

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

Tese de Doutorado

**Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental**

Autora: Michelly dos Santos Oliveira  
Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Dezembro/2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Michelly dos Santos Oliveira

MINÉRIO SÍLICO-CARBONATADO: ESTUDO FUNDAMENTAL

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica  
e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2007

**ESTUDO DE BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO SÍLICO-  
CARBONATADO PROVENIENTE DO COMPLEXO ALCALINO  
CARBONATÍTICO DE CATALÃO**

**Michelly dos Santos Oliveira**

**Tese submetida à Comissão examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas.**

**Aprovada em 21 de dezembro.**

**Por:**

---

**Prof. Antônio Eduardo Clark Peres, Ph.D. (UFMG)**

---

**Prof. Afonso Henriques Martins, D.Sc. (UFMG)**

---

**Prof. Carlos Alberto Pereira, Dr. (UFOP)**

---

**Luiz Antônio Fonseca de Barros, Dr. (Galvani)**

---

**Eliomar Evaristo Ferreira, Dr. (VALE)**

**Aprovada pelo Colegiado do CPGEM**

**Versão final aprovada por:**

---

**Prof. Vicente Tadeu Lopes Buono  
Coordenador do CPGEM/UFMG**

---

**Professor Orientador**

**Aos meus pais Lourival  
e Rosemary, ao meu  
grande amor Sergio e aos meus  
irmãos Lourival e Livia**

## AGRADECIMENTOS:

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho, em particular:

A *Deus* que sempre me acompanhou, conduziu, e me deu a sabedoria e disposição necessárias.

Ao Prof. *Antônio* Eduardo Clark Peres pela valiosa orientação, pela amizade, pelos permanentes incentivos e aconselhamentos e pela confiança depositada antes e durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amados pais *Lourival A. Oliveira* e *Rosemary Tormin S. Oliveira*, meus queridos irmãos, *Lívia S. O* e *Lourival A. O. Filho*, minha vovó *Elza T. Santos* pelo carinho e incentivos indispensáveis para que eu alcançasse este objetivo.

Ao meu noivo *Sergio A. G. Montandon* pelo apoio, carinho, companhia decisivos em todo trabalho.

Aos Professores do CPGEM, em especial *Armando Corrêa de Araujo*, *Paulo Roberto de Magalhães Viana*, *George Eduardo Sales Valadão*, *Paulo Roberto Gomes Brandão* pelos ensinamentos adquiridos e pela boa vontade e carinho com que todos sempre me acolheram.

Aos demais membros do Comitê de tese, por suas sugestões e incentivo.

Aos alunos *Diego A. Souza*, *João Paulo M. Silva* e *Thiago Almeida* que participaram da realização dos testes colaborando decisivamente para a conclusão deste trabalho.

Aos funcionários *Isabel*, *Ilda*, *Vicente*, *Maria Aparecida* e *Alberto* pelo atendimento sempre gentil e eficiente.

À *Fosfertil*, por ter cedido as amostras e reagentes para realização dos experimentos. Agradeço, em especial, ao Eng. Dr. *Luiz Antônio Barros* e Dr. *Eliomar Evaristo Ferreira* que me forneceram todo o suporte e orientação.

Ao CEFET/MG pelo incentivo, compreensão e liberação que tornaram possíveis a finalização do trabalho. Em especial aos amigos do curso de Mineração do CampusIV/Araxá, *Lúcia*, *Hildor*, *Francisco* e *José Pimenta*. Ao Diretor Administrativo do CEFET/MG *Gray Farias Moita* pelo apoio financeiro para transporte no último ano do trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro que viabilizou parte do trabalho.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO -----	1
2. OBJETIVOS -----	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	6
3.1. Fósforo -----	6
3.2. Origem e Tipos de Depósitos Fosfáticos-----	7
3.3. Apatita-----	8
3.4. Concentração de Minérios Fosfáticos -----	9
3.5. Flotação de Minerais Levemente Solúveis -----	12
3.5.1. Solubilidade de minerais levemente solúveis -----	13
3.5.2. Mecanismo de geração de carga em minerais levemente solúveis -----	17
3.5.3. Fatores que influenciam na seletividade da separação dos minerais calcita/apatita/dolomita -----	22
3.5.4. Principais reagentes utilizados na flotação de minerais levemente solúveis-----	26
3.5.5. Características dos ácidos carboxílicos em solução aquosa-----	28
3.5.6. Mecanismo de adsorção dos reagentes em minerais levemente solúveis-----	30
3.6. Flotabilidade de Apatitas e Minerais de ganga -----	40
3.7. Complexo Alcalino Carbonatítico de Catalão -----	50
4. METODOLOGIA -----	54
4.1. Materiais -----	54
4.1.1. Obtenção e preparação das amostras -----	54
4.1.2. Caracterização dos minerais -----	55
4.1.3. Reagentes-----	55
4.2. Métodos Experimentais -----	56
4.2.1. Procedimento de preparação das soluções -----	56
4.2.2. Experimentos de microflotação em tubo de Hallimond modificado-----	59
4.2.3. Determinação da carga elétrica de superfície -----	63
5. RESULTADOS -----	66
5.1. Caracterização das Amostras de Minerais -----	66
5.1.1. Caracterização granulométrica -----	66
5.1.2. Caracterização química e mineralógica -----	67

5.2. Microflotação em Tubo de Hallimond - Coletores -----	68
5.2.1. Testes com coletor aniônico – Oleato de sódio -----	69
5.2.1.1. Determinação do tempo de condicionamento -----	69
5.2.1.2. Testes de flotabilidade em função do pH -----	73
5.2.1.3. Testes de flotabilidade em função da concentração de oleato----	78
5.2.2. Testes com coletor aniônico – MC711 -----	81
5.2.3. Testes com coletor aniônico – hidrocol -----	84
5.2.4. Testes com coletor aniônico – MD20389 e MD20397 -----	88
5.2.5. Testes com coletor aniônico – flotinor V3900-1 -----	93
5.2.6. Considerações sobre os coletores aniônicos -----	95
5.2.7. Testes com coletores anfotéricos-----	97
5.2.8. Testes com coletores anfotéricos - SK Flot1214N/16 -----	104
5.2.9. Considerações sobre os coletores anfotéricos -----	106
5.3. Microflotação em Tubo de Hallimond – Coletor e Depressor -----	108
5.3.1. Microflotação com coletores aniônicos e depressores -----	109
5.3.2. Microflotação com coletores anfotéricos e depressores -----	116
5.4. Determinação da Carga Elétrica de Superfície-----	120
5.4.1. Potencial zeta dos minerais em função do pH -----	120
5.4.2. Potencial zeta dos minerais em função do pCa e pMg -----	125
5.4.3. Potencial zeta dos minerais na presença dos coletores aniônicos-----	127
5.4.4. Potencial zeta dos minerais na presença dos coletores anfotéricos---	131
5.4.5. Potencial zeta dos minerais na presença dos depressores-----	134
6. CONCLUSÃO-----	138
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS-----	142
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	143
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	145
 ANEXO I – Comparação dos testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado com condicionamento interno e externo ao tubo -----	157
ANEXO II – Resultado das análises de fluorescência e difração de raios-X -----	159
ANEXO III – Resultados cinéticos da recuperação dos minerais com os coletores testados --	176
ANEXO IV – Resultados dos testes de microflotação -----	182
ANEXO V – Resultados dos testes de determinação do potencial zeta-----	194

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Evolução da importação de fertilizantes no Brasil nos meses de janeiro a março (x1000 t) (ANDA, 2007) -----	2
Figura 3.1 – Solubilidade de calcita e apatita em água (linha tracejada) e em soluções sobrenadante (linha cheia) (SOMASUNDARAN et al., 1985) -----	14
Figura 3.2 – Relações de estabilidade no sistema calcita/apatita/dolomita a 25°C, $[Mg^{2+}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ para o sistema aberto para a atmosfera. (SOMASUNDARAN et al., 1985) -----	16
Figura 3.3 – Solubilidade da apatita em função do pH (HANUMANTHA RAO et al., 1990)	17
Figura 3.4 – Determinação do PIE para calcita (SOMASUNDARAN et al. 1985) -----	18
Figura 3.5 – Determinação do PIE para hidroxiapatita (CHANDER e FUERSTENAU, 1979)	20
Figura 3.6 – Efeito do sobrenadante no PIE da calcita e apatita (SOMASUNDARAN e OFORI AMANKONAH, 1985)-----	21
Figura 3.7 – Estrutura da molécula de amilose (LEJA, 1982) -----	23
Figura 3.8 – Estrutura da molécula de amilopectina (LEJA, 1982) -----	23
Figura 3.9 – Efeito de espécies iônicas na adsorção de amido de tapioca na fluorapatita (ARAUJO et al., 2006).-----	24
Figura 3.10 – Diagrama de distribuição das diversas espécies de oleato em função do pH. (a) Concentração total do oleato: $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (b) Concentração total do oleato: $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (OLIVEIRA, 2005)-----	30
Figura 3.11 – Flotabilidade da calcita com oleato e sulfonato em pH 9,7 (ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN, 1985). -----	32
Figura 3.12 – Flotabilidade da apatita e dolomita com oleato de potássio em pH 10 (ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN, 1985) -----	32
Figura 3.13 – Potencial zeta da calcita em função do pH na presença de $1,4 \times 10^{-4}$ molar de oleato de sódio. A é a curva de potencial zeta da calcita sem adição de oleato (MISHRA, 1982) -----	33
Figura 3.14 - Estrutura do surfatante aniônico nonilfenol etoxilado (SIS e CHANDER, 2003b)	34

Figura 3.15 – Representação esquemática da dupla camada elétrica para interface apatita/solução aquosa contendo coletor não-iônico e iônico em pH alcalino -----	35
Figura 3.16 – Diagrama de concentração logarítmica para $1 \times 10^{-4}$ mol/L de $Mg^{2+}$ (FUERSTENAU e PALMER, 1976) -----	37
Figura 3.17 – Diagrama de concentração logarítmica no equilíbrio para $1 \times 10^{-3}$ mol/L de $Ca^{2+}$ (FUERSTENAU e PALMER, 1976) -----	38
Figura 3.18 – Diagrama de equilíbrio para o sistema calcita/solução aquosa SOMASUNDARAN et al. (1985)-----	38
Figura 3.19 – Diagrama de equilíbrio para o sistema hidroxiapatita/solução aquosa SOMASUNDARAN et al. (1985)-----	39
Figura 3.20 – Isotermas de adsorção do oleato na superfície da apatita em função do pH. (HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991)-----	44
Figura 3.21 – Isotermas de adsorção do oleato na superfície da calcita em função do pH. (HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991)-----	45
Figura 3.22 – Características químicas dos minérios de Catalão-GO (FOSFERTIL, 2004) ---	52
Figura 4.1 – Esquema de um tubo de Hallimond modificado (GUIMARÃES, 1997)-----	59
Figura 4.2 – Unidade experimental: a) tubo de Hallimond modificado; b) ajuste do pH antes do teste de microflotação-----	60
Figura 4.3 – Medidor de potencial zeta (Zeta Meter system 3.0+) (a); detalhe da célula do Zeta Meter (b)-----	63
Figura 5.1 – Distribuição granulométrica das apatitas-----	66
Figura 5.2 – Distribuição granulométrica dos minerais de ganga-----	67
Figura 5.3 – Influência do tempo de condicionamento na flotabilidade da apatita $C_1$ ( $5 \times 10^{-5}$ M oleato), dolomita $_{car}$ ( $5 \times 10^{-5}$ M oleato) e calcita $_{car}$ ( $1 \times 10^{-4}$ M oleato) -----	70
Figura 5.4 – Condicionamento dos minerais com oleato de sódio (a) e condutância específica (b) em função do tempo ( $\mu S/cm = microSiemens/centímetro$ )-----	71
Figura 5.5 – Concentração de íons $Ca^{2+}$ em função do tempo. Condicionamento do mineral em água (6g/L) (PUGH e STENIUS, 1985)-----	72
Figura 5.6 – Quantidade de oleato adsorvida em função do tempo para diferentes valores de pH e concentração inicial de oleato igual a $2,22 \times 10^{-5}$ M (HANUMANTHA RAO et al., 1990) ---	72

Figura 5.7 – Microflotação da apatita com oleato de sódio em função do pH da solução-----	73
Figura 5.8 – Microflotação com oleato de sódio ( $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ) em função do pH da solução -----	75
Figura 5.9 – Microflotação da calcita com oleato de sódio em função do pH da solução-----	77
Figura 5.10 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de oleato de sódio-----	78
Figura 5.11 – Microflotação em pH 10 variando a concentração de oleato de sódio-----	81
Figura 5.12 – Microflotação com MC711 (12mg/L) em função do pH da solução-----	82
Figura 5.13 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de MC711-----	84
Figura 5.14 – Microflotação com hidrocol (8mg/L) em função do pH da solução-----	85
Figura 5.15 – Microflotação em pH 11 variando a concentração de hidrocol-----	87
Figura 5.16 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de hidrocol-----	88
Figura 5.17 – Microflotação com MD20389 (4mg/L) em função do pH da solução-----	89
Figura 5.18 – Microflotação com MD20397 (3mg/L) em função do pH da solução-----	90
Figura 5.19 – Flotabilidade da apatita com oleato de sódio em função do pH.-----	91
Figura 5.20 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de MD20389.-----	91
Figura 5.21 – Microflotação em pH 8 variando a concentração de MD20397-----	92
Figura 5.22 – Microflotação com Flotisor (3mg/L) em função do pH da solução-----	93
Figura 5.23 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de Flotisor-----	94
Figura 5.24 – Flotabilidade da apatita em função da concentração dos coletores aniônicos-----	95
Figura 5.25 – Flotabilidade da apatita <sub>C1</sub> em função da concentração dos coletores aniônicos--	96
Figura 5.26 – Microflotação com berol (10mg/L) em função do pH da solução-----	98
Figura 5.27 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de berol-----	99
Figura 5.28 – Microflotação com MD20156 (8mg/L) em função do pH da solução-----	101
Figura 5.29 – Microflotação com MD20359 (8mg/L) em função do pH da solução-----	101
Figura 5.30 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de MD20156-----	102
Figura 5.31 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de MD20359-----	102
Figura 5.32 – Microflotação com SK Flot (4mg/L) em função do pH da solução-----	105
Figura 5.33 – Microflotação com SK Flot (4mg/L) em função do pH da solução-----	105

Figura 5.34 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de SK Flot1214N/16-----	106
Figura 5.35 – Flotabilidade da apatita em função da concentração dos coletores anfotéricos-	107
Figura 5.36 – Flotabilidade da apatita <sub>C1</sub> em função da concentração dos coletores anfotéricos -----	108
Figura 5.37 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de oleato igual a $4 \times 10^{-5} \text{M}$ -----	110
Figura 5.38 – Isotermas de adsorção de amido na fluorapatita-----	111
Figura 5.39 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de oleato igual a $4 \times 10^{-5} \text{M}$ -----	112
Figura 5.40 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de MC711 igual a 10mg/L-----	113
Figura 5.41 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de MC711 igual a 10mg/L-----	114
Figura 5.42 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de flotinor igual a 2mg/L-----	114
Figura 5.43 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de flotinor igual a 2mg/L-----	115
Figura 5.44 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de MD20156 igual a 4mg/L-----	116
Figura 5.45 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de MD20156 igual a 4mg/L-----	117
Figura 5.46 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de MD20359 igual a 3mg/L-----	118
Figura 5.47 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de MD20359 igual a 3mg/L-----	118
Figura 5.48 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de berol igual a 12mg/L-----	119
Figura 5.49 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de MD20359 igual a 3mg/L-----	120
Figura 5.50 – Potencial zeta das apatitas em função do pH ( $\text{KNO}_3$ $10^{-3} \text{M}$ )-----	121

Figura 5.51 – Potencial zeta das calcitas em função do pH ( $\text{KNO}_3$ $10^{-3}\text{M}$ )-----	122
Figura 5.52 – Potencial zeta das dolomitas em função do pH ( $\text{KNO}_3$ $10^{-3}\text{M}$ )-----	122
Figura 5.53 – Potencial zeta da vermiculita em função do pH ( $\text{KNO}_3$ $10^{-3}\text{M}$ )-----	123
Figura 5.54 – Condição de carga zero para apatitas pela metodologia de <i>M &amp; R</i> -----	124
Figura 5.55 – Condição de carga zero para calcitas pela metodologia de <i>M &amp; R</i> .)-----	124
Figura 5.56 – Condição de carga zero para dolomitas pela metodologia de <i>M &amp; R</i> -----	125
Figura 5.57 – Condição de carga zero para vermiculita pela metodologia de <i>M &amp; R</i> ---	125
Figura 5.58 – Potencial zeta dos minerais em função da concentração de $\text{Ca}^{2+}$ -----	126
Figura 5.59 – Potencial zeta dos minerais em função da concentração de $\text{Mg}^{2+}$ -----	126
Figura 5.60 – Potencial zeta da apatita na presença dos coletores aniônicos em função do pH-----	128
Figura 5.61 – Potencial zeta da apatita $\text{C}_1$ na presença dos coletores aniônicos em função do pH-----	128
Figura 5.62– Potencial zeta da calcita $\text{car}$ na presença dos coletores aniônicos em função do pH-----	129
Figura 5.63 – Potencial zeta da calcita $\text{fos}$ na presença dos coletores aniônicos em função do pH-----	130
Figura 5.64 – Potencial zeta da dolomita $\text{car}$ na presença dos coletores aniônicos em função do pH-----	130
Figura 5.65 – Potencial zeta da dolomita $\text{fos}$ na presença dos coletores aniônicos em função do pH-----	130
Figura 5.66 – Potencial zeta da vermiculita na presença dos coletores aniônicos em função do pH-----	131
Figura 5.67 – Potencial zeta da apatita na presença dos coletores anfotéricos em função do pH-----	131
Figura 5.68 – Potencial zeta da apatita $\text{C}_1$ na presença dos coletores anfotéricos em função do pH-----	132

Figura 5.69 – Potencial zeta da calcita <sub>car</sub> na presença dos coletores anfotéricos em função do pH-----	132
Figura 5.70 – Potencial zeta da calcita <sub>fos</sub> na presença dos coletores anfotéricos em função do pH-----	133
Figura 5.71 – Potencial zeta da dolomita <sub>car</sub> na presença dos coletores anfotéricos em função do pH-----	133
Figura 5.72 – Potencial zeta da dolomita <sub>fos</sub> na presença dos coletores anfotéricos em função do pH-----	133
Figura 5.73 – Potencial zeta da vermiculita na presença dos coletores anfotéricos em função do pH-----	134
Figura 5.74 – Potencial zeta da apatita na presença dos depressores em função do pH-----	135
Figura 5.75 – Potencial zeta da apatita <sub>C1</sub> na presença dos depressores em função do pH -	135
Figura 5.76 – Potencial zeta da calcita <sub>car</sub> na presença dos depressores em função do pH---	136
Figura 5.77 – Potencial zeta da calcita <sub>fos</sub> na presença dos depressores em função do pH---	136
Figura 5.78 – Potencial zeta da dolomita <sub>car</sub> na presença dos depressores em função do pH-----	136
Figura 5.79 – Potencial zeta da dolomita <sub>fos</sub> na presença dos depressores em função do pH-----	137
Figura 5.80 – Potencial zeta da vermiculita na presença dos depressores em função do pH-----	137

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1.1 - Evolução do consumo mundial de fertilizantes (milhões t de nutrientes NPK) (IFA, 2006) -----	1
Tabela 1.2 - Panorama nacional do setor de fertilizantes (t de produto) (ANDA, 2007)-----	2
Tabela 1.3 – Composição química dos minérios de Catalão/GO (% peso) (FOSFERTIL, 2002)	4
Tabela 3.1 – Composição química e mineralógica do minério de Cajati (SAMPAIO et al., 2001)-----	11
Tabela 3.2 – Reagentes utilizados na flotação de fosfato no Brasil (GUIMARÃES et al., 2005)	26
Tabela 3.3 – Produtos de solubilidade de sais de ácidos carboxílicos (BRANDÃO, 1986)-----	31
Tabela 5.1 – Fluorescência de raios-X-----	68
Tabela 5.2 – Mineralogia das amostras -----	68

## RESUMO

O crescimento da população mundial e da demanda por alimentos tem levado a um aumento do uso de fertilizantes. Apesar do desenvolvimento no setor de fertilizantes (brasileiro) e na produção de matérias-primas básicas, dentre elas o concentrado fosfático, a oferta ainda não é suficiente para suprir o consumo nacional. De janeiro a março de 2007, o Brasil importou 3,45 milhões de toneladas de fertilizantes e 1,7 milhões de toneladas de insumos. Para aumentar a produção de concentrado fosfático (brasileira) e permitir o melhor aproveitamento do recurso mineral, o beneficiamento dos minérios com ganga silicatada e carbonatada é estritamente necessário. No entanto, a separação de fosfatos e carbonatos (calcita/dolomita), classificados como levemente solúveis, é difícil devido, principalmente, à semelhança das suas propriedades químicas de superfície. Com isso, a flotação do minério sílico-carbonatado tem baixa seletividade frente a vários coletores, dentre eles os ácidos graxos, tradicionalmente utilizados na flotação direta de fosfato. Dentre os tipos de minérios presentes nos Complexos Alcalino-Carbonatíticos de Catalão/GO e Araxá/MG o sílico-carbonatado tem grande potencial, porém conta com uma dificuldade no beneficiamento devido à grande quantidade de carbonatos presentes nos minerais de ganga. No Complexo Alcalino-Carbonatítico de Catalão-GO, o minério sílico-carbonatado representa 45% da reserva. Já no Complexo do Barreiro, localizado em Araxá-MG, essa tipologia representa 50% da reserva. Este trabalho estudou a adsorção e coadsorção de coletores aniônicos e anfotéricos, amido de milho e carboximetilcelulose (CMC) na superfície dos minerais apatita, calcita, dolomita e vermiculita (originários de Catalão), através de testes de microflotação e medidas de potencial zeta. Os resultados obtidos mostraram a possibilidade de separação seletiva da apatita, por flotação direta em pH 9, usando-se oleato de sódio (Sigma-Aldrich Brasil Ltda) e MC711® (Cognis) como coletores aniônicos, e berol 867A®, MD20156® e MD20359® (Akzo Nobel) como coletores anfotéricos. Os mecanismos envolvidos na adsorção dos coletores na superfície dos minerais testados foram condicionados por forças de natureza química. Para os coletores testados (oleato, MC711, flotador V3900-1® (Clariant), MD20156, MD20359 e berol 867A) a carboximetilcelulose foi um depressor mais eficiente para o sistema apatita/carbonato que o amido. Os pares de coletor/depressor mais seletivos foram MD20156/CMC, MD20359/CMC e flotador/CMC.

## ABSTRACT

The growth of the world population and the demand for food has increased the use of fertilizers. Despite the development of the Brazilian fertilizer industry and in the production of basic raw materials, including phosphate concentrate, the production is still not sufficient to meet the needs of the national consumption. From January to march 2007, Brazil imported 3.45 millions tons of fertilizers and 1.7 million metric tons of raw materials. The beneficiation of ores with gangue containing silicates and carbonates is strictly necessary to enhance the recovery of this mineral resource. Nevertheless, the separation between phosphate and carbonates (calcite/dolomite), classified as sparingly soluble minerals, is difficult due mainly, to the similarities regarding this surface chemistry properties. As a consequence the flotation of the silicate-carbonate ores exhibits low selectivity in the presence of several collectors, including fatty acids, traditionally used in the direct flotation of phosphates. Among the ores types presents in the Alkaline-Carbonatitic Complexes of Catalão/GO and Araxá/MG, the silicate-carbonate ores present a strong potential, hindered by the difficulty in the processing due to the high content of carbonates in the gangue. The beneficiation of the silicate-carbonate ore would increased the throughput of the Catalão mine by 45% and of the Araxá mine by 50%. This investigation addressed the adsorption and co-adsorption of anionic and amphoteric collectors, corn starch and carboxymethylcellulose onto the surface of the minerals apatite, calcite, dolomite and vermiculite (from Catalão), via microflotation experiments and zeta potential determinations. The archived results suggested the possibility of the selective separation of apatite, by direct flotation at pH 9, with the use of the anionic collectors sodium oleate (Sigma-Aldrich Brasil Ltda) and MC711® (Cognis) and berol 867A®, MD20156® and MD20359® (Akzo Nobel) as amphoteric collectors. The adsorption of collectors onto the surface of the minerals under investigation is controlled by chemical mechanisms. For the collectors used (oleate, MC711, flotinor V3900-1® (Clariant), MD20156, MD20359 and berol) the carboxymethyl cellulose was at more efficient depressant for the system apatite/carbonate than starch. The most selective combinations of collector/depressant were MD20156/CMC, MD20359/CMC and flotinor/CMC.

## 1 - INTRODUÇÃO

O agronegócio brasileiro tem passado por desenvolvimento tecnológico com conseqüente aumento de sua fronteira agrícola, contribuindo na manutenção do superávit na Balança Comercial. Dentre as novas tecnologias empregadas destaca-se o uso dos fertilizantes nacionais, que propiciam alta produtividade com restauração das terras fracas e desenvolvimento de novas áreas para plantio.

O crescimento da população mundial e da demanda por alimentos tem levado a um aumento crescente do uso de fertilizantes como pode ser observado analisando a Tabela 1.1. Dentro desse cenário, o Brasil tem mostrado sua importância uma vez que possui grandes extensões de terras adequadas para agricultura, clima favorável, além de 20 % das reservas de água doce do mundo. Segundo a REVISTA VEJA (2005), o serviço de inteligência americano (CIA) declarou que o Brasil será o líder mundial da agricultura em 2015.

Tabela 1.1 - Evolução do consumo mundial de fertilizantes (milhões t de nutrientes NPK) (IFA, 2006).

<b>Países</b>	<b>1970</b>	<b>1980</b>	<b>1990</b>	<b>2003</b>	<b>2005</b>
Sul da Ásia	2,82	7,24	15,65	21,88	26,11
América do Norte	16,37	23,43	20,66	23,89	21,33
Leste da Ásia	4,51	16,19	28,16	41,21	47,34
<i>América Latina</i>	<i>2,91</i>	<i>7,42</i>	<i>7,99</i>	<i>16,09</i>	<i>14,72</i>
África	1,25	2,55	2,56	2,77	2,59
Oceania	1,43	1,70	1,54	3,23	3,27
Europa central	6,59	9,64	6,35	3,61	3,80
Europa Ocidental	18,32	21,71	19,96	15,47	14,06
<b>Mundo</b>	<b>69,15</b>	<b>117,20</b>	<b>138,24</b>	<b>147,88</b>	<b>154,07</b>

A Tabela 1.2 mostra o panorama nacional do setor de fertilizantes no período de janeiro de 2004 a junho de 2007.

O setor de fertilizantes brasileiro tem se desenvolvido e com ele as matérias-primas básicas, dentre elas o concentrado fosfático. No entanto, a produção nacional de

concentrado não é suficiente para suprir o consumo. Como mostra a Figura 1.1 as importações de fertilizantes no Brasil têm aumentado nos últimos dez anos, com destaque para os anos de 2004 e 2007. Segundo dados do MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (2007) o total de fósforo importado entre matéria-prima e produtos foi de 2.554 mil e 1.628 mil toneladas nos anos de 2004 e 2005, respectivamente.

Tabela 1.2 - Panorama nacional do setor de fertilizantes (t de produto) (ANDA, 2007).

	2004	2005	2006	2007
<b>Fertilizantes entregues ao consumidor final</b>				
Janeiro a Junho	8.083.857	5.923.105	5.801.811	9.397.37
Total do Ano	22.767.48	20.194.731	20.981.734	
<b>Produção nacional de fertilizantes intermediários</b>				
Janeiro a Junho	4.599.207	4.200.177	4.003.335	4.490.081
Total do Ano	9.733.609	8.533.923	8.777.832	
<b>Importação de fertilizantes intermediários*</b>				
Janeiro a Junho	6.993.414	4.639.435	4.036.401	7.607.625
Total do Ano	15.424.325	11.724.687	12.101.973	

\* Não inclui importações para uso não fertilizante.

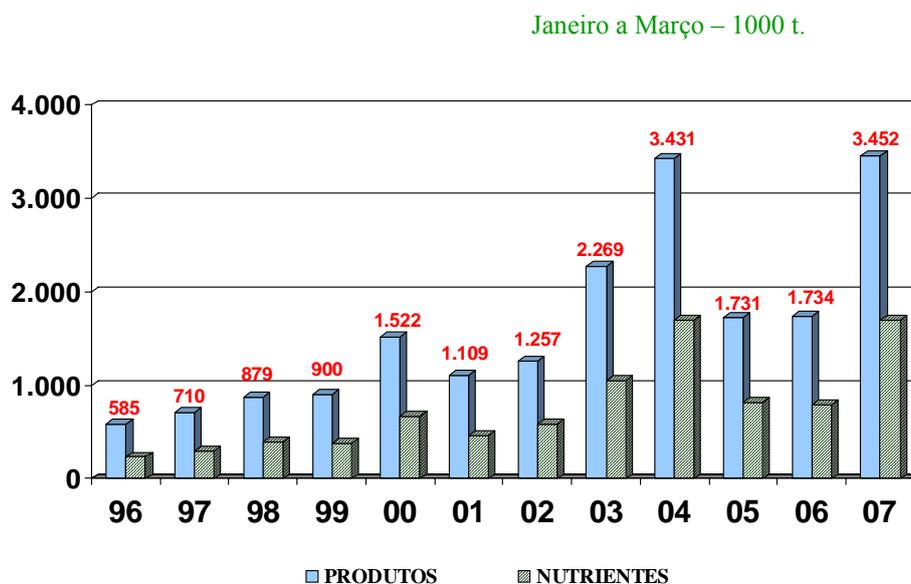


Figura 1.1 – Evolução da importação de fertilizantes no Brasil nos meses de janeiro a março (x1000 t) (ANDA, 2007).

Para aumentar a produção de concentrados de rochas fosfáticas e permitir o melhor aproveitamento do recurso mineral, investimentos em estudos que visam o aumento da recuperação metalúrgica de fósforo, a melhoria de qualidade do concentrado produzido, o aproveitamento das frações finas e de rejeitos antigos, bem como estudos de concentração de minérios silicatados e carbonatados são estritamente necessários.

Os concentrados de rocha fosfática são produzidos a partir de depósitos de fosfato com origem sedimentar marinha, ígnea ou biogénica. No Brasil, os principais depósitos são de origem ígnea (cerca de 80% das reservas) associados à complexos carbonatíticos com baixos teores (5-15 % de  $P_2O_5$ ) e complexidade mineralógica. Cerca de 78 % das reservas economicamente explotáveis estão no estado de Minas Gerais, 11 % em Goiás e 11 % em São Paulo. (GUIMARÃES et al., 2005; EL-SHALL et al., 2004; LENHARO, 2002; REIS, 2001).

As jazidas fosfáticas brasileiras de origem ígnea contam com a ocorrência simultânea de diversos minerais de ganga, sendo mais freqüentes os óxidos de ferro, micas, vermiculitas, minerais de titânio, carbonatos (calcita, dolomita) e outros minerais em menor proporção. Atualmente, a tecnologia mais empregada para processamento dos minérios ígneos é a flotação (ASSIS, 1996; FOSFERTIL, 2002; GUIMARÃES et al., 2006).

O Complexo Alcalino-Carbonatítico de Catalão/GO é constituído por vários tipos de minérios como descrito na Tabela 1.3. Os lavrados atualmente são o oxidado e os micáceos, o minério sílico-carbonatado tem grande potencial, porém conta com uma dificuldade no beneficiamento devido à grande quantidade de carbonatos presentes nos minerais de ganga.

Calcita ( $CaCO_3$ ), apatita [ $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ ], dolomita [ $CaMg(CO_3)_2$ ], barita ( $BaSO_4$ ), dentre outros, são classificados como minerais levemente solúveis. A separação desses minerais é difícil devido, principalmente, à semelhança das suas propriedades químicas de superfície. Com isso, a flotação do minério sílico-carbonatado

tem baixa seletividade (calcita/apatita e dolomita/apatita) frente a vários reagentes dentre eles os ácidos graxos, tradicionalmente utilizados na flotação direta de fosfato.

Tabela 1.3 – Composição química dos minérios de Catalão-GO (% peso) (FOSFERTIL, 2002).

<b>Minérios</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
Oxidado	11,4	15,3	19,3	0,85	35,4
Micáceo oxidado	10,5	14,5	25,4	1,86	26,6
Micáceo de topo	10,2	15,1	24,5	3,73	25,4
Micáceo médio	10,0	15,3	24,5	4,62	24,7
Micáceo de base	9,8	15,7	23,2	5,45	23,1
<b>Sílico-carbonatado</b>	<b>8,5</b>	<b>16,4</b>	<b>21,6</b>	<b>10,48</b>	<b>19,6</b>

Diante da necessidade de melhor aproveitamento das reservas brasileiras de fosfato, frente ao crescimento da produção de fertilizantes, este trabalho tem o objetivo de estudar a possibilidade de beneficiamento do minério sílico-carbonatado proveniente do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Catalão-GO.

## 2- MOTIVAÇÃO E OBJETIVO

A flotação de fosfato com ganga rica em minerais tipo calcita e dolomita é muito difícil, caso do minério sílico-carbonatado. As dificuldades encontradas são atribuídas à similaridade na química de superfície, propriedades eletrocinéticas e de dissolução dos carbonatos e fosfatos que tem uma resposta semelhante à flotação frente a coletores aniônicos e catiônicos.

O beneficiamento do minério sílico-carbonatado na indústria de fosfato brasileira tem como benefício o melhor aproveitamento econômico das jazidas, com redução de perdas e aumento da vida útil da mina. No Complexo Alcalino-Carbonatítico de Catalão-GO o minério sílico-carbonatado representa 45% da jazida. Já no Complexo do Barreiro, localizado em Araxá-MG, essa tipologia representa 50% da reserva.

Diante disso, este trabalho tem como objetivo desenvolver um estudo fundamental de flotação com minerais puros, calcita, apatita, dolomita e vermiculita, obtidos a partir do minério sílico-carbonatado proveniente do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Catalão-GO. A investigação visa contribuir para o melhor entendimento das propriedades superficiais dos minerais, bem como, avaliar a adsorção de diversos reagentes na superfície desses minerais.

### 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 – Fósforo

O fósforo é o primeiro elemento objeto de descoberta de que há registro histórico. Em 1669, o químico alemão Henning Brand extraiu fósforo elementar a partir de resíduos de urina humana evaporada. Apesar do crédito ter sido dado a Brand, é bastante provável que, já no século XII, os alquimistas árabes tenham obtido o elemento pelo mesmo processo. O nome fósforo tem origem grega (*phós*, “luz”, e *phóros*, “transportador”) e significa "possui brilho" devido à sua propriedade de brilhar no escuro quando exposto ao ar.

O fósforo é o elemento químico de número atômico 15 da Tabela Periódica dos Elementos, se caracteriza por ser um elemento sem sucedâneo, não apresentando atualmente condição de ser substituído por outra substância ou mesmo renovado. É um elemento não metálico, muito reativo, que não se encontra livre na natureza, apresenta-se na forma de sais denominados fosfatos e participa em cerca de 0,23% da composição química da crosta terrestre (SOUZA, 2001; GUIMARÃES, 1997; BARROS, 2005).

O fósforo é um elemento de vital importância no crescimento e saúde de plantas e animais. Nos seres vivos animais, o fósforo é constituinte do tecido nervoso, do protoplasma celular, dos dentes, dos ossos. Além disso, faz parte da urina, do sangue e de outros líquidos corporais. Nas plantas, estimula o crescimento das raízes durante a floração, a formação de sementes e aceleração da maturação, além de desempenhar um papel específico na produção, armazenamento e fornecimento de energia nos processos de respiração e fotossíntese.

Uma das aplicações mais importantes do fósforo é a produção de fertilizantes, onde participa como macronutriente primário juntamente com o nitrogênio e o potássio. Além dessa aplicação, nota-se que os sais fosfatados também são usados na fabricação de detergentes sintéticos (polifosfato de sódio) e em dentifrícios (fosfato de cálcio). Ainda utilizam-se fosfatos condensados no tratamento de águas para fins industriais, dentre outras aplicações.

### 3.2 – Origem e Tipos de Depósitos Fosfáticos

Fosfatos que podem ser aproveitados diretamente como material fertilizante, ou como insumo básico da Indústria do Fósforo ou de seus compostos, tal qual se encontram na natureza ou após os minérios sofrerem concentração por meios físicos nas usinas de beneficiamento, recebem a denominação de fosfato natural, rocha fosfatada ou mesmo concentrado fosfático (SOUZA, 2001).

Segundo SILVA e LOPES (1991) os fosfatos naturais podem ser encontrados em três tipos principais de depósitos:

*i - guanos:* material orgânico com pouca importância econômica, usado para incorporação direta em adubos nos quais se pretende misturas de matéria orgânica e nitrogênio, em adição ao fósforo;

*ii - alumínio-fosfatos:* forma mineral com certa importância econômica; constituídos por fosfato de alumínio hidratado, com presença de fosfato de ferro, e que são originados pela ação de dejetos de aves sobre bauxitas, lateritas ou rochas contendo feldspato. Os fosfatos desse tipo são assimiláveis, não necessitando ser previamente tratados para sua posterior aplicação como fertilizante;

*iii - fosfato de cálcio:* o tipo mais importante de rocha de fosfato natural e a principal fonte do elemento fósforo. Fosfatos de cálcio podem ser de origem sedimentar ou ígnea ou biogenética. Os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea são os mais importantes do ponto de vista econômico. Os depósitos biogenéticos são concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e apresentam menor importância econômica.

Nos depósitos sedimentares o fósforo está presente como fosforito (rocha sedimentar contendo carbonato fluorapatita e/ou colofana e outros minerais fosfáticos associados a areia e argila) com mesma fórmula química da apatita e mais alto grau de substituição. Esses depósitos contam com um processo de beneficiamento mais simples uma vez que o grau de cristalização é menor e o grau de substituição maior. No entanto, nos depósitos de origem ígnea o fósforo está presente como fluorapatita com pequeno grau de substituição, que exige operações de lavra mais seletivas e sofisticados processos de concentração (GUIMARÃES, 1997; SILVA E LOPES, 1991).

