	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,059	0,594	0,653	9,04
turquesa	11,3	11,10	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,53	0,009	0,539	98,33
turquesa	9,51	6,47	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,117	0,377	0,494	23,68
turquesa	10,79	10,41	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,278	0,192	0,47	59,15
turquesa	10,39	9,30	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,168	0,322	0,49	34,29
turquesa	9,97	7,60	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,145	0,341	0,486	29,84
turquesa	10,23	9,03	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,2	0,26	0,46	43,48
turquesa	11,66	11,53	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,34	0,124	0,464	73,28
turquesa	10,1	9,00	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,149	0,313	0,462	32,25
turquesa	12,03	11,97	Octilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,271	0,21	0,481	56,34
turquesa	2,83	2,86	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,123	0,401	0,524	23,47
turquesa	3,34	3,42	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,27	0,244	0,514	52,53
turquesa	3,98	4,00	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,182	0,331	0,513	35,48
turquesa	5,37	5,27	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,279	0,288	0,567	49,21
turquesa	4,72	4,69	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,126	0,429	0,555	22,70
turquesa	5,92	5,66	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,247	0,318	0,565	43,72
turquesa	3,42	3,53	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,153	0,42	0,573	26,70
turquesa	6,63	5,90	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,329	0,191	0,52	63,27
turquesa	7,33	6,09	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,32	0,178	0,498	64,26
turquesa	8,21	6,25	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,239	0,286	0,525	45,52
turquesa	8,92	6,43	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,157	0,324	0,481	32,64
turquesa	9,8	8,51	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,277	0,226	0,503	55,07
turquesa	9,49	7,34	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,215	0,283	0,498	43,17
turquesa	10,16	9,27	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,487	0,008	0,495	98,38
turquesa	10,98	10,65	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,481	0,006	0,487	98,77
turquesa	11,78	11,65	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,479	0,04	0,519	92,29
turquesa	11,38	11,18	Octilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,369	0,13	0,499	73,95

## Turquesa – dodecilamina e oleato de sódio

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
turquesa	2,96	2,94	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,211	0,257	0,468	45,09
turquesa	3,61	3,62	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,254	0,231	0,485	52,37
turquesa	4,28	4,31	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,265	0,217	0,482	54,98
turquesa	4,98	5,02	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,302	0,163	0,465	64,95
turquesa	5,75	5,81	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,313	0,148	0,461	67,90
turquesa	6,58	6,22	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,368	0,094	0,462	79,65
turquesa	7,32	6,39	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,373	0,118	0,491	75,97
turquesa	8,04	6,43	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,371	0,104	0,475	78,11
turquesa	8,87	6,80	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,383	0,084	0,467	82,01
turquesa	9,71	9,56	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,444	0,034	0,478	92,89
turquesa	10,64	10,23	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,449	0,015	0,464	96,77
turquesa	11,48	11,27	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,449	0,026	0,475	94,53
turquesa	12,29	12,26	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,409	0,062	0,471	86,84
turquesa	9,25	8,39	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,449	0,023	0,472	95,13
turquesa	9,06	7,28	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,436	0,038	0,474	91,98
turquesa	2,17	2,23	Dodecilamina	1x10 <sup>-3</sup>	0,11	0,363	0,473	23,26
turquesa	2,92	2,95	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,167	0,308	0,475	35,16
turquesa	3,58	3,66	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,224	0,242	0,466	48,07
turquesa	2,19	2,26	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,076	0,386	0,462	16,45
turquesa	4,43	4,38	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,089	0,363	0,452	19,69
turquesa	5,12	4,89	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,271	0,196	0,467	58,03
turquesa	5,97	5,25	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,261	0,217	0,478	54,60
turquesa	6,68	5,46	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,265	0,207	0,472	56,14
turquesa	7,42	5,78	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,128	0,331	0,459	27,89
turquesa	8,68	5,95	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,299	0,159	0,458	65,28
turquesa	8,05	6,27	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,213	0,243	0,456	46,71
turquesa	9,28	6,53	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,118	0,34	0,458	25,76
turquesa	10,06	7,47	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,129	0,338	0,467	27,62
turquesa	10,79	10,22	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,453	0,014	0,467	97,00
turquesa	11,46	11,34	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,438	0,035	0,473	92,60
turquesa	12,17	12,21	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,43	0,032	0,462	93,07
turquesa	10,34	9,46	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,441	0,023	0,464	95,04
turquesa	4,29	4,38	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,248	0,238	0,486	51,03
turquesa	9,92	6,94	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,309	0,164	0,473	65,33
turquesa	10,19	8,71	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,315	0,168	0,483	65,22
turquesa	10,03	7,84	Dodecilamina	1x10 <sup>-4</sup>	0,297	0,169	0,466	63,73
turquesa	2,49	2,52	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,03	0,446	0,476	6,30
turquesa	3,38	3,47	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,172	0,303	0,475	36,21
turquesa	4,29	4,32	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,094	0,38	0,474	19,83
turquesa	5,2	4,65	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,128	0,356	0,484	26,45
turquesa	6,08	4,92	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,156	0,316	0,472	33,05
turquesa	7,1	5,62	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,189	0,291	0,48	39,38
turquesa	7,94	6,56	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,17	0,324	0,494	34,41
turquesa	8,81	7,71	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,184	0,289	0,473	38,90
turquesa	9,79	8,61	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,475	0,006	0,481	98,75
turquesa	10,71	10,12	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,467	0,004	0,471	99,15
turquesa	11,55	11,24	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,439	0,041	0,48	91,46
turquesa	12,41	12,22	oelato	1x10 <sup>-4</sup>	0,193	0,283	0,476	40,55