Os fosfatos provenientes de depósitos ígneos, além de bem cristalizados e com pequena área superficial específica, exibem maior flotabilidade que os fosfatos sedimentares. Esse fato tem sido atribuído a diferenças nas propriedades físicas e composição química (MISHRA, 1979; MISHRA, 1982; EL-SHALL, 2004).

Os fosfatos sedimentares são mais comuns; 80% da produção mundial e aproximadamente 70% das reservas de rocha fosfática mundial são desse tipo. Minérios fosfatados de origem sedimentar marinha estão localizados nos Estados Unidos, sudeste do México, Marrocos, noroeste do Saara e Oriente Médio. Já os minérios de fosfatos originários de depósitos ígneos estão presentes na África do Sul, Rússia, Finlândia e Brasil, entre outras áreas (SOUZA, 2001).

No Brasil os principais depósitos são de origem magmática associados a complexos carbonatíticos com baixos teores de  $P_2O_5$  (5-15%), apresentando complexidade mineralógica.

### 3.3 – Apatita

A apatita é a principal fonte natural do elemento fósforo, de grande importância na indústria química bem como na ciência biológica. Sua mineralogia é bastante complexa, podendo ocorrer em praticamente todos os ambientes geológicos (CHANDER e FUERSTENAU, 1979).

A fluorapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ) pertence ao grupo das apatitas que contém uma ampla família de minerais com estrutura hexagonal ou pseudo-hexagonal e fórmula geral  $M_{10}(XO_4)_6Z_2$ , onde M, X e Z podem ser, respectivamente (BARROS, 2005; CHULA, 2004; LENHARO, 2002):

i - M → Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Be, Cd, elementos terras-raras (TR), Sc, Mg, Mn;

ii - X → P, As, V, S, C, Si, Cr;

iii - Z → F, OH, Cl, Br.

O grupo das apatitas é caracterizado pelo elevado número de substituições dos íons da rede cristalina, sendo que fluorapatita, cloroapatita e hidroxiapatita são as apatitas

naturais mais comuns e são classificadas de acordo com o conteúdo aniônico de Z; F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, respectivamente. O cátion alcalino é normalmente cálcio (Ca<sup>2+</sup>), mas pode ser substituído por sódio (Na<sup>+</sup>), manganês (Mn<sup>2+</sup>), estrôncio (Sr<sup>2+</sup>), potássio (K<sup>+</sup>) etc. O ânion trivalente, geralmente PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, pode ser substituído por SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (TOLEDO e PEREIRA, 2001 *apud* BARROS, 2005).

Devido à grande quantidade de substituições e aos diversos meios de formação, a composição química das apatitas e, portanto, suas propriedades de superfície variam muito de um minério para outro, ou seja, de depósito pra depósito. Devido a esse fato, pode-se notar diferentes respostas à flotação de apatitas de diversas localidades (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Para utilização desses minérios fosfatados é necessário um prévio processamento para reduzir o conteúdo de minerais de ganga (carbonatos, silicatos, dentre outros). Tendo em vista que as rochas brasileiras apresentam mineralogia complexa, decorrente dos processos de intemperismo, é necessário um esforço enorme para desenvolver tecnologia para processar e produzir concentrados com qualidade comparável ao mercado internacional.

### 3.4 – Concentração de Minério Fosfático

A produção de concentrado fosfático brasileira começou em 1943 e desde então tem passado por constante desenvolvimento, apresentando em 2006 aproximadamente 4,88 milhões t/ano, com uma tendência forte para um aumento de mercado.

Os concentrados fosfáticos são comercialmente expressos sob a forma de pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ou fosfato tricálcio Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, também conhecido como *Bone Phosphate of Lime – BPL* (SOUZA, 2001). O P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contém 43,7% de fósforo e o Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> contém 20% de fósforo. A relação de conversão dessas grandezas é dada por:

$$\%P = 0,4364 \times \%P_2O_5 \quad (3.1)$$

$$\%BPL = \%Ca_3(PO_4)_2 = 2,1852 \times \%P_2O_5 \quad (3.2)$$

A flotação por espuma tem sido uma etapa fundamental no processo de concentração de minérios fosfáticos. Cerca de 2 bilhões de toneladas de minérios são beneficiadas anualmente por esse método (PEARSE, 2005).

O método de flotação é baseado na reatividade de superfície como propriedade diferenciadora, sendo possível separar materiais distintos presentes em fase aquosa através de bolhas de ar, onde as partículas hidrofóbicas ligam-se às bolhas e aquelas hidrofílicas permanecem em suspensão.

As partículas minerais a serem flotadas devem se ligar às bolhas. Este contato bolha-partícula é governado, dentre outros fatores, pela alteração das propriedades interfaciais do mineral e da bolha de ar através da adição de reagentes químicos. Uma vez que a maioria dos minerais úteis é de caráter hidrofílico, reagentes como os coletores são empregados para deixar a superfície hidrofóbica, tornando possível a flotação.

O beneficiamento do minério fosfático depende do tipo de minério, ígneo ou sedimentar, e da natureza das impurezas, silicatos ou carbonatos, a serem removidas. No caso de minérios fosfáticos ígneos, a remoção da ganga de silicatos é normalmente realizada mediante flotação de fosfato na faixa de pH alcalina, usando ácido graxo como coletor. Minérios sedimentares, no entanto, requerem um estágio adicional de flotação envolvendo o uso de aminas graxas para remoção do quartzo (ZHONG et al., 1993).

O beneficiamento de minérios fosfáticos com ganga carbonatada é um problema mundial. De acordo com SIS e CHANDER (2003)a, não existe até o momento uma tecnologia adequada, em escala industrial, para processar tais minérios sedimentares. Todavia, o Brasil tem beneficiado minérios fosfáticos ígneos com ganga de carbonatos por flotação direta de fosfato, utilizando apenas coletores naturais (ácido graxo de óleos vegetais) ou misturas de coletores naturais e sintéticos (sulfossucinato, sulfossucinamatos), e amido de milho como depressor (BARROS et al., 2001; LEAL FILHO et al., 2000).

Um processo brasileiro que merece destaque é o caso do beneficiamento de fosfato rico em carbonato, principalmente calcítico como mostra a Tabela 3.1, de Cajati/SP (situada

a 230Km da capital). Um circuito de flotação conjugada de células mecânicas e coluna para grossos e de colunas para ultrafinos consegue separar, com recuperação de 70% de  $P_2O_5$ , a apatita dos carbonatos, viabilizando o beneficiamento do minério primário com apenas 5% de  $P_2O_5$ . Como reagente coletor e espumante é usado o berol (um sarcosinato fabricado pela Akzo Nobel) numa dosagem de 50g/t e tempo de condicionamento de 30s. O amido de milho gelatinizado é utilizado como depressor dos carbonatos numa proporção de 100g/t e tempo de condicionamento de 6min. O pH da flotação é em meio alcalino, aproximadamente igual a 10,6 (SAMPAIO et al., 2001).

Tabela 3.1 – Composição química e mineralógica do minério de Cajati (SAMPAIO et al., 2001).

Composição química		Composição mineralógica	
Composto	Teor (%)	Mineral	Peso (%)
$P_2O_5$	5	apatita	12
CaO	45	calcita	57
MgO	4	dolomita	21
$CO_2$	38	magnetita	7
$Fe_2O_3$	6	flogopita	2
$SiO_2$	1	outros	1

O processo de calcinação tem sido uma opção para beneficiar, em escala industrial, fosfatos sedimentares com ganga composta por carbonatos. Contudo, esse processo tem sérias desvantagens, incluindo alto consumo de energia e baixa reatividade dos produtos calcinados, conseqüentemente muitas empresas deixaram de usar a calcinação. Diante disso, meios mais econômicos, tais como os processos de flotação, são cada vez mais atraentes (EL-SHALL et al., 2004).

Segundo PENG e GU (2005) e ABDEL-KHALEK (2000), a flotação reversa de dolomita/calcita com ácido graxo, combinada com a depressão de fosfato, é uma rota promissora para separação seletiva dos minérios fosfáticos com ganga de carbonatos.

Independentemente da origem do minério, critérios de qualidade para o concentrado fosfático devem ser obedecidos para uso subsequente na fabricação de fertilizantes ou produção de ácido fosfórico.

As principais impurezas no minério fosfático são calcita, dolomita, óxidos de ferro, de alumínio ou de magnésio, sílica e cloro. Dentre essas impurezas, os carbonatos têm um impacto considerável na operação e custo de produção do ácido fosfórico. Além disso, uma grande quantidade de carbonatos implica em um consumo maior de ácido sulfúrico na solubilização do fosfato. O magnésio, ou seja, a dolomita é a impureza mais indesejável no minério fosfático, por apresentar efeito negativo na taxa de filtração e na capacidade do filtro. Além de aumentar a viscosidade do ácido superfosfórico, a dolomita diminui a quantidade de  $P_2O_5$  solúvel durante a acidulação (PENG e GU, 2005; EL-SHALL et al., 2004).

Os critérios de qualidade vigentes no mercado incluem um teor de MgO (proveniente de dolomita) menor que 1%, a razão em peso  $CaO/P_2O_5$  não deve exceder 1,6 e a razão  $Al_2O_3/P_2O_5$  ou  $Fe_2O_3/P_2O_5$  deve ser menor que 0,095. Além disso, o concentrado deve ter um teor de  $P_2O_5$  maior que 35%.

Uma grande quantidade de minerais, fosfatos, fluoretos, sulfatos, carbonatos, tungstos são classificados como levemente solúveis. Diante do fato de os minerais de interesse neste trabalho estarem inclusos nessa classificação, o item a seguir é de grande importância.

### **3.5 – Flotação de Minerais Levemente Solúveis**

Minerais levemente solúveis, como apatita [ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH, Cl, F)_2$ ], calcita ( $CaCO_3$ ), dolomita [ $CaMg(CO_3)$ ], barita [ $BaSO_4$ ], fluorita [ $CaF_2$ ] e scheelita [ $CaWO_4$ ] são caracterizados por suas solubilidades moderadas, menores que as de minerais altamente solúveis como silvita (KCl) e halita (NaCl) e muito superiores à maioria dos minerais constituídos por óxidos e/ou silicatos (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Características de solubilidade de minerais são importantes para a flotação devido ao fato de determinarem, além da composição química da fase aquosa, a carga da interface, afetando diretamente as reações das espécies dissolvidas com os reagentes de flotação.

### ***3.5.1 - Solubilidade de minerais levemente solúveis***

Partículas minerais em solução aquosa se dissolvem e sofrem reações adicionais tais como: hidrólise, complexação, adsorção e precipitação *bulk* ou superficial. O equilíbrio químico do sistema mineral-solução envolvendo essas reações é o principal responsável pela determinação das propriedades interfaciais dos sólidos em ambiente aquoso, sendo, dessa forma, fundamental no processo de flotação (OFORI AMANKONAH et al., 1985; SOMASUNDARAN et al., 1985; CHANDER e FUERSTENAU, 1979).

Resultados obtidos por PUGH e STENIUS (1985) confirmam a dissolução dos íons presentes na rede cristalina da apatita e da calcita e a hidrólise das espécies constituintes da superfície e da solução, por meio de curvas de pH em função do tempo de condicionamento de cada mineral em água.

O equilíbrio químico do sistema solução-mineral pode ser afetado pelas modificações na estrutura cristalina do sólido, pela presença de impurezas, bem como pela adição de eletrólitos (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

De acordo com as considerações anteriores, a solubilidade depende do tipo de álcali usado para ajustar o pH. No exemplo citado por HANNA E SOMASUNDARAN (1976), a solubilidade da fluorita diminuiu quando o eletrólito utilizado possuía íons comuns ao mineral e aumentou quando outro eletrólito (indiferente) foi adicionado. O efeito do tipo de eletrólito utilizado no ajuste do pH de uma suspensão de hidroxiapatita também foi observado por CHANDER e FUERSTENAU (1979).

OFORI AMANKONAH et al. (1985), examinando as características de dissolução da calcita e da apatita, observaram que a solubilidade e o comportamento eletrocínético desses minerais são influenciados pela composição da suspensão na qual são condicionados, ou seja, pela presença de íons dentre os quais os da rede cristalina recíproca. Como pode ser observado na Figura 3.1, a solubilidade da calcita é maior que da apatita para toda a faixa de pH testada. Além disso, a Figura 3.1 mostra uma variação na solubilidade dos dois minerais na presença das soluções sobrenadante. A calcita, por

exemplo, é menos solúvel em solução sobrenadante de apatita que em água, essa redução na solubilidade é mais pronunciada em pH altamente alcalino. Este fato foi atribuído ao efeito dos íons fosfato (principalmente  $\text{PO}_4^{3-}$ ) que são os principais componentes do sobrenadante de apatita nessa faixa de pH. Como a calcita é mais estável na presença de fosfato que em água, se a apatita é condicionada em solução previamente equilibrada com calcita, precipitação da calcita é facilitada, por isso o comportamento similar mostrado na Figura 3.1 da apatita em sobrenadante de calcita e da calcita em sobrenadante de apatita. Nas condições estudadas, a concentração de cálcio total no sistema heterogêneo apatita/calcita é controlada pela solubilidade da calcita.

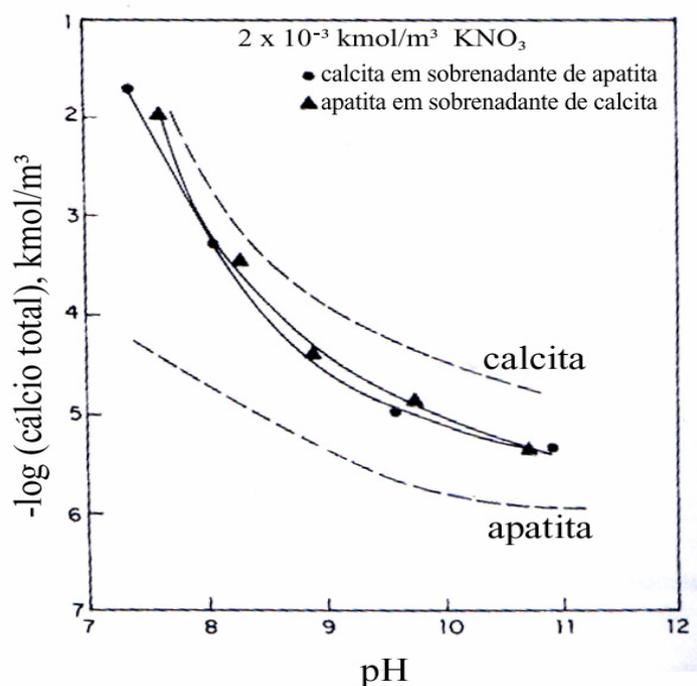


Figura 3.1 – Solubilidade de calcita e apatita em água (linha tracejada) e em soluções sobrenadante (linha cheia) (OFORI AMANKONAH et al., 1985).

OFORI AMANKONAH et al. (1985) notaram ainda que a calcita precipita em valores de pH acima de 9,8 quando a apatita é condicionada no sobrenadante da calcita. No entanto, para valores de pH abaixo de 9,8, a apatita, no sobrenadante, pode precipitar quando em contato com calcita.

Estes processos de precipitação causam alterações marcantes nas propriedades interfaciais dos minerais, podendo ocorrer no sistema heterogêneo calcita/apatita, dependendo das condições da suspensão, de acordo com a Equação 3.3, por meio de reações superficiais ou precipitação *bulk* da fase mais estável (OFORI AMANKONAH et al., 1985; EL-SHALL et al., 2004).



Desse modo, dependendo do pH da solução, se apatita está em equilíbrio com uma solução contendo uma quantidade suficiente de carbonatos, a calcita pode precipitar no sistema. A quantidade de carbonato dissolvido, proveniente do CO<sub>2</sub> atmosférico, não é suficiente para converter apatita em calcita em pH acima de 7, contudo, se apatita é colocada em contato com sobrenadante de calcita, esta pode precipitar no sistema nessas mesmas condições.

SOMASUNDARAN et al. (1985) demonstraram que são necessárias quantidades relativamente elevadas de carbonatos para converter apatita em calcita, já conversão de calcita em apatita requer a presença de concentrações micromolares de fosfato.

Segundo EL-SHALL et al. (2004), diagramas de estabilidade para sistemas minerais heterogêneos podem prever as condições para conversão de minerais em contato com espécies dissolvidas. A partir desses diagramas observou-se que o ponto singular para o sistema calcita/apatita ocorre em pH igual a 9,3, fato confirmado experimentalmente por OFORI AMANKONAH et al. (1985) e SOMASUNDARAN et al. (1985). Acima desse pH, a apatita é menos estável (mais solúvel) que calcita e vice-versa. Para os sistemas calcita/dolomita e apatita/dolomita, o ponto singular situa-se em pH igual a 8,2 e 8,8, respectivamente. Acima de pH 8,2 a dolomita é mais estável que a calcita, enquanto que para pH acima de 8,8 a superfície da apatita pode ser convertida em dolomita, que é a fase mais estável.

A estabilidade do sistema envolvendo o equilíbrio entre calcita/apatita/dolomita pode ser observada analisando a Figura 3.2. Para faixa de pH abaixo de 8,8 a apatita é a fase

mais estável, menos solúvel, enquanto para pH acima desse valor as reações de precipitação da dolomita determinam a solubilidade do sistema. A calcita foi o menos estável dos minerais em toda faixa de pH analisada.

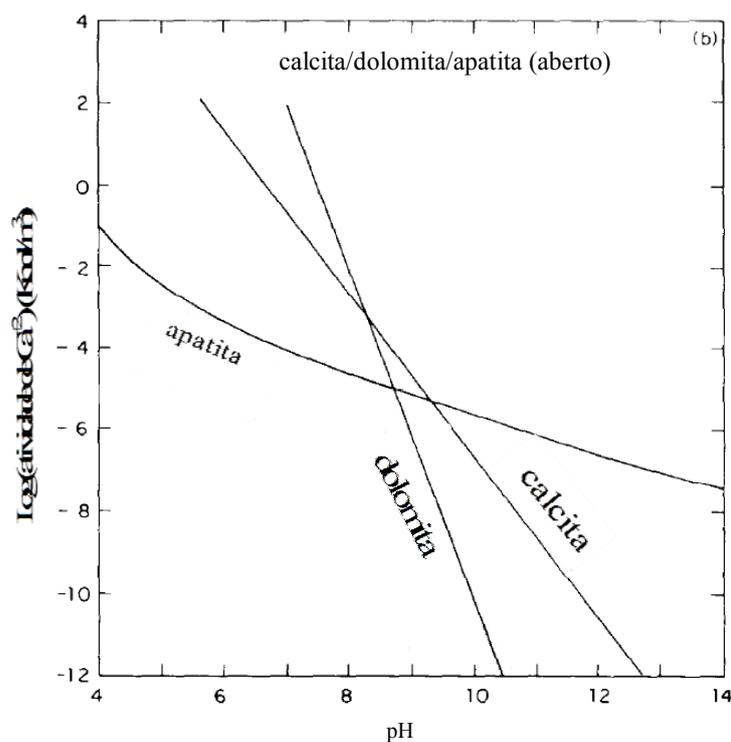


Figura 3.2 – Relações de estabilidade no sistema calcita/apatita/dolomita a 25°C,  $[Mg^{2+}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$  para o sistema aberto para a atmosfera. (SOMASUNDARAN et al., 1985).

A importância do pH da solução no processo de dissolução da apatita e da calcita foi identificada em diversos trabalhos (PUGH e STENIUS, 1985; HANUMANTHA RAO et al., 1989; HANUMANTHA RAO et al., 1990; CHANDER e FUERSTENAU, 1979). A solubilidade tanto da apatita quanto da calcita diminui com aumento do pH, o que pode ser verificado na Figura 3.1. A calcita apresenta baixa solubilidade na região alcalina com grande aumento para valores de pH menores que 9. Reduzindo o pH de 8 para 6, a concentração de íons  $Ca^{2+}$  presentes em suspensão de calcita em água fica 100 vezes maior. A dissolução não estequiométrica da fluorapatita aumenta rapidamente para pH menor que 8, conforme mostra a Figura 3.3, devido ao aumento da hidrólise dos íons superficiais.

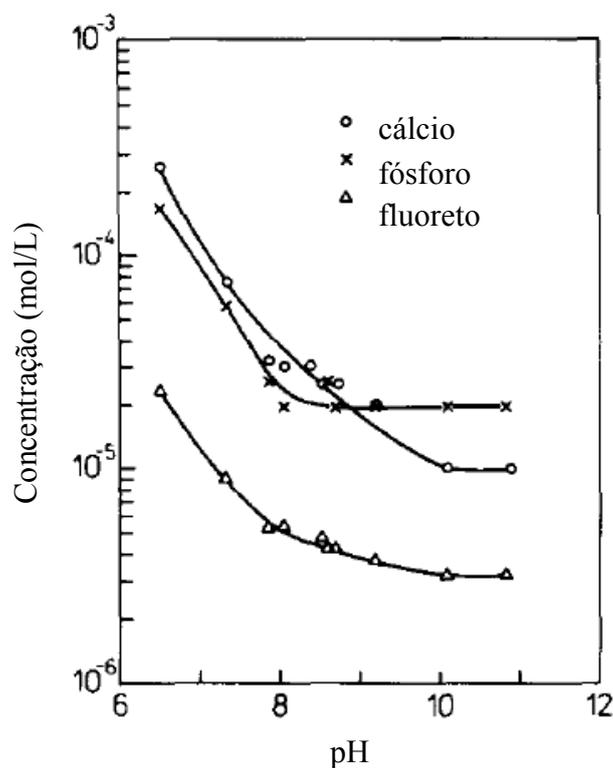


Figura 3.3 – Solubilidade da apatita em função do pH (HANUMANTHA RAO et al., 1990).

Diagramas da concentração de cálcio total e de fósforo total, em função do pH, para a hidroxiapatita, descritos em CHANDER e FUERSTENAU (1979), confirmam que a solubilidade da hidroxiapatita diminui com aumento do pH. Além disso, eles demonstraram que na faixa de pH de 7 a 11 a hidroxiapatita tem produto de solubilidade relativamente independente do pH; em pH maior ou menor o mineral é mais solúvel.

### 3.5.2 - Mecanismo de geração de carga em minerais levemente solúveis

A carga ou potencial superficial determina os mecanismos envolvidos na adsorção dos reagentes de flotação nas superfícies dos minerais. O desenvolvimento de carga na superfície dos minerais levemente solúveis é controlado pela dissolução não estequiométrica das espécies constituintes do mineral com readsorção das espécies carregadas resultantes das reações de hidrólise, bem como pela dissociação ou hidrólise anfotérica.

A dissolução do mineral em solução aquosa pode originar diversas espécies iônicas. As espécies iônicas comuns ao sólido e à solução, que são responsáveis por determinar o

potencial na interface sólido/solução, são denominadas íons determinadores de potencial. No caso da apatita, o tipo de cálcio solúvel ou espécie de fósforo predominante depende das condições da solução e do seu domínio de estabilidade (CHANDER e FUERSTENAU, 1979).

Para minerais di-iônicos, como a calcita, o ponto de carga zero (PCZ) do sólido é estimado como o pH no qual a concentração total de íons negativos é igual à de íons positivos, supondo-se uma correlação com o ponto de carga zero da solução. O PCZ de 8,2 foi obtido para calcita por HANNA e SOMASUNDARAN (1976), SOMASUNDARAN et al. (1985) e MISHRA (1978). A determinação do ponto isoelétrico (PIE) da calcita obtida por SOMASUNDARAN et al. (1985) está ilustrada na Figura 3.4. O pH de aproximadamente 8,2 é o local onde cruzam as duas curvas, ou seja, a concentração total de íons positivos e negativos nesse ponto é a mesma. Os íons responsáveis por determinar a carga superficial na calcita são  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

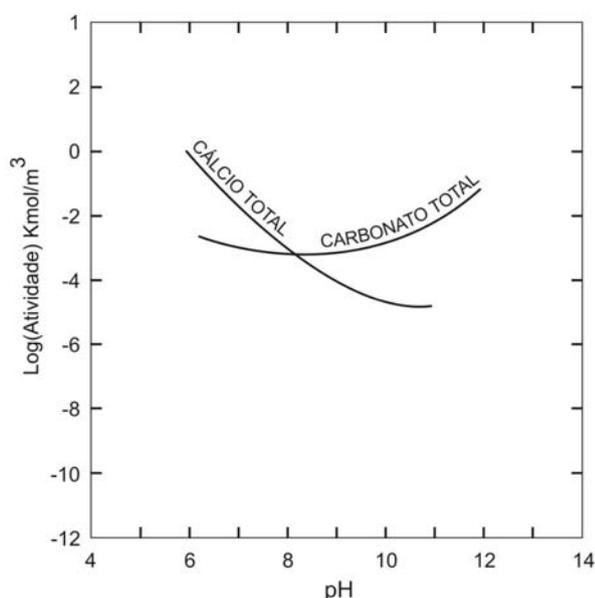
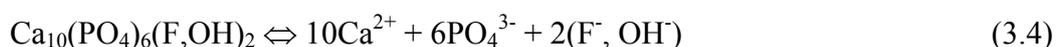
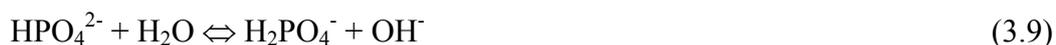
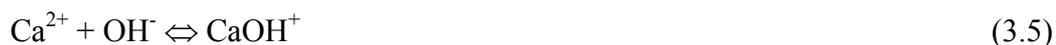


Figura 3.4 – Determinação do PIE para calcita (SOMASUNDARAN et al. 1985).

Para sólidos tri-iônicos, como a fluorapatita ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), o mecanismo de geração de carga envolve um grande número de reações de hidrólise e complexação, tais como:





Nesses sólidos tri-iônicos, a concentração de dois dos íons constituintes pode ser variada independentemente e ainda assim o produto de solubilidade ser constante. Desse modo, para obter a carga superficial experimentalmente plota-se a concentração de dois dos íons determinadores de potencial em eixos perpendiculares, gerando uma linha com uma série de pontos de carga zero.

CHANDER e FUERSTENAU (1979) determinaram um ponto isoelétrico para hidroxiapatita em pH igual a 8,7, considerando a concentração dos íons na superfície diretamente proporcional à sua concentração na solução. A Figura 3.5 mostra a determinação do ponto isoelétrico da hidroxiapatita para concentrações iguais das espécies iônicas positivas e negativas ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ). De acordo com eles, a carga positiva da superfície, para valor de pH menor que 8,7, é provavelmente adquirida pela adsorção dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ , ao passo que a carga negativa para pH maior que 8,7 é resultado da adsorção dos íons  $\text{OH}^-$ .

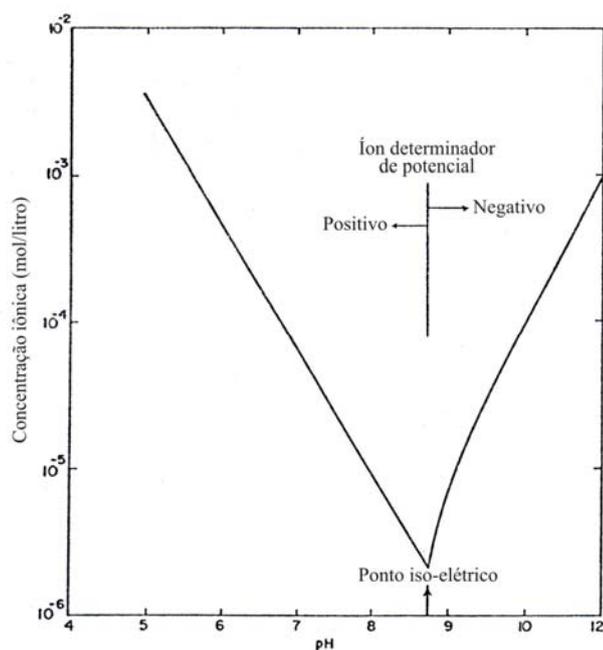


Figura 3.5 – Determinação do ponto isoelétrico para hidroxiapatita (CHANDER e FUERSTENAU, 1979).

MISHRA (1978) chegou às seguintes considerações sobre a carga superficial da calcita e da apatita:

- i – na ausência de adsorção específica os íons  $H^+$  e  $OH^-$  são responsáveis pela determinação do potencial na superfície da apatita e da calcita;
- ii – o ponto isoelétrico da apatita variou numa faixa de pH de 3,5 a 6,7, dependendo da composição da apatita, enquanto o da calcita ocorre em pH igual a 8,2;
- iii – o potencial zeta da apatita varia com o tempo de contato do mineral em suspensão aquosa, sendo o grau de variação influenciado pela composição eletrolítica da solução na qual o mineral está suspenso.

No caso da dolomita  $[(Mg,Ca)CO_3]$ , o ponto isoelétrico (PIE) ocorre aproximadamente em pH 9. As espécies originadas da dissolução e das reações de hidrólise dos íons constituintes do mineral são  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $CaHCO_3^+$ ,  $MgHCO_3^+$ ,  $CaOH^+$ ,  $MgOH^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  (EL-MIDANY et al., 2006; PUGH e STENIUS, 1985; FREIRE, 2003).

Como mencionado anteriormente, as espécies minerais dissolvidas, juntamente com o pH, influenciam marcadamente as propriedades superficiais dos minerais levemente

solúveis, dentre elas o comportamento eletrocínético da superfície mineral. Estudos eletrocínéticos, feitos no sistema heterogêneo calcita/apatita por SOMASUNDARAN e OFORI AMANKONAH (1985), demonstraram alterações na carga superficial desses minerais quando em contato com sobrenadante um do outro.

Os resultados de potencial zeta versus pH da calcita e da apatita, descritos na Figura 3.6, mostram o ponto isoelétrico (PIE) desses minerais praticamente alternados no sobrenadante um do outro. O PIE ocorre em pH 10,5 e 7,4, respectivamente, para calcita e apatita. Quando apatita é condicionada no sobrenadante da calcita o PIE muda de 7,4 para aproximadamente 10, próximo ao da calcita. A mudança no ponto isoelétrico dos minerais foi atribuída à precipitação de um mineral na superfície do outro.

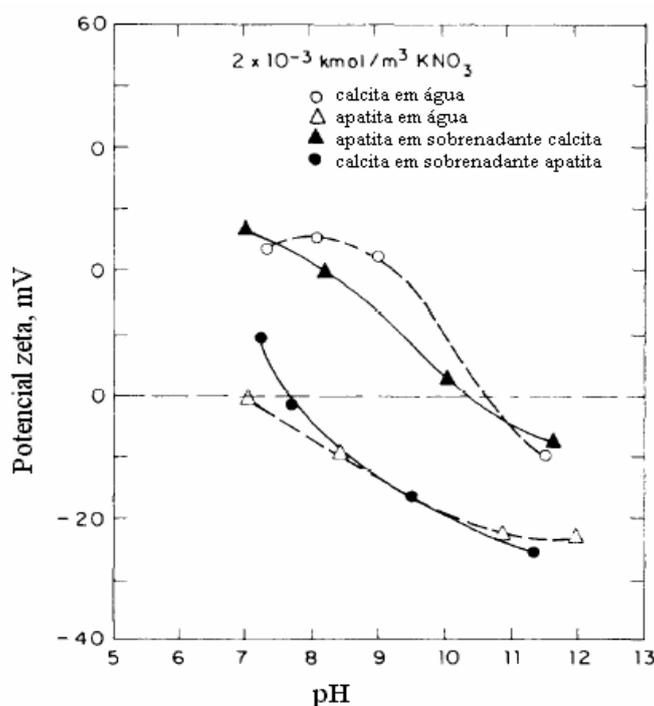


Figura 3.6 – Efeito do sobrenadante no PIE da calcita e apatita (SOMASUNDARAN e OFORI AMANKONAH, 1985).

OFORI AMANKONAH et al. (1985) e SOMASUNDARAN et al. (1985) observaram que o dióxido de carbono atmosférico (CO<sub>2</sub>) afeta a solubilidade e as características eletrocínéticas nos sistemas MeCO<sub>3</sub> (Me = metal). O valor do ponto isoelétrico (PIE) da calcita no sistema completamente aberto para atmosfera foi em pH igual a 8,2; enquanto que no sistema fechado o PIE mudou para pH igual a 11,3. O PIE da calcita depende da

pressão parcial de CO<sub>2</sub> em equilíbrio com o sistema. O dióxido de carbono mostrou um efeito bem menor na solubilidade da apatita sob condições alcalinas de pH.

Nos trabalhos citados anteriormente pode ser observada uma variação no valor do ponto isoelétrico da apatita. Isso deve-se ao fato de que na natureza as apatitas ocorrem com extensivas substituições isomórficas, e suas propriedades eletrocinéticas variam de acordo como o grau de substituição iônica da estrutura cristalina do mineral. Assim, apatitas de diferentes origens podem não ter pontos de carga zero essencialmente similares.

Outro fator considerado por SOMASUNDARAN et al. (1985) para diferentes valores no ponto isoelétrico da calcita, além da origem do mineral, é a diferença nas condições da solução nas quais os experimentos são realizados (sistema fechado ou aberto para a atmosfera, por exemplo), e também determinações em condições onde o equilíbrio do sistema não foi alcançado.

### ***3.5.3 - Fatores que influenciam na seletividade da separação dos minerais calcita/apatita/dolomita***

Os minerais levemente solúveis apresentam desempenho semelhante na flotação. Sua separação de óxidos e silicatos tem sido feita comercialmente com sucesso, no entanto, a separação desses minerais entre si é extremamente complexa e, quando possível, apresenta baixa seletividade (PAPINI, 2000).

A similaridade na resposta de minerais levemente solúveis ao processo de flotação por espuma é devida a (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976; LEAL FILHO, 1988):

- i - semelhança na composição química superficial, compartilhando cátions e ânions ou apresentando íons com comportamento semelhante frente ao processo de flotação;
- ii - alta atividade superficial dos coletores utilizados, resultando em uma seletividade de adsorção pobre do coletor frente ao mineral de interesse e a ganga;
- iii - interação de cátions e ânions dissolvidos de um mineral com os demais presentes na polpa, modificando suas propriedades interfaciais originais, tais como: carga interfacial, composição química e grau de hidratação;

iv - interações de espécies iônicas dissolvidas com os coletores alterando seu comportamento esperado no processo.

Para obter seletividade nesses sistemas o uso de agentes modificadores orgânicos e inorgânicos é essencial. Além dos modificadores de pH, os modificadores inorgânicos mais utilizados são silicato de sódio, sais de alumínio, cromatos, dicromatos, fosfatos, polifosfatos, fluoretos, ácidos sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico, e os modificadores orgânicos mais comuns são amido, tanino, goma guar, goma arábica, poliacrilamidas, proteínas e carboidratos (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Os amidos são amplamente utilizados como depressores seletivos na flotação direta de minérios fosfáticos ígneos com ganga de carbonato (calcita e dolomita). O amido, classificado quimicamente como polissacarídeo, é um polímero natural formado pela condensação de moléculas  $\alpha$ -D-glicose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub>. A constituição básica dos amidos é: de 20 a 25% de amilose (fração linear) e entre 75 a 80% de amilopectina (fração ramificada). As figuras 3.7 e 3.8 ilustram, respectivamente, as estruturas das moléculas de amilose e de amilopectina.

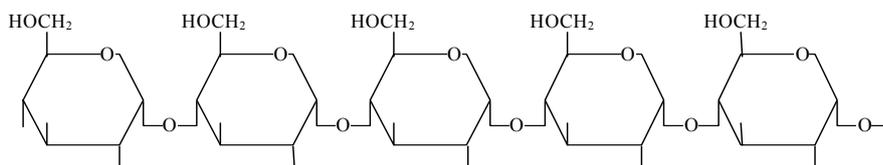


Figura 3.7 – Estrutura da molécula de amilose (LEJA, 1982).

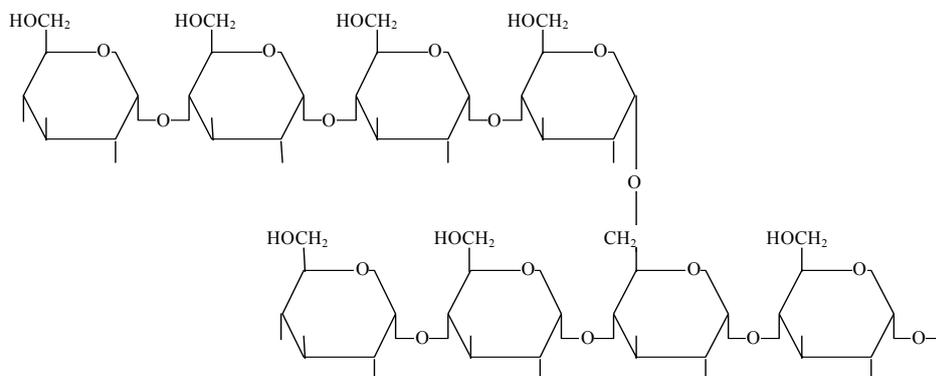


Figura 3.8 – Estrutura da molécula de amilopectina (LEJA, 1982).

A quantidade de amido adsorvida na superfície dos minerais é dependente da relação entre amilopectina/amilose na amostra e da natureza das impurezas presentes, que varia com o tipo de amido empregado. Segundo ARAUJO et al. (2006), o principal mecanismo de adsorção das moléculas de amido na fluorapatita é uma interação química envolvendo os sítios Ca da superfície. A Figura 3.9 mostra as isotermas de adsorção do amido na presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$ , confirmando o efeito destes íons em favorecer a adsorção. A forma da isoterma sugere uma adsorção com interação química. Os autores comprovaram ainda que a densidade de adsorção ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) não diminuiu com a variação do pH de 6 a 11. Além disso, mostraram que o mecanismo de adsorção do amido nos minerais apatita e quartzo é diferente e que a interação entre o coletor e o amido também é importante para o mecanismo de depressão.

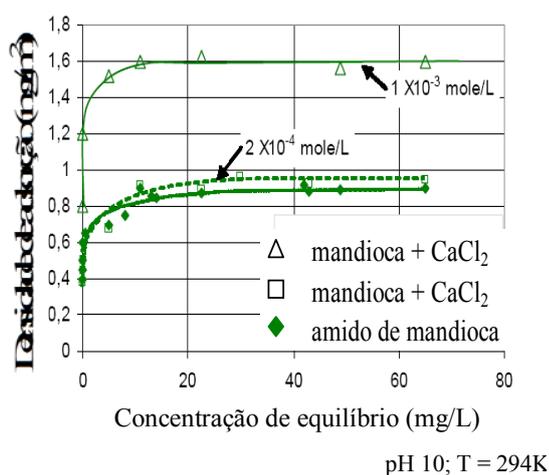


Figura 3.9 – Efeito de espécies iônicas na adsorção de amido de tapioca na fluorapatita (ARAUJO et al., 2006).

SOMASUNDARAN (1969) propôs para o sistema calcita/amido de milho a formação de uma ligação química forte entre os sítios Ca na superfície da calcita e as macromoléculas de amido adsorvidas. Uma suposição para esta interação é a ocorrência de uma reação química entre as impurezas iônicas presentes em todos os tipos de amido com os sítios metálicos da superfície do mineral. KHOSLA e BISWAS (1984) *apud* ARAUJO et al. (2006) também concluíram que a interação entre a calcita e o amido é de natureza química.

Amido é utilizado no Brasil como depressor para flotar minério de fosfato com ganga carbonatada (BARROS et al., 2001; LEAL FILHO, 1999; LEAL FILHO et al., 2000; SAMPAIO et al., 2001). A seletividade obtida nos sistemas apatita/carbonatos é devida à forte interação que ocorre entre as macromoléculas do polímero natural e os sítios específicos na superfície dos minerais (ARAUJO et al., 2006). Sendo apatita e calcita minerais portadores de cálcio e ainda a dolomita portadora de cálcio e magnésio, o amido deveria deprimir todos os minerais indistintamente. No entanto, o mecanismo de adsorção do amido depende da compatibilidade estérica dos grupos hidroxilas e grupos MOH (minerais). Sendo assim, a estrutura do amido é mais compatível com a orientação da calcita do que as orientações da apatita ou dolomita. Este fato foi confirmado por LEAL FILHO et al. (2000) por meio do parâmetro designado como “*total fitting number (Ft)*”. O parâmetro *Ft* é baseado na comparação da distância entre os sítios ativos na molécula do polímero e a distância entre cátions ativos na superfície dos minerais. O valor de *Ft* determinado para calcita foi maior que os valores obtidos para apatita e dolomita. Como as orientações cristalográficas podem variar de acordo com a maior ou menor cristalinidade exibida pelos minerais ou ainda por eventuais substituições isomórficas, pode-se concluir que a maior ou menor habilidade do amido para deprimir seletivamente calcita, por exemplo, vai variar de depósito para depósito. (LEAL FILHO, 1999)

LEAL FILHO (1988) testou vários tipos de depressores para flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga, onde a ganga é constituída basicamente por carbonatos, dentre eles: goma de guar, taninos, carboximetilcelulose e variedades de amido de milho. Os amidos de milho apresentaram resultados metalúrgicos superiores aos demais depressores testados, sendo que a variedade de amido rica em amilopectina mostrou potencial de proporcionar ganhos em recuperação 6% superiores à variedade convencional.

ARAUJO et al. (2006) constataram que o amido rico em amilopectina tem um poder depressor maior nos minerais portadores de Ca. Segundo eles a afinidade da fração de amido ramificada (amilopectina) frente aos sítios Ca da superfície é maior que na fração de amido linear (amilose), de menor massa molecular.

### 3.5.4 – Principais reagentes utilizados na flotação de minerais levemente solúveis.

Ácidos graxos de longa cadeia ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ) e seus sais alcalinos (sabões), especialmente ácido oléico e oleato de sódio, e aminas são os coletores mais empregados na flotação direta e reversa de minérios fosfáticos, respectivamente. (PUGH e STENIUS, 1985; HANUMANTHA RAO et al., 1989; HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991; MISHRA, 1982 e 1979; SIS e CHANDER, 2003a).

Os concentradores de fosfato brasileiros utilizam como coletores sabões de ácido graxo derivados de diferentes espécies vegetais, tais como: óleo de casca de arroz e óleo de soja hidrogenado. Além disso, misturas de óleo de arroz e sulfossucinato ou sulfossucinamatos e sarcosinato também são empregados. Como depressor para os minerais de ganga é utilizado amido de milho com diferentes graus de pureza. A Tabela 3.2 descreve os reagentes utilizados na flotação de fosfato nas empresas brasileiras (GUIMARÃES et al., 2005).

Tabela 3.2 – Reagentes utilizados na flotação de fosfato no Brasil (GUIMARÃES et al., 2005).

<b>Empresa/cidade</b>	<b>Coletor</b>	<b>Depressor</b>
Bunge/Araxá	óleo de casca de arroz/soja	Amido de milho não convencional
Bunge/Cajati	Sarcosinato	Amido de milho convencional e não convencional
Fosfertil/Tapira	óleo de soja hidrogenado e mistura de óleo de soja hidrogenado + sulfossucinato.	Amido de milho convencional e não convencional
Fosfertil/Catalão	óleo de soja hidrogenado	Amido de milho não convencional
Copebrás/Catalão	óleo de casca de arroz/soja	Amido de milho convencional e não convencional

SNOW et al. (2006) realizaram um estudo comparando a capacidade de ácidos graxos saturados e insaturados com as cadeias hidrocarbônicas contendo entre 12 e 22 átomos de C para atuarem como coletores para um minério fosfático da Flórida (USA). Os ácidos insaturados foram mais adequados para flotação que os saturados, dentre eles, os ácidos oléico e linoléico, com 18 átomos de C no radical, apresentaram o melhor desempenho como coletores. No entanto, os ácidos graxos puros não foram tão

eficientes quanto o *tall oil* usado industrialmente para o beneficiamento de fosfato na Flórida (USA).

O *tall oil* também era utilizado nas usinas de fosfato brasileiras até a década de 80 quando foi substituído pelos óleos vegetais. Essa troca foi devida ao fato de que o custo para importação do reagente tornou-se inviável e o *tall oil* brasileiro não podia ser empregado por conter ácidos resínicos que interferiam negativamente na flotação de apatita.

Ensaio de microflotação de apatita realizados por BRANDÃO et al. (1994), para testar lipídeos vegetais, mostraram que, em pH em meio básico, o ácido linoléico foi o melhor coletor para apatita, seguido dos ácidos linolênico e oléico. Estes resultados foram confirmados por testes de flotação em escala de bancada com o minério ígneo carbonático brasileiro de Tapira-MG, onde o melhor óleo natural empregado como coletor foi o de soja, rico em ácido linoléico.

Para beneficiamento de um minério fosfático ígneo finlandês (10% apatita, 22% calcita e dolomita, 65% flogopita  $[KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$  e 3% de anfibólio e outros silicatos) é utilizado o processo de flotação com reagente anfotérico de fórmula  $RCH_3HN^+CH_2COO^-$  (sarcosinato) e pH em meio básico (8 a 11). A planta de Siilinjarvi tem obtido concentrado fosfático dentro das especificações com boa recuperação. Na planta de beneficiamento da Foscor o *tall oil* é usado como coletor, silicato de sódio e éter nonil-fenil-tetraglicol são empregados como depressores, respectivamente de silicatos e carbonatos (EL-SHALL et al., 2004).

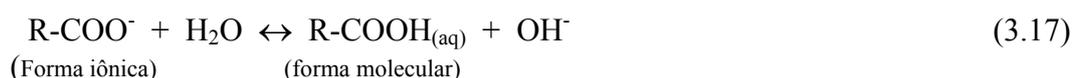
Como mencionado anteriormente, a separação de carbonato e fosfato por flotação com adição de um depressor de fosfato em meio levemente ácido tem se mostrado uma rota promissora. Por conseguinte, depressores eficientes para apatita têm sido alvo de vários trabalhos, dentre eles: ácido fluorsilícico, ácido ortofosfórico, ácido difosfônico, ácido sulfúrico, sulfato de alumínio, tripolifosfato de sódio, hidrogênio fosfato de potássio, vermelho de alizarina e amido (SNOW e ZHANG, 2002).

Uma característica importante da maioria dos depressores de fosfato é a dependência do pH. Experiências são essenciais para selecionar o melhor depressor para um minério específico, sendo que a composição mineralógica exerce um papel decisivo.

SNOW e ZHANG (2002) avaliaram vários tipos de depressores de fosfato para um minério da Flórida. Dos reagentes testados, os depressores mais efetivos foram: tripolifosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio, pirofosfato de tetrassódio e ácido difosfônico. Como coletor para flotação aniônica de dolomita foi utilizado sabão de ácido oléico sulfonatado e óleo, em meio ligeiramente ácido. Com emprego de um depressor adequado a recuperação da flotação aumentou de 20 a 30% para um mesmo teor de fosfato no concentrado.

### 3.5.5 – Características dos ácidos carboxílicos em solução aquosa.

Como citado anteriormente os ácidos carboxílicos são os reagentes mais utilizados na flotação de minerais levemente solúveis como apatita, calcita e dolomita. Em solução aquosa esses ácidos graxos sofrem dissociação conforme a Equação 3.17.



Como possuem propriedades de eletrólitos fracos,  $p_{K_a}$  ( $K_a$  = constante de acidez) médio dos ácidos graxos é  $4,7 \pm 0,5$ , a predominância da forma molecular ou iônica é determinada pelo pH da solução. Em faixa de pH ácida predomina a espécie molecular enquanto que em faixa de pH mais alcalina predomina a espécie iônica, conforme é mostrado na Figura 3.10. A concentração relativa de cada espécie depende tanto do pH da solução quanto da própria concentração total de oleato. Quando o oleato de sódio é colocado em solução aquosa, a espécie molecular (RCOOH) e a iônica (RCOO<sup>-</sup>) podem interagir formando dímeros e espécies ionomoleculares. As reações de equilíbrio para as diversas espécies são mostradas a seguir (ANANTHAPADMANABHAN et al., 1979):

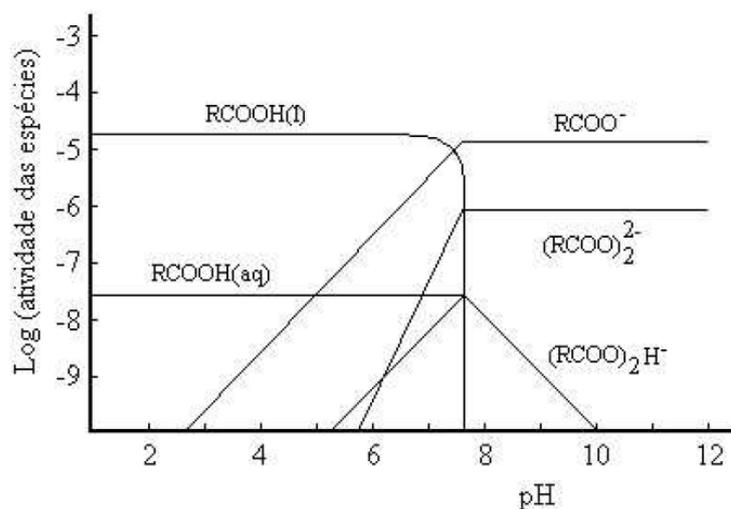




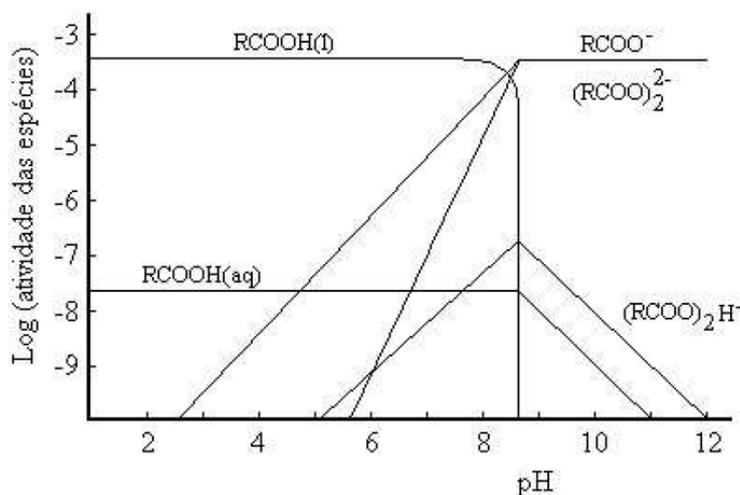
Avaliando o diagrama de distribuição das espécies presentes na solução aquosa de oleato, Figura 3.10, nota-se que a espécie ionomolecular sabão-ácido  $[(\text{RCOO})_2\text{H}^-]$  está presente em faixa de pH levemente alcalina (8 a 9) para as duas concentrações apresentadas. Com o aumento da concentração de oleato de  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  [Figura 3.10(a)] para  $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  [Figura 3.10(b)] a concentração do sabão-ácido também aumenta e seu valor máximo é deslocado de pH 8 para pH 9, respectivamente. O pH onde a concentração dessa espécie ionomolecular é máxima foi relacionado por PUGH e STENIUS (1985) com o pH de máxima flotabilidade e mínima tensão superficial para diversos minerais parcialmente solúveis como apatita e fluorita.

Ácidos carboxílicos reagem com bases inorgânicas e orgânicas formando sais (sabões). Os sais de sódio e potássio são os mais utilizados para flotação e aumentam significativamente a solubilidade desses ácidos. Os sais de metais alcalinos são normalmente solúveis em água, enquanto que os sais de cálcio e magnésio são considerados insolúveis.

Quando os sais alcalinos de ácidos graxos ou sabões são adicionados em água, diminuem progressivamente a tensão superficial da solução, pelo fato de que suas moléculas com duplo caráter (polar-apolar) se concentram mais na superfície (interface ar/água) do que no seio da solução. A tensão superficial da solução atinge um valor mínimo que se mantém constante mesmo com a adição de mais sabão. Essa concentração de carboxilatos é denominada de concentração micelar crítica (CMC). Segundo CAIRES (1992) a CMC para o oleato de sódio a temperatura de  $25^\circ\text{C}$  é de  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .



(a)



(b)

Figura 3.10 - Diagrama de distribuição das diversas espécies de oleato em função do pH.

(a) Concentração total do oleato:  $1,5 \times 10^{-5}$  mol/L (b) Concentração total do oleato:  $3,5 \times 10^{-4}$  mol/L (OLIVEIRA, 2005).

### 3.5.6 – Mecanismo de adsorção dos reagentes em minerais levemente solúveis.

Adsorção de reagentes aniônicos na superfície dos minerais levemente solúveis normalmente ocorre por mecanismos químicos. Os ácidos graxos, principalmente o ácido oléico, em meio aquoso alcalino estão sob a forma de íons, conforme mostra a Figura 3.10. Este íon reage com os sítios metálicos de Ca dos minerais formando um sal do coletor (oleato de cálcio) que é insolúvel em água. Um mecanismo físico de adsorção

complementar, forças hidrofóbicas, ocorre entre as cadeias hidrocarbônicas dos coletores aumentando a hidrofobicidade da superfície mineral.

O mecanismo de precipitação superficial também é proposto para adsorção dos ácidos graxos nos minerais levemente solúveis. Esse mecanismo diz respeito a uma interação coletor/mineral onde os cátions metálicos estariam saindo de suas posições originais na rede cristalina e reagindo com os ânions coletores a uma distância muito próxima da interface, precipitando ali o sal de ácido graxo. Muito provavelmente essa precipitação ocorreria inicialmente sobre regiões onde já houvesse moléculas do coletor previamente quimissorvidas podendo até gerar múltiplas camadas de coletor.

O mecanismo proposto de precipitação do sal do coletor na superfície mineral pode ser entendido avaliando os produtos de solubilidade em água dos sabões de metais alcalinos-terrosos mostrados na Tabela 3.3. Fica claro que os compostos são estáveis e podem precipitar na interface.

Tabela 3.3 – Produtos de solubilidade de sais de ácidos carboxílicos (BRANDÃO, 1986).

<b>Surfatante (Ácido)</b>	<b>Sal de Mg</b>	<b>Sal de Ca</b>
Oléico (C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	6,3x10 <sup>-16</sup>	2,5x10 <sup>-16</sup>
Linoléico (C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	-	4,0x10 <sup>-13</sup>
Linolênico (C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> )	1,3x10 <sup>-11</sup>	6,3x10 <sup>-13</sup>
Esteárico (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	3,2x10 <sup>-16</sup>	4,0x10 <sup>-18</sup>

Segundo ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN (1985) a atividade dos cátions metálicos liberados pelo mineral e dos ânions coletores é maior junto à interface do que em solução, a precipitação superficial do sal do coletor pode acontecer antes de atingir os valores de solubilidade requeridos em solução. As Figuras 3.11 e 3.12 mostram a flotabilidade da calcita, apatita e dolomita com oleato em pH alcalino. A superfície dos minerais no pH considerado está negativa ou próxima ao ponto isoelétrico, ou seja, uma interação por atração eletrostática é improvável. A seta está indicando a concentração do reagente onde começa a precipitação de oleato de cálcio, sendo esta concentração menor que a prevista pelo produto de solubilidade do oleato de cálcio.

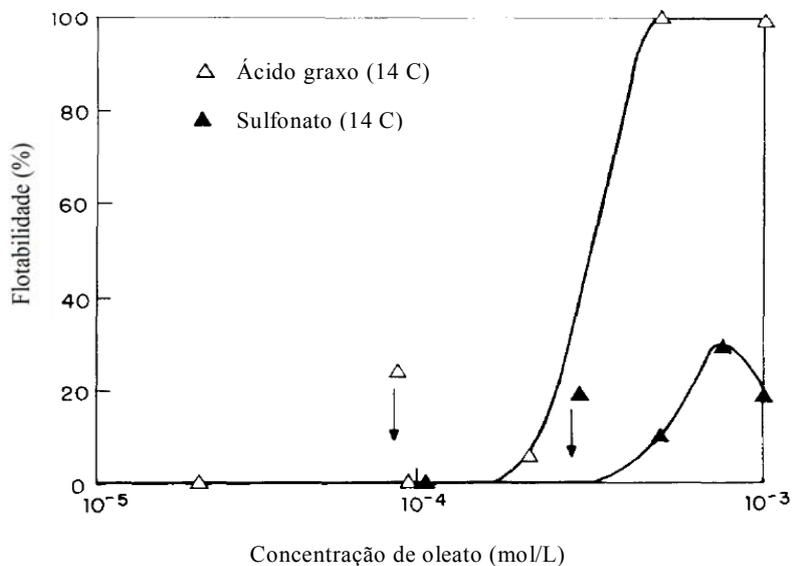


Figura 3.11 – Flotabilidade da calcita com oleato e sulfonato em pH igual a 9,7 (ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN, 1985).

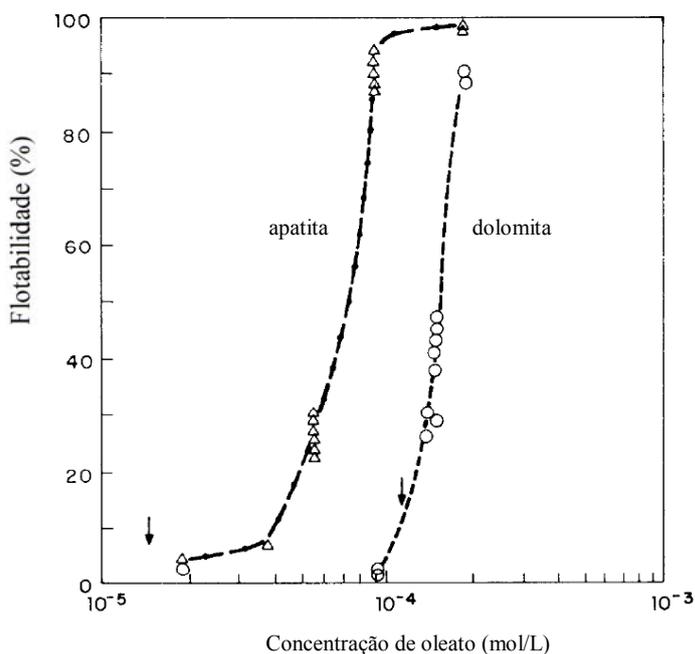


Figura 3.12 – Flotabilidade da apatita e dolomita com oleato de potássio em pH igual a 10 (ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN, 1985).

ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN (1985) demonstraram que quando a concentração de cátions metálicos do sólido não é suficiente para causar precipitação, o surfatante pode formar hemimicelas (associações entre as cadeias de

hidrocarbonetos das espécies adsorvidas, ligadas principalmente por forças de van der Waals) na interface sólido-líquido, desde que a concentração interfacial atinja a concentração micelar crítica da solução.

Resultados de microflotação da calcita e apatita com oleato de sódio obtidos por MISHRA (1982) indicaram a formação das hemimicelas na interface mineral-água. Segundo ele, o mecanismo de adsorção do oleato na superfície da calcita e apatita é o mesmo. Para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico (p.i.e) dos minerais, a adsorção ocorre por forças físicas (atração eletrostática) ou combinação de forças físicas e químicas. Para valores de pH onde a superfície encontra-se carregada negativamente foi proposto um mecanismo de interação química entre os sítios Ca da superfície mineral e os íons oleato. A Figura 3.13 mostra os dados de potencial zeta da calcita em função do pH com e sem adição de oleato de sódio. Avaliando a figura verifica-se que o oleato adsorve na superfície da calcita em pH menor e maior que o p.i.e, ou seja, independentemente do sinal da carga superficial.

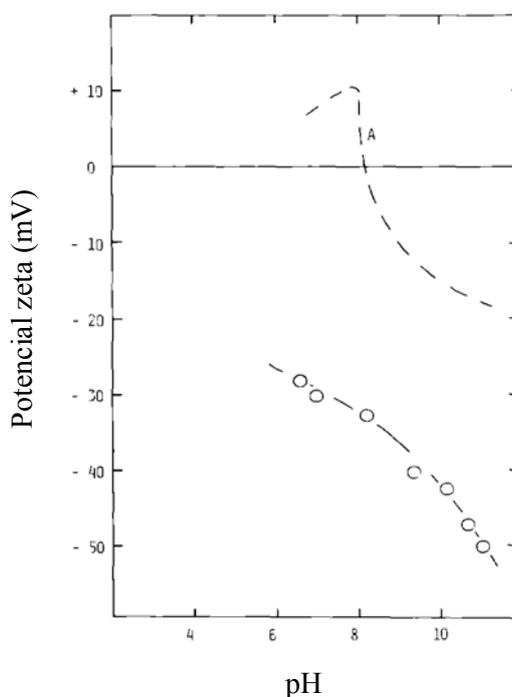


Figura 3.13 – Potencial zeta da calcita em função do pH na presença de  $1,4 \times 10^{-4}$  molar de oleato de sódio. A é a curva de potencial zeta da calcita sem adição de oleato (MISHRA, 1982).

SIS e CHANDER (2003)b estudaram a adsorção de oleato de sódio e de um surfatante não iônico, indicado na Figura 3.14, na superfície da apatita. Os resultados obtidos mostraram que o oleato adsorve em multicamadas na superfície da apatita (pH = 9,6) e a presença de maior quantidade de íons  $\text{Ca}^{2+}$  em solução aumenta a adsorção pela precipitação de oleato de cálcio. A primeira camada é formada pela quimissorção do oleato e a demais camadas são resultado da precipitação em solução e na superfície de oleato de cálcio.

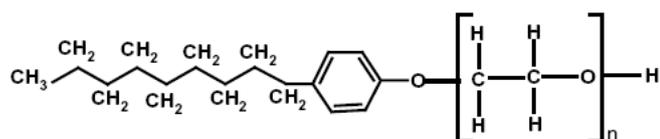


Figura 3.14 – Estrutura do surfatante aniônico nonilfenol etoxilado (SIS e CHANDER, 2003(b))

Estudos de isotermas de adsorção descritos por HANUMANTHA RAO et al. (1990); ANTTI e FORSSBERG (1989) e HANUMANTHA RAO e FORSSBERG (1991) indicaram formação de uma bicamada de oleato na superfície da apatita, antes da precipitação do oleato de cálcio na solução em pH 9, 10 e 11. Segundo ANTTI e FORSSBERG (1989) o mecanismo de formação da monocamada na superfície é descrito pela Equação 3.22. Forma-se um complexo cálcio-oleato 1:1, sendo que o símbolo  $\equiv$  representa a superfície mineral.



A formação do oleato de cálcio acontece na superfície e em solução, pois os minerais parcialmente solúveis liberam íons cálcio na solução que reagem com o íon oleato formando o sal. A adsorção do sal precipitado em solução, na superfície do mineral, ocorre por interações íon-dipolo, entre os íons fosfato da superfície e o dipolo do oleato de cálcio, e por ligações hidrofóbicas entre as cadeias de hidrocarbonetos do reagente já quimissorvido e do sal precipitado (hemimicelas). Outra hipótese para esse mecanismo é que os minúsculos cristais de oleato de cálcio formados no seio da solução agregam-se às partículas minerais por aglomeração ou coagulação. O resultado desse mecanismo é uma cobertura não seletiva das partículas presentes.

Entretanto, SIS e CHANDER (2003)<sup>b</sup> observaram que a presença do surfatante não iônico, Figura 3.14, diminui a adsorção do oleato e aumenta o ângulo de contato da apatita em concentrações relativamente baixas de ambos reagentes. Uma maior flotabilidade da apatita foi confirmada com emprego dessa mistura de reagentes por SIS e CHANDER (2003)<sup>c</sup> devido a uma adsorção e distribuição mais uniforme do oleato na superfície.

O efeito benéfico dos surfatantes não-iônicos na flotação é que eles podem co-adsorver facilmente com o coletor na interface sólido-líquido pela formação de interações íon-dipolo entre a molécula neutra polar e a “cabeça” (grupo polar do reagente iônico) diminuindo a repulsão eletrostática entre os ânions do reagente iônico na superfície (repulsão “cabeça-cabeça”). Essa ligação é complementada pela formação das hemimicelas que acontece numa concentração global menor (coletor mais surfatante não iônico) que no caso dos íons do coletor sozinhos. A Figura 3.15 mostra um esquema da adsorção dos coletores não-iônicos e iônicos e as hemimicelas (BRANDÃO, 1986; HANUMANTHA RAO et al., 1990).

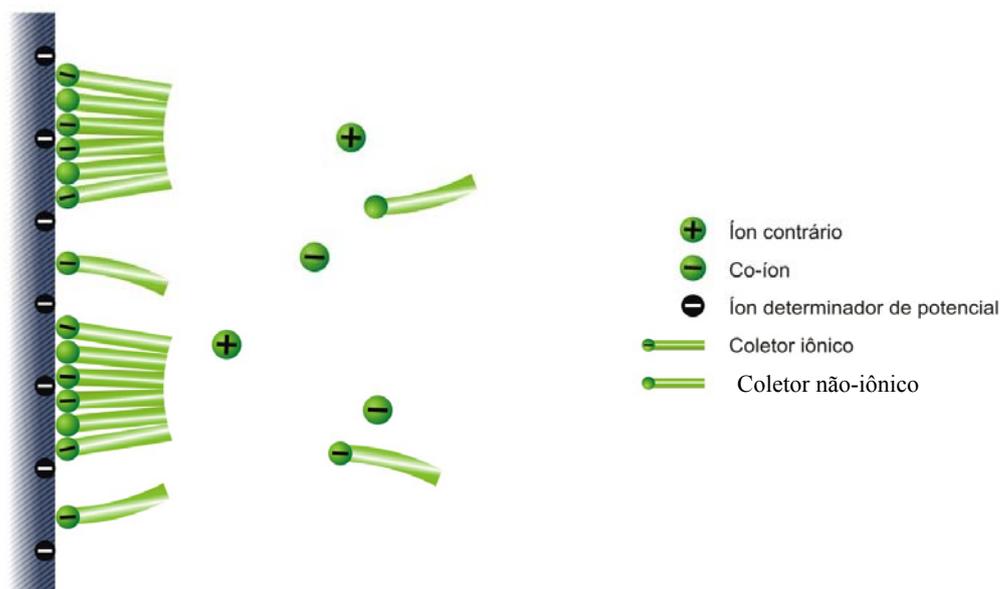


Figura 3.15 – Representação esquemática da dupla camada elétrica para interface apatita/solução aquosa contendo coletor não-iônico e iônico em pH alcalino.

As espécies ionomoleculares  $[(RCOO)_2H^-]$  resultantes da química de dissolução dos ácidos carboxílicos em água, mostrada na Figura 3.10, adsorvem juntamente com as espécies iônicas conforme mecanismo descrito acima e podem favorecer a flotação de apatita.

BRANDÃO (1988) estudou a adsorção de oleato de sódio em solução aquosa e concluiu que o oxigênio do ar, quando dissolvido em meio aquoso, oxida a dupla ligação (C = C) da cadeia hidrocarbônica do oleato adsorvido na superfície do mineral, levando a uma polimerização parcial. As fortes ligações covalentes C-O-C formadas entre cadeias vizinhas, juntamente com as ligações de *van der Waals* já existentes, torna o filme adsorvido extremamente estável, aumentando sua hidrofobicidade. Isso explicaria a superioridade dos ácidos graxos insaturados como coletores, já que os ácidos graxos saturados não formam filmes adsorvidos parcialmente polimerizados.

A adsorção dos íons complexos na superfície dos minerais parcialmente solúveis é um fato de importância significativa. Os minerais calcita, apatita e dolomita dissolvem liberando cátions metálicos bivalentes para solução que podem formar complexos por hidrólise. O primeiro hidroxí-complexo é um cátion de fórmula  $MeOH^+$  (Me representa o metal), sendo assim é atraído pela interface com carga negativa (sítios contendo oxigênio, por exemplo) onde adsorve-se especificamente (ponte de H). Após o contato dos complexos com a superfície sucedem interações químicas tipo ligações de hidrogênio entre as suas oxidrilas, um processo de polimerização que cobre largos trechos da interface sólido-líquido, formando sítios reativos em relação ao coletor e permitindo até mesmo uma reverção da carga da superfície (FUERSTENAU e PALMER, 1976).

Os diagramas de estabilidade ou diagramas de equilíbrio mostram os logaritmos das concentrações das diversas espécies presentes no sistema em função do pH. As Figuras 3.16 e 3.17 apresentam os diagramas de concentração logarítmica para os cátions  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  em função do pH, respectivamente. Avaliando esses diagramas é possível identificar quais os complexos formados, os quais, caso adsorvidos na superfície mineral, modificam sua curva de potencial zeta e podem alterar a flotabilidade (REIS et

al., 1986). Esses cátions  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  podem ativar a superfície de silicatos (quartzo, micas, flogopita, vermiculita), que são minerais de ganga presentes na flotação de fosfato com coletores aniônicos.

Embora os diagramas mostrados nas Figuras 3.16 e 3.17 apresentem algumas limitações, são válidos para soluções de concentrações  $1 \times 10^{-4}$  mol/L e  $1 \times 10^{-3}$  mol/L de sais solúveis de Mg e Ca, respectivamente. Para avaliar o equilíbrio heterogêneo nos sistemas calcita/solução aquosa ou hidroxiapatita/solução aquosa, os diagramas de distribuição das espécies presentes em função do pH são mais indicados. As Figuras 3.18 e 3.19 apresentam os diagramas de equilíbrio para os sistemas abertos (em contato com o  $CO_2$  atmosférico) calcita/solução aquosa e hidroxiapatita/solução aquosa, respectivamente.

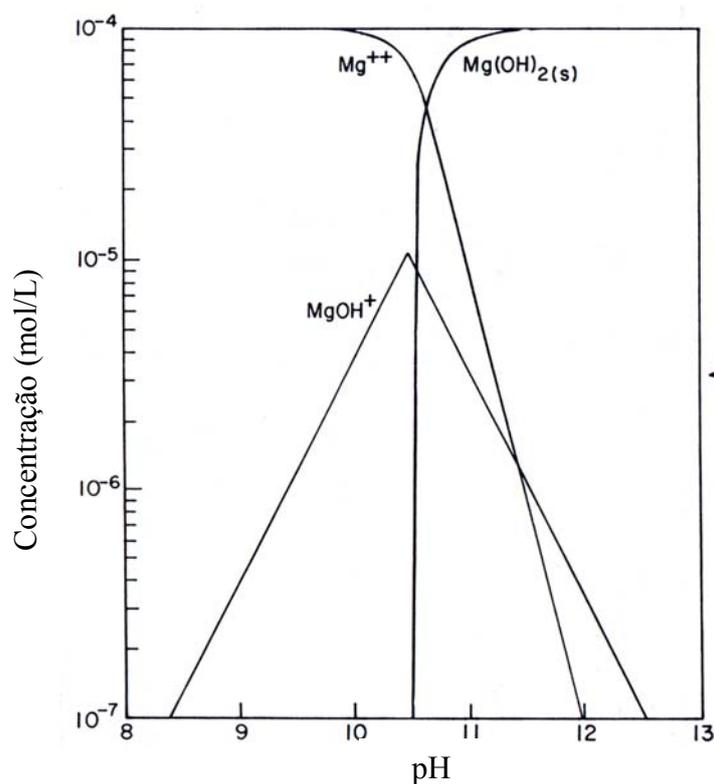


Figura 3.16 - Diagrama de concentração logarítmica para  $1 \times 10^{-4}$  mol/L de  $Mg^{2+}$  (FUERSTENAU e PALMER, 1976).

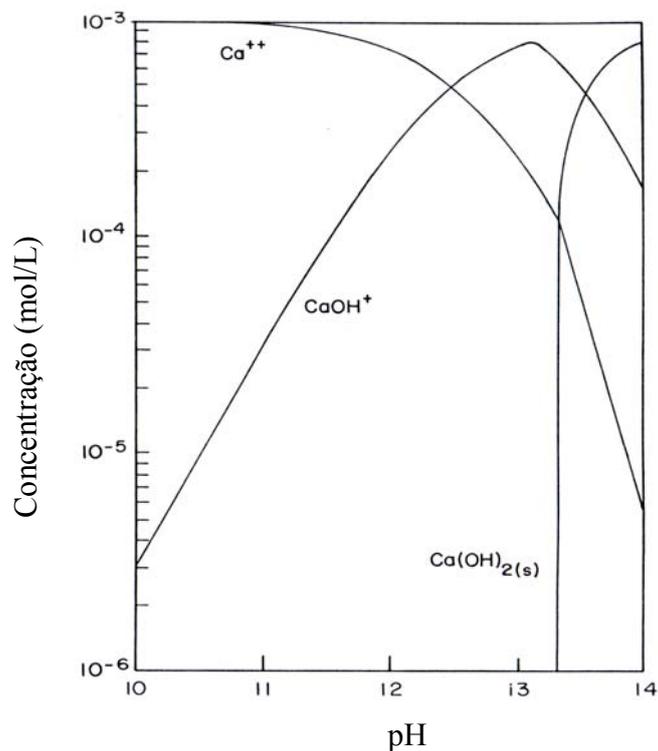


Figura 3.17 - Diagrama de concentração logarítmica no equilíbrio para  $1 \times 10^{-3}$  mol/L de  $\text{Ca}^{2+}$  (FUERSTENAU e PALMER, 1976).

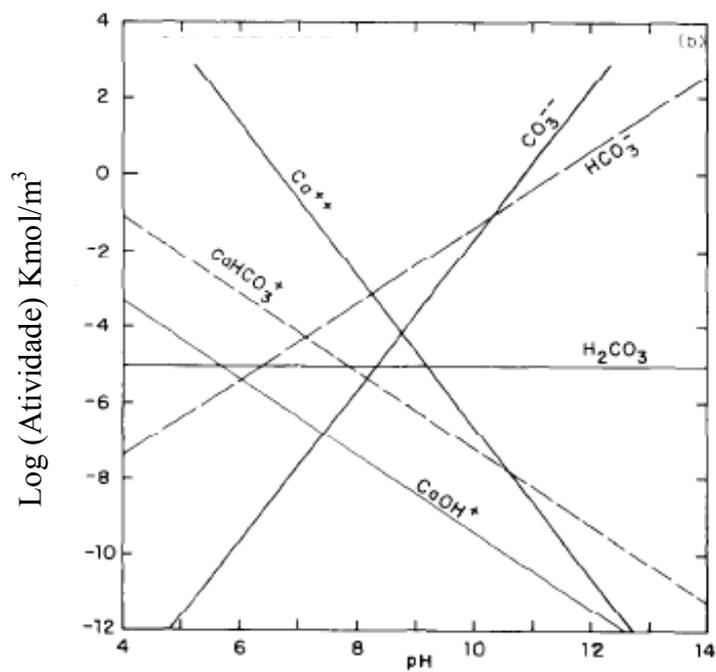


Figura 3.18 - Diagrama de equilíbrio para o sistema calcita/solução aquosa SOMASUNDARAN et al. (1985).

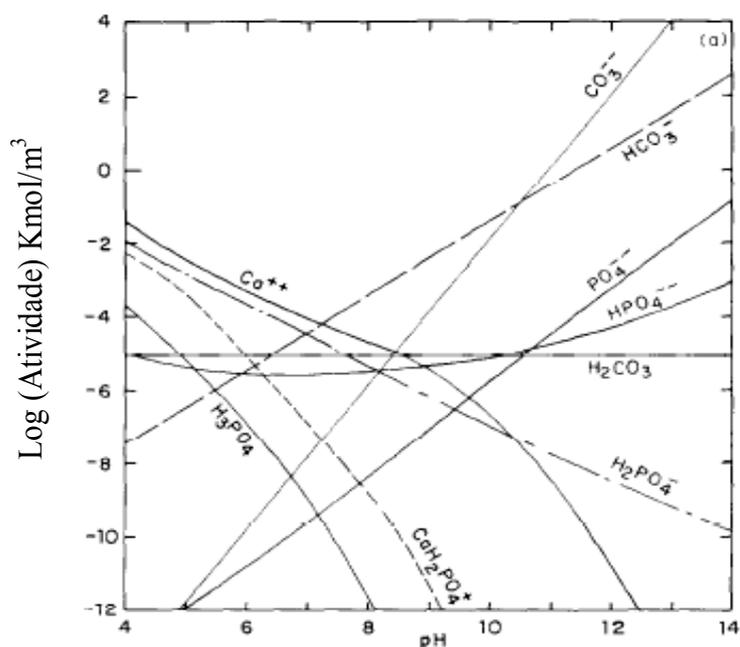


Figura 3.19 - Diagrama de equilíbrio para o sistema hidroxiapatita/solução aquosa SOMASUNDARAN et al. (1985).