## Turquesa – oleato de sódio (cont.) e dodecilsulfonato de sódio

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
turquesa	2,48	2,43	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,179	0,296	0,475	37,68
turquesa	3,42	3,34	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,434	0,042	0,476	91,18
turquesa	4,25	4,16	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,483	0,014	0,497	97,18
turquesa	5,21	4,58	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,494	0,002	0,496	99,60
turquesa	6,03	5,32	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,487	0,005	0,492	98,98
turquesa	7,05	6,50	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,485	0,004	0,489	99,18
turquesa	8,01	7,38	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,483	0,007	0,49	98,57
turquesa	8,86	8,64	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,479	0,015	0,494	96,96
turquesa	9,76	9,67	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,446	0,047	0,493	90,47
turquesa	10,64	10,40	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,407	0,075	0,482	84,44
turquesa	11,51	11,33	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,386	0,091	0,477	80,92
turquesa	12,36	12,30	oelato	1x10 <sup>-3</sup>	0,345	0,137	0,482	71,58
turquesa	2,47	2,50	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,469	0,006	0,475	98,74
turquesa	3,6	3,73	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,457	0,012	0,469	97,44
turquesa	4,66	4,82	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,465	0,025	0,49	94,90
turquesa	5,58	5,31	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,46	0,029	0,489	94,07
turquesa	6,7	5,79	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,458	0,017	0,475	96,42
turquesa	7,71	6,22	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,466	0,016	0,482	96,68
turquesa	8,83	7,04	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,473	0,009	0,482	98,13
turquesa	9,85	8,04	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,459	0,02	0,479	95,82
turquesa	10,71	9,66	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,291	0,183	0,474	61,39
turquesa	11,83	11,74	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,151	0,321	0,472	31,99
turquesa	2,49	2,48	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,485	0,002	0,487	99,59
turquesa	3,51	3,54	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,472	0,006	0,478	98,74
turquesa	4,52	4,61	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,426	0,054	0,48	88,75
turquesa	5,59	5,02	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,41	0,068	0,478	85,77
turquesa	6,73	5,68	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,402	0,077	0,479	83,92
turquesa	7,65	6,39	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,357	0,124	0,481	74,22
turquesa	8,83	6,95	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,352	0,132	0,484	72,73
turquesa	9,48	7,54	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,376	0,113	0,489	76,89
turquesa	10,6	9,02	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,261	0,224	0,485	53,81
turquesa	11,83	11,54	dodecilsulf.	1x10 <sup>-4</sup>	0,136	0,34	0,476	28,57

## **ANEXO IX**

Planilhas de microflotação – variação da concentração do coletor

## Octilamina

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
Apatita	10,53	10,52	Octilamina	$2 \times 10^{-5}$	0,261	0,755	1,016	25,69
wavellita	10,52	10,17	Octilamina	$2 \times 10^{-5}$	0,059	0,647	0,706	8,36
Apatita	10,52	10,37	Octilamina	$1 \times 10^{-4}$	0,602	0,426	1,028	58,56
wavellita	10,57	10,31	Octilamina	$1 \times 10^{-4}$	0,378	0,333	0,711	53,16
Apatita	10,53	10,37	Octilamina	$2 \times 10^{-4}$	0,673	0,35	1,023	65,79
wavellita	10,56	10,31	Octilamina	$2 \times 10^{-4}$	0,694	0,019	0,713	97,34
Apatita	10,58	10,49	Octilamina	$1 \times 10^{-3}$	0,96	0,08	1,04	92,31
wavellita	10,57	10,40	Octilamina	$1 \times 10^{-3}$	0,7	0,017	0,717	97,63
Apatita	10,59	10,51	Octilamina	$2 \times 10^{-3}$	0,987	0,043	1,03	95,83
wavellita	10,59	10,45	Octilamina	$2 \times 10^{-3}$	0,642	0,014	0,656	97,87
Apatita	10,57	10,51	Octilamina	$1 \times 10^{-2}$	1,014	0,017	1,031	98,35
wavellita	10,56	10,49	Octilamina	$1 \times 10^{-2}$	0,706	0,023	0,729	96,84
Apatita	10,63	10,51	Octilamina	$1 \times 10^{-5}$	0,12	0,915	1,035	11,59
wavellita	10,61	10,31	Octilamina	$1 \times 10^{-5}$	0,057	0,665	0,722	7,89
Apatita	10,6	10,46	Octilamina	$4 \times 10^{-5}$	0,298	0,726	1,024	29,10
wavellita	10,58	10,33	Octilamina	$4 \times 10^{-5}$	0,093	0,619	0,712	13,06
Apatita	10,61	10,45	Octilamina	$6 \times 10^{-5}$	0,351	0,672	1,023	34,31
wavellita	10,66	10,43	Octilamina	$6 \times 10^{-5}$	0,196	0,502	0,698	28,08
Apatita	10,61	10,54	Octilamina	$8 \times 10^{-5}$	0,489	0,535	1,024	47,75
wavellita	10,65	10,44	Octilamina	$8 \times 10^{-5}$	0,34	0,391	0,731	46,51
Apatita	10,71	10,63	Octilamina	$2 \times 10^{-2}$	1,018	0,025	1,043	97,60
wavellita	10,7	10,62	Octilamina	$2 \times 10^{-2}$	0,69	0,028	0,718	96,10
turquesa	11,27	11,00	Octilamina	$1 \times 10^{-5}$	0,059	0,594	0,653	9,04
turquesa	11,27	11,20	Octilamina	$2 \times 10^{-5}$	0,137	0,511	0,648	21,14
turquesa	11,33	11,20	Octilamina	$4 \times 10^{-5}$	0,316	0,328	0,644	49,07
turquesa	11,29	11,20	Octilamina	$8 \times 10^{-5}$	0,51	0,157	0,667	76,46
turquesa	11,3	11,18	Octilamina	$2 \times 10^{-4}$	0,61	0,073	0,683	89,31
turquesa	11,25	11,12	Octilamina	$8 \times 10^{-5}$	0,509	0,052	0,561	90,73
turquesa	11,28	11,18	Octilamina	$4 \times 10^{-5}$	0,225	0,32	0,545	41,28
turquesa	11,3	11,10	Octilamina	$1 \times 10^{-3}$	0,53	0,009	0,539	98,33
turquesa	11,18	11,12	Octilamina	$1 \times 10^{-2}$	0,033	0,515	0,548	6,02
turquesa	11,26	11,10	Octilamina	$6 \times 10^{-5}$	0,366	0,262	0,628	58,28