Analisando, por exemplo, a Figura 3.17 observa-se que a formação do hidróxi-complexo  $\text{CaOH}^+$  inicia em pH 10 e sua concentração vai aumentando até atingir um máximo em pH 13. Nas Figura 3.18 e Figura 3.19 para os sistemas calcita/solução aquosa e hidroxiapatita/solução aquosa, respectivamente, é possível identificar a presença de  $\text{Ca}^{2+}$  principalmente na faixa de pH de 10 a 11. A análise conjunta destes diagramas nos leva a pensar que é possível a formação do hidróxi-complexo  $\text{CaOH}^+$  quando calcita e hidroxiapatita estão em contato com água em faixa de valores de pH acima de 7,0.

Diante da importância dos hidróxi-complexos de Ca e Mg para flotação de fosfato, as fontes fornecedoras desses íons durante a flotação devem ser controlada, tais como: a água de processo; a solubilidade dos minerais levemente solúveis presentes na polpa e a solubilidade dos óxidos/silicatos presentes na polpa incluindo o fenômeno da troca de cátions que é inerente aos filossilicatos (LEAL FILHO, 1999).

### 3.6 – Flotabilidade de Apatitas e Minerais de Ganga

ZHONG et al. (1993) demonstraram que a flotabilidade, bem como as características de dissolução e adsorção, de apatitas de diferentes tipos, ígnea ou sedimentar, e origem são claramente influenciadas pela área superficial. Dois fosfatos sedimentares, da Flórida e do Idaho, e uma fluorapatita ígnea canadense apresentaram uma taxa de dissolução de  $\text{Ca}^{2+}$  menor que uma fluorapatita ígnea australiana e, conseqüentemente, uma maior flotabilidade. A superfície dos fosfatos sedimentares e da fluorapatita canadense é constituída predominantemente por poros, diferente da fluorapatita australiana. A difusão através dos poros é lenta, o que leva a pensar que uma fração substancial de poros não participa do processo de adsorção. Portanto, a flotabilidade da apatita foi influenciada mais pela área superficial que pelo tipo de mineral, ígneo ou sedimentar.

Dentre os minerais de ganga dos depósitos de rocha fosfática, tais como: óxidos de ferro, micas, vermiculitas, minerais de titânio e carbonatos, os últimos, calcita e dolomita, terão destaque nesta revisão. Isso deve-se ao fato de que os demais minerais são facilmente separados por flotação, enquanto os carbonatos e fosfatos respondem similarmente à presença de coletores catiônicos e aniônicos, dificultando sua separação por flotação.

A separação de carbonatos de fosfato, apesar de extremamente complexa, é de grande importância, haja vista que a maioria dos depósitos mundiais de fosfato (de origem ígnea) apresentam ganga de carbonatos em quantidades variáveis.

ELGILLANI e ABOUZEID (1993), VAMAN RAO et al. (1985) e JOHNSTON e LEJA (1978) demonstraram que é possível flotar carbonatos (calcita e dolomita), com ácidos graxos ou seus sabões, e deprimir o fosfato em meio ácido e na presença de sais de fosfato solúvel.

Para obter flotação seletiva entre carbonatos e fosfato na faixa de pH de 5,5 a 6 é necessário:

- i - reduzir a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  livres adicionando reagentes químicos adequados, tais como: ácido sulfúrico ou ácido oxálico;
- ii - aumentar a concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$  através da adição de sais de fosfato solúveis para intensificar a depressão do fosfato.

A depressão da apatita pelos íons fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ) em meio ácido é devida à adsorção específica dos íons fosfatos nos sítios Ca da superfície da apatita, formando  $\text{CaHPO}_4$  (aq) e impedindo, dessa forma, a adsorção do oleato. O efeito prejudicial dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  em solução é o fato deles diminuírem consideravelmente a concentração do  $\text{CaHPO}_4$  (aq) impossibilitando a depressão do fosfato.

Os resultados de testes de microflotação para calcita e apatita puras, apresentados por VAMAN RAO et al. (1985), revelaram a depressão da apatita pelo efeito dos íons fosfato do  $\text{K}_3\text{PO}_4$  em toda faixa de pH estudada. Além disso, confirmam que a calcita pode ser flotada em meio ácido sem efeito dos íons fosfato, uma vez que foi deprimida apenas sob condições alcalinas. O coletor utilizado nos testes foi o oleato de potássio.

Estudos do efeito das espécies dissolvidas nas propriedades dos minerais calcita e apatita, feitos por ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN (1977 e 1983), *apud* VAMAN RAO (1985), mostraram que em pH neutro ou ácido o efeito das espécies dissolvidas beneficia a separação de calcita e apatita, já que a calcita é deprimida apenas na faixa alcalina de pH, quando presente sobrenadante da apatita, e a depressão de apatita ocorre em toda faixa de pH, na presença de sobrenadante da calcita.

Outro aspecto positivo da flotação em meio ácido é o fato do carbonato reagir com o ácido adicionado para depressão do fosfato e ajuste do pH. Essa reação provoca uma dissolução contínua com remoção dos contaminantes superficiais, criando uma superfície limpa e adequada para adsorção do ácido graxo. Além disso, durante tal processo de dissolução, são geradas micro-bolhas de  $\text{CO}_2$  na superfície da calcita e dolomita, que impedem a formação de ligações de hidrogênio no filme líquido que envolve a superfície do mineral, permitindo a adsorção imediata do coletor, favorecendo

a interação bolha-partícula e conseqüentemente a flotação da calcita e dolomita (ELGILLANI e ABOUZEID, 1993; ABDEL-KHALEK, 2000).

Quando um minério fosfático calcário da Índia foi submetido à flotação em meio ácido (pH 6,5) por VAMAN RAO et al. (1985), foram obtidos resultados satisfatórios utilizando ácido oléico como coletor para calcita e  $K_2HPO_4$  como depressor para apatita, confirmando os resultados obtidos na microflotação.

Minérios fosfáticos egípcios, provenientes da costa do Mar Vermelho (ganga composta por dolomita/calcita), também foram concentrados eficientemente por flotação em meio ácido (pH 5,8). A depressão do fosfato foi obtida ou com soluções de um reagente ou com misturas. Segundo ELGILLANI e ABOUZEID (1993), o  $H_3PO_4$  foi melhor depressor para fluorapatita que  $H_2C_2O_4$  (oxalato), que, por sua vez, foi mais eficiente que  $H_2SO_4$ . Entretanto, utilizando mistura de reagentes tais como:  $H_3PO_4/H_2C_2O_4$  ou  $KH_2PO_4/H_2C_2O_4$ , ao invés dos reagentes isolados, são obtidos resultados de flotação mais eficientes. Esse ganho na recuperação da flotação é devido à soma dos efeitos de  $KH_2PO_4$  e  $H_3PO_4$ , que aumentam a concentração do complexo cálcio/fosfato  $[CaHPO_{4(aq)}]$ , responsável pela depressão da fluorapatita, com o efeito do íon oxalato que controla a concentração de  $Ca^{2+}$  livre através da precipitação de oxalato de cálcio em maior quantidade que os íons sulfato.

Em ambos trabalhos (VAMAN RAO et al., 1985; ELGILLANI e ABOUZEID, 1993), foi observado que os íons fosfato não são capazes de deprimir a apatita quando submetidos a um longo tempo de contato com o minério. É possível que uma dissolução excessiva de  $Ca^{2+}$  da calcita em pH ácido compense o efeito depressor do fosfato, ou seja, a concentração de  $CaHPO_{4(aq)}$  diminui com aumento do tempo de condicionamento.

Resultados de microflotação de fluorapatita e calcita, apresentados por MISHRA (1982), demonstraram que esses dois minerais poderiam ser separados por processo de flotação em meio alcalino, pH em torno de 10, utilizando como coletor para apatita o oleato de sódio e como depressor da calcita o metassilicato de sódio ( $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ).

Em meio alcalino o metassilicato de sódio age seletivamente na superfície da calcita carregada negativamente, adsorvendo por ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênio da estrutura cristalina da calcita e os grupos  $\text{OH}^-$  dos silicatos.

O efeito do silicato de sódio como depressor da calcita foi examinado em escala de bancada por HANUMANTHA RAO et al. (1989), utilizando um minério fosfático sueco com ganga composta principalmente por calcita e silicatos; como coletor de fosfato foi empregado oleato de sódio. Embora tenha sido observada uma ação seletiva do silicato de sódio na superfície da calcita, não foi obtida seletividade significativa entre calcita e apatita para nenhuma concentração de silicato de sódio em uma faixa de pH variando de 7 a 11. Para altas concentrações de silicato tanto a apatita quanto a calcita foram deprimidas devido à diminuição da quantidade de íons coletores (oleato) pela precipitação do  $\text{NaH}(\text{OL})_2$ .

A flotabilidade da apatita e calcita com oleato de sódio foi estudada para uma ampla faixa de pH e concentração do coletor. PUGH e STENIUS (1985) e MISHRA (1982), por meio de testes de microflotação com mineral puro, obtiveram recuperação máxima de apatita em pH intermediário (em torno de 8), que foi confirmada por HANUMANTHA RAO et al. (1989) para minério fosfático sueco.

A alta recuperação na flotação em pH intermediário (pH 8) foi justificada por PUGH e STENIUS (1985) e por MISHRA (1982) pela formação do complexo sabão-ácido entre ácido oléico e oleato  $(\text{RCOO})_2\text{H}$ . Nessa faixa de pH (7-8) esse complexo é mais ativo na superfície que ambos, ou sabão ou ácido sozinhos. Além disso, ocorre a formação de agregados bidimensionais chamados hemimicelas, constituindo um filme interfacial altamente hidrofóbico pela co-adsorção de espécies moleculares e iônicas da solução. Essa co-adsorção de moléculas neutras entre as espécies iônicas reduz a repulsão eletrostática entre os grupos polares (“cabeça do coletor”) adsorvidos na superfície do mineral.

Segundo HANUMANTHA RAO et al. (1990); ANTTI e FORSSBERG (1989) e HANUMANTHA RAO e FORSSBERG (1991), em pH em torno de 8 as isotermas de

adsorção do oleato na superfície da apatita correspondem a uma monocamada seguida por precipitação do oleato de cálcio, enquanto em pH 9, 10 e 11, as isotermas indicaram formação de uma bicamada de oleato na superfície da apatita, antes da precipitação do oleato de cálcio na solução, como está ilustrado na Figura 3. 20. A reta vertical indica a precipitação do oleato de cálcio na solução.

A formação de uma bicamada superficial está relacionada com a redução na recuperação da flotação devido ao fato de que a segunda camada do coletor é formada da ligação entre as duas cadeias de hidrocarbonetos do reagente deixando a cabeça polar do coletor em contato com a solução, o que torna a superfície do mineral novamente hidrofílica.

No entanto, a flotabilidade da calcita com oleato de sódio aumenta com aumento do pH. As isotermas de adsorção para calcita indicam apenas a formação da monocamada superficial de reagente para pH 9, 10 e 11, antes da precipitação do oleato de cálcio na solução, como mostra a Figura 3. 21 (HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991).

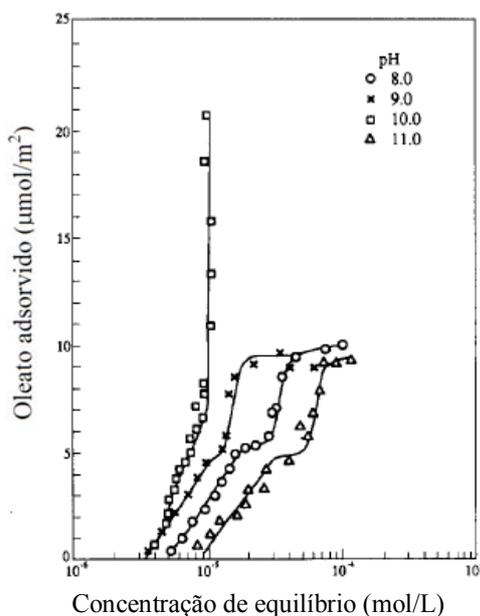


Figura 3. 20 – Isotermas de adsorção do oleato na superfície da apatita em função do pH. (HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991).

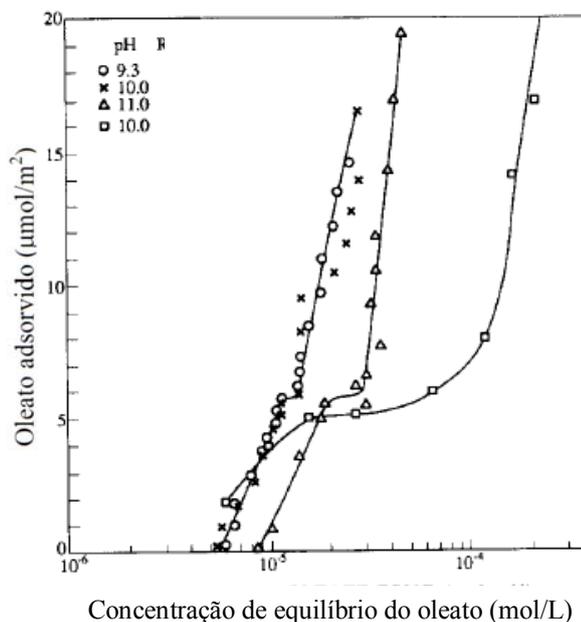


Figura 3. 21 – Isotermas de adsorção do oleato na superfície da calcita em função do pH. (HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991).

Na prática, para uma mesma recuperação da flotação (cerca de 90%), a apatita requer uma concentração de oleato menor que a calcita ( $7 \times 10^{-5} \text{M}$  e  $3 \times 10^{-4} \text{M}$  de oleato para apatita e calcita, respectivamente) (PUGH e STENIUS, 1985). As curvas de isotermas de adsorção para oleato na calcita e apatita indicam que o processo de adsorção é influenciado pela composição e estrutura da superfície do mineral. Dos dados apresentados por ANTTI e FORSSBERG (1989), a densidade de adsorção correspondente à formação da monocamada superficial completa é menor para apatita que para calcita ( $5$  e  $6,5 \mu\text{moles}/\text{m}^2$ , respectivamente). Somando a isso, os experimentos de microflotação com oleato mostraram que a apatita, ao contrário da calcita, é sensível a superdosagem de coletor.

Segundo testes de flotabilidade com tubo de Hallimond descritos por MISHRA (1979), sob certas condições, tanto a apatita quanto a calcita são flotáveis quando cloreto de dodecilamina (amina primária) é empregado como coletor. A recuperação de apatita aumenta com aumento no valor negativo do potencial zeta, ou seja, um aumento na carga negativa de superfície da apatita suscita uma maior adsorção dos íons de dodecilamina carregados positivamente. A adsorção dos cátions da amina na superfície

da calcita carregada positivamente é devida a forças de van der Waals entre as cadeias de hidrocarboneto do surfatante nas hemimicelas.

HU e XU (2003) fizeram um estudo de flotabilidade, potencial zeta, adsorção do coletor e caracterização por infra-vermelho que indicou uma possibilidade de separação calcita/apatita usando o coletor anfotérico para flotar a calcita em pH 6 a 10. A quimissorção é o principal mecanismo de adsorção do coletor anfotérico,  $\alpha$  benzol amino benzil ácido fosfórico (BABP,  $R_1(R_2NH)CHPO(OH)_2$ , onde  $R_1$  e  $R_2$  são anéis benzênicos), em minerais contendo Ca. O ânion coletor monovalente liga-se aos sítios Ca da superfície dos minerais e a adsorção é maior quanto maior a densidade de sítios Ca da superfície, assim, o coletor adsorve preferencialmente na calcita.

FREIRE (2003) estudou a seletividade na flotação do sistema dolomita/apatita com oleato de sódio como coletor e amido de milho como depressor. Dos ensaios de microflotação com os minerais puros ele obteve uma condição de boa seletividade com 6mg/L de oleato de sódio e 8mg/L de amido, em pH 10, condição que gerou uma flotabilidade de apatita de 100% e de dolomita de 14%. Os experimentos com misturas binárias dolomita/apatita em três diferentes proporções (40/60, 50/50 e 60/40) confirmaram a alteração nas propriedades superficiais após contato dos dois minerais levemente solúveis. Além disso, os resultados obtidos mostraram a possibilidade de concentrar minérios com baixo teor de fosfato e ricos em dolomita.

Os resultados de testes de microflotação apresentados por ARAUJO et al. (2006) mostraram a capacidade de diferentes amidos para deprimir a flotação aniônica e catiônica de fluorapatita com oleato de sódio e cloreto de dodecilamina, respectivamente. Em ambos os casos, amilose foi um depressor mais fraco que amilopectina e que os amidos de mandioca e de batata. Os resultados revelaram ainda que uma baixa dosagem de amido foi suficiente para deprimir significativamente a flotabilidade da apatita.

Resultados de testes de microflotação de calcita descritos por RIBEIRO et al. (2003) mostraram a capacidade da goma de caju e do amido de milho de atuar como

depressores de calcita. A flotabilidade da calcita diminuiu com aumento da concentração de goma de caju e de amido, em pH 8,5.

No entanto, a seletividade do amido pela calcita faz dele um depressor adequado no sistema apatita/calcita. De acordo com os resultados de microflotação apresentados por LEAL FILHO et al. (2000), o amido é um depressor mais efetivo para calcita que para hidroxiapatita na presença de oleato de sódio (pH 10,2). Tanto a calcita quanto a apatita têm cátions  $\text{Ca}^{2+}$  agindo como sítios ativos na interface mineral/solução. Estes sítios interagem com os grupos  $\text{OH}^-$  na estrutura da molécula de amido, desse modo, a seletividade do amido pela calcita é baseada mais em fatores estéricos, compatibilidade espacial, que na afinidade química.

Outro depressor tipo carboidrato foi avaliado por LEAL FILHO et al. (2000), a etil celulose. Os testes de microflotação da calcita com oleato de sódio demonstraram que a flotabilidade da calcita na presença de etil celulose é consideravelmente maior que quando o amido está presente no sistema, sendo assim, o amido é um depressor mais eficiente para calcita que a etil celulose.

ZHENG e SMITH (1997), por meio de testes de microflotação com os minerais puros, estudaram a capacidade de algumas substâncias químicas de agirem como depressor de dolomita na flotação de apatita e colofana. Carboximetil celulose (CMC), ácido cítrico e antil naftil sulfonato deprimiram a flotação de dolomita e não interferiram na flotabilidade da fluorapatita ou da colofana. A CMC foi o melhor depressor para dolomita. Seus vários grupos carboxilato ligam-se fortemente aos sítios ativos do metal na superfície mineral, impedindo, desse modo, a adsorção do coletor. A incapacidade da CMC para deprimir apatita foi justificada pela falta de grupos carbonato na superfície do mineral. Os sítios de fosfato presentes na superfície prejudicam a ligação do grupo carboxilato.

EL-MIDANY et al. (2006) propôs um processo de separação de apatita e dolomita para um minério fosfático sedimentar rico em dolomita. A separação entre dolomita e apatita é obtida através da cobertura desses minerais com um surfatante e posterior imersão das

partículas em uma solução ácida diluída. A solubilidade diferencial da dolomita em solução ligeiramente ácida é utilizada para gerar microbolhas de CO<sub>2</sub> na interface dolomita/água. O agregado partícula dolomita/bolha CO<sub>2</sub> formado flota até a superfície produzindo um concentrado de fosfato com baixo teor de MgO. O surfatante forma uma membrana na superfície da dolomita prendendo o gás carbônico formado e fazendo a dolomita flotar. Partículas de até 6mm podem ser flotadas por esse mecanismo. O álcool polivinil completamente hidrolisado (PVA) foi o melhor surfatante testado. A adsorção do polímero na dolomita ocorre por ligações de hidrogênios envolvendo os grupos OH do polímero. EL-MIDANY et al. (2007) demonstraram que a calcita também pode ser separada com esse processo de flotação reativa (*Reactive Flotation*). Eles confirmaram a validade de um modelo que relaciona a variação da densidade da partícula de dolomita, em meio ácido recoberta com o surfatante (PVA), com o tempo. Com isso foi possível prever o tempo necessário para flotar partículas de diversos tamanhos. Partículas mais grosseiras, com menor área superficial, precisam de um tempo maior de flotação suficiente para obter a densidade exigida.

PENG e GU (2005) desenvolveram um processo de flotação para remover a dolomita de minérios fosfáticos da Flórida. A flotação de dolomita é feita a pH 5 a 5,5 com adição de uma mistura H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> numa razão de 2:1 para ajuste de pH e depressão do fosfato. Foi empregado como coletor o PA-31, um sabão de ácido graxo com 2% de surfatante não iônico que controla a espuma. O afundado da flotação de dolomita é classificado a 38µm, a fração + 38µm é submetida à flotação de silicatos com amina graxa e óleo diesel a pH 7 a 8. O concentrado final é obtido juntando o produto da flotação de silicatos com a fração - 38µm. O concentrado obtido da flotação de minérios de diversas minas e com diferentes teores de dolomita manteve-se dentro das especificações de mercado.

ABDEL-KHALEK (2000) estudou diferentes circuitos para beneficiamento de um minério sedimentar egípcio com ganga de silicatos e carbonatos. Concentrados adequados para comercialização foram obtidos em duas etapas de flotação. A primeira etapa é a flotação dos carbonatos com ácido oléico em meio ácido (pH 5,5) empregando-se ácido fosfórico para depressão do fosfato. Na segunda etapa, são opções

a flotação de silicatos com amina em pH neutro ou flotação de fosfato com ácido oléico/óleo diesel e silicato de sódio em pH 9,5. O circuito inverso, flotando-se os carbonatos depois de fosfatos ou silicatos, prejudica a seletividade do concentrado pela presença dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  dos carbonatos.

ZHENG et al. (2006) avaliou diferentes processos de flotação para um minério fosfático sedimentar sílico-carbonatado da província Yunnan na China (teores médios:  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 22%, MgO de 3,5%,  $\text{SiO}_2$  de 23%). Três circuitos estudados: flotação reversa (carbonatos)-direta; direta-reversa (carbonatos) e dupla flotação reversa (carbonato/silicatos), produziram concentrados com teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  maior que 30%, teor de MgO menor que 1% e recuperação metalúrgica maior que 83%. A flotação reversa de carbonatos foi feita com ácido graxo e ácido fosfórico como depressor do fosfato. A flotação direta de fosfato com ácido graxo e silicato de sódio foi realizada em pH alcalino (11) e a flotação reversa de silicatos usando amina graxa.

PAPINI (2000) e PAPINI et al. (2001) executaram estudos fundamentais e de caracterização em cinco amostras diferentes originadas da purificação do minério fosfático sílico-carbonatado da mina de Araxá-MG. Os autores chegaram às seguintes conclusões:

- i – dentre as cinco amostras selecionadas, denominadas: barita (portadora de barita), carbonatito (portadora de carbonatos), minério micáceo esverdeado (portadora de silicatos), minério micáceo marrom-esverdeado (portadora de silicatos) e minério argiloso marrom (portadora de apatita), apenas a barita está livre de contaminantes, ou seja, pode ser considerada barita pura;
- ii – a dificuldade de purificação gerou amostras com diversos minerais que interferem na determinação da condição de carga zero e também na seletividade dos testes de microflotação;
- iii – o cetil estearil sulfato de sódio se mostrou eficiente coletor para barita, enquanto que seu desempenho com o minério fosfático normalmente lavrado na usina foi ruim;
- iv – o amido de milho agiu como depressor não seletivo para a barita, o carbonatito, os minérios micáceos, o minério argiloso e o minério padrão da usina, frente ao coletor sabão de óleo da casca de arroz;

v - apesar dos estudos fundamentais indicarem que o minério sílico-carbonatado apresenta seletividade baixa, os testes em planta piloto apontam a possibilidade de misturar o minério sílico-carbonatado com o minério padrão na usina de beneficiamento da mina de Araxá.

Testes de flotação de bancada com o minério sílico-carbonatado de Catalão, amostras similares às usadas no presente trabalho, foram feitos nos laboratórios da Fosfertil. A alimentação da flotação apresentou um teor de  $P_2O_5$  igual a 9,79%, com uma relação  $CaO/P_2O_5$  igual a 2,84 e teor de MgO de 17,65%. Como reagente coletor, foi utilizada uma mistura de hidrocol (ácido graxo) mais um coletor sintético (sulfossuccinato de sódio, MC 711), produzido pela Cognis, numa proporção de 1:1. Como depressor utilizou-se o amido de milho gelatinizado. Essa amostra não apresentou um bom desempenho na flotação (*rougher + cleaner*), tanto em termos de teor de  $P_2O_5$  quanto de recuperação, devido à baixa seletividade existente entre os minerais carbonatados e o mineral apatita. O teor máximo atingido no concentrado *cleaner* foi de 31%, para uma dosagem de 120 g/t, com uma recuperação de  $P_2O_5$  muito baixa, de 56% no ensaio e, na amostra, essa recuperação foi de 36,5%. Um aumento na dosagem de coletor implicava num aumento na recuperação de  $P_2O_5$ , porém, notou-se que não havia seletividade entre a apatita e os minerais carbonatados, ou seja, ocorria a flotação dos minerais carbonatados em conjunto com a apatita (FOSFERTIL, 2005).

### 3.7 - Complexo Alcalino Carbonatítico de Catalão

O complexo ultramáfico alcalino carbonatítico de Catalão I está localizado no sudeste do Estado de Goiás, 15km a nordeste da cidade de Catalão e 280km ao sul de Brasília, a 18°08' de latitude sul e 47°48' de longitude oeste. A estrutura forma um platô subcircular – eixos NW e NE com cerca de 6 e 5,5 km, respectivamente. Está em altitude média de 900 m, elevando-se cerca de 100 m acima dos terrenos circundantes. Flogopititos (magmáticos e metassomáticos) e carbonatitos são os principais tipos litológicos observados, ocorrendo em complexas associações de alternância. Dunitos, piroxenitos, foscoritos, nelsonitos e apatitos estão presentes subordinadamente (TOLEDO et al., 2004).

Os carbonatitos e flogopititos de Catalão I são resultado de intenso autometassomatismo potássico a que foram submetidas as rochas ultramáficas primárias (dunitos e piroxenitos). Desse processo formou-se flogopita, carbonato, opacos (magnetita, ilmenita e pirita), apatita, serpentina, clinohumita e titanita. Quatro processos de transformação das rochas do complexo foram identificados por CARVALHO (1974) e LAPIDO-LOUREIRO (1995) *apud* TOLEDO et al. (2004): - flogopitização, carbonatização, serpentinização e silicificação. A generalizada silicificação que afetou as rochas foi consequência de um evento hidrotermal.

O intemperismo desenvolveu sobre as rochas do complexo um espesso manto que pode ultrapassar 100 m, onde houve concentração de fosfato, nióbio, elementos terras-raras, titânio e vermiculita. As concentrações de apatita foram formadas essencialmente por acumulação residual durante a alteração (TOLEDO et al., 2004).

Das cinco riquezas minerais principais no complexo - apatita, pirocloro, monazita, anatásio e vermiculita - apenas as duas primeiras estão em processo de lavra. O fosfato, de interesse nesse trabalho, é minerado pela Fosfertil e pela Copebrás, e o nióbio, pela Mineração Catalão.

Os minérios lavrados pela Fosfertil em Catalão são classificados em oxidado, micáceo oxidado, micáceo (de topo, médio e de base) e sílico-carbonatado. A Figura 3.22 mostra as características químicas dos minérios da mina de fosfato da Fosfertil. O minério sílico-carbonatado encontra-se praticamente no nível de rocha pouco alterada a inalterada, quando considera-se sua posição no perfil de intemperismo.

O minério sílico-carbonatado se destaca do minério oxidado por sua cor cinza-esverdeado-amarelado. Esse minério é constituído por foscorito e flogopitito em proporções variadas, cortados por veios de carbonatitos. O foscorito é composto basicamente por apatita e magnetita, com flogopita em menor proporção. O flogopitito é composto predominantemente por flogopita, com magnetita e apatita como acessórios. O carbonatito, em veios, é constituído essencialmente por carbonato, com calcita

dominante sobre dolomita e magnesita eventual. Apresenta apatita, magnetita, flogopita e sulfetos como acessórios.

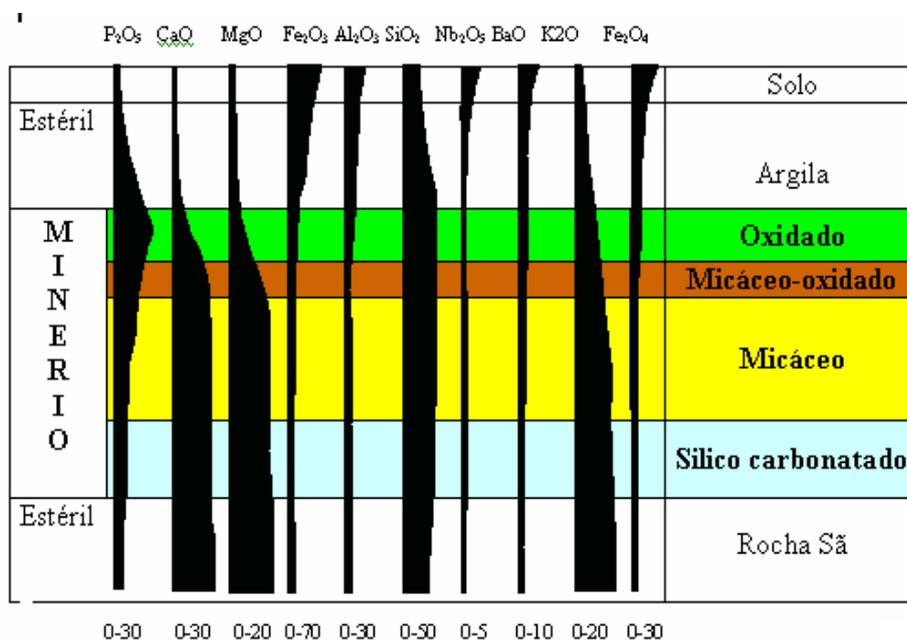


Figura 3.22 – Características químicas dos minérios de Catalão-GO (FOSFERTIL, 2004).

De acordo com os resultados obtidos por MACHADO FILHO e TOLEDO (2005) sobre o minério sílico-carbonatado, pode-se concluir que:

- i - na rocha inalterada, a mica é a flogopita. Com o início da alteração, ela passa para vermiculita, que se mantém até nos produtos bastante intemperizados do minério sílico-carbonatado;
- ii - mesmo em rochas muito alteradas, é baixa a incidência de argilominerais 1:1, como caulinita, contrastando com o minério oxidado, onde a presença desses minerais é muito mais expressiva;
- iii - no minério sílico-carbonatado, a cor verde-amarelada é dada principalmente pela presença de vermiculita;
- iv – foi constada a presença maciça de apatita primária, com características típicas ígneas (formas ovóides, prismáticas e hexagonais) e baixa presença de apatita secundária. Também os resultados de difração parecem indicar discreta presença de fosfatos aluminosos, como os do grupo da crandalita. Esses dados contrastam com os do

minério oxidado, onde é bem mais expressiva a presença de apatita secundária e de fosfatos aluminosos;

v - a maioria das rochas analisadas é rica em carbonato. O carbonato fortemente dominante é a dolomita, muitas vezes exclusiva, ou com discreta presença de calcita. Em 60% das amostras analisadas a dolomita ocorre sozinha, ou com baixa incidência de calcita e em 24% predomina calcita. Nas outras 16%, ocorrem os dois minerais carbonáticos citados;

vi - quartzo só foi constatado em 8% das amostras, sempre associado com barita;

vii - os sulfetos dourados, observados nas amostras inalteradas, são calcopirita e pirita, com predomínio do primeiro.

Os minérios lavrados atualmente na mina da Fosfertil em Catalão/GO são o oxidado e os micáceos. O minério sílico-carbonatado tem grande potencial (elevados teores de  $P_2O_5$ ), no entanto, conta com a característica de ter elevados teores de carbonatos, o que dificulta a separação seletiva dos minerais úteis.

## 4 - METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e a metodologia aplicada na realização dos testes de microflotação e determinação do potencial zeta que foram utilizados durante a realização da parte experimental deste trabalho.

### 4.1 – Materiais

#### 4.1.1 - *Obtenção e preparação das amostras*

As amostras minerais utilizadas no trabalho são provenientes da mina de fosfato do Complexo Carbonatítico de Catalão – GO e de propriedade da Fosfertil - Fertilizantes Fosfatados S.A.

Foram coletadas amostras de mão de rochas de foscorito, flogopititos e carbonatitos no banco 793 da frente 4, área onde há a ocorrência do minério sílico-carbonatado. As amostras foram enviadas ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP (LCT-POLI-USP) onde foram obtidos os minerais puros, apatita, calcita, dolomita e vermiculita, com propriedades adequadas para realização dos testes de microflotação e potencial zeta.

O procedimento para purificar os minerais consistiu no seguinte:

- i - fragmentação das amostras em britador de mandíbulas a 1/2 polegada (1,27mm);
- ii - moagem e peneiramento;
- iii - separação magnética em ímã de mão e separação em Frantz (0.1A e 0.3A);
- iv - separação por processo de líquido denso do produto não magnético nas densidades (d):  $2,68\text{g/cm}^3$ ,  $2,75\text{g/cm}^3$  e  $2,95\text{g/cm}^3$ .

Foram obtidas 7 amostras com os seguintes minerais:

- calcita carbonatito e calcita foscorito com  $2,68\text{g/cm}^3 < d < 2,75\text{g/cm}^3$ ;
- dolomita carbonatito e dolomita foscorito  $2,75\text{g/cm}^3 < d < 2,95\text{g/cm}^3$ ;
- apatita e apatita<sub>C1</sub> com  $d > 2,95\text{g/cm}^3$ ;
- vermiculita com  $d < 2,68\text{g/cm}^3$ .

A calcita carbonatito e dolomita carbonatito são resultantes da amostra de rochas de carbonatito. As apatitas, dolomita foscorito e calcita foscorito são provenientes das amostras de rochas de foscorito e a vermiculita obtida a partir do flogopitito. A diferença entre as amostras de apatita e apatita<sub>C1</sub> é a data de coleta, a apatita foi coletada dia 30/08/2005 pelo geólogo Luiz Machado (USP) e a apatita C<sub>1</sub> no dia 31/08/2005 pelo geólogo da Fosfertil Carlos Cordeiro, mas ambas são oriundas de rochas de foscorito.

#### ***4.1.2 – Caracterização dos minerais***

As amostras dos minerais puros foram submetidas às seguintes caracterizações:

- i – granulométrica através de peneiras. O peneiramento foi feito utilizando peneiras com as seguintes aberturas: de 300µm, 212µm, 150µm, 106µm, 75µm, 53µm, 45µm e 38µm;
- ii – química por fluorescência de raios-X. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo;
- iii – mineralogia por difração de raios-X. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

#### ***4.1.3 – Reagentes***

Os reagentes utilizados na realização deste trabalho são:

Como coletores aniônicos, ou seja, quando ionizados estão sob a forma de íons negativos, temos:

- ✓ oleato de sódio, sabão de ácido oléico, com pureza maior que 99% (peso molecular igual a 304,44g/mol) foi adquirido junto à Sigma-Aldrich Brasil Ltda;
- ✓ MC711®, sulfossuccinato, fabricado pela Cognis, também é utilizado industrialmente na flotação de fosfato na empresa Fosfertil –Fertilizantes Fosfatados S.A. como reagente auxiliar para melhorar a seletividade do concentrado;
- ✓ hidrocol®, ácido graxo parcialmente hidrogenado, fabricado pela Hidroveg e utilizado industrialmente na flotação de fosfato na empresa Fosfertil –Fertilizantes Fosfatados S.A. (nas unidades Catalão e Tapira);
- ✓ flotinor V3900-1®; ácido alquil succínico, fabricado pela Clariant;

- ✓ MD20389® e MD20397®, mistura de ácidos graxos e tensoativos (álcool etoxilato; álcool etoxilato éster fosfórico) fabricados pela Akzo Nobel;

Como coletores anfotéricos, ou seja, quando ionizados apresentam íons negativos e positivos na molécula:

- ✓ berol 867A®, sarcosinato fabricado pela Akzo Nobel e utilizado industrialmente como coletor de fosfato na Bunge Fertilizantes – Unidade de Cajati/SP;
- ✓ MD20156® e MD20359®, reagentes anfotéricos tipo sarcosinatos com tensoativos nonilfenol etoxilado e propileno glicol, respectivamente, fabricados pela Akzo Nobel;
- ✓ SK Flot1214N/16®, éster fosfórico comercializado pela KAO, indicado como reagente coletor de carbonatos junto com depressão de fosfato;

Depressores:

- ✓ Amido de milho convencional não modificado, popularmente conhecido como maisena, Amilogil 2100®, fabricado pela Cargil;
- ✓ Carboximetilcelulose (CMC), Depramin 267®, fornecido pela Akzo Nobel.

Os reagentes selecionados são utilizados atualmente nas usinas de beneficiamento de fosfato brasileiras ou são reagentes comerciais que mostraram algum potencial em estudos anteriores. A escolha foi feita pela disponibilidade destes reagentes no mercado. No caso de uma futura utilização no beneficiamento do minério sílico-carbonatado eles serão obtidos com facilidade.

## **4.2 – Métodos Experimentais**

### ***4.2.1 – Procedimento de preparação das soluções***

A solução de oleato de sódio com concentração  $1 \times 10^{-3}$  molar foi preparada pesando-se o reagente e realizando-se a solubilização em balão de 500ml a temperatura ambiente, com auxílio de um agitador magnético.

As soluções de MC711, MD20156, MD20359 e berol na concentração de 1g/L foram obtidas pesando-se 1g de cada reagente em um béquer de 150ml e adicionando-se ao béquer 25g de água deionizada em temperatura ambiente, com agitação constante por 5min. Mais água foi adicionada até completar 100g com agitação contínua por mais 5min, a seguir a solução foi transferida para balão volumétrico de modo que a concentração obtida foi de 1g/L.