## Dodecilamina

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
turquesa	11,28	11,01	Dodecilamina	$1 \times 10^{-2}$	0,216	0,251	0,467	46,25
apatita	10,65	10,51	Dodecilamina	$1 \times 10^{-2}$	0,866	0,114	0,98	88,37
wavellita	10,63	10,58	Dodecilamina	$1 \times 10^{-2}$	0,519	0,058	0,577	89,95
turquesa	11,32	11,20	Dodecilamina	$2 \times 10^{-3}$	0,389	0,081	0,47	82,77
apatita	10,58	10,47	Dodecilamina	$2 \times 10^{-3}$	0,915	0,05	0,965	94,82
wavellita	10,52	10,44	Dodecilamina	$2 \times 10^{-3}$	0,543	0,029	0,572	94,93
turquesa	11,34	11,05	Dodecilamina	$1 \times 10^{-5}$	0,132	0,33	0,462	28,57
apatita	10,5	10,08	Dodecilamina	$1 \times 10^{-5}$	0,481	0,497	0,978	49,18
wavellita	10,56	10,20	Dodecilamina	$1 \times 10^{-5}$	0,565	0,026	0,591	95,60
apatita	10,63	10,42	Dodecilamina	$2 \times 10^{-5}$	0,703	0,285	0,988	71,15
wavellita	10,62	10,34	Dodecilamina	$2 \times 10^{-5}$	0,57	0,024	0,594	95,96
turquesa	11,32	11,08	Dodecilamina	$2 \times 10^{-5}$	0,147	0,322	0,469	31,34
apatita	10,46	10,22	Dodecilamina	$4 \times 10^{-5}$	0,903	0,07	0,973	92,81
wavellita	10,59	10,46	Dodecilamina	$4 \times 10^{-5}$	0,573	0,014	0,587	97,61
turquesa	11,19	10,92	Dodecilamina	$4 \times 10^{-5}$	0,165	0,309	0,474	34,81
apatita	10,55	10,35	Dodecilamina	$6 \times 10^{-5}$	0,975	0,013	0,988	98,68
wavellita	10,57	10,36	Dodecilamina	$6 \times 10^{-5}$	0,577	0,016	0,593	97,30

## Dodecilamina – cont.

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
turquesa	11,35	11,16	Dodecilamina	$6 \times 10^{-5}$	0,341	0,132	0,473	72,09
turquesa	11,38	11,21	Dodecilamina	$8 \times 10^{-5}$	0,417	0,065	0,482	86,51
apatita	10,66	10,37	Dodecilamina	$8 \times 10^{-5}$	0,971	0,012	0,983	98,78
wavellita	10,47	10,28	Dodecilamina	$8 \times 10^{-5}$	0,585	0,013	0,598	97,83
turquesa	11,28	10,99	Dodecilamina	$1 \times 10^{-6}$	0,014	0,458	0,472	2,97
apatita	10,6	10,36	Dodecilamina	$1 \times 10^{-6}$	0,139	0,845	0,984	14,13
wavellita	10,6	10,32	Dodecilamina	$1 \times 10^{-6}$	0,122	0,464	0,586	20,82
turquesa	11,26	10,97	Dodecilamina	$4 \times 10^{-6}$	0,028	0,438	0,466	6,01
apatita	10,45	10,23	Dodecilamina	$4 \times 10^{-6}$	0,155	0,822	0,977	15,86
wavellita	10,51	10,20	Dodecilamina	$4 \times 10^{-6}$	0,308	0,27	0,578	53,29
turquesa	11,21	11,01	Dodecilamina	$2 \times 10^{-4}$	0,465	0,012	0,477	97,48
apatita	10,57	10,34	Dodecilamina	$2 \times 10^{-4}$	0,96	0,018	0,978	98,16
wavellita	10,58	10,37	Dodecilamina	$2 \times 10^{-4}$	0,576	0,017	0,593	97,13