Os demais reagentes requerem um procedimento mais cuidadoso como será descrito a seguir.

A saponificação do MD20397 foi realizada adicionando-se 1g de reagente em 50g de água com agitação constante por 5min e acrescentando solução de NaOH 1% (p/v) com auxílio de uma bureta até atingir um pH igual a 9. Após adição de água de diluição para completar 100g continuava a agitação por mais 5 min. Diluição posterior foi feita para obter a solução de 1g/L.

A diferença entre o procedimento de saponificação do MD20397, descrito anteriormente, e do MD20389 é que para esse reagente o NaOH 1% foi adicionado até que a solução atingisse um pH igual a 8.

O Flotisor V3900-1 foi preparado misturando 1g de reagente com 40 g de água e deixando a dispersão em agitação por 5min em temperatura ambiente. Em seguida, a solução de NaOH 8% (p/v) foi adicionada à mistura por meio de uma bureta até que o pH fosse igual a 7. A diluição até a concentração de 1g/L foi realizada transferindo a solução para balão volumétrico de 1L, completando com água e agitando por mais 5min.

As soluções de SK Flot1214N/16 foram obtidas por dois procedimentos diferentes. O primeiro consistiu em fazer uma dispersão com água a 5% mantendo agitação constante e temperatura de 40°C, ou seja, adicionava-se 19g de água previamente aquecida a 44°C em 1g de reagente e mantinha-se a agitação constante por 5min controlando a temperatura. O segundo procedimento usado foi semelhante ao descrito anteriormente

para o MD20397, exceto que uma solução de NaOH 5% (p/v) foi adicionada até atingir pH igual a 11.

O hidrocol foi aquecido previamente quando apresentava solidificação parcial até que se liquidificasse. Após a temperatura do óleo atingir 25°C a saponificação foi realizada adicionando-se 20g de água em 10g de óleo, sob agitação por 1 min, e acrescentando-se 3g de NaOH 50% mantendo a agitação por mais 5min. A água de diluição (167g) foi adicionada sob agitação (cerca de 5 min) até obtenção de uma solução homogênea e que não apresentasse grumos.

Como considerado por OLIVEIRA (2005) e GUIMARÃES (1997) a eficiência da reação de saponificação depende, fundamentalmente: i. da temperatura; ii. da agitação; iii. da concentração do óleo e do hidróxido de sódio; iv. do solvente utilizado (água e/ou álcool). Devido a isso, foram realizados alguns testes preliminares para estabelecimento do procedimento de preparação do hidrocol, citado anteriormente, baseados no procedimento padrão utilizado na Fosfertil.

A solução de CMC foi preparada pela solubilização do reagente em água, concentração de 0,5%, com agitação magnética constante durante um tempo de 25min. O amido foi gelatinizado com soda em uma relação amido:soda de 5:1 obtendo-se uma concentração final de amido de 1%.

Diluições para obtenção das concentrações preestabelecidas dos reagentes eram feitas em balões volumétricos de 1 e 2 litros, conforme necessidade. As soluções de oleato de sódio, MD20156 e MD20359 foram preparadas e utilizadas em no máximo 4 dias. Os demais reagentes foram preparados no dia de realização dos ensaios pela manhã e foram usados durante todo dia.

Para preparação de todas as soluções foi utilizado agitador magnético Fisatom. A água adicionada foi deionizada em deionizador Milli-Qplus. Uma balança semi-analítica Micronal B<sub>400</sub> (precisão de 0,001) e pHmetros Digimed e Hydrosan foram empregados na preparação dos reagentes.

#### 4.2.2 – Experimentos de microflotação em tubo de Hallimond modificado

Os testes de microflotação são indicadores do grau de hidrofobicidade e, conseqüentemente, do nível de flotabilidade dos minerais, sendo eficientes no estudo das interações entre minerais puros e reagentes específicos.

Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado de 180ml de volume, em temperatura ambiente de  $\pm 22^{\circ}\text{C}$  e com o auxílio de um agitador magnético. A Figura 4.2 descreve o esquema de um tubo de Hallimond modificado. Ele é composto de uma célula de vidro constituída de duas partes encaixáveis por meio de uma junta esmerilhada. A parte inferior tem um fundo poroso de vidro sinterizado, que produz bolhas uniformes a partir do gás injetado no sistema. A parte superior tem a função de coletar o material flotado.

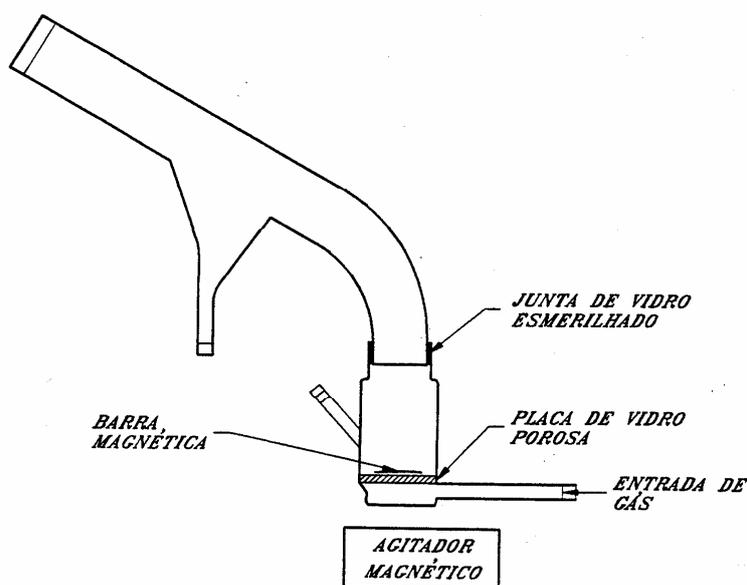


Figura 4.1 – Esquema de um tubo de Hallimond modificado (GUIMARÃES, 1997).

A unidade experimental utilizada na realização dos ensaios está ilustrada na Figura 4.2 e o procedimento empregado está descrito a seguir:

- pesagem de 1g ( $\pm 0,005\text{g}$ ) de mineral puro com tamanho  $-300 +75\mu\text{m}$ , tomando o cuidado de separar recipientes para cada mineral;
- pesagem de papel de filtro melitta com tamanho de poro de  $40\mu\text{m}$ ;

- identificação da massa e das condições do teste em cada papel de filtro;
- preparação da solução de reagente (coletor) ou reagentes (coletor e depressor) conforme descrito em 4.2.1;
- ajuste do pH da solução em béquer de 600ml como mostra a Figura 4.2 (b);
- introdução do mineral e da barra magnética na parte inferior do tubo;
- distribuição de uma pequena quantidade de solução na parte inferior do tubo para remover alguma partícula que estava na região da junta esmerilhada;
- colocação da parte superior do tubo;
- adição de 180ml da solução pela parte superior do tubo;
- condicionamento da suspensão por tempo predeterminado com agitação constante;
- início da flotação introduzindo o gás nitrogênio durante um tempo de 1min;
- coleta do material flotado pela abertura da parte superior do tubo e filtragem do mesmo;
- retirada da barra magnética com pescador e lavagem para remover alguma partícula presa a ela;
- coleta do material afundado e filtragem do mesmo;
- secagem dos papéis de filtro em estufa a 70°C;
- retirada dos papéis de filtro da estufa;
- resfriamento por pelo menos 2 horas antes da pesagem;
- cálculo da porcentagem de material flotado, considerando a massa total obtida da soma dos dois produtos, flotado e afundado.



Figura 4.2 – Unidade experimental: a) tubo de Hallimond modificado; b) ajuste do pH antes do teste de microflotação.

Antes de cada teste as duas partes do tubo e a barra magnética foram lavadas intensamente com água de torneira e posteriormente com água deionizada. O espaço existente entre o fundo do tubo e a placa porosa também foi lavado com água deionizada por duas vezes antes de cada teste para evitar contaminação e interferência nos resultados uma vez que foi constatada a retenção de solução neste local. Quando mudava o reagente a ser testado a mangueira que leva o ar ao tubo foi lavada com água deionizada por duas vezes.

Nos testes com uso de depressor o condicionamento foi realizado externamente ao tubo de Hallimond com solução concentrada de depressor. O procedimento de condicionamento externo foi avaliado em teste preliminar e mostrou-se mais eficiente, pois possibilita melhor controle da mistura das soluções e aparentemente melhor homogeneização das mesmas. Segundo ARAUJO et al. (2005), quando o condicionamento é realizado diretamente no tubo, ocorre maior variabilidade dos resultados de flotabilidade com valores sistematicamente menores. O anexo I mostra um gráfico com a comparação dos testes com condicionamento interno e externo ao tubo.

Após condicionamento com depressor, a solução de coletor foi adicionada à suspensão em concentração tal que a concentração final dos reagentes fosse a concentração desejada. No final do tempo de condicionamento do coletor a suspensão foi transferida para tubo de Hallimond modificado com auxílio de uma pisseta contendo uma quantidade de solução sobrenadante da mistura mineral/coletor/depressor, isso para evitar perda de mineral no recipiente de condicionamento (proveta de 250ml).

Testes preliminares com os minerais foram efetuados para se definir as condições padrão que foram usadas nos demais ensaios de microflotação, tais como: granulometria dos minerais, vazão de gás, tempo de condicionamento, tempo de flotação, quantidade de amostra e nível de agitação. A intensidade de agitação foi determinada de tal maneira que gerasse a maior agitação possível com o mínimo de arraste dos minerais. O gás empregado nos testes foi o nitrogênio e a água deionizada.

As condições selecionadas com base nos testes preliminares foram:

- tamanho de partícula dos minerais  $-300 + 75\mu\text{m}$ ;
- vazão de gás de 30 ml/min;
- tempo de condicionamento:
  - 7 min para oleato de sódio;
  - 2 min para demais coletores;
  - 5 min para os depressores;
- tempo de flotação de 1 min;
- massa de 0,8g de mineral.

Uma massa de mineral de 0,8g (ao invés de 1g mais comumente utilizada) foi escolhida devido à pequena amostra disponível de minerais como dolomita foscorito e calcita foscorito. Os testes preliminares mostraram que a massa de 0,8g e 1g apresentam resultados semelhantes de flotabilidade. MOON e FUERSTENAU (2003) utilizaram uma massa 0,6g de mineral puro para avaliar a flotabilidade do espodumênio com oleato de sódio e LEAL FILHO (1999) usou 0,8g para avaliar a capacidade do amido de agir como depressor no sistema apatita/quartzo.

De acordo com a revisão feita por Araújo et al. (2005) sobre as técnicas de avaliação de flotabilidade vazões de gás usuais são de 10 a 80 ml/minuto para faixa granulométrica de 100 a 300 $\mu\text{m}$ . O valor de 30ml foi escolhido uma vez que vazões de 40ml e 50 ml apresentaram arraste significativo.

Os testes com os minerais puros foram feitos com os coletores, citados em 4.1.3, variando ora a dosagem do coletor ora o pH. Os coletores que apresentaram os melhores resultados foram testados novamente na presença de depressor (amido e CMC), dessa forma foi possível identificar as interações dos reagentes. A faixa de pH investigada foi a alcalina devido ao grande aumento da dissolução dos minerais abaixo de pH 8, como discutido no item 3.5.1.

#### 4.2.3 – Determinação da carga elétrica de superfície

A determinação da carga elétrica de superfície dos minerais puros foi realizada através de medidas de potencial zeta. Essas medidas foram feitas usando um medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter system 3.0+, com imagem direta por vídeo da Zeta Meter, Inc, USA, mostrado na Figura 4.3.

As suspensões dos minerais na ausência ou presença de reagentes foram condicionadas em temperatura entre 18 e 21°C no pH inicial selecionado e foi usado  $\text{KNO}_3$ ,  $10^{-3}\text{M}$ , como eletrólito indiferente. A massa de mineral de 0,025g ( $-38\mu\text{m}$ ) foi adicionada em aproximadamente 250ml de solução com eletrólito. O pH foi ajustado pela adição de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl). O tempo de condicionamento foi o mesmo utilizado nos testes de microflotação.

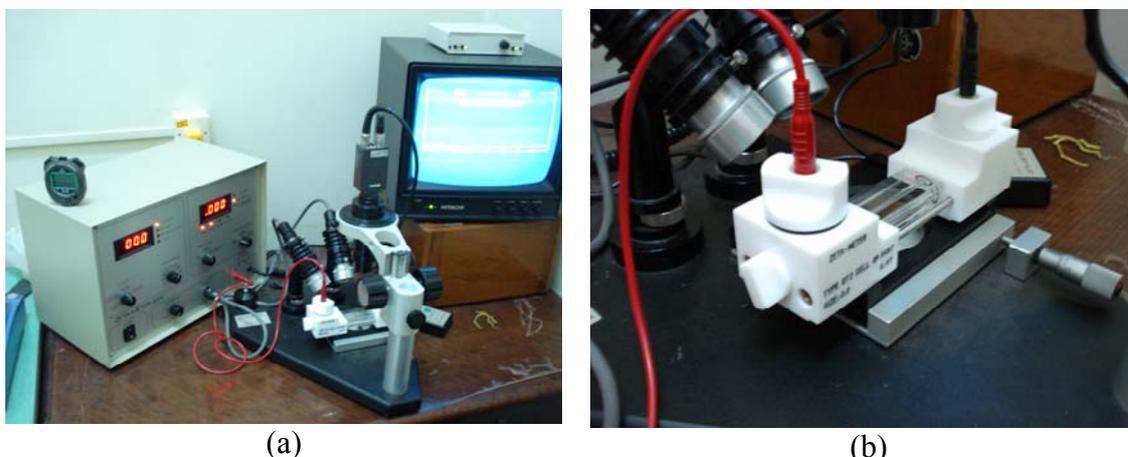


Figura 4.3 – Medidor de potencial zeta (Zeta Meter system 3.0+) (a); detalhe da célula do Zeta Meter (b).

O procedimento experimental utilizado para realização dos testes está descrito a seguir:

- pesagem de 0,025g de mineral (desvio  $\pm 0,001$ );
- preparação da solução de reagente (coletor) ou reagentes (coletor e depressor) conforme descrito em 4.2.1;
- resfriamento da solução até temperatura máxima de 21°C, quando necessário;
- adição do mineral e da solução em béquer de 250ml e ajuste do pH;

- ambientação da célula do Zeta Meter, mostrada na Figura 4.3 (b), com a suspensão;
- enchimento da célula do Zeta Meter e secagem com papel toalha;
- contagem das partículas (média de 15 partículas para cada medida);
- anotação dos valores de potencial zeta, desvio, voltagem, temperatura, número de medidas e condutância específica.

Antes de cada teste a célula do Zeta Meter, completamente aberta, foi lavada intensamente com água de torneira e posteriormente com água deionizada. Os eletrodos de platina e de molibdênio também foram lavados com água deionizada antes de cada teste. O eletrodo de molibdênio foi ainda lixado com esponja abrasiva de aço, lavado novamente e seco com papel toalha. A voltagem usada nos testes foi sempre a maior voltagem possível que não gerasse turbilhonamento devido ao aquecimento da suspensão durante as medidas.

Outro método utilizado na determinação do ponto isoelétrico foi o de Mular & Roberts. A metodologia utilizada foi a seguinte:

- ajuste do pH desejado em 50ml de solução aquosa de  $\text{KNO}_3$   $10^{-2}\text{M}$  sob agitação em pelo menos 6 béqueres;
- adição em cada béquer de 0,5g de mineral puro, com granulometria  $-74\mu\text{m}$ ;
- leitura do pH em cada um dos béqueres após tempo de condicionamento de 2min;
- adição de  $\text{KNO}_3$  sólido para obter uma suspensão com concentração de  $1 \times 10^{-1}\text{M}$  de eletrólito;
- leitura do pH final em cada um dos béqueres após 2 min de condicionamento.

Chamando-se o pH inicial de  $\text{pH}_i$  e o pH final de  $\text{pH}_f$ , o valor de  $\Delta\text{pH}$  foi calculado segundo a Equação 4.1. O ponto isoelétrico é o ponto no qual a curva de  $\Delta\text{pH}$  em função de  $\text{pH}_f$  intercepta o eixo das abscissas.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Os valores de potencial zeta foram determinados em função do pH, bem como em função da concentração de cátions  $Mg^{2+}$  (pMg) e  $Ca^{2+}$  (pCa). As diversas concentrações de cálcio e magnésio foram obtidas através da adição de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  à solução de  $KNO_3$  ( $10^{-3}M$ ) em pH de aproximadamente 10,5.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo feito para avaliar a possibilidade de separação da apatita dos demais minerais a ela associados no minério sílico-carbonatado, calcita, dolomita e vermiculita. Apresenta, portanto, a flotabilidade dos minerais frente a diversos reagentes, bem como, os resultados do potencial zeta destes minerais com e sem adição de reagentes.

### 5.1 – Caracterização das Amostras de Minerais

Os resultados de caracterização das amostras de minerais puros avaliadas neste trabalho são mostrados a seguir.

#### 5.1.1 – Caracterização granulométrica

Os resultados referem-se à caracterização granulométrica das amostras dos minerais empregados em todo o trabalho. Analisando a Figura 5.1 que descreve a distribuição granulométrica das duas amostras de apatitas estudadas observa-se que são muito semelhantes quanto ao tamanho, sendo que na amostra de apatita 26,2% das partículas são menores que 105 $\mu\text{m}$  enquanto na apatita C<sub>1</sub> 25,0 % das partículas estão na faixa -105 $\mu\text{m}$ .

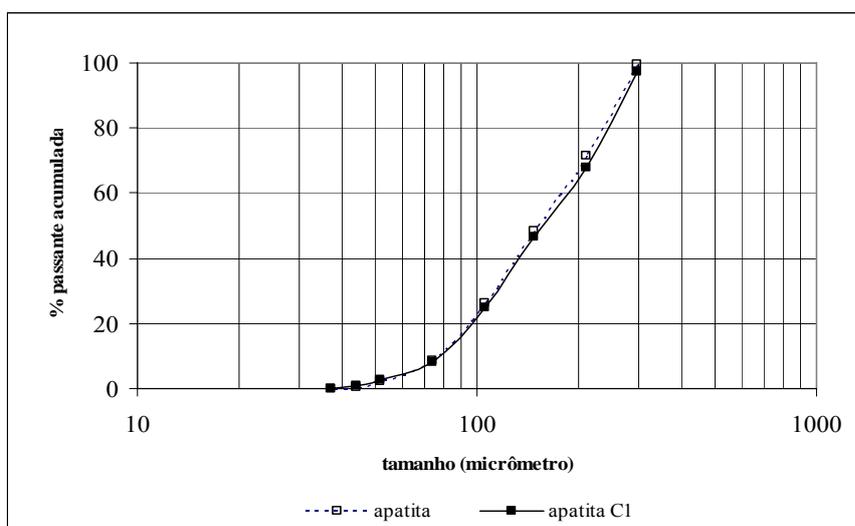


Figura 5.1 – Distribuição granulométrica das apatitas.

A Figura 5.2 mostra a granulometria dos minerais de ganga, calcita carbonatito ( $\text{calcita}_{\text{car}}$ ), calcita foscorito ( $\text{calcita}_{\text{fos}}$ ), dolomita carbonatito ( $\text{dolomita}_{\text{car}}$ ), dolomita foscorito ( $\text{dolomita}_{\text{fos}}$ ) e vermiculita, avaliados no presente estudo. Nota-se que a amostra de vermiculita é mais fina que as amostras de dolomita que por sua vez são mais finas que as amostras de calcita. As duas amostras de dolomitas apresentaram distribuições granulométricas muito similares, como observado para as apatitas, com 53,1% e 55,25% de partículas na faixa  $-105\mu\text{m}$  para dolomita carbonatito e dolomita foscorito, respectivamente. As amostras de calcita carbonatito e foscorito apresentam 24,1% e 31,6% passante em  $105\mu\text{m}$ , respectivamente. A vermiculita tem maior quantidade de partículas menores que  $105\mu\text{m}$ , cerca de 81,3%.

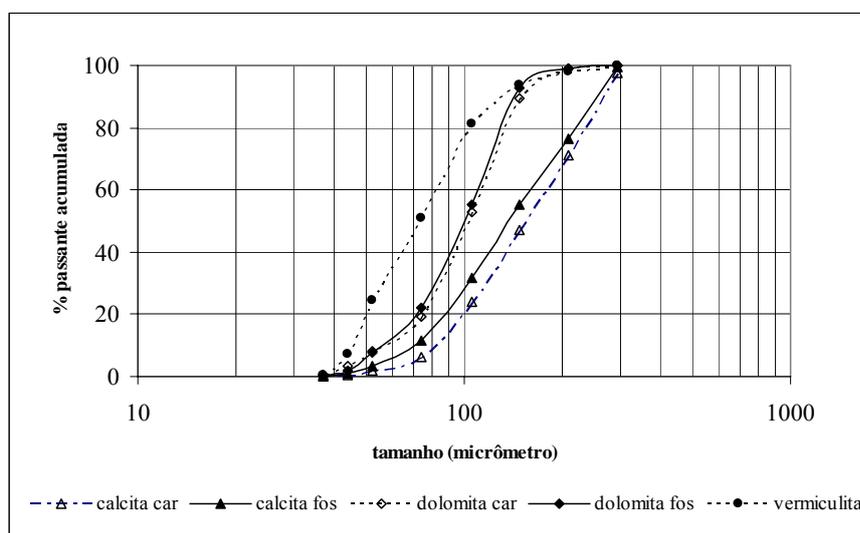


Figura 5.2 – Distribuição granulométrica dos minerais de ganga.

### 5.1.2 – Caracterização química e mineralógica

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 esboçam a caracterização química dos minerais obtida por fluorescência de raios-X e a Tabela 5.2 mostra os resultados da mineralogia das amostras adquiridos por difração de raios-X e fechamento da análise química. A amostra de vermiculita (originada de rocha de flogopitito) apresentou maior facilidade de obtenção e conseqüentemente a maior pureza. Como a obtenção das amostras de apatita, calcita e dolomita foi mais complexa, envolvendo um número maior de etapas, não foi possível obter esses minerais totalmente puros, mas com pureza

aceitável para a realização dos ensaios propostos. Na amostra de apatita foi detectada também a presença de calcita, dolomita e quartzo, enquanto na amostra de apatitaC<sub>1</sub> apenas calcita e dolomita estão presentes. A apatita presente nas duas amostras é a fluorapatita (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>). A diferença observada na mineralogia das amostras minerais, exemplo calcita<sub>car</sub> e calcita<sub>fos</sub>; dolomita<sub>car</sub> e dolomita<sub>fos</sub>, pode explicar o comportamento diferente identificado nos testes de microflotação descritos a seguir. O resultado detalhado das análises está descrito no anexo II.

Tabela 5.1 – Fluorescência de raios-X

Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	BaO	PF
Apatita	38,2	51,7	0,18	0,12	0,32	1,19	<0,10	0,91	3,90
ApatitaC <sub>1</sub>	36,1	50,7	<0,10	0,23	0,34	0,84	<0,10	3,78	4,07
Calcita car	<0,10	54,0	0,22	0,26	0,38	1,42	<0,10	0,68	43,1
Calcita fosc	0,44	52,3	<0,10	<0,10	0,51	1,64	<0,10	0,59	43,1
Dolomita car	0,48	32,3	0,42	0,39	1,40	19,4	<0,10	0,44	44,8
Dolomita fosc	1,35	33,8	0,88	0,45	1,05	18,1	<0,10	0,42	44,9
vermiculita	0,25	1,86	37,2	4,17	12,7	26,9	0,58	0,31	16,6

Tabela 5.2 – Mineralogia das amostras

amostra mineral	Apatita	ApatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>	vermiculita
Fluorapatita	92	90	8	4	2	5	-
Calcita	2	7	90	87	3	6	-
Dolomita	5	3	2	8	95	89	-
Vermiculita	-	-	-	-	-	-	100
quartzo	1	-	-	2	1	-	-

## 5.2 – Microflotação em Tubo de Hallimond - Coletores

A performance da flotação dos minerais varia de acordo com as condições de pH e concentração de coletor. Testes de microflotação de apatia e calcita, principalmente de origem sedimentar, com oleato de sódio são abundantes na literatura. No entanto, segundo PUGH e STENIUS (1985) e HANNA E SOMASUNDARAN (1976), a diferença na flotabilidade de um mesmo mineral proveniente de depósitos diferentes é maior que a diferença observada para diversos minerais de cálcio do mesmo depósito.

Diante disso, o objetivo desta investigação é verificar o comportamento dos minerais de cálcio (calcita, apatita e dolomita) e da vermiculita frente a diversos coletores aniônicos e anfotéricos localizando condições de seletividade que possibilitem a separação da apatita dos outros minerais que compõem o minério sílico-carbonatado.

### **5.2.1 – Testes com coletor aniônico – Oleato de sódio**

Foram utilizados como coletores aniônicos o oleato de sódio, hidrocol (ácido graxo parcialmente hidrogenado), MC711 (sulfossuccinato), Flotisor V3900-1 (succinato), MD20389 e MD20397 (ácidos graxos).

O oleato, um sabão de ácido oléico (molécula com 18 átomos de C e uma dupla ligação), é um dos reagentes mais utilizados para flotação de apatita e carbonatos. A flotação é feita em pH alcalino (9-12). Os óleos vegetais, utilizados na flotação brasileira de fosfato, têm o ácido oléico como um dos seus principais constituintes. Além do ácido oléico, os óleos possuem o ácido esteárico, palmítico, linoléico e linolênico.

Na literatura existe um razoável número de trabalhos publicados sobre a flotabilidade da apatita e calcita com oleato de sódio, mas esses resultados apresentam diferenças principalmente devido à origem dos minerais. Esta parte da investigação buscou acrescentar informações que possibilitem um melhor conhecimento das características de flotabilidade das apatitas e carbonatos originários de depósitos ígneos alcalinos carbonatíticos. Visa também uma comparação com os resultados existentes na literatura de flotabilidade desses minerais com oleato de sódio.

#### **5.2.1.1 – Determinação do tempo de condicionamento**

A interação do oleato de sódio com os minerais que contêm cálcio na estrutura cristalina é uma adsorção química, onde os íons oleato se ligam aos sítios Ca dos minerais formando o oleato de cálcio, praticamente insolúvel em água. Um estudo da cinética dessa reação foi feito previamente e os resultados obtidos estão descritos na Figura 5.3.

Verifica-se na Figura 5.3 que a flotabilidade dos três minerais testados diminui com o tempo de condicionamento até aproximadamente 7min, prosseguido o condicionamento a flotabilidade permanece praticamente constante. Nota-se ainda que a diminuição na flotabilidade da calcita foi mais significativa que dos demais minerais testados, de 66% com 2min de condicionamento para 13% com 7min de condicionamento.

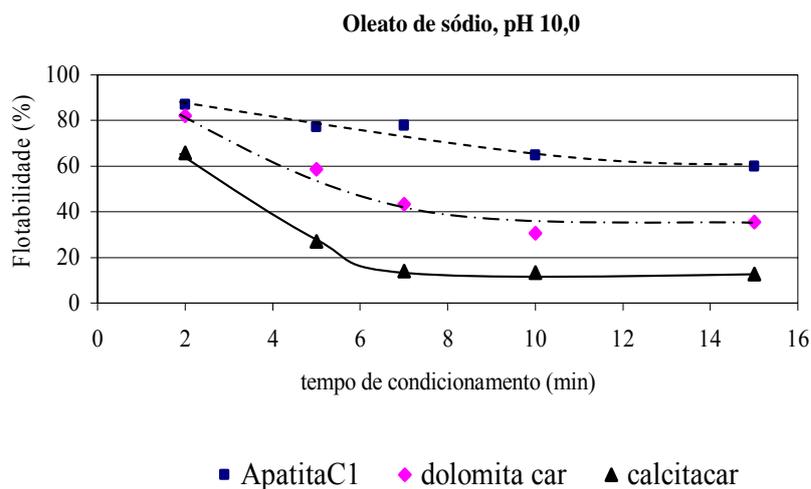


Figura 5.3 – Influência do tempo de condicionamento na flotabilidade da apatita<sub>C1</sub> ( $5 \times 10^{-5}$  M oleato), dolomita<sub>car</sub> ( $5 \times 10^{-5}$  M oleato) e calcita<sub>car</sub> ( $1 \times 10^{-4}$  M oleato).

A explicação para este fato é que a calcita é mais solúvel que dolomita que por sua vez é mais solúvel que a apatita. A taxa de dissolução controla o processo de flotação como demonstrado por ZHONG et al. (1993). O oleato de sódio adicionado na solução reage com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  liberados pela dissolução da superfície da calcita precipitando oleato de cálcio na solução. Com o aumento do tempo de condicionamento aumenta-se a quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução e o coletor ao invés de adsorver na superfície é consumido pelos íons cálcio numa razão 2:1 coletor:íons cálcio  $\text{Ca}(\text{Ol})_2$ . Como consequência disso, a flotabilidade da calcita diminui.

A taxa de dissolução dos minerais é maior no início do contato mineral/solução aquosa de oleato de sódio. A dissolução da calcita, apatita e dolomita na presença de solução aquosa de oleato pode ser observada, indiretamente, através da variação do pH e da condutância específica mostrada na Figura 5.4. Para a calcita a concentração inicial de oleato de sódio foi  $1 \times 10^{-4}$  M e para dolomita e apatita foi  $5 \times 10^{-5}$  M, as mesmas utilizadas nos testes de flotabilidade dos minerais em função do tempo de condicionamento.

Analisando a Figura 5.4 (a) observa-se que o pH das suspensões dos minerais/solução aquosa de oleato de sódio variam significativamente no início do condicionamento, até aproximadamente 7min. Uma menor concentração de espécies alcalinas são geradas em solução durante a dissolução e hidrólise da apatita e dolomita quando comparadas com a calcita. Comportamento similar a esse foi observado por PUGH e STENIUS (1985), que determinaram também a concentração de íons Ca liberados para solução em função do tempo de contato da calcita, fluorita e apatita, em pH neutro. Os resultados estão descrito na Figura 5.5. A concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  liberados da superfície da calcita é maior que a quantidade de íons liberados na apatita e atinge um valor aproximadamente constante num tempo de condicionamento de 6min.

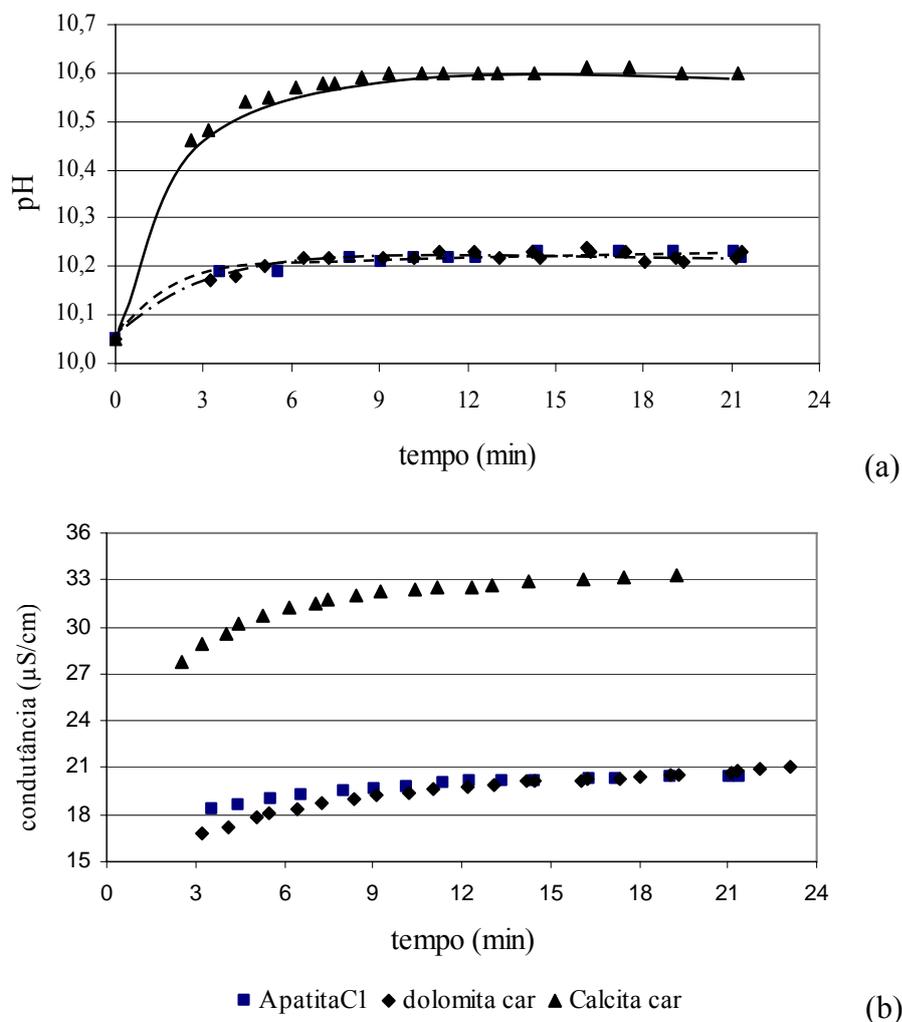


Figura 5.4 – Condicionamento dos minerais com oleato de sódio (a) e condutância específica (b) em função do tempo ( $\mu\text{S}/\text{cm}=\text{microSiemens}/\text{centímetro}$ ).

A Figura 5.4 (b) mostra que a condutância específica também tem uma variação maior no início do contato mineral/solução, e essa variação é mais significativa para calcita.

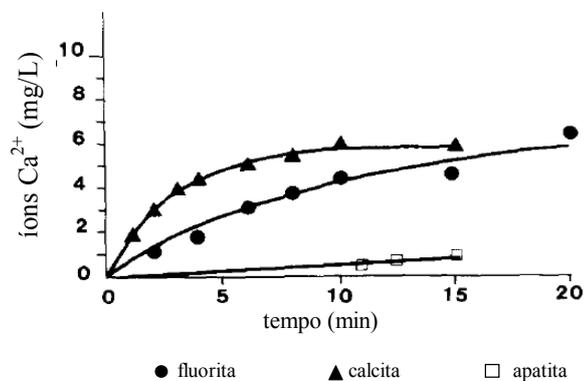


Figura 5.5 – Concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  em função do tempo. Condicionamento do mineral em água (6g/L) (PUGH e STENIUS, 1985).

O tempo de condicionamento selecionado como padrão para os testes com oleato de sódio foi de 7min porque com esse tempo a diferença de flotabilidade entre os minerais foi maior. O objetivo é obter uma condição de maior seletividade entre a apatita e os carbonatos. Essa escolha pode ser justificada também pela análise da Figura 5.6.

A Figura 5.6 mostra a cinética de adsorção do oleato de sódio em uma fluorapatita (amostra com 97% de pureza) em diversos valores de pH. Foi necessário um tempo de condicionamento de 5min para que a maioria do oleato fosse adsorvida na apatita.

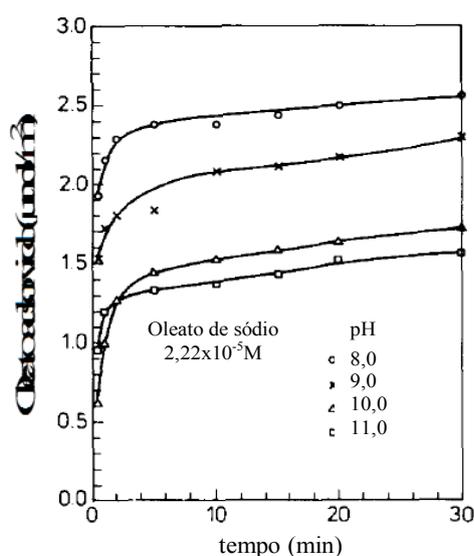


Figura 5.6 – Quantidade de oleato adsorvida em função do tempo para diferentes valores de pH e concentração inicial  $2,22 \times 10^{-5} \text{M}$  (HANUMANTHA RAO et al., 1990).

### 5.2.1.2 - Testes de flotabilidade em função do pH

Os testes de flotabilidade da apatita com oleato de sódio em faixa ampla de pH são mostrados na Figura 5.7. As curvas de flotabilidade para as duas concentrações de oleato de sódio,  $4 \times 10^{-5} \text{M}$  e  $5 \times 10^{-5} \text{M}$ , apresentam comportamento similar, sendo que a apatita apresentou uma flotabilidade ligeiramente superior à da apatita C<sub>1</sub>, provavelmente devido ao seu maior grau de pureza.

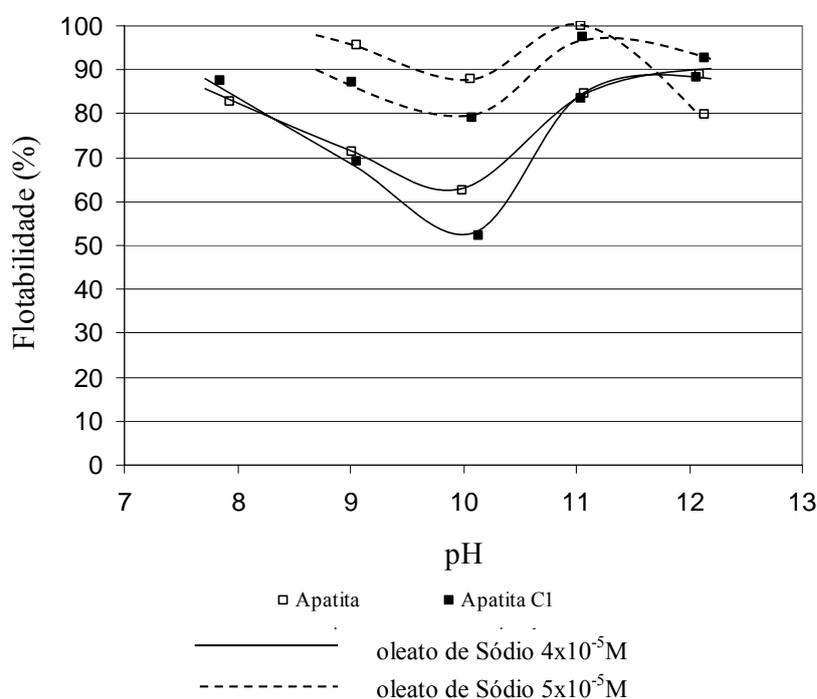


Figura 5.7 – Microflotação da apatita com oleato de sódio em função do pH da solução.