## Oleato de sódio

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
apatita	12,54	12,47	oelato	$1 \times 10^{-4}$	0,794	0,002	0,796	99,75
turquesa	11,18	10,95	oelato	$1 \times 10^{-5}$	0,182	0,303	0,485	37,53
apatita	10,56	10,40	oelato	$1 \times 10^{-5}$	0,772	0,006	0,778	99,23
wavellita	9,42	8,72	oelato	$1 \times 10^{-5}$	0,455	0,133	0,588	77,38
apatita	10,58	10,45	oelato	$2 \times 10^{-5}$	0,771	0,004	0,775	99,48
turquesa	11,12	10,78	oelato	$2 \times 10^{-5}$	0,268	0,218	0,486	55,14
wavellita	9,44	8,75	oelato	$2 \times 10^{-5}$	0,474	0,112	0,586	80,89
turquesa	11,21	10,92	oelato	$4 \times 10^{-5}$	0,318	0,155	0,473	67,23
apatita	10,62	10,36	oelato	$4 \times 10^{-5}$	0,771	0,002	0,773	99,74
wavellita	9,44	9,01	oelato	$4 \times 10^{-5}$	0,561	0,028	0,589	95,25
turquesa	11,25	11,01	oelato	$6 \times 10^{-5}$	0,36	0,118	0,478	75,31
apatita	10,52	10,29	oelato	$6 \times 10^{-5}$	0,783	0,002	0,785	99,75
wavellita	9,45	8,88	oelato	$6 \times 10^{-5}$	0,582	0,008	0,59	98,64
turquesa	11,27	11,01	oelato	$8 \times 10^{-5}$	0,361	0,123	0,484	74,59
apatita	10,57	10,46	oelato	$8 \times 10^{-5}$	0,785	0,001	0,786	99,87
wavellita	9,45	9,17	oelato	$8 \times 10^{-5}$	0,582	0,006	0,588	98,98
turquesa	11,18	10,89	oelato	$2 \times 10^{-4}$	0,443	0,036	0,479	92,48
apatita	10,49	10,34	oelato	$2 \times 10^{-4}$	0,793	0,001	0,794	99,87
wavellita	9,38	9,21	oelato	$2 \times 10^{-4}$	0,582	0,007	0,589	98,81
turquesa	11,31	11,11	oelato	$1 \times 10^{-6}$	0,014	0,454	0,468	2,99
apatita	10,56	10,32	oelato	$1 \times 10^{-6}$	0,732	0,048	0,78	93,85
wavellita	9,62	8,91	oelato	$1 \times 10^{-6}$	0,015	0,564	0,579	2,59
turquesa	11,18	10,95	oelato	$4 \times 10^{-6}$	0,068	0,412	0,48	14,17
apatita	10,5	10,34	oelato	$4 \times 10^{-6}$	0,782	0,002	0,784	99,74
wavellita	9,6	8,58	oelato	$4 \times 10^{-6}$	0,022	0,559	0,581	3,79

## Dodecilsulfonato

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
wavellita	2,51	2,52	dodecilsulf.	1x10 <sup>-5</sup>	0,0373	0,4477	0,485	7,69
apatita	6,09	6,25	dodecilsulf.	1x10 <sup>-5</sup>	0,2913	0,1991	0,4904	59,40
turquesa	3,32	3,33	dodecilsulf.	1x10 <sup>-5</sup>	0,0393	0,4357	0,475	8,27
wavellita	2,54	2,56	dodecilsulf.	4x10 <sup>-5</sup>	0,2948	0,1851	0,4799	61,43
apatita	6,07	6,24	dodecilsulf.	4x10 <sup>-5</sup>	0,442	0,0532	0,4952	89,26
turquesa	3,3	3,36	dodecilsulf.	4x10 <sup>-5</sup>	0,2462	0,2247	0,4709	52,28
wavellita	2,53	2,56	dodecilsulf.	8x10 <sup>-5</sup>	0,4672	0,0223	0,4895	95,44
apatita	6,28	6,29	dodecilsulf.	8x10 <sup>-5</sup>	0,4866	0,0095	0,4961	98,09
turquesa	3,26	3,33	dodecilsulf.	8x10 <sup>-5</sup>	0,3921	0,087	0,4791	81,84
wavellita	2,5	2,51	dodecilsulf.	1x10 <sup>-6</sup>	0,0108	0,4729	0,4837	2,23
apatita	6,06	6,20	dodecilsulf.	1x10 <sup>-6</sup>	0,1164	0,3611	0,4775	24,38
turquesa	3,3	3,36	dodecilsulf.	1x10 <sup>-6</sup>	0,0048	0,4719	0,4767	1,01
wavellita	2,55	2,56	dodecilsulf.	4x10 <sup>-6</sup>	0,0128	0,4675	0,4803	2,67
apatita	6,12	6,22	dodecilsulf.	4x10 <sup>-6</sup>	0,139	0,3579	0,4969	27,97
turquesa	3,32	3,36	dodecilsulf.	4x10 <sup>-6</sup>	0,0121	0,4562	0,4683	2,58
wavellita	2,54	2,52	dodecilsulf.	1x10 <sup>-2</sup>	0,476	0,015	0,491	96,95
apatita	5,9	6,61	dodecilsulf.	1x10 <sup>-2</sup>	0,652	0,042	0,694	93,95
turquesa	3,6	3,73	dodecilsulf.	1x10 <sup>-2</sup>	0,457	0,012	0,469	97,44
wavellita	2,49	2,50	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,4821	0,0004	0,4825	99,92
apatita	6,47	6,92	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,684	0,01	0,694	98,56
turquesa	3,51	3,54	dodecilsulf.	1x10 <sup>-3</sup>	0,472	0,006	0,478	98,74