A flotabilidade passa por valores máximos em torno de pH 8 e pH 11 a 12. No que concerne a flotabilidade em pH 8, os resultados concordam com os obtidos por PUGH e STENIUS (1985) e MISHRA (1982), com minerais puros e por HANUMANTHA RAO et al. (1989) com minério fosfático sueco. Eles atribuíram esse comportamento à formação de hemimicelas pela co-adsorção de espécies moleculares e iônicas da solução, uma vez que nesse pH o complexo sabão-ácido  $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$  está presente na solução, como pode ser identificado na Figura 3.10 que mostra o diagrama de distribuição das diversas espécies de oleato em função do pH. Vale lembrar que a adsorção do oleato é feita com a carga de superfície da apatita negativa (como mostra o

potencial zeta apresentado na Figura 5.50), semelhante à carga do reagente, o que confirma a adsorção por quimissorção. O oleato liga-se aos sítios Ca da superfície mineral formando oleato de cálcio. Quando ocorre co-adsorção de espécies neutras entre as espécies iônicas a repulsão eletrostática entre os grupos polares é reduzida e formam-se agregados bidimensionais altamente hidrofóbicos, as hemimicelas.

A Figura 5.6 obtida por HANUMANTHA RAO et al. (1990) mostra a diminuição da quantidade de oleato adsorvida a medida que aumenta o pH de 8 até 11. Além disso, ANTTI e FORSSBERG (1989), HANUMANTHA RAO e FORSSBERG (1991) e HANUMANTHA RAO et al. (1990) demonstraram que em pH em torno de 8 as isotermas de adsorção do oleato na superfície da apatita correspondem a uma monocamada seguida por precipitação do oleato de cálcio na solução, enquanto em pH 9, 10 e 11, as isotermas indicaram formação de uma bicamada de oleato na superfície da apatita, antes da precipitação do oleato de cálcio na solução. A formação de uma bicamada superficial está relacionada com a redução na recuperação da flotação devido ao fato de que a segunda camada do coletor é formada da ligação entre as duas cadeias de hidrocarbonetos do reagente, deixando a cabeça polar do coletor em contato com a solução, o que torna a superfície do mineral novamente hidrofílica.

No entanto, os resultados demonstram que a flotabilidade passa por valores mínimos para pH 10 e volta a crescer em pH altamente alcalino. Esse aumento da flotabilidade da apatita em pH 11 após o mínimo observado em pH 10 foi obtido por RODRIGUES (1992) para apatitas provenientes de Itataia, Irecê, Tapira e Catalão. BARROS (2005) mostrou este fato para as apatitas primária e secundária originárias do depósito de Salitre em Patrocínio/MG. GUIMARÃES (1997) também observou um "vale" de flotabilidade em várias apatitas do depósito Alcalino Carbonatítico do Barreiro, Araxá-MG, com sabão de óleo de arroz, composto por ácidos graxos dentre eles o ácido oléico. Esse mecanismo ainda não foi explicado com clareza por nenhum pesquisador, mas acredita-se que a subida da flotabilidade em pH 11 pode ser justificada pela formação do hidroxí-complexo de cálcio,  $\text{CaOH}^+$ , que adsorve na apatita carregada negativamente formando um filme em largos trechos da superfície com sítios reativos para adsorção do coletor. Para valores de pH altamente alcalinos a concentração do hidroxí-complexo

diminui e tem-se a formação do hidróxido de cálcio, com conseqüente queda de flotabilidade.

Segundo RODRIGUES (1992) e BARROS (2005) o grau de cristalinidade das apatitas afeta marcadamente a flotabilidade, quanto maior o nível de cristalinidade maior a flotabilidade. Diferenças nas curvas podem ser observadas para apatitas de tipos e depósitos diferentes.

Resultados de microflotação de apatita, calcita, dolomita e vermiculita com oleato de sódio em função do pH, para concentração de  $5 \times 10^{-5} \text{M}$ , são mostrados na Figura 5.8.

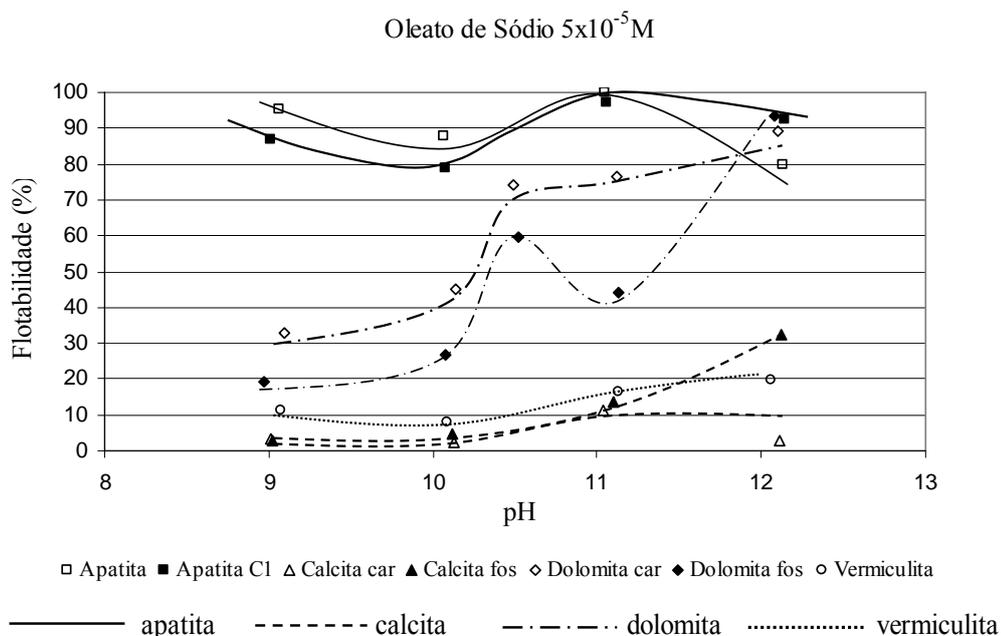


Figura 5.8 – Microflotação com oleato de sódio ( $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ) em função do pH da solução.

As curvas de flotabilidade das dolomitas mostram diferenças significativas quando comparadas às curvas das apatitas, com um aumento considerável da flotabilidade para pH em torno de 10,5. Para a dolomita<sub>fos</sub> ocorreu um máximo de 60% de flotabilidade em pH 10,5 com uma redução para 44% em pH 11 e outro máximo em pH 12, enquanto a recuperação da dolomita<sub>car</sub> aumentou sutilmente para pH acima de 10,5. O motivo do pico de flotabilidade das dolomitas em pH 10,5 pode ser justificado pela formação do hidróxi-complexo  $\text{MgOH}^+$ , como mostra o diagrama de concentração da Figura 3.16. O

cátion  $\text{MgOH}^+$  é atraído pela interface com carga negativa onde adsorve-se especificamente nos sítios de  $\text{O}^-$ , após esse contato sucedem interações químicas tipo ligações de hidrogênio entre as oxidrilas dos complexos, um processo de polimerização que cobre largos trechos da interface sólido-líquido, formando sítios reativos em relação ao coletor e permitindo um aumento da flotabilidade do mineral.

Em toda faixa de pH analisada a dolomita<sub>car</sub> apresentou flotabilidade maior que a dolomita<sub>fos</sub> uma vez que além da origem diferente de ambas, rocha de carbonatito e foscorito, respectivamente, a dolomita<sub>fos</sub> possui um grau de pureza menor que a dolomita<sub>car</sub>, conforme citado na Tabela 5.2.

A flotabilidade da vermiculita manteve-se próxima de 10% para valores de pH entre 9 e 10 com um pequeno aumento de recuperação (em torno de 20%) em pH 11 e 12. A vermiculita  $[(\text{Mg},\text{Ca})_{0,7}(\text{Mg},\text{Fe}^{3+},\text{Al})_6[(\text{Al},\text{Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  como filossilicato pode trocar cátions com a solução. A presença de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  pode ativar a flotação da vermiculita com oleato de sódio em pH 11 e 12, uma vez que nesse pH os hidrox-complexos, principalmente de Ca, estão presentes. Segundo ASSIS (1996), a capacidade de troca de Ca pela vermiculita corresponde a quase metade dos valores de suas capacidades de troca de cátions (CTC) e ainda essa CTC aumenta com o pH atingindo máximo em pH 10. LEAL FILHO (1999) estudando o quartzo e a apatita de Catalão (Copebrás) observou que a flotação de quartzo com oleato ocorre para pH maior que 10. A adsorção do oleato na superfície do quartzo foi possível devido a ativação da superfície pelos hidrox-complexos  $\text{CaOH}^+$ . Além disso, com o aumento do pH para valores altamente alcalinos (em torno de 12) notou-se um nível de espumação maior durante a flotação, o que pode ter favorecido o aumento da recuperação da vermiculita pelo aumento do arraste mecânico, uma vez que essa é mais leve e mais fina que os demais minerais, ou seja, para as mesmas condições apresenta um maior arraste.

A recuperação da calcita na Figura 5.8 aumenta com o aumento do pH como foi observado por PUGH e STENIUS (1985) e MISHRA (1982). As isotermas de adsorção obtidas por HANUMANTHA RAO e FORSSBERG (1991) para calcita indicam apenas a formação da monocamada superficial de reagente para pH 9, 10 e 11, antes da

precipitação do oleato de cálcio na solução. O mecanismo de formação da monocamada de oleato na calcita é semelhante ao da apatita, acima do ponto isoelétrico (PIE) a adsorção é uma quimissorção (íons oleato com os sítios Ca da superfície) e abaixo do PIE a adsorção é física, por atração eletrostática. O pH do PIE da calcita<sub>car</sub> é igual a 9,8 e da calcita<sub>fos</sub> é igual a 9,9, como indicado na Figura 5.55.

Ambas, calcita<sub>car</sub> e calcita<sub>fos</sub>, apresentam níveis de recuperações semelhantes. A Figura 5.9 mostra testes preliminares de flotabilidade da calcita<sub>car</sub> com  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  de oleato de sódio e tempo de condicionamento de 2min. O efeito marcante do pH na recuperação de calcita com o oleato de sódio fica claro na Figura 5.9, a flotabilidade da calcita aumentou de 27% em pH igual a 8,8 para 78% em pH igual a 11,75. A formação do hidróxi-complexo de cálcio inicia em pH 10 e aumenta até chegar à concentração máxima em pH em torno de 13 (pode variar um pouco dependendo da concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$ ). Os hidróxi-complexos podem estar favorecendo o aumento da flotabilidade em faixa alcalina, como discutido anteriormente para apatita e dolomita.

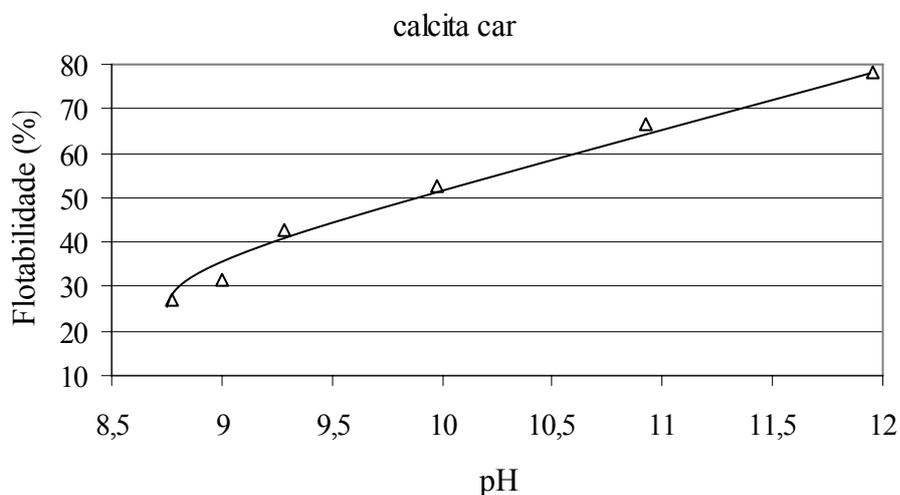


Figura 5.9 – Microflotação da calcita com oleato de sódio em função do pH da solução.

Diante do exposto anteriormente, o pH 9 foi selecionado para avaliar a influência da concentração de oleato na recuperação dos minerais, uma vez que nesse pH observou-se a maior seletividade entre a apatita e os minerais de ganga, ou seja, mínima recuperação de calcita, dolomita e vermiculita com máxima recuperação de apatita.

Em pH 8 a flotabilidade da apatita foi ainda maior que no pH selecionado, porém os minerais estudados apresentam solubilidade moderada em água que aumenta significativamente para pH menor que 9. Os íons liberados da dissolução da superfície da calcita, apatita e dolomita podem sofrer hidrólise e readsorver na superfície o que afeta significativamente as propriedades interfaciais, conforme discutido nos itens 3.5.1 e 3.5.2, alterando assim a flotabilidade dos minerais.

### 5.2.1.3 - Testes de flotabilidade em função da concentração de oleato

A Figura 5.10 mostra os resultados dos testes de microflotação em função da concentração de oleato de sódio em pH 9 para os minerais estudados. A curva aponta o aumento da quantidade de coletor requerida para flotar os minerais na seguinte ordem: apatita < dolomita < calcita < vermiculita com um aumento da concentração de oleato de  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  até  $4 \times 10^{-4} \text{M}$ . A curva obtida para as duas apatitas testadas foi muito semelhante, enquanto que a dolomita<sub>car</sub> mostrou flotar mais facilmente que a dolomita<sub>fos</sub>, ou seja, com uma dosagem menor de oleato de sódio. Comportamento inverso foi notado para as calcitas, a calcita<sub>car</sub> requer uma concentração de oleato maior que a calcita<sub>fos</sub> para obter os mesmos níveis de recuperação.

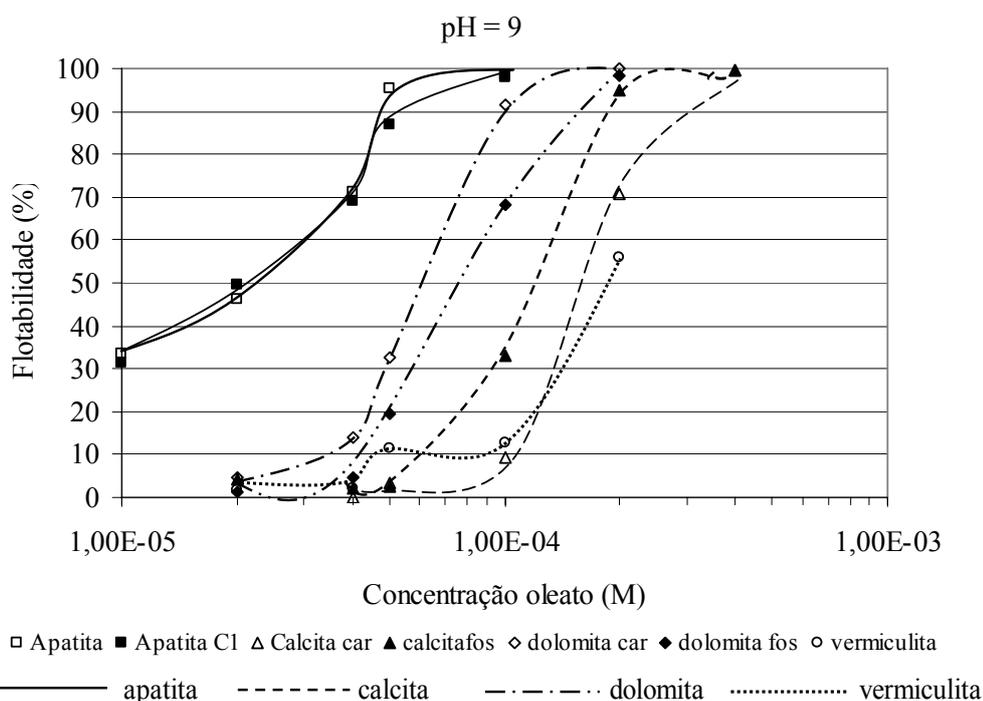


Figura 5.10 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de oleato de sódio.

RODRIGUES (1992) apresentou resultados de microflotação semelhantes aos obtidos neste trabalho com uma amostra de apatita do mesmo depósito estudado. Ele obteve uma flotabilidade máxima de 100%, em pH 9, com uma concentração de oleato de sódio de  $5 \times 10^{-5}$  mol/L. PUGH e STENIUS (1985) obtiveram uma curva de flotabilidade da calcita com oleato de sódio igual à mostrada na Figura 5.10 para calcita<sub>car</sub>. A concentração que iniciou a flotação da calcita<sub>car</sub> foi  $1 \times 10^{-4}$ M e o máximo de flotabilidade alcançado em uma concentração de  $4 \times 10^{-4}$ M.

Um flotabilidade de 90% de apatita requer uma concentração de oleato de sódio de cerca de  $5 \times 10^{-5}$ M, menor que para calcita,  $3 \times 10^{-4}$ M para calcita<sub>car</sub> e  $2 \times 10^{-4}$ M para calcita<sub>fos</sub>, para mesma recuperação da flotação. PUGH e STENIUS (1985) encontraram resultados semelhantes a estes que, para recuperar 90% de apatita e calcita foram gastos respectivamente  $7 \times 10^{-5}$ M e  $3 \times 10^{-4}$ M de oleato de sódio. As curvas de isotermas de adsorção para oleato na calcita e apatita obtidas por ANTTI e FORSSBERG (1989) indicam que a densidade de adsorção correspondente à formação da monocamada superficial completa é menor para apatita que para calcita (5 e  $6,5 \mu\text{moles/m}^2$ , respectivamente), pois o processo de adsorção é influenciado pela composição e estrutura da superfície do mineral.

A curva descrita na Figura 5.10 para dolomita<sub>car</sub> mostra que a flotabilidade inicia em uma concentração de coletor de  $4 \times 10^{-5}$ M e chega a 92% para concentração de  $1 \times 10^{-4}$ M. A concentração que inicia a flotação da dolomita<sub>fos</sub> é cerca de  $4,5 \times 10^{-4}$ M e o máximo de 98% de recuperação é obtido quando adicionado  $2 \times 10^{-4}$ mol/L de coletor. Quando comparados os resultados de flotabilidade da dolomita com aqueles descritos por ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN (1985) com oleato de potássio, nota-se grande concordância de dados.

A Figura 5.10 demonstrou uma boa condição de separação entre a calcita e a apatita numa faixa de concentração de oleato de sódio de  $5 \times 10^{-5}$ M a  $7 \times 10^{-5}$ M, pois a flotabilidade da apatita foi de aproximadamente 100% enquanto a flotabilidade das calcitas permaneceu no máximo em 15%. Para separação da vermiculita a faixa de concentração do coletor pode ser ainda maior, de  $5 \times 10^{-5}$ M a  $1 \times 10^{-4}$ M. Nessas condições

é possível obter um máximo de recuperação de apatita contra um mínimo, cerca de 10%, para vermiculita.

Enquanto a separação da dolomita e apatita é mais complexa, não foi observada, para as condições avaliadas, uma região de concentração onde é possível obter um máximo de flotabilidade de apatita contra um mínimo para dolomita. A melhor condição de seletividade entre esses dois minerais em pH 9 foi identificada para concentração de oleato de sódio igual a  $5 \times 10^{-5} \text{M}$ , onde a recuperação da apatita foi de 96%, apatita<sub>C1</sub> de 87% contra recuperações de 33% e 20% da dolomita<sub>car</sub> e dolomita<sub>fos</sub>, respectivamente. Valores menores de concentração do coletor levariam a perda significativa na flotabilidade da apatita e valores maiores aumentariam a presença de dolomita no material flotado. Diante desses resultados uma possibilidade para melhorar a seletividade na condição citada acima (pH 9 e concentração de oleato  $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ) seria utilizar um depressor para dolomita.

Diante da dificuldade de seletividade mencionada anteriormente, foram realizados testes de microflotação variando a concentração de oleato de  $2 \times 10^{-5} \text{M}$  a  $7 \times 10^{-5} \text{M}$  em outro valor de pH, igual a 10, e os resultados estão apresentados na Figura 5.11. No entanto, para a faixa de concentração avaliada, nenhuma condição foi obtida para separação efetiva da apatita dos minerais de ganga, ao contrário, os resultados com pH 9 foram mais adequados.

A concentração das soluções de oleato de sódio utilizadas na realização deste trabalho foram mantidas abaixo da concentração micelar crítica (CMC). Segundo dados citados por OLIVEIRA (2005) a CMC da solução de oleato a 25°C é  $2,1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ . Para concentrações maiores que a CMC as micelas começam a se formar e a tensão superficial da solução atinge um valor mínimo que se mantém constante mesmo com a adição de mais sabão. O emprego do reagente em concentrações superiores a CMC causaria um gasto excessivo para obtenção do mesmo índice de recuperação.

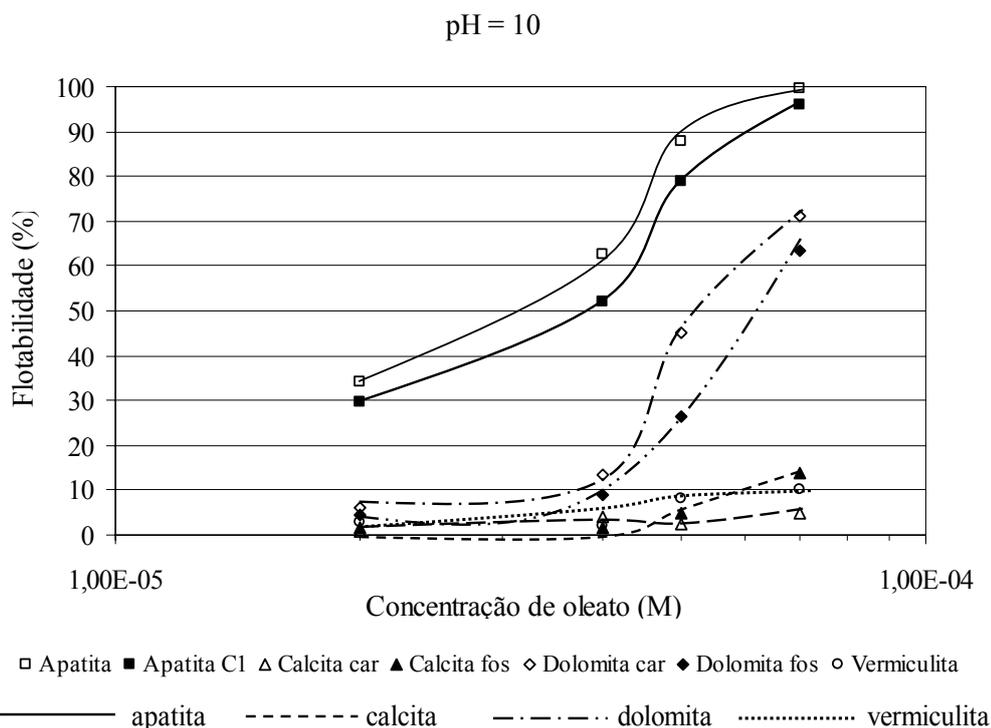


Figura 5.11 – Microflotação em pH 10 variando a concentração de oleato de sódio.

### 5.2.2 – Testes com coletor aniônico – MC711

O sulfossuccinato ( $\text{ROOC-CH}_2\text{-CH-COO}^-\text{-SO}_3^-$ ) comercializado com o nome de MC711 (antigo KE 883-B) é utilizado industrialmente junto com o óleo vegetal na flotação de apatita no CMT (Complexo de Mineração de Tapira) da Fosfértil – Fertilizantes Fosfatados S.A.. Esse reagente favorece a seletividade do concentrado. O consumo do coletor vegetal (hidrocol) é de 4.850.000kg/ano (2,66kg/t de concentrado produzido) enquanto o consumo de MC711 (coletor sintético) é de 580.000kg/ano (1,92kg/t de concentrado) (FOSFERTIL, 2007).

Resultados de flotabilidade da apatita, calcita, dolomita e vermiculita com MC711 em função do pH, para concentração de 12 mg/L, são mostradas na Figura 5.12. Os testes de microflotação mostram que o pH teve uma pequena influência na recuperação dos minerais avaliados, exceto para a apatita onde a flotabilidade diminuiu de 82% em pH 9 para cerca de 40% em pH 12.

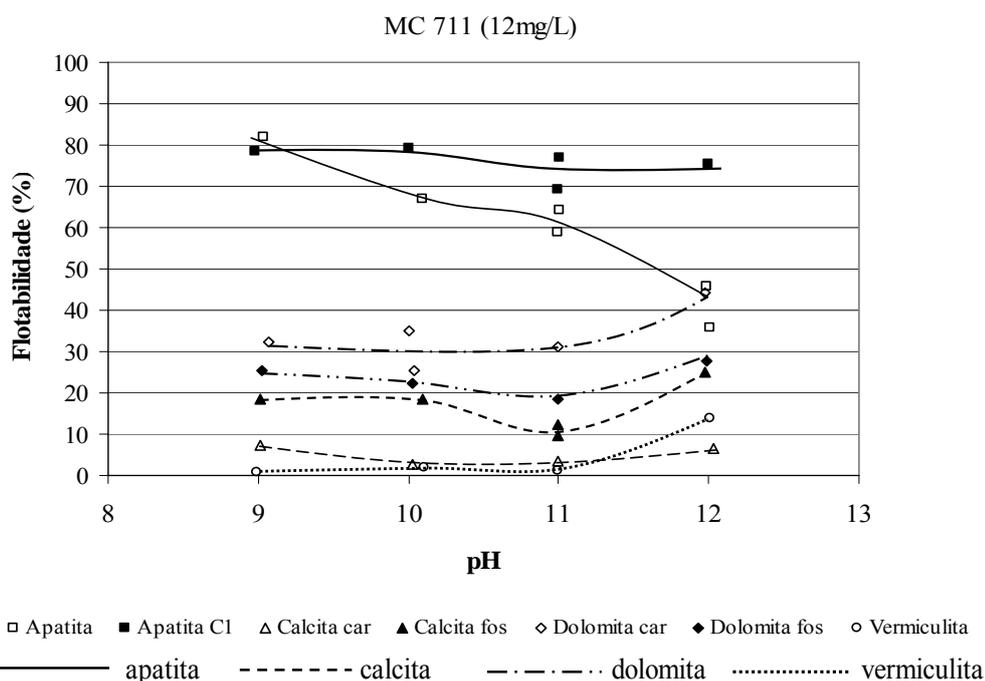


Figura 5.12 – Microflotação com MC711 (12mg/L) em função do pH da solução.

Os resultados mostrados para vermiculita e dolomita<sub>car</sub> são semelhantes, a recuperação apresentou um pequeno aumento quando o pH aumentou de 11 para 12. A flotabilidade da ApatitaC<sub>1</sub>, da dolomita<sub>fos</sub> e da calcita<sub>car</sub> não variou com o aumento do pH. A recuperação da calcita<sub>fos</sub> apresentou uma pequena queda em pH 11.

Resultados de microflotação destes minerais com MC711 não foram encontrados na literatura. Mas testes com o minério fosfático de Araxá (mina do Barreiro) apresentados por OLIVEIRA (2004) mostram que o sulfossuccinato (KE883-B) torna o processo mais seletivo, a adição desse reagente junto com o óleo vegetal aumentou o teor de fósforo do concentrado. GUIMARÃES (2007) notou que o sulfossuccinato sempre se apresentou mais seletivo, principalmente na presença de argilo-minerais, silicatos ferro magnesianos e correlatos, quando empregado no minério fosfático do Barreiro. Resultados obtidos por LEAL FILHO (1999) com o minério fosfático de Catalão (empresa Copebrás) utilizando o antigo KE883 mostraram que esse coletor é mais seletivo que os ácidos graxos na separação apatita/quartzo.

O mecanismo de adsorção do MC711 nos minerais que contêm Ca na estrutura cristalina é semelhante àquele observado para o oleato de sódio, uma adsorção química.

No entanto, nenhuma explicação detalhada sobre esse mecanismo e sobre a maior seletividade do sulfossuccinato frente aos ácidos graxos foi encontrada.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.12, o pH 9 foi selecionado como a melhor condição para estudar a flotabilidade do reagente MC711 com as apatitas, vermiculita e carbonatos. Isso deve-se ao fato de que nesse pH foi observada a maior diferença de recuperação entre as apatitas e os minerais de ganga.

Os resultados de microflotação dos minerais, em pH 9, variando a concentração de MC711 são mostrados na Figura 5.13. O gráfico mostra que mesmo aumentando a dosagem de coletor não observaram-se recuperações de 100% para os minerais testados. A máxima flotabilidade observada para as apatitas foi de 95% para concentrações de MC711 de até 35mg/L. As curvas obtidas para as duas apatitas testadas foram muito semelhantes.

A Figura 5.13 aponta o aumento da quantidade de coletor requerida para flotar os minerais na seguinte ordem: apatita < dolomita < calcita < vermiculita com um aumento da concentração de MC711 até aproximadamente 15mg/L. Para concentrações maiores que essa a calcita<sub>fos</sub> mostrou flotar mais facilmente que a dolomita<sub>fos</sub>, ou seja, com uma dosagem menor de coletor.

A vermiculita praticamente não fltou com MC711, com aumento da dosagem do reagente até 55mg/L a máxima recuperação observada foi de 18%. Com isso é possível separar a apatita da vermiculita com concentrações de coletor a partir de 20mg/L e pH igual a 9. Nessa condição a flotabilidade de apatita é 90% contra uma flotabilidade de vermiculita menor que 10%.

A Figura 5.13 demonstra uma condição de separação entre a apatita e os demais minerais levemente solúveis, calcita e dolomita, em uma concentração de MC711 de 8mg/L. Nessa concentração a flotabilidade das apatitas é de aproximadamente 80% enquanto a flotabilidade dos minerais de ganga permanece no máximo em 20%. Aumentando a concentração de coletor a flotabilidade da apatita aumenta de 80% para

95%, porém, a recuperação dos minerais contaminantes aumenta significativamente afetando o teor do concentrado.

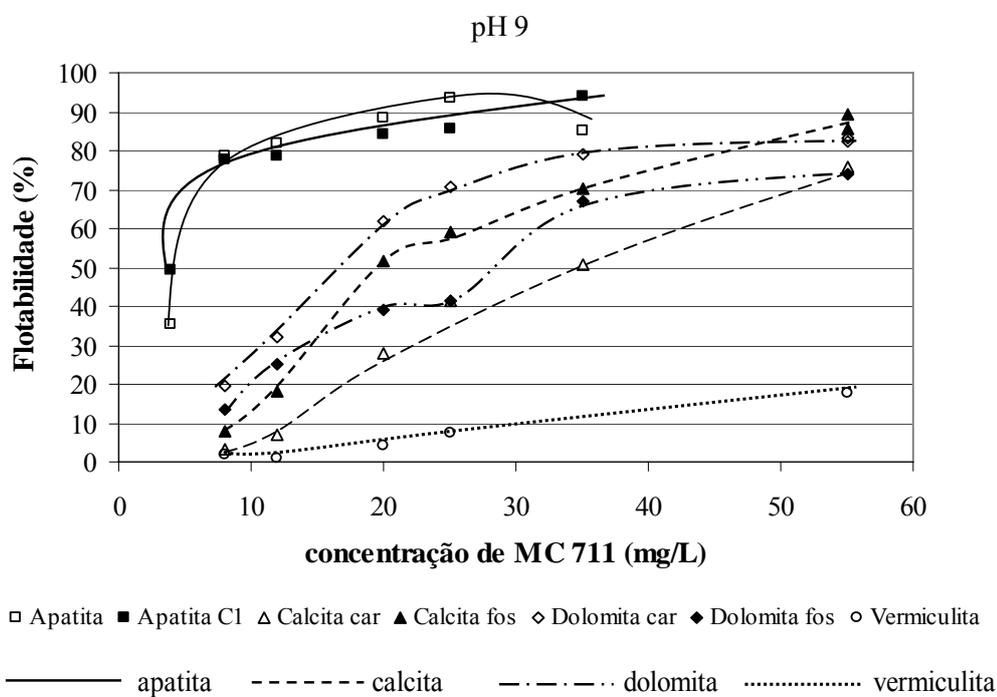


Figura 5.13 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de MC711.

Os resultados cinéticos da recuperação de apatita<sub>C1</sub>, calcita<sub>car</sub> e dolomita<sub>car</sub> com MC711 e com os demais coletores estão descritos no AnexoIII. Para o MC711 tanto a calcita quanto a dolomita flotaram mais à medida que o tempo de condicionamento aumentou, enquanto a recuperação de apatita permaneceu praticamente constante. O tempo de condicionamento empregado em todos os ensaios, inclusive para os coletores que serão citados a seguir, foi de 2min pois apresentou-se como a condição de maior seletividade entre a apatita e os carbonatos.

### 5.2.3 – Testes com coletor aniônico – hidrocol

O hidrocol é um óleo vegetal parcialmente hidrogenado fabricado pela Hidroveg. A hidrogenação dos ácidos graxos constituintes do óleo tem como finalidade aumentar a % de ácido oléico presente na mistura. O coletor constituído por ácidos graxos onde os radicais hidrocarbônicos possuem 2 ou mais duplas ligações (C = C) tem pouca

mobilidade, assim com a quebra de algumas dessas ligações aumenta-se a mobilidade e a eficiência do reagente para atuar como coletor de fosfato.

O hidrocol é empregado industrialmente para flotação de apatita no CMT (Complexo de Mineração de Tapira) em conjunto com o reagente sintético MC711, discutido anteriormente. É utilizado também para flotação de fosfato no CMC (Complexo de Mineração de Catalão) da Fosfertil –Fertilizantes Fosfatados S.A., de onde originaram-se os minerais estudados neste trabalho.

Os resultados de microflotação dos minerais com o hidrocol em função do pH da solução estão demonstrados na Figura 5.14.

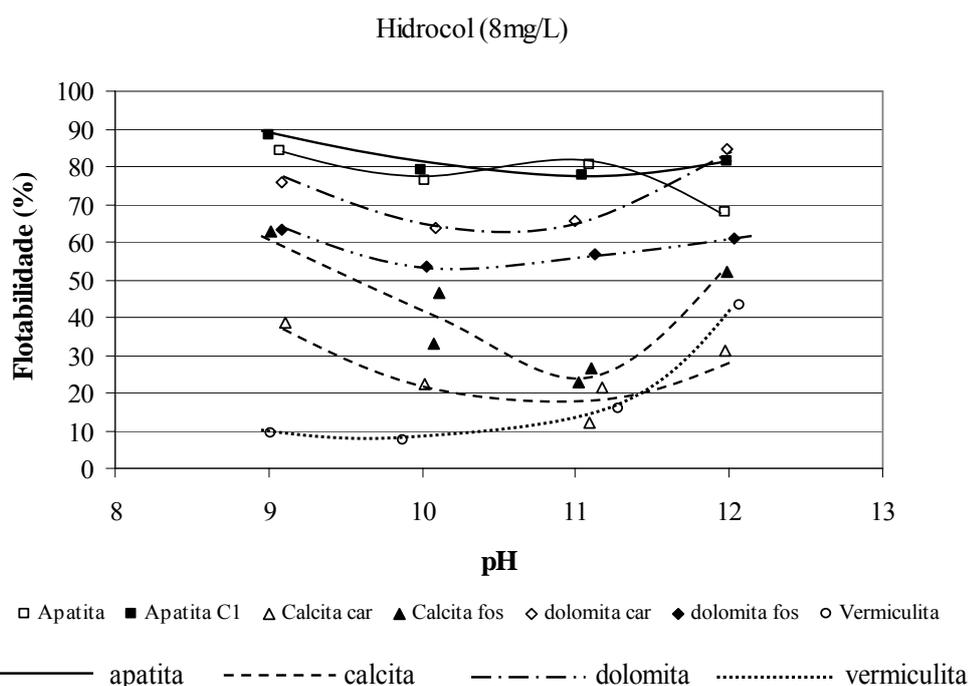


Figura 5.14 – Microflotação com hidrocol (8mg/L) em função do pH da solução.

Analisando a Figura 5.14 observa-se que as curvas de flotabilidade da apatita<sub>C1</sub>, dolomita<sub>fos</sub> e calcita<sub>car</sub> não sofreram influência significativa da variação do pH. A dolomita<sub>car</sub> e vermiculita apresentaram máxima flotabilidade em pH 12. O aumento da recuperação de vermiculita de 10 % para 43% com aumento do pH de 9 a 12 pode ser justificado, como mencionado anteriormente, pela ativação da superfície desse mineral

em pH fortemente alcalino pelo hidróxi-complexo de Ca, favorecendo a adsorção do ácido graxo. Esse pode também ser o motivo para “altas” recuperações da dolomita<sub>car</sub> e das calcitas, em pH 12. No entanto, o pH afetou de forma mais efetiva a flotabilidade da calcita<sub>fos</sub>, um mínimo na recuperação foi observado para pH 11, e uma redução de 34% na flotabilidade foi notada com aumento do pH de 9 até 11.

A flotabilidade da apatita com hidrocol apresentou uma queda quando o pH da solução foi ajustado em 12, mesmo comportamento observado nas curvas com oleato de sódio e com MC711 para esse mineral. Essa diferença de comportamento apresentada pelas duas apatitas em faixa de pH altamente alcalina pode estar relacionada ao tipo de contaminante presente nas amostras. A amostra de apatita contém pequena quantidade de calcita e quartzo em comparação à dolomita, enquanto a amostra de apatita<sub>C1</sub> praticamente não contém dolomita apenas calcita. A flotabilidade da apatita<sub>C1</sub> pode estar sendo mantida em níveis elevados devido à contribuição dos hidróxi-complexos de Ca, uma vez que nessa amostra a calcita está presente como contaminante. Vale lembrar que o mecanismo de adsorção do óleo vegetal na superfície dos minerais é o mesmo apresentado e discutido no item 5.2.1 para o oleato de sódio. Uma interação química entre os ânions provenientes dos sais de ácidos graxos e entre os sítios Ca dos minerais.

A Figura 5.14 deixa evidente que o hidrocol foi menos seletivo que os reagentes anteriormente testados. Em nenhuma faixa de pH avaliada foi observada uma condição de máxima flotabilidade das apatitas em conjunto com uma flotabilidade mínima dos minerais de ganga. Então, o efeito da variação da concentração do coletor na recuperação dos minerais foi determinado em condições de pH 11, devido ao mínimo de flotabilidade apresentado pelas calcitas nesse pH, e em pH 9, para posterior comparação com os demais reagentes.

As curvas de flotabilidade em função da concentração de hidrocol, obtidas para todos os minerais testados, estão apresentadas nas Figuras 5.15 para pH 11 e 5.16 para pH 9. A seqüência de flotabilidade dos minerais com hidrocol foi similar àquela obtida pelos coletores aniônicos testados anteriormente. A mínima dosagem requerida para flotar os minerais segue a ordem: apatita < dolomita<sub>car</sub> < dolomita<sub>fos</sub> < calcita<sub>fos</sub> < calcita<sub>car</sub> <

vermiculita com aumento da concentração de hidrocol até 20mg/L para ambas as condições de pH, 9 e 11. A principal diferença observada nos dois gráficos foi que para faixa de concentração entre 10 e 15mg/L de hidrocol, em pH 11, a calcita<sub>fos</sub> apresentou uma flotabilidade maior que a dolomita<sub>fos</sub>.

As Figuras 5.15 e 5.16 evidenciam que em pH 9 e 11 a vermiculita praticamente não flota com o aumento da concentração do coletor hidrocol até 25mg/L. Com isso é possível obter uma condição para separação entre apatita e vermiculita. A melhor condição identificada foi concentrar a apatita em pH 9 com dosagem de reagente numa faixa de 10mg/L a 15mg/L. Nessas circunstâncias recuperações maiores que 90% e em torno de 10% são obtidas para as apatitas e vermiculita, respectivamente.

Uma condição para separação entre apatita e calcita foi identificada na Figura 5.15. Com uma dosagem de hidrocol igual a 8mg/L e pH 11 a flotabilidade das apatitas foi de cerca de 80% enquanto a da calcita permaneceu abaixo de 25%. Com utilização de um depressor efetivo para calcita, nessas condições, poderia obter-se a separação calcita-apatita.

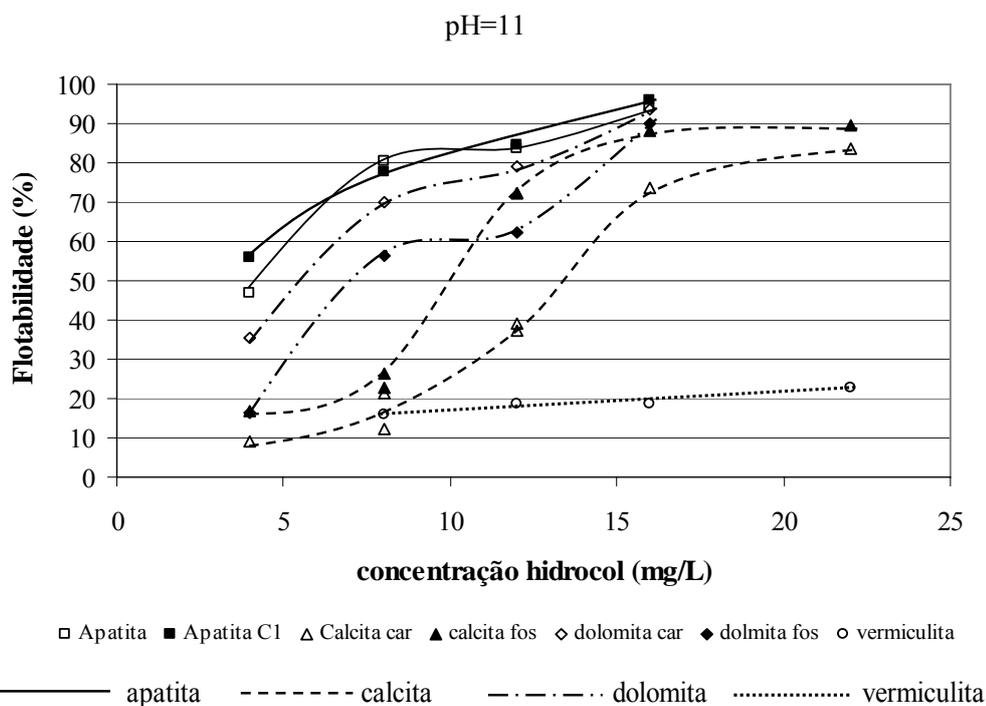


Figura 5.15 – Microflotação em pH 11 variando a concentração de hidrocol.

As amostras de dolomitas, principalmente a dolomita<sub>car</sub>, apresentaram recuperações de cerca de 10 a 20% menores que as apatitas, em todas as concentrações e pH avaliados. Ao contrário do que foi observado com o oleato de sódio e com o MC711, nenhuma condição boa para separação entre apatita e dolomita foi identificada. Assim, não é possível promover uma separação eficiente entre a apatita e todos os minerais de ganga juntos, presentes no minério sílico-carbonatado de Catalão, com o coletor hidrocol, atualmente usado na usina de beneficiamento de minérios.

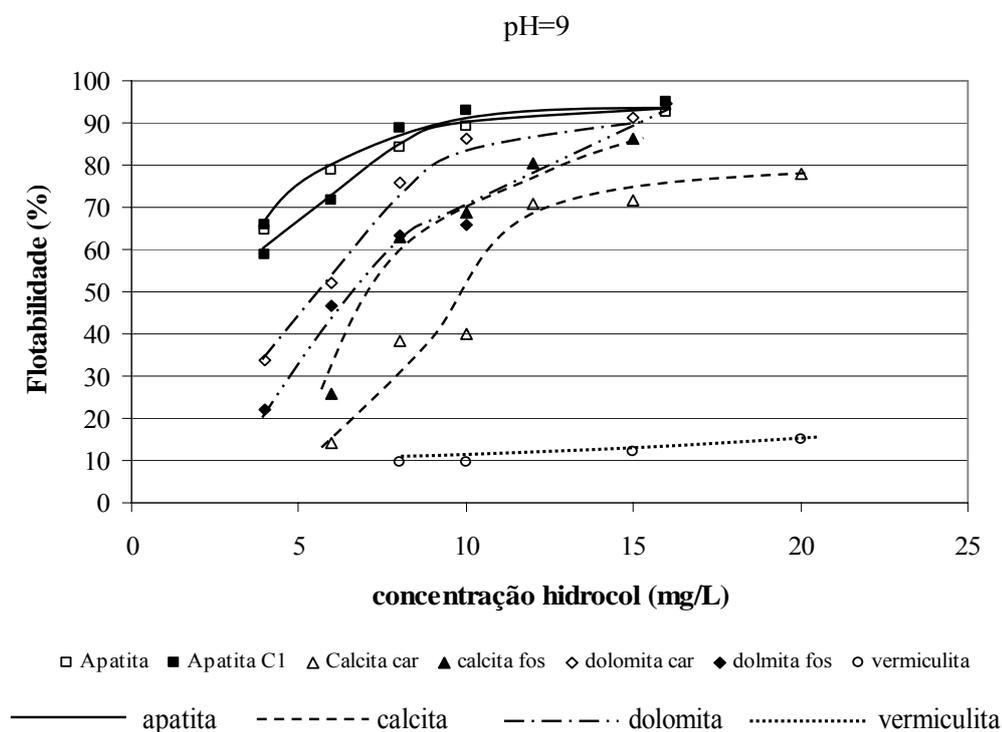


Figura 5.16 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de hidrocol.

#### 5.2.4 – Testes com coletor aniônico – MD20389 e MD20397

Os MD20389 e MD20397 são uma mistura de ácidos graxos e tensoativos, em menor proporção, fabricados pela empresa sueca Akzo Nobel, que fornece reagentes com aplicações específicas e seletivas na flotação de fosfato em diversas partes do mundo, por exemplo, para concentrações de apatitas de Kemira Oy (Finlândia), da Foskor (África do Sul) e da Bunge (Cajati-SP). MD20389 e MD20397 são indicados para serem usados em minérios fosfáticos cuja ganga é composta principalmente por silicatos.

Os resultados dos testes de microflotação feitos com os minerais apatita, calcita, dolomita e vermiculita, em função do pH, utilizando como coletores MD20389 e MD20397 estão descritos nas Figuras 5.17 e 5.18, respectivamente. A dolomita<sub>fos</sub> não foi utilizada nos ensaios variando o pH das soluções coletoras devido à pequena massa de amostra gerada na obtenção desse mineral.

A Figura 5.17 demonstrou que todos os minerais testados possuem maior flotabilidade com MD20389 em faixa de pH levemente alcalina (8-9), exceto a vermiculita, pois sua recuperação não variou com aumento do pH de 8 a 12. A máxima flotabilidade das calcitas foi em pH 8, e a calcita<sub>fos</sub> apresentou uma recuperação 20% superior à da calcita<sub>car</sub>. A flotabilidade das apatitas manteve-se praticamente constante em pH 8 e 9, porém diminuiu bruscamente com o aumento do pH de 9 para 11. Para a apatita a redução na recuperação foi de 53% e para apatitaC<sub>1</sub> foi de 42%. A recuperação da dolomita<sub>car</sub> com MD20389 não sofreu influência do pH na faixa entre pH 8 a 10 e apresentou os mesmos níveis de flotabilidade que as apatitas em pH 10 e 11.

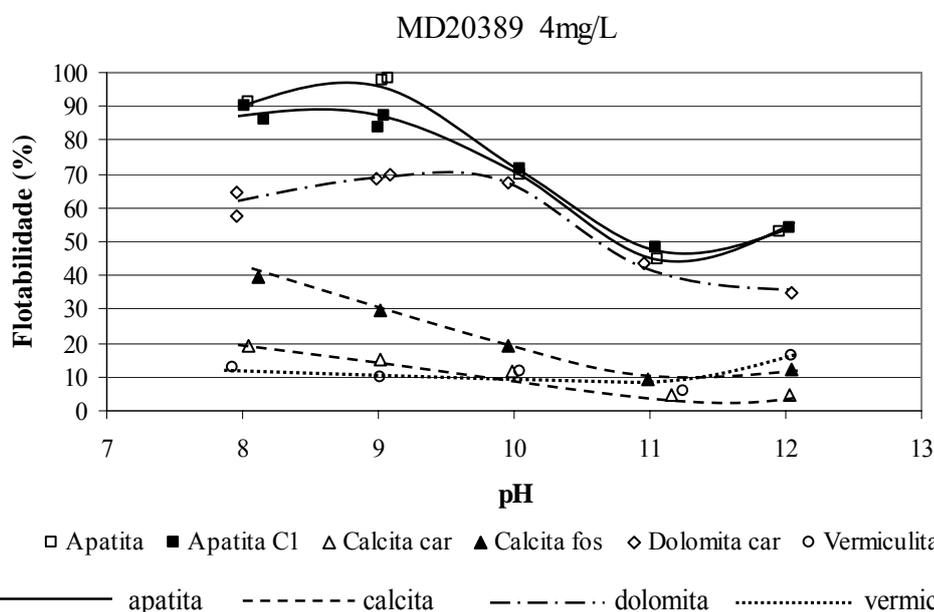


Figura 5.17 – Microflotação com MD20389 (4mg/L) em função do pH da solução.

Similarmente ao que foi observado na Figura 5.17, a flotabilidade dos minerais com MD20397, mostrada na Figura 5.18, diminuiu com o aumento do pH de 8 a 12. A recuperação da vermiculita também não variou significativamente e a calcita<sub>fos</sub>

apresentou uma recuperação menor em pH 8, de 24%, quando comparada àquela obtida com o MD20389, de 40%. As apatitas apresentaram mínima flotabilidade em pH 12, diferentemente do que foi identificado na Figura 5.17, que mostrou a mínima recuperação das apatitas com MD20389 em pH 11. Além disso, a flotabilidade da dolomita<sub>car</sub> com MD20397 foi de 20 e 30% menor que a apatita<sub>C1</sub> e a apatita, respectivamente, diferentemente do que foi ilustrado na Figura 5.17.

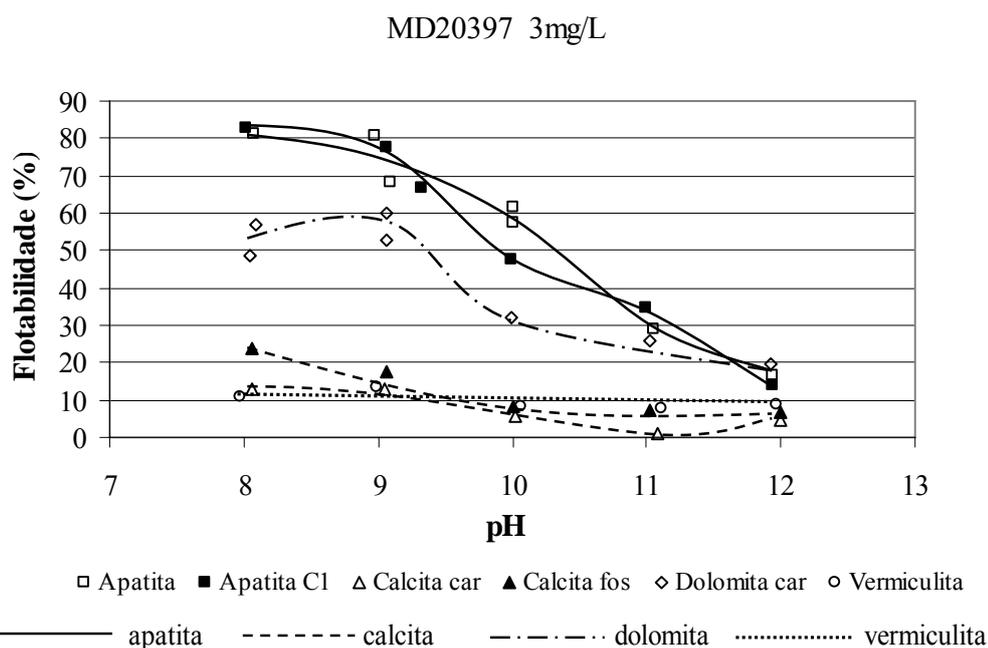


Figura 5.18 – Microflotação com MD20397 (3mg/L) em função do pH da solução.

O mecanismo de adsorção desses reagentes na superfície da apatita, calcita e dolomita é provavelmente uma quimissorção, uma vez que o principal componente desses coletores são os ácidos graxos. Os resultados de flotabilidade de apatita com oleato de sódio, que é um sal de ácido graxo (oléico), obtidos por PUGH e STENIUS (1985) e mostrados na Figura 5.19, são similares aos resultados obtidos com os coletores MD20397 e MD20389. A máxima flotabilidade da apatita ocorreu em pH 8 a 9, com aumento do pH até 12 a 13 a recuperação diminuiu fortemente, como verificado nas Figuras 5.17 e 5.18. Esse comportamento foi atribuído, por PUGH e STENIUS (1985), MISHRA (1982) e HANUMANTHA RAO et al. (1989), à formação de hemimicelas pela co-adsorção de espécies moleculares e iônicas da solução, uma vez que em pH 8 a 9 o complexo sabão-ácido graxo  $(RCOO)_2H^-$  está presente na solução.

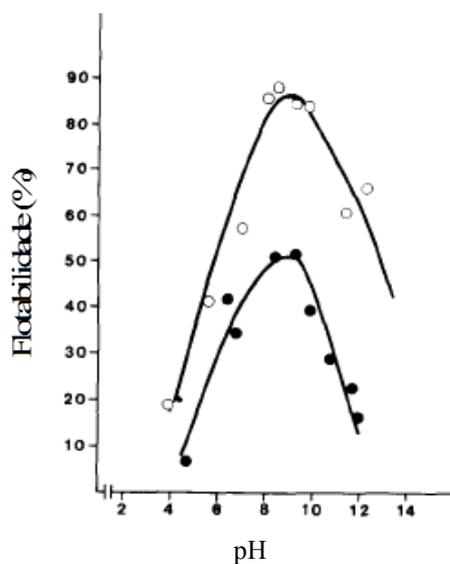
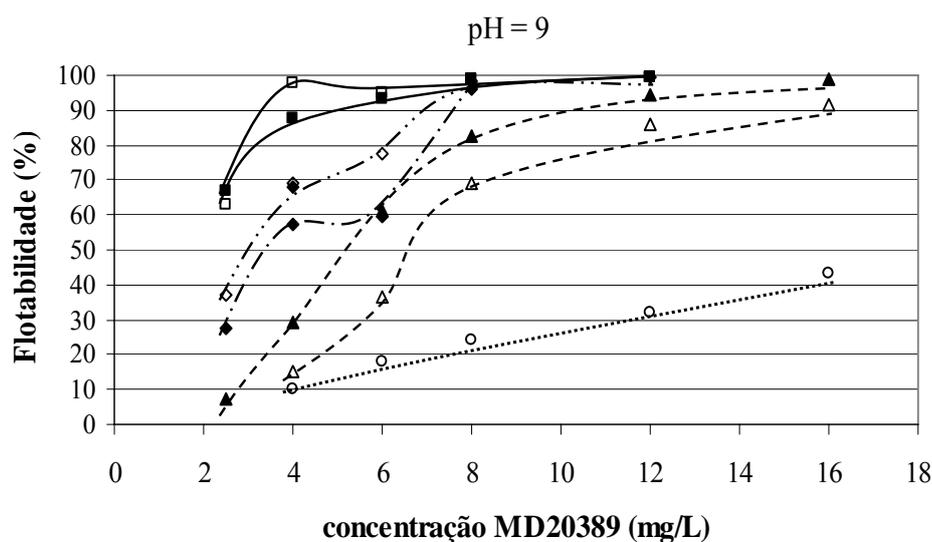


Figura 5.19 – Flotabilidade da apatita com oleato de sódio em função do pH.

○ oleato de sódio  $7 \times 10^{-5} \text{M}$ ; ● oleato de sódio  $3,6 \times 10^{-5} \text{M}$ .

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração dos coletores na recuperação dos minerais e buscar uma condição de pH e faixa de concentração para possível separação da apatita, foram realizados os testes de microflotação dos minerais com MD20389 e MD20397 em pH 9 e 8, respectivamente. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21.



□ Apatita ■ Apatita Cl Δ Calcita car ▲ Calcita fos ◇ Dolomita car ◆ Dolomita fos ○ vermiculita  
 ——— apatita - - - - - calcita - · - · - · dolomita ..... vermiculita

Figura 5.20 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de MD20389.

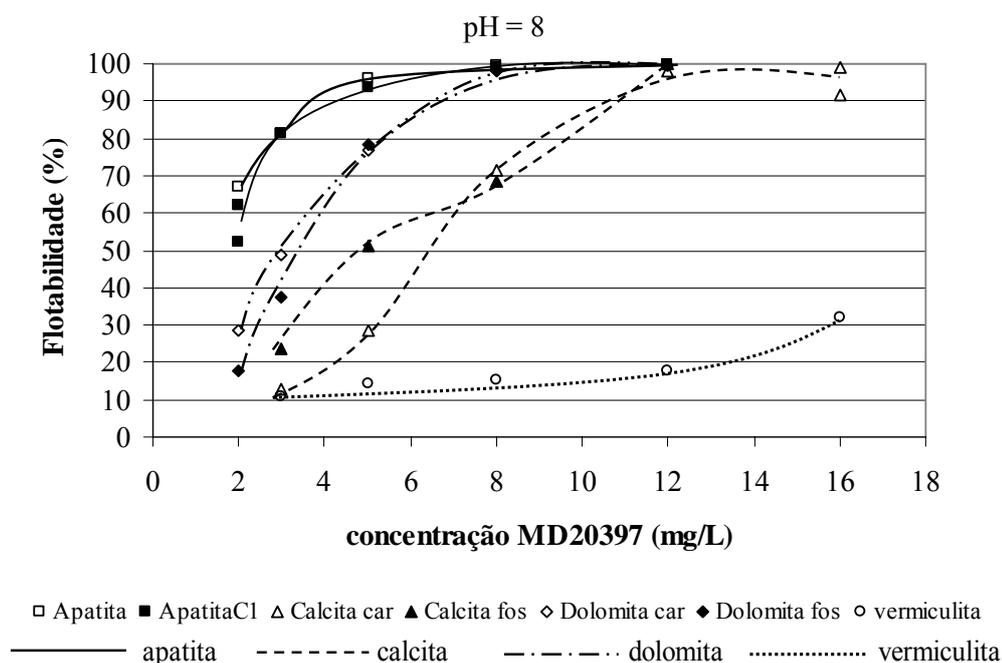


Figura 5.21 – Microflotação em pH 8 variando a concentração de MD20397.

Analisando as Figuras 5.20 e 5.21 nota-se que para alcançar uma recuperação de 90% a dosagem de coletores necessária foi menor para apatitas < dolomita<sub>car</sub> < dolomita<sub>fos</sub> < calcita<sub>fos</sub> < calcita<sub>car</sub> << vermiculita, com aumento da concentração de 2mg/L até 16mg/L. Para MD20397 em pH 8 as curvas de flotabilidade dos minerais apatita e apatita<sub>C1</sub>, e, dolomita<sub>car</sub> e dolomita<sub>fos</sub> se igualaram.

Os resultados apresentados para os coletores MDs confirmam que a separação dos silicatos e apatita é possível. A vermiculita praticamente não flotou com MD 20389 e com MD20397, na faixa de concentração estudada. No entanto, para os carbonatos, calcita e dolomita, não foi observada nenhuma condição de concentração e pH possível para conceber a separação da apatita desses minerais.

Resultados de testes de flotação em bancada obtidos por BARROS (2005) com os ambos reagentes avaliados mostraram que esses coletores, especialmente MD20397, têm capacidade para serem aplicados industrialmente para beneficiamento do minério fosfático com ganga silicatada de Salitre-MG. A utilização desses reagentes em mistura com ácidos graxos de origem vegetal mostrou melhores perspectivas de aplicações técnicas e econômicas.

Pode-se constatar dos resultados apresentados que MD20389 e MD20397 são mais seletivos em relação aos silicatos que em relação aos carbonatos, nas faixas de pH e concentrações avaliadas.

### 5.2.5 – Testes com coletor aniônico – flotador V3900-1

Outro coletor aniônico testado foi o flotador V3900-1 fabricado pela Clariant. Esse reagente é um ácido alquil succínico (succinato,  $\text{CHOOH} - \text{R} - \text{CHOOH}$ ) e atualmente não é empregado industrialmente. Segundo o fabricante, no passado foi aplicado para fosfatos, no entanto tem sérios problemas de custo.

A Figura 5.22 mostra a flotabilidade dos minerais estudados neste trabalho, com o coletor flotador V3900-1, variando o pH da solução. A recuperação das apatitas, dolomita, calcita<sub>car</sub> e vermiculita não sofreu nenhuma influência significativa com o aumento do pH das suspensões de 9 a 12. Todavia, a calcita<sub>fos</sub> apresentou uma flotabilidade mínima (pouco pronunciada) em pH 11. Este fato foi observado também na Figura 5.14 para flotação da calcita<sub>fos</sub> com hidrocol.

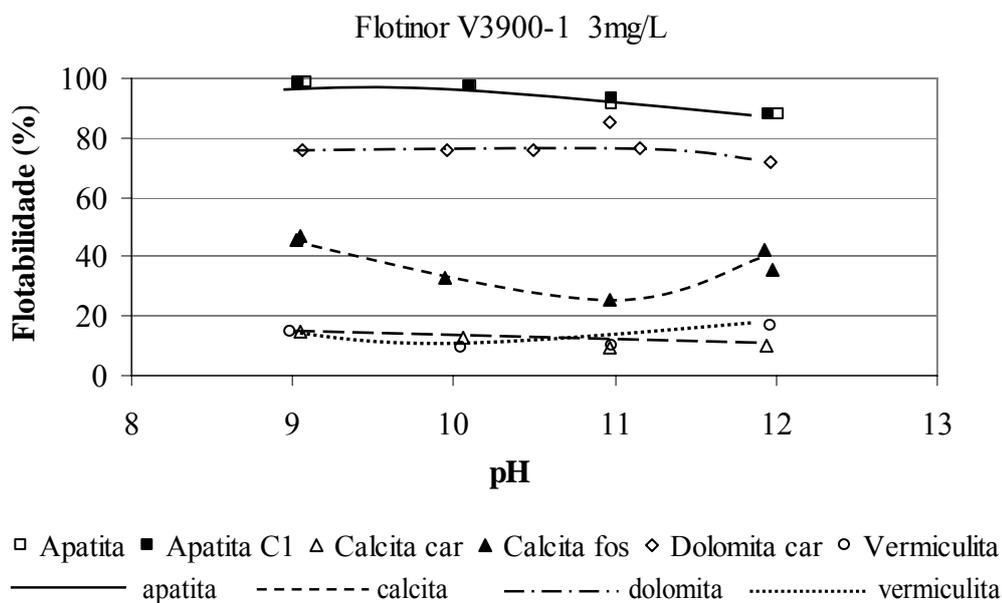


Figura 5.22 – Microflotação com Flotador (3mg/L) em função do pH da solução.

Mantendo-se o pH das soluções de reagentes em 9, testes de microflotação dos minerais variando a concentração de flotador foram realizados e estão apresentados na Figura 5.23. Como a recuperação dos minerais praticamente não sofre influência do pH, como indica a Figura 5.22, este foi selecionado tendo como critério a posterior comparação entre as curvas de concentração dos demais reagentes estudados.

A Figura 5.23 revela que a capacidade do flotador para atuar como coletor dos minerais segue a seguinte ordem: apatita > dolomita > calcita<sub>fos</sub> > calcita<sub>car</sub> > vermiculita para a faixa de concentração avaliada. A recuperação de apatita e de apatitaC<sub>1</sub> atingiu valores de 93 e 89%, respectivamente, para concentração de flotador de apenas 1,5mg/L. Este fato poderia ser justificado pela presença de dois grupos carboxilato na molécula do reagente, o que levaria a formação da monocamada de coletor (carboxilato de cálcio) com uma dosagem bem menor de flotador V3900-1 comparada àquela utilizada para o oleato de sódio.

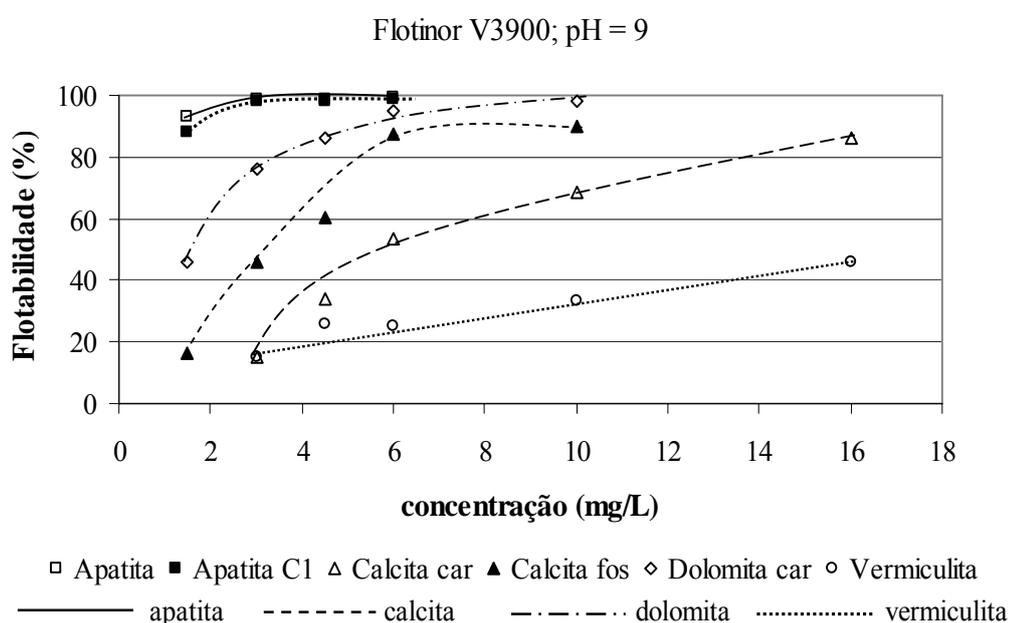


Figura 5.23 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de Flotador.

A separação entre apatita e vermiculita e entre apatita e calcita<sub>car</sub> pode ser obtida também com esse reagente em pH 9 e numa faixa de concentração de até 4mg/L, pois nessas condições a recuperação dos dois minerais de ganga manteve-se abaixo de 20%. A flotabilidade da calcita<sub>fos</sub> com concentração de flotador V3900-1 de 6mg/L foi 34%

superior à flotabilidade da calcita<sub>car</sub> e apenas 7,5% menor que a recuperação da dolomita<sub>car</sub>. Fica claro nos resultados apresentados que a separação da apatita dos minerais calcita e dolomita é difícil de ser obtida por flotação com esse reagente. Uma possibilidade seria utilizar um depressor para os carbonatos junto ao coletor flotador de concentração 1,5mg/L em pH 9.

### 5.2.6 – Considerações sobre os coletores aniônicos

Uma avaliação da flotabilidade das apatitas com os coletores aniônicos estudados, (oleato de sódio, hidrocol, MC711, MD20389, MD20397 e flotador V3900-1) foi feita em função da concentração de cada coletor e está apresentada nas Figuras 5.24 e 5.25. Os resultados avaliados para o coletor MD20397 foram obtidos com as suspensões em pH 8. Como não foi feita a curva de concentração para esse reagente em pH 9, optou-se por compará-lo junto com os demais porque a curva de pH (Figura 5.18) não apresentou diferença significativa na recuperação das apatitas em pH 8 e 9.

A Figura 5.24 mostra que para recuperar 80% de apatita gastam-se cerca de 1,5 mg/L de flotador, 3mg/L de MD20389 e MD20397, 6mg/L de hidrocol, 8mg/L de MC711 e 13mg/L de oleato de sódio. Para a apatita<sub>C1</sub>, apresentada na Figura 5.25, o consumo foi muito semelhante ao da apatita.

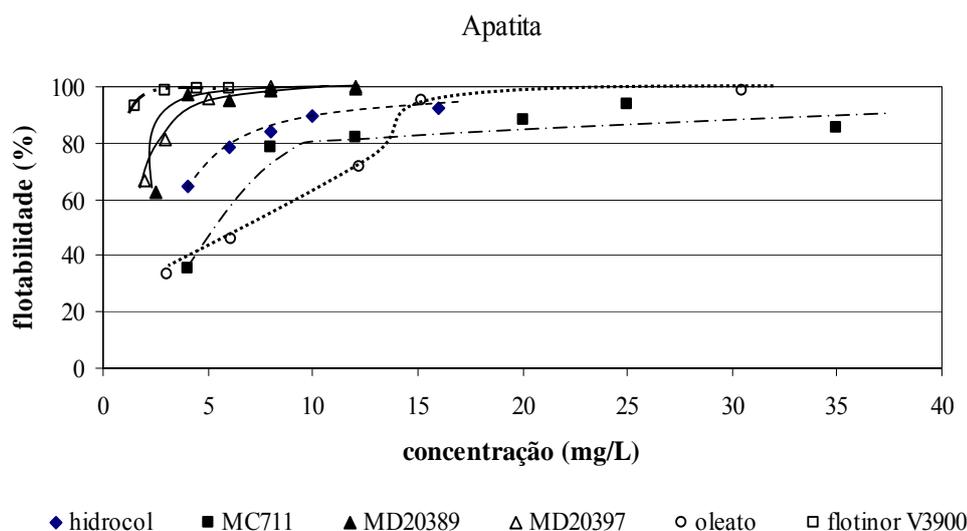


Figura 5.24 – Flotabilidade da apatita em função da concentração dos coletores aniônicos.

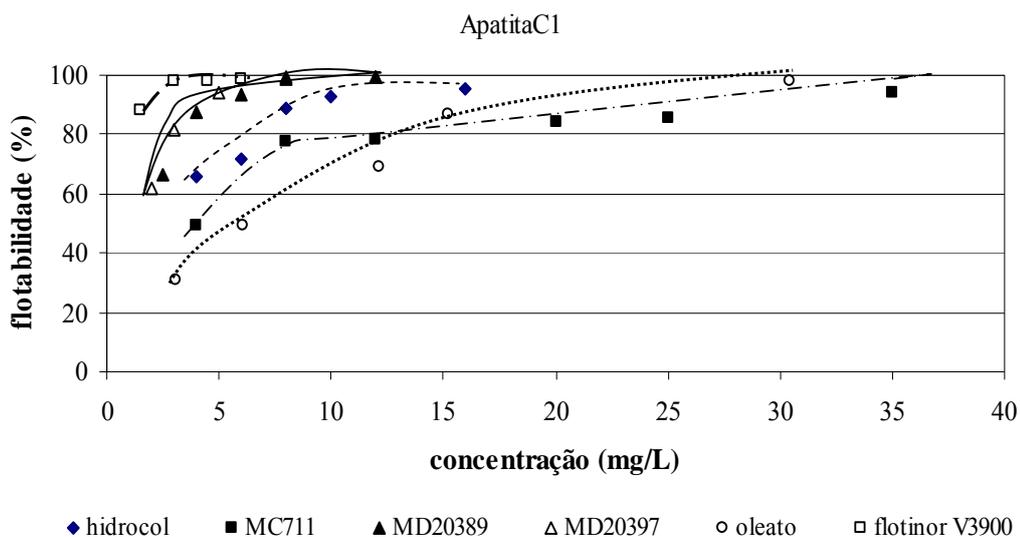


Figura 5.25 – Flotabilidade da apatitaC<sub>1</sub> em função da concentração dos coletores aniônicos.

Para recuperar praticamente 100%, tanto de apatita quanto de apatitaC<sub>1</sub>, gastou-se menor quantidade dos coletores flotor V3900-1, MD20389 e MD20397 (cerca de 4mg/L) que do coletor atualmente usado na flotação de fosfato em Catalão, o hidrocol (cerca de 16mg/L). Os preços dos coletores MD representam valores na faixa de 3 a 4 vezes superiores aos padrões utilizados industrialmente. Assim, para uma futura aplicação industrial, a dosagem desses produtos necessita atingir consumos específicos inferiores aos atuais, que apresente custos de produção compatíveis com os usuais, aliado ao custo-benefício de sua utilização. Para o reagente flotor, o custo-benefício também merece uma análise detalhada em caso de sua utilização.

Contudo, dos seis coletores aniônicos testados no minério sílico-carbonatado de Catalão apenas o oleato de sódio e o MC711 apresentaram condição de seletividade entre apatita e carbonato. A concentração de oleato de sódio mais favorável para separação da apatita foi igual a  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  (15mg/L) em pH 9, e a concentração de MC711 foi de 8mg/L no mesmo pH. Por outro lado, todos os coletores aniônicos foram seletivos em relação à ganga silicatada, nas faixas de concentração e pH exploradas. Uma possibilidade para melhorar a seletividade da separação apatita/carbonato seria utilizar também um depressor para dolomita.

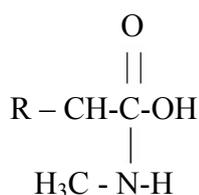
A diferença de flotabilidade apatita/minerais de ganga obtida para o flotador foi menor que aquela conseguida pelos dois reagentes citados no parágrafo anterior, no entanto, esse coletor também merece um estudo do efeito conjunto flotador/depressor de carbonato. Foram testados dois depressores, amido e CMC, com os coletores oleato de sódio, MC711 e flotador V3900-1 e os resultados serão discutidos no item 5.3.

### 5.2.7 – Testes com coletores anfotéricos

Os coletores anfotéricos são caracterizados por possuírem simultaneamente função de coletor catiônico e aniônico dependendo do pH da solução. Se a suspensão é condicionada em meio ácido o coletor comporta-se como catiônico e se o condicionamento é em meio alcalino como aniônico. Para mudar o caráter iônico do coletor é necessário apenas mudar o pH da suspensão. Normalmente, para flotação direta de apatitas ígneas apenas a função aniônica do coletor é utilizada. Coletores anfotéricos, sarcosinatos, são usados industrialmente em Siilinjärvi (Finlândia) e na Bunge Cajati (São Paulo-Brasil).

Segundo HU e XU (2003), os coletores anfotéricos são seletivos para separação de minerais levemente solúveis por flotação. HOUOT et al. (1985) obtiveram resultados satisfatórios de flotação de minérios sedimentares com ganga de silicatos e/ou carbonatos usando coletores anfotéricos. Os testes comparativos mostraram que os reagentes anfotéricos foram tão bons quanto, senão melhores, que os demais reagentes aniônicos e catiônicos avaliados.

Os coletores anfotéricos avaliados neste trabalho foram: berol 867A, MD20156 e MD20359, que são sarcosinatos. A fórmula química da sarcosina está representada a seguir.



O berol 867A é um sarcosinato comercializado pela Akzo Nobel e utilizado industrialmente na concentração do minério fosfático com ganga carbonatada, composta principalmente por calcita, na Bunge Fertilizantes em Cajati (São Paulo). Testes de microflotação dos minerais apatita, calcita, dolomita e vermiculita com o berol foram feitos variando o pH da solução. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 5.26. A flotabilidade das calcitas e da vermiculita não variou com o aumento do pH de 9 a 12. No entanto a recuperação de dolomita<sub>car</sub> e das apatitas diminuiu com o aumento do pH. A redução da flotabilidade da apatita e da apatita<sub>C1</sub> foi significativa, 55% e 64%, respectivamente, com aumento do pH de 9 até 12.

Na faixa de pH estudada o sarcosinato age como coletor aniônico, precisamente como ácido graxo. Este fato explica a semelhança na curva de pH obtida para o berol e MD20397 e MD 20389 (ácidos graxos). O mecanismo de adsorção do berol é uma interação química, conforme discutido para os ácidos graxos.