# **ANEXO X**

Planilhas de microflotação com amilopectina

Mineral	pH inicial	pH final	Coletor	Conc. (M)	Flot. (g)	Af. (g)	Alim. Rec. (g)	% Flot.
turquesa	11.18/11.17	10,90	Amilop/oleato	5	0,318	0,15	0,468	67,95
apatita	10.43/10.42	10,30	Amilop/oleato	5	0,78	0,002	0,782	99,74
wavellita	9.41/9.43	9,16	Amilop/oleato	5	0,577	0,009	0,586	98,46
turquesa	11.13/11.20	10,88	Amilop/oleato	10	0,313	0,167	0,48	65,21
apatita	10.52/10.46	10,33	Amilop/oleato	10	0,776	0,002	0,778	99,74
wavellita	9.53/9.53	9,12	Amilop/oleato	10	0,566	0,016	0,582	97,25
turquesa	11.22/11.26	10,96	Amilop/oleato	20	0,327	0,143	0,47	69,57
apatita	10.54/10.47	10,06	Amilop/oleato	20	0,772	0,002	0,774	99,74
wavellita	9.56/9.57	9,35	Amilop/oleato	20	0,569	0,014	0,583	97,60
turquesa	11.25/11.10	10,98	Amilop/oleato	40	0,315	0,156	0,471	66,88
apatita	10.55/10.60	10,47	Amilop/oleato	40	0,777	0,001	0,778	99,87
wavellita	9.48/9.38	9,18	Amilop/oleato	40	0,572	0,013	0,585	97,78
turquesa	11.32/11.29	11,07	Amilop/oleato	80	0,257	0,217	0,474	54,22
apatita	10.43/10.37	10,32	Amilop/oleato	80	0,774	0,003	0,777	99,61
wavellita	9.46/9.44	9,24	Amilop/oleato	80	0,576	0,008	0,584	98,63
turquesa	11.19/11.19	10,96	Amil./dodecila.	5	0,235	0,237	0,472	49,79
apatita	10.55/10.4	10,15	Amil./dodecila.	5	0,777	0,013	0,79	98,35
wavellita	10.55/10.4	10,09	Amil./dodecila.	5	0,573	0,007	0,58	98,79
turquesa	11.19/11.17	10,90	Amil./dodecila.	10	0,236	0,245	0,481	49,06
apatita	10.39/10.42	10,18	Amil./dodecila.	10	0,783	0,005	0,788	99,37
wavellita	10.39/10.42	10,13	Amil./dodecila.	10	0,574	0,011	0,585	98,12
turquesa	11.21/11.16	10,97	Amil./dodecila.	20	0,269	0,217	0,486	55,35
apatita	10.5/10.36	10,21	Amil./dodecila.	20	0,774	0,014	0,788	98,22
wavellita	10.5/10.36	9,93	Amil./dodecila.	20	0,561	0,016	0,577	97,23
turquesa	11.09/11.30	10,93	Amil./dodecila.	40	0,238	0,233	0,471	50,53
apatita	10.44/10.55	10,30	Amil./dodecila.	40	0,782	0,006	0,788	99,24
wavellita	10.44/10.55	10,12	Amil./dodecila.	40	0,566	0,016	0,582	97,25
turquesa	11.3/11.19	10,99	Amil./dodecila.	80	0,145	0,328	0,473	30,66
apatita	10.42/10.57	10,33	Amil./dodecila.	80	0,706	0,058	0,764	92,41
wavellita	10.42/10.57	10,18	Amil./dodecila.	80	0,562	0,022	0,584	96,23
turquesa	11.28/11.29	11,11	Amilop/octil	5	0,284	0,189	0,473	60,04
apatita	10.58/10.46	10,39	Amilop/octil	5	0,435	0,343	0,778	55,91
wavellita	10.58/10.46	10,09	Amilop/octil	5	0,567	0,026	0,593	95,62
turquesa	11.3/11.29	11,13	Amilop/octil	10	0,269	0,215	0,484	55,58
apatita	10.45/10.58	10,35	Amilop/octil	10	0,404	0,398	0,802	50,37
wavellita	10.45/10.58	10,17	Amilop/octil	10	0,512	0,076	0,588	87,07
turquesa	11.14/11.23	10,87	Amilop/octil	20	0,229	0,258	0,487	47,02
apatita	10.41/10.43	10,18	Amilop/octil	20	0,448	0,301	0,749	59,81
wavellita	10.41/10.43	9,95	Amilop/octil	20	0,488	0,101	0,589	82,85
turquesa	11.34/11.21	11,03	Amilop/octil	40	0,181	0,314	0,495	36,57
apatita	10.52/10.45	10,31	Amilop/octil	40	0,489	0,304	0,793	61,66
wavellita	10.52/10.45	9,96	Amilop/octil	40	0,459	0,133	0,592	77,53
turquesa	11.12/11.22	10,93	Amilop/octil	80	0,156	0,313	0,469	33,26
apatita	10.39/10.45	10,24	Amilop/octil	80	0,336	0,453	0,789	42,59
wavellita	10.39/10.45	9,93	Amilop/octil	80	0,4	0,184	0,584	68,49

# **ANEXO XI**

Planilhas de flotação em bancada - distribuições



## Flotação em bancada com tanino - distribuições

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Distribuição (%)					
						Massa (%)	%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC
1	Floatan T1 200	Tomamine PA14F-30 200	10,4	9,7	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	65,72	65,01	83,28	73,99	65,61	65,94
					Deprimido	34,28	34,99	16,72	26,01	34,39	34,06
2	Floatan T1 400	Tomamine PA14F-30 200	10,5	10,15	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	44,49	43,20	73,97	60,54	49,91	48,34
					Deprimido	55,51	56,80	26,03	39,46	50,09	51,66
3	Floatan T1 600	Tomamine PA14F-30 200	10,5	9,7	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	39,76	38,52	62,42	53,06	48,29	49,46
					Deprimido	60,24	61,48	37,58	46,94	51,71	50,54
4	Floatan T1 800	Tomamine PA14F-30 200	10,6	10,5	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	25,13	24,23	38,49	38,84	31,30	33,44
					Deprimido	74,87	75,77	61,51	61,16	68,70	66,56
5	Floatan T1 200	Tomamine PA14F-30 100	10,6	10,3	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	22,05	20,25	61,96	44,31	31,58	29,83
					Deprimido	77,95	79,75	38,04	55,69	68,42	70,17
6	Floatan T1 400	Tomamine PA14F-30 50	10,6	10,3	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	14,06	12,64	43,18	29,03	21,91	21,43
					Deprimido	85,94	87,36	56,82	70,97	78,09	78,57
7	Floatan T1 600	Tomamine PA14F-30 50	10,6	10,5	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	8,33	7,55	22,19	19,79	12,01	14,14
					Deprimido	91,67	92,45	77,81	80,21	87,99	85,86
8	Floatan T1 800	Tomamine PA14F-30 50	10,6	10,4	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	7,40	6,78	17,78	17,44	11,11	12,77
					Deprimido	92,60	93,22	82,22	82,56	88,89	87,23
9	Floatan T1 100	Tomamine DA14-30 100	10,5	10,12	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	18,84	16,98	56,59	40,59	29,37	28,73
					Deprimido	81,16	83,02	43,41	59,41	70,63	71,27
10	Floatan T1 200	Tomamine DA14-30 100	10,5	10,13	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	19,86	18,23	55,14	39,73	28,08	28,85
					Deprimido	80,14	81,77	44,86	60,27	71,92	71,15
11	Floatan T1 400	Tomamine DA14-30 100	10,5	10,19	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	18,05	16,46	51,68	34,62	25,36	25,44
					Deprimido	81,95	83,54	48,32	65,38	74,64	74,56
12	Floatan T1 600	Tomamine DA14-30 100	10,5	10,19	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	10,95	9,80	33,95	26,83	15,94	18,36
					Deprimido	89,05	90,20	66,05	73,17	84,06	81,64

## Flotação em bancada com amido e Tomamine DA1430 - distribuições

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Distribuição (%)					
						Massa (%)	%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC
13	Amido 300	Tomamine DA14-30 50 - 50	10,6	9,76	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado 1	11,80	9,95	43,89	36,70	22,73	26,46
					Flotado 2	18,62	18,12	30,09	25,54	22,58	18,98
					Deprimido	69,58	71,93	26,02	37,76	54,69	54,56
14	Amido 500	Tomamine DA14-30 50 - 50	11	10,45	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado 1	14,72	12,98	44,58	36,56	25,55	28,21
					Flotado 2	10,91	10,05	26,65	22,44	16,93	15,53
					Deprimido	74,37	76,97	28,76	41,01	57,53	56,26
15	Amido 300	Tomamine DA14-30 100	10,8	10,2	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	19,29	16,90	61,63	48,39	33,33	36,06
					Deprimido	80,71	83,10	38,37	51,61	66,67	63,94
16	Amido 500	Tomamine DA14-30 100	11	10,28	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	23,94	21,60	66,70	52,99	38,99	38,78
					Deprimido	76,06	78,40	33,30	47,01	61,01	61,22
17	Amido 500	Tomamine DA14-30 150	11,2	10,3	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	31,73	29,38	74,36	62,93	47,79	46,84
					Deprimido	68,27	70,62	25,64	37,07	52,21	53,16

## Flotação em bancada com amido e Tomamine PA14F30 - distribuições

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Distribuição (%)					
						Massa (%)	%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC
18	Amido 300	Tomamine PA14F-30 50 - 50	10,8	10,9	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado 1	10,49	8,64	43,66	36,47	22,10	24,16
					Flotado 2	7,84	7,13	22,44	16,95	11,87	11,41
					Deprimido	81,67	84,22	33,90	46,58	66,03	64,43
19	Amido 500	Tomamine PA14F-30 50 - 50	10,9	10,45	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado 1	15,34	13,17	54,25	43,86	28,95	28,62
					Flotado 2	8,96	8,34	20,08	18,01	13,67	12,42
					Deprimido	75,70	78,49	25,67	38,14	57,38	58,95
20	Amido 300	Tomamine PA14F-30 100	10,6	10,2	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	17,96	15,54	65,14	49,62	32,54	34,11
					Deprimido	82,04	84,46	34,86	50,38	67,46	65,89
21	Amido 500	Tomamine PA14F-30 100	10,9	10,1	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	20,15	17,71	67,33	52,96	36,86	36,09
					Deprimido	79,85	82,29	32,67	47,04	63,14	63,91
22	Amido 500	Tomamine PA14F-30 150	10,9	10,1	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	24,76	22,33	70,26	56,89	41,38	41,39
					Deprimido	75,24	77,67	29,74	43,11	58,62	58,61

## Flotação em bancada com amido e Tomamine DA1430 e óleo diesel- distribuições

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Distribuição (%)					
						Massa (%)	%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC
23	Amido 300	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 100 - 100	10,76	10,19	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	23,51	21,27	67,58	52,98	36,73	37,24
					Deprimido	76,49	78,73	32,42	47,02	63,27	62,76
24	Amido 500	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 100 - 100	10,76	10,25	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	25,43	23,19	67,98	54,73	40,41	39,48
					Deprimido	74,57	76,81	32,02	45,27	59,59	60,52
25	Amido 500	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 150 - 150	10,86	10	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	28,67	26,24	72,25	60,28	43,60	43,40
					Deprimido	71,33	73,76	27,75	39,72	56,40	56,60
26	Amido 500	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 200 - 200	10,8	10,3	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	28,70	26,46	70,59	58,06	43,19	42,76
					Deprimido	71,30	73,54	29,41	41,94	56,81	57,24
27	Amido 500	Tomamine DA14-30 + óleo diesel 250 - 250	11,2	10,38	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	28,54	26,29	70,49	58,62	44,87	40,51
					Deprimido	71,46	73,71	29,51	41,38	55,13	59,49

## Flotação em bancada com amido e Tomamine DA1430 - distribuições

Ensaio	Depressor Dosagem (g/t)	Coletor Dosagem (g/t)	pH inicial	pH final	Produto	Distribuição (%)					
						Massa (%)	%Fe	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%P	PPC
28	Amido 500	Tomamine DA14-30 100	10,7	10,4	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	18,06	15,68	63,94	48,01	32,32	33,27
					Deprimido	81,94	84,32	36,06	51,99	67,68	66,73
29	Amido 500	Tomamine DA14-30 150	10,7	10,4	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	18,85	16,37	66,36	50,59	34,92	35,34
					Deprimido	81,15	83,63	33,64	49,41	65,08	64,66
30	Amido 500	Tomamine DA14-30 200	11	10,4	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	20,65	18,31	63,65	50,52	37,76	35,57
					Deprimido	79,35	81,69	36,35	49,48	62,24	64,43
31	Amido 500	Tomamine DA14-30 250	10,7	10,6	Alimentação rec.	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
					Flotado	17,90	15,39	64,07	49,26	35,00	33,93
					Deprimido	82,10	84,61	35,93	50,74	65,00	66,07