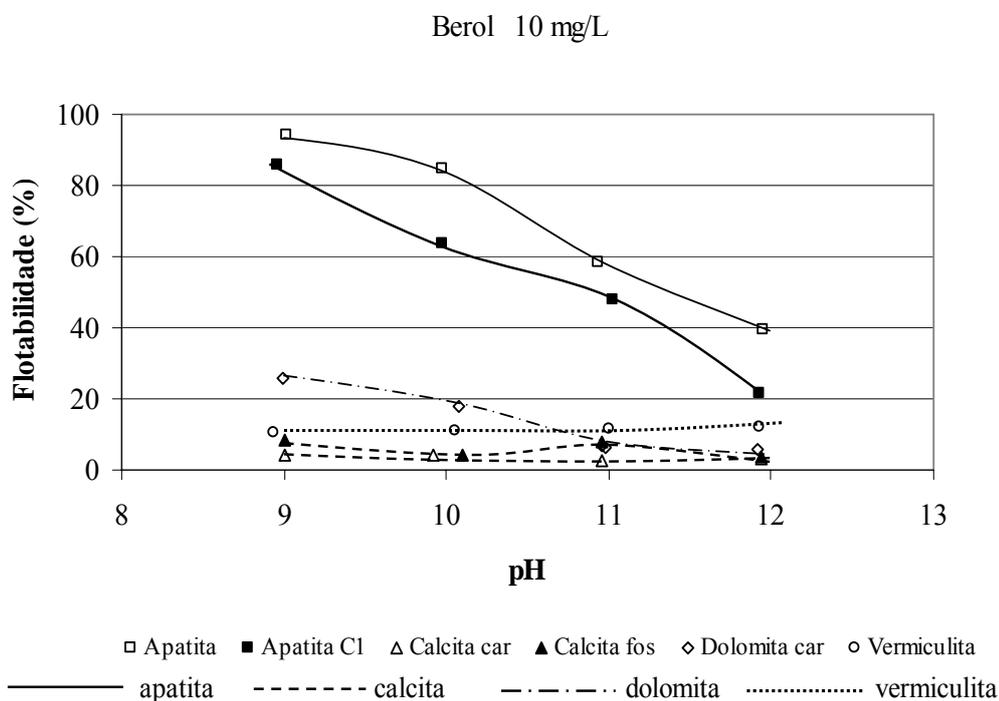


Figura 5.26 – Microflotação com berol (10mg/L) em função do pH da solução.

O condicionamento dos minerais e a solução de berol com pH 9 mostrou-se a condição mais seletiva para a flotação de apatita. Com isso, mantendo esse pH, variou-se a

dosagem do coletor e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 5.27. A curva de flotabilidade revela que o poder do berol para coletar os minerais segue a seguinte ordem: vermiculita < calcitas < dolomita < apatitas. Para dosagens de coletor abaixo de 15mg/L e pH 9, a apatita apresenta maior flotabilidade que a apatita<sub>C1</sub> e a calcita<sub>fos</sub> recuperação bem maior que a calcita<sub>car</sub>.

Os dados de recuperação dos minerais mostrados na Figura 5.27 revelam que o berol, em concentração de 10mg/L e pH 9, poderia ser utilizado para separação da apatita dos minerais de ganga. Nessa faixa de concentração e pH a flotabilidade da apatita foi 94% enquanto a da dolomita<sub>car</sub> foi de 26% e os demais minerais de ganga não flotaram nem 10%. Em concentrações de berol maiores que 10mg/L a recuperação de dolomita<sub>car</sub> e de calcita<sub>fos</sub> aumenta consideravelmente o que prejudicaria a qualidade do concentrado fosfático.

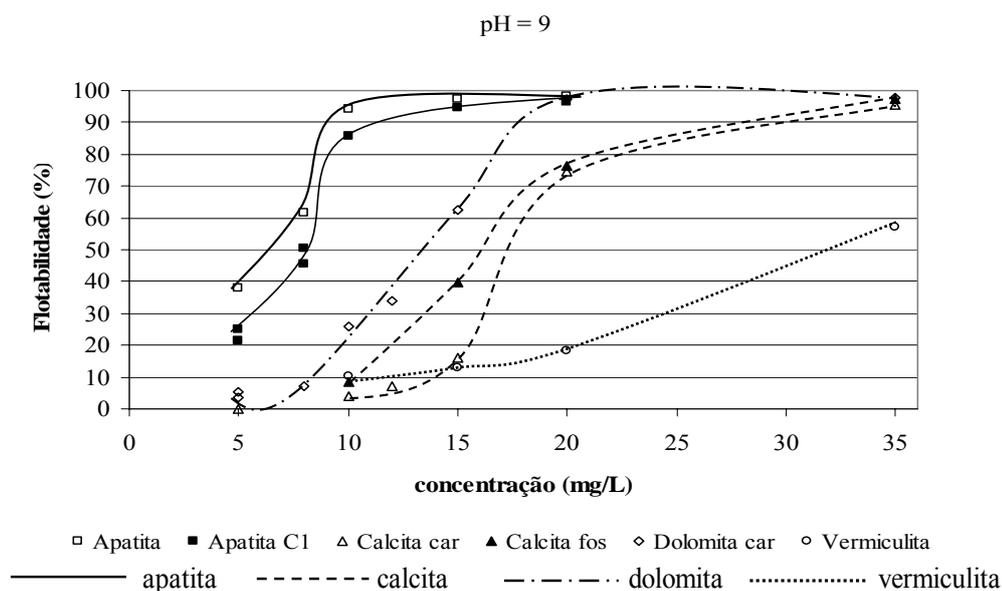


Figura 5.27 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de berol.

MD20156 e MD20359 são reagentes anfotéricos tipo sarcosinatos com tensoativos (nonilfenol etoxilado e propileno glicol, respectivamente) fabricados pela Akzo Nobel. Os tensoativos etoxilados são obtidos a partir de reações de etoxilação dos álcoois (reação com óxido de etileno) que aumenta o caráter polar dos álcoois/nonilfenol. Esses coletores MDs são indicados para serem usados em minérios fosfáticos cuja ganga é composta principalmente por carbonatos e baixa porcentagem de silicatos.

Os resultados dos testes de microflotação feitos com os minerais apatita, calcita, dolomita e vermiculita, em função do pH, utilizando como coletores MD20156 e MD20359 estão descritos nas Figuras 5.28 e 5.29, respectivamente. Ambas as figuras mostraram que a flotabilidade dos minerais testados não variou significativamente com o pH da solução na faixa de pH 8 a 11.

Como as curvas de pH não mostraram nenhuma condição de seletividade, um estudo do efeito da variação da flotabilidade com a concentração dos coletores foi feito mantido o pH em 9. Os resultados de microflotação obtidos para os minerais com MD20156 e MD20359 são apresentados respectivamente nas Figuras 5.30 e 5.31. A mínima dosagem requerida para flotar os minerais segue a ordem: apatita < dolomita < calcita < vermiculita com aumento da concentração de MD20156 e MD 20359 até 22mg/L, em pH 9.

Uma comparação entre os resultados mostrados na Figura 5.30 e Figura 5.31 deixa claro que a flotabilidade da calcita<sub>fos</sub> com MD 20359 foi maior que com MD20156, ou seja, com uma menor concentração de coletor. Além da calcita<sub>fos</sub> as dolomitas também apresentaram maior flotabilidade com esse coletor. Outro fato que fica evidente é que a vermiculita flutuou consideravelmente com o MD20359 chegando a níveis de recuperação de quase 80%. Isso comprova a indicação dos fabricantes de que esses coletores não devem ser usados quando se tem grande quantidade de silicatos presente na ganga, pelo menos não sem um depressor dos silicatos.

A Figura 5.30 mostra que a apatita pode ser separada da vermiculita e da calcita<sub>car</sub>, por flotação, com MD 20156 na faixa de concentração de 4 a 8 mg/L e pH 9. Para separação da calcita<sub>fos</sub> a concentração de MD20156 deve estar em torno de 4 mg/L. Já a seletividade em relação a dolomita foi pior em uma concentração de 2,5mg/L de coletor e pH 9, as recuperações da apatita e apatita C<sub>1</sub> foram, respectivamente, 85 e 70% enquanto da dolomita<sub>fos</sub> e da dolomita<sub>car</sub> foram de 28 e 15%. Na Figura 5.31 nota-se que a única condição possível para obter uma separação apatita/minerais de ganga, em pH 9, foi em uma concentração de MD20359 igual a 2,5mg/L. Em concentrações maiores que essa a recuperação das dolomitas aumenta para níveis de 60% e 67%. Considerando a

diferença entre a flotabilidade da apatita e minerais de ganga na concentração de 2,5mg/L, MD20359 pareceu ser mais eficiente para flotação do minério sílico-carbonatado que MD20156.

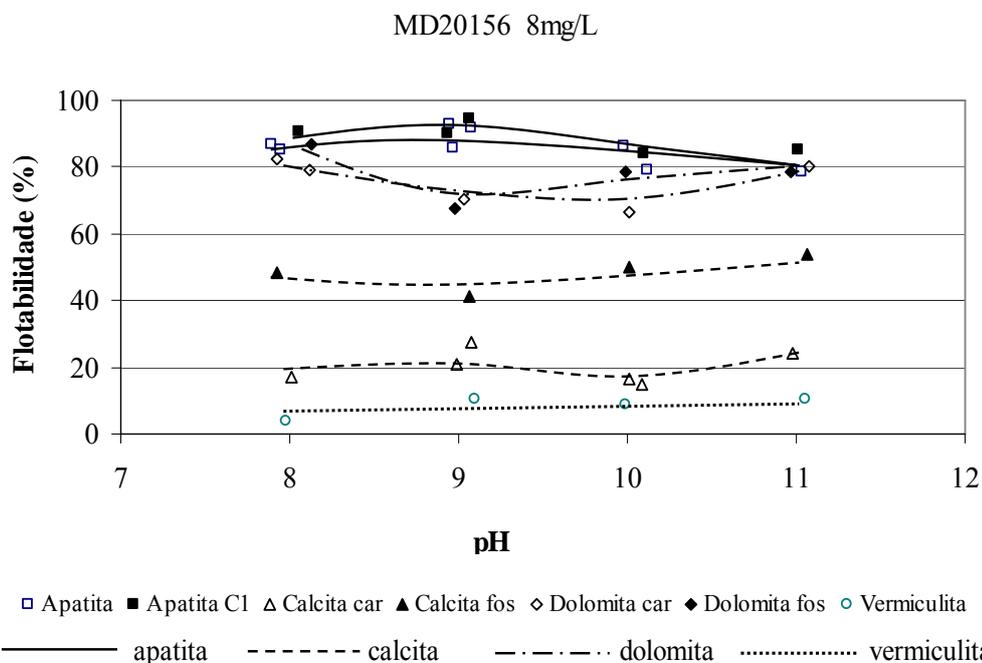


Figura 5.28 – Microflotação com MD20156 (8mg/L) em função do pH da solução.

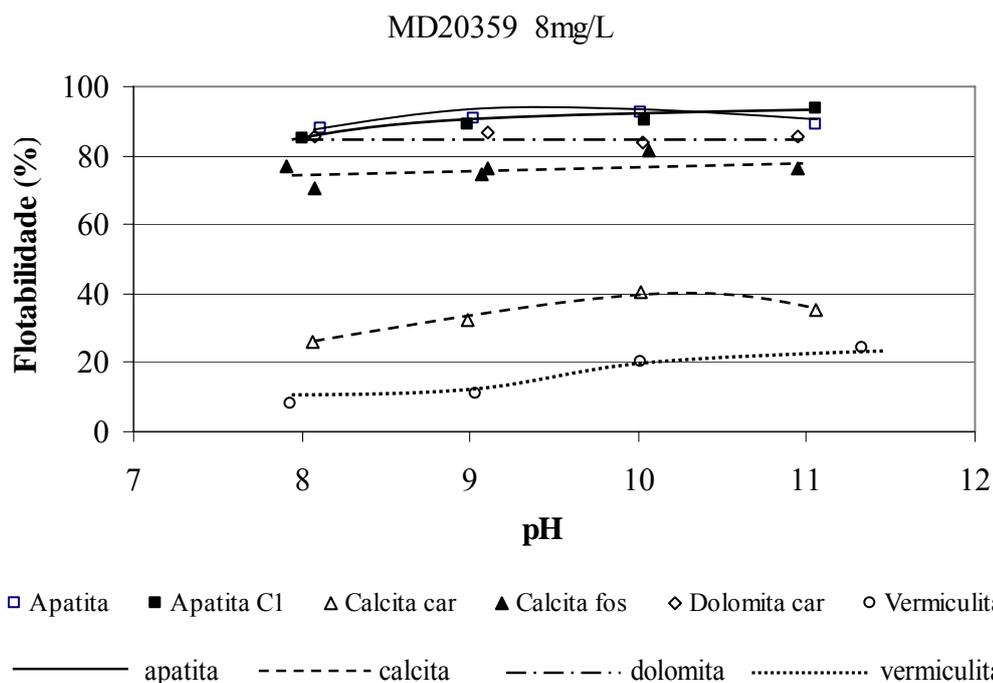


Figura 5.29 – Microflotação com MD20359 (8mg/L) em função do pH da solução.

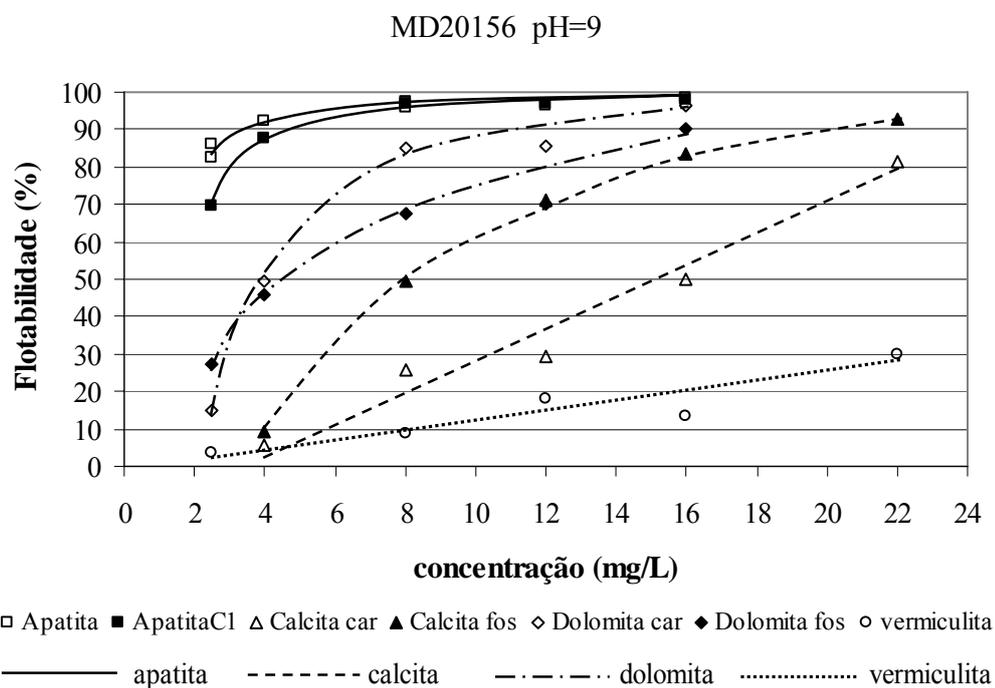


Figura 5.30 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de MD20156.

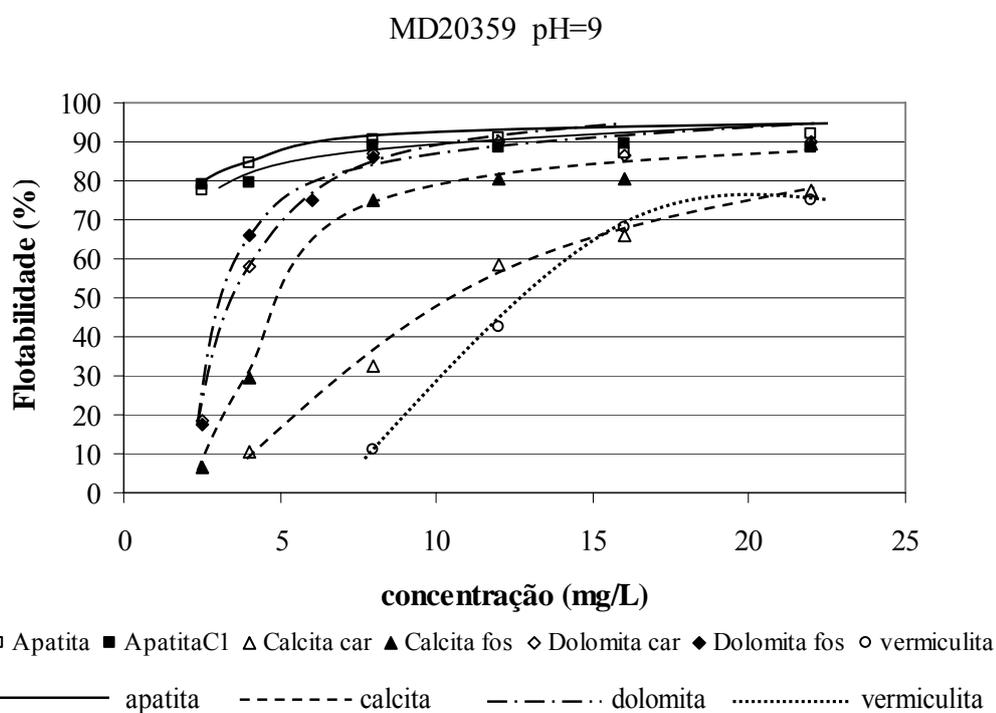


Figura 5.31 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de MD20359.

No entanto, para o minério de Salitre com ganga carbonatada, os testes de flotação em bancada com os dois coletores anfotéricos (MDs), apresentados por BARROS (2005), indicaram que MD20156 tem potencialidade para ser aplicado industrialmente no beneficiamento. A utilização desse reagente em mistura com ácidos graxos de origem vegetal mostrou melhores perspectivas de aplicações técnicas e econômicas em Salitre.

MD20156 e MD20359 foram empregados em meio alcalino e, como reagentes anfotéricos, nessa faixa de pH, eles fazem o papel de coletores aniônicos. Similarmente aos coletores MD20389, MD 20397 (ácidos graxos) e MC711 (sulfossuccinato), os MDs anfotéricos possuem compostos neutros na sua composição. O efeito benéfico dos surfatantes (tensoativos) não-iônicos na flotação é que eles podem co-adsorver facilmente com o coletor na interface sólido-líquido pela formação de interações íon-dipolo entre a molécula neutra polar e a “cabeça” (grupo polar do reagente iônico) diminuindo a repulsão eletrostática entre os ânions do reagente iônico na superfície (repulsão “cabeça-cabeça”). Essa ligação é complementada pela formação das hemimicelas que acontece numa concentração global menor (coletor mais surfatante não iônico) que no caso dos íons do coletor sozinhos. Um esquema da adsorção dos coletores não-iônicos e iônicos e da formação das hemimicelas é mostrado na Figura 3.15.

De acordo com LEAL FILHO (1999) outra vantagem da adição desses tensoativos é a redução da precipitação de sais de ácidos graxos de cálcio e magnésio na solução (*bulk*). Com isso, uma menor quantidade de partículas hidrofóbicas precipitadas fica disponível para se agregar com as partículas de ganga e hidrofobizar suas superfícies. A redução da precipitação na solução ocorre porque os ânions do coletor e os tensoativos formam micelas mistas na solução em concentrações abaixo da CMC do coletor sozinho, favorecendo a adsorção por quimissorção e, portanto, aumentando a seletividade da flotação. A quimissorção proporciona maior estabilidade ao filme adsorvido, garantindo melhores condições termodinâmicas para interagirem com as bolhas de ar e flotar. SIS e CHANDER (2003)c comprovaram que o oleato foi mais eficiente como coletor de fosfato na presença de surfatantes não-iônicos.

### **5.2.8 – Testes com coletor anfotérico - SK Flot1214N/16.**

O coletor anfotérico SK Flot1214N/16, um éster fosfórico comercializado pela KAO, é indicado preferencialmente como reagente coletor de carbonatos ao fosfato, em meio neutro a ácido.

A separação de carbonato e fosfato por flotação com adição de um depressor de fosfato em meio levemente ácido tem se mostrado uma rota promissora. ELGILLANI e ABOUZEID (1993), VAMAN RAO et al. (1985) e JOHNSTON e LEJA (1978) demonstraram que é possível flotar carbonato (calcita e dolomita), com ácidos graxos ou seus sabões, e deprimir o fosfato em meio ácido e na presença de sais de fosfato solúvel. Com base nisso, o coletor SK Flot foi estudado com a perspectiva de ser um possível coletor de carbonato.

Os resultados dos testes de microflotação dos minerais com o SK Flot1214N/16 em faixa ampla de pH estão apresentados nas Figuras 5.32 e 5.33. Os dados da Figura 5.32 foram obtidos utilizando soluções de SK Flot1214N/16 preparadas a partir de uma dispersão com água a 5%. Enquanto para os testes mostrados na Figura 5.33 o coletor foi saponificado com NaOH.

A Figura 5.32 demonstra que a recuperação de dolomita com SK Flot1214N/16 manteve-se em níveis de 60% para pH na faixa de 5 a 9 e diminuiu com aumento do pH. A flotabilidade da calcita diminuiu ligeiramente (10%) com aumento do pH de 5 a 10. As apatita tiveram flotabilidade máxima de 98% em pH 5, com aumento do pH até 9 a recuperação diminui cerca de 10% e acima de pH 9 a flotabilidade reduziu consideravelmente para índices de 50% em pH 11,5.

Os testes de microflotação da apatita feitos após a saponificação do coletor, descritos na Figura 5.33, mostraram o mesmo comportamento dos testes com a solução de SK Flot apenas diluída. A flotabilidade da dolomita também permaneceu constante na faixa de pH ácida e neutra mantendo essa tendência até pH 10, com adição de mais NaOH, pH 11 e 12, a recuperação de dolomita diminui. A flotabilidade das calcitas apresentou

comportamento similar, enquanto a da vermiculita não foi afetada pela variação da alcalinidade do meio.

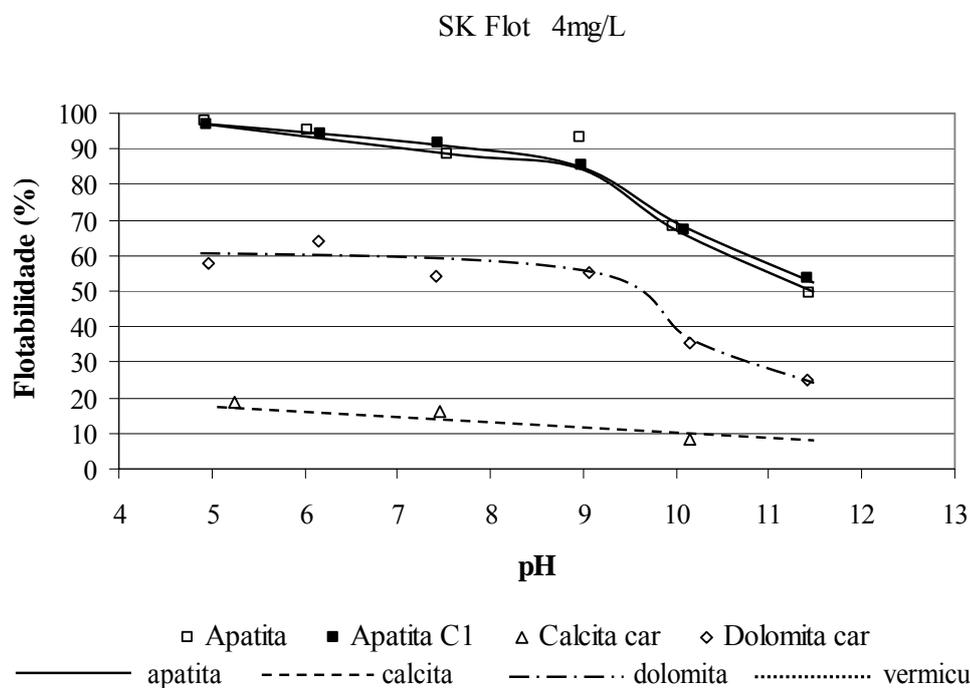


Figura 5.32 – Microflotação com SK Flot (4mg/L) em função do pH da solução.

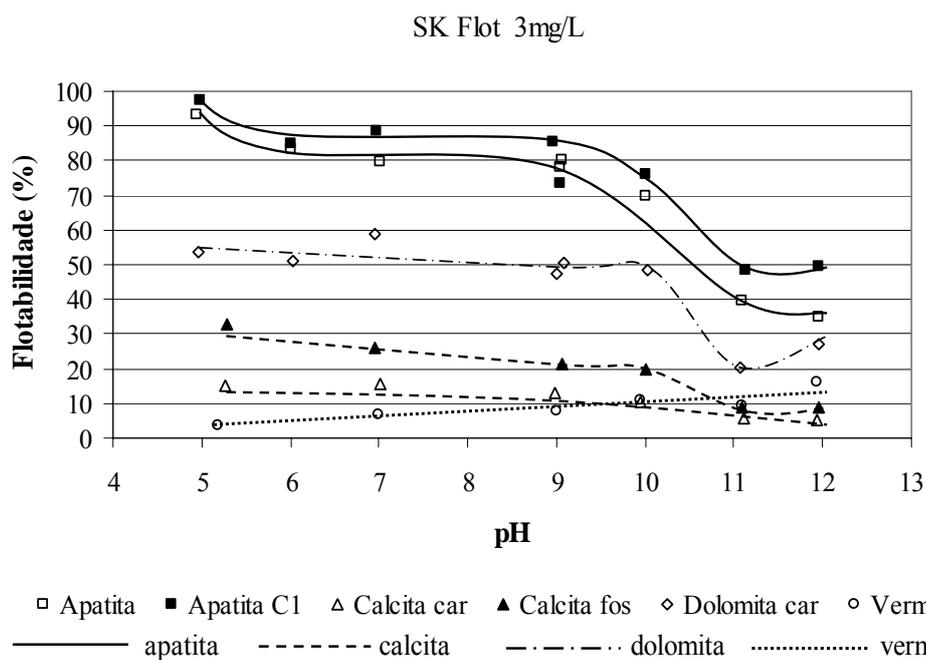


Figura 5.33 – Microflotação com SK Flot (4mg/L) em função do pH da solução.

Ao contrário do esperado, em toda faixa de pH avaliada, a apatita apresentou recuperação maior que a dolomita. Devido ao grande aumento da solubilidade da calcita e dolomita para pH inferior a 8, foram feitos novos testes de microflotação para avaliar o comportamento dos minerais em diversas concentrações do coletor em questão (saponificado) mantendo o pH em 9. Os resultados destes testes estão expostos na Figura 5.34. Como nos diversos reagentes testados nesse trabalho, a seqüência de flotabilidade dos minerais segue a seguinte ordem: apatita > dolomita > calcita<sub>fos</sub> > calcita<sub>car</sub> > vermiculita, de acordo com o critério da menor dosagem de reagente empregada. No entanto, nenhuma concentração analisada mostrou uma perspectiva de separação entre apatita e a ganga carbonatada. SK Flot1214N/16 não se mostrou um coletor promissor para a rota de flotação da dolomita com depressão do fosfato, no entanto, em trabalhos futuros poderia-se testar alguns depressores de fosfato junto com o SK Flot1214N/16.

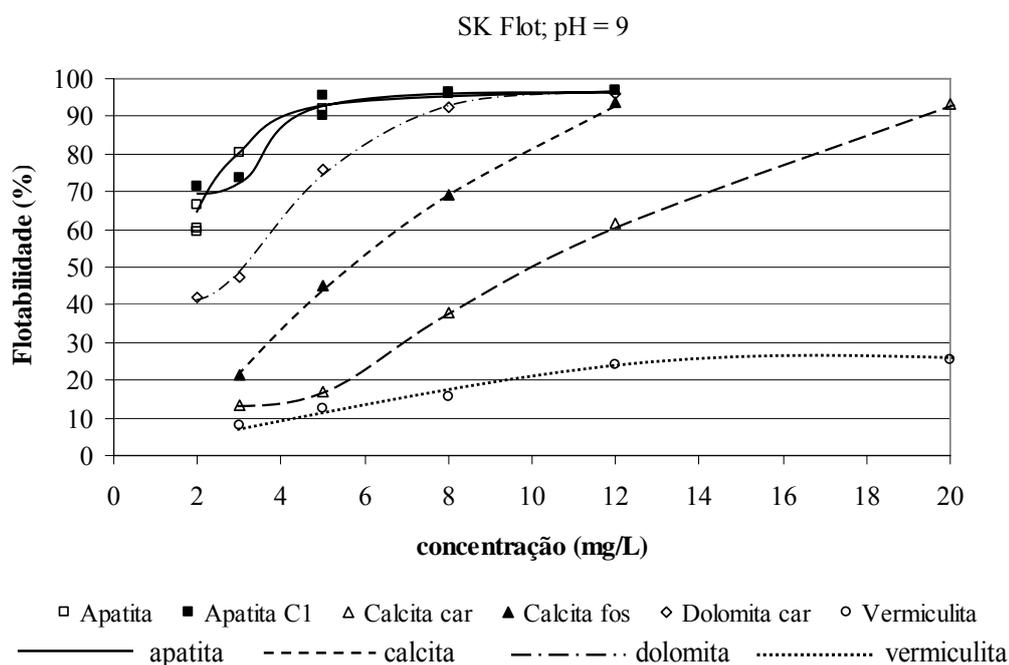


Figura 5.34 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de SK Flot1214N/16.

### 5.2.9 – Considerações sobre os coletores anfotéricos

Uma avaliação da flotabilidade das apatitas com os coletores anfotéricos estudados (berol, MD20156, MD20359 e SK Flot 1214N/16) e com o oleato de sódio foi feita em

função da concentração de cada coletor e está apresentada nas Figuras 5.35 e 5.36. O oleato de sódio foi utilizado apesar de ser aniônico representando os coletores atuais usados para fosfato. A Figura 5.35 mostra que para recuperar 90% de apatita em pH 9 gasta-se cerca de 3,5 mg/L de MD20156; 4,5mg/L de SK Flot1214N/16; 8 mg/L de MD20359; 10mg/L de berol e 13mg/L de oleato de sódio. O consumo de berol não foi muito menor que do oleato de sódio. Os demais reagentes anfotéricos consomem menos coletor para obter a mesma recuperação de apatita. Para a apatita<sub>C1</sub>, apresentada na Figura 5.25, o consumo foi muito semelhante ao da apatita, seguindo a ordem: MD20156 < SK Flot < MD20359 < berol < oleato de sódio, para a faixa de concentração avaliada.

Como mencionado anteriormente os coletores MDs e o SK Flot 1214N/16 apresentam preços superiores aos padrões utilizados industrialmente. Assim, para uma futura aplicação, a dosagem desses produtos necessita atingir consumos específicos que apresente custos de produção compatíveis com os custos usuais, aliado ao custo-benefício de sua utilização. O reagente berol é utilizado industrialmente na Bunge Cajati-SP, então, seria mais fácil realizar uma análise econômica em caso de sua aplicação no minério sílico-carbonatado.

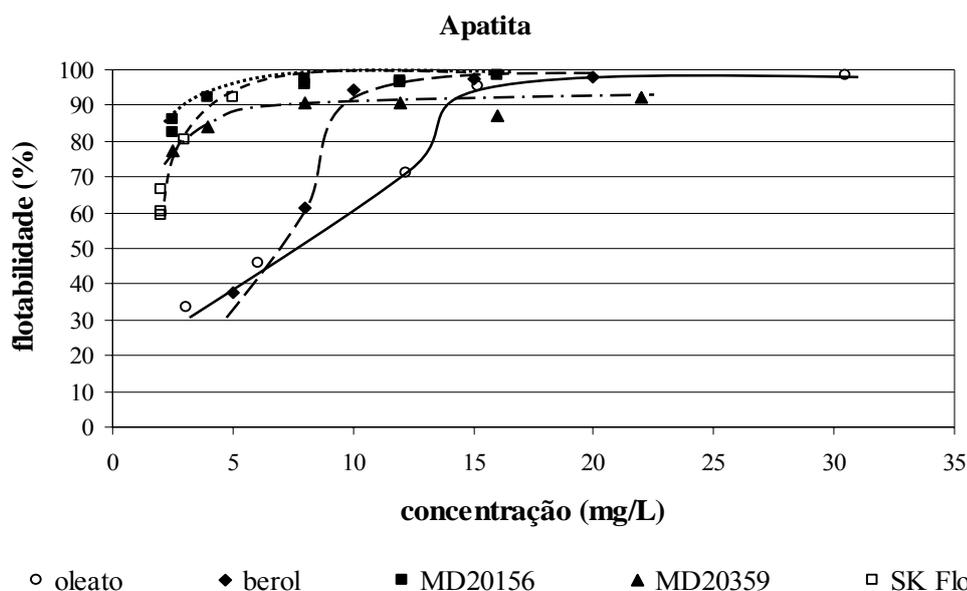


Figura 5.35 – Flotabilidade da apatita em função da concentração dos coletores anfotéricos.

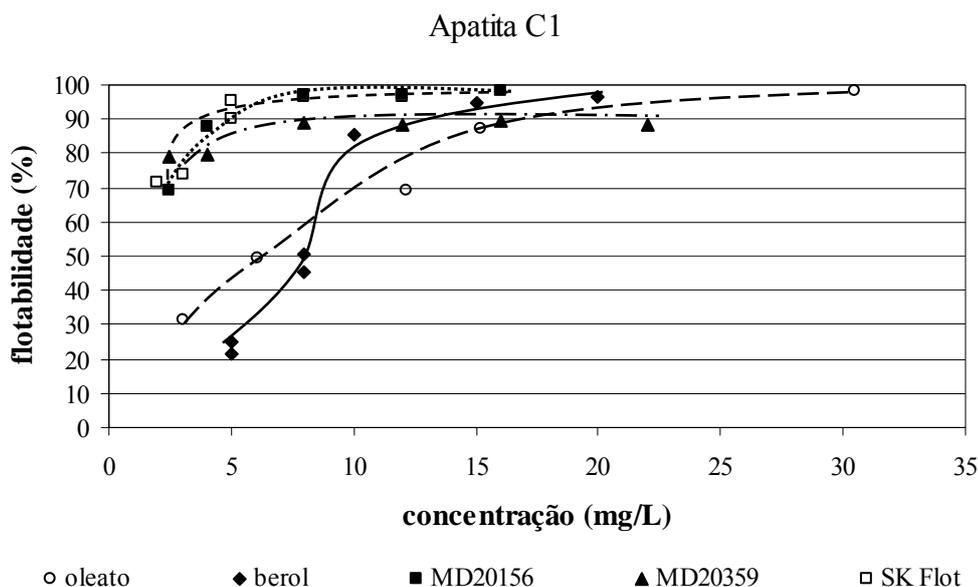


Figura 5.36 – Flotabilidade da apatita<sub>C1</sub> em função da concentração dos coletores anfotéricos.

Contudo, dos coletores anfotéricos testados no minério de Catalão apenas SK FLot1214N/16 não apresentou nenhuma condição de seletividade entre apatita e carbonato. A concentração de berol mais favorável para separação da apatita foi igual a 10mg/L em pH 9, e para o MD20156 e MD20359 a concentração foi de 2,5 mg/L, no mesmo pH. MD20359 foi menos seletivo em relação à ganga silicatada, nas faixas de concentração e pH exploradas, porém a curva para esse reagente mostrou condições para separação apatita/vermiculita. Uma possibilidade para melhorar a seletividade da separação apatita/carbonato com berol e MDs anfotéricos seria utilizar também um depressor para dolomita. Foram testados dois depressores, amido e CMC, e os resultados serão discutidos a seguir.

### 5.3 – Microflotação em Tubo de Hallimond – Coletor e depressor

Para obter seletividade nos sistemas de flotação de minerais levemente solúveis o uso de agentes modificadores orgânicos e inorgânicos é essencial. Os coletores que apresentaram algum potencial para serem utilizados na flotação do minério sílico-carbonatado foram selecionados e novos testes foram feitos na presença de dois polímeros depressores, amido de milho e carboximetilcelulose (CMC). Como coletores

aniônicos foram testados o oleato de sódio, o MC711 e o Flotisor V3900-1 e como coletores anfotéricos o MD20156, o MD20359 e o berol.

O amido de milho é empregado como depressor da ganga em todas as plantas brasileira de flotação de fosfato (GUIMARÃES et al., 2005; BARROS et al., 2001; LEAL FILHO, 1999; LEAL FILHO et al., 2000; SAMPAIO et al., 2001). A CMC também é indicada como um depressor eficiente para minérios fosfáticos (ZHENG e SMITH, 1997). A CMC utilizada é comercializada pela Akzo Nobel com o nome de deprimin 267. A CMC é produzida por reações químicas da celulose com soda cáustica e ácido acético monoclorado.

Para os ensaios de microflotação, após condicionamento com depressor, a solução de coletor foi adicionada à suspensão em concentração tal que a concentração final dos reagentes fosse a desejada. No entanto, o condicionamento do depressor e mineral ocorreu em concentrações mais elevadas que as citadas nas figuras a seguir.

A vermiculita não foi avaliada nos testes com depressor, pois para as condições de coletor escolhidas esse mineral não apresentou recuperação maior que 15%.

### ***5.3.1 – Microflotação com coletores aniônicos e depressores***

Os testes com os depressores e o oleato de sódio foram executados para uma concentração fixa de oleato de sódio igual a  $4 \times 10^{-5} \text{M}$  e pH 9. O efeito da adição do amido de milho no sistema pode ser observado pelos resultados apresentados na Figura 5.37. A adição de amido em concentrações finais de 1,5mg/L reduziu a flotabilidade da dolomita e também da apatita consideravelmente. Redução de 47, 66 e 53% para apatita, apatita<sub>C1</sub> e dolomita, respectivamente. Não foi observado nenhum efeito para calcita porque para essa dosagem de oleato a calcita não flutuou. O índice de recuperação de 6% apresentado nos testes pode ser devido a arraste hidráulico, lembrando que o condicionamento do depressor foi de 5 min e do coletor 7 min, após esse tempo (12min) a solução mostrava-se turva pela presença de partículas finas de calcita que foram arrastadas pelas bolhas de gás.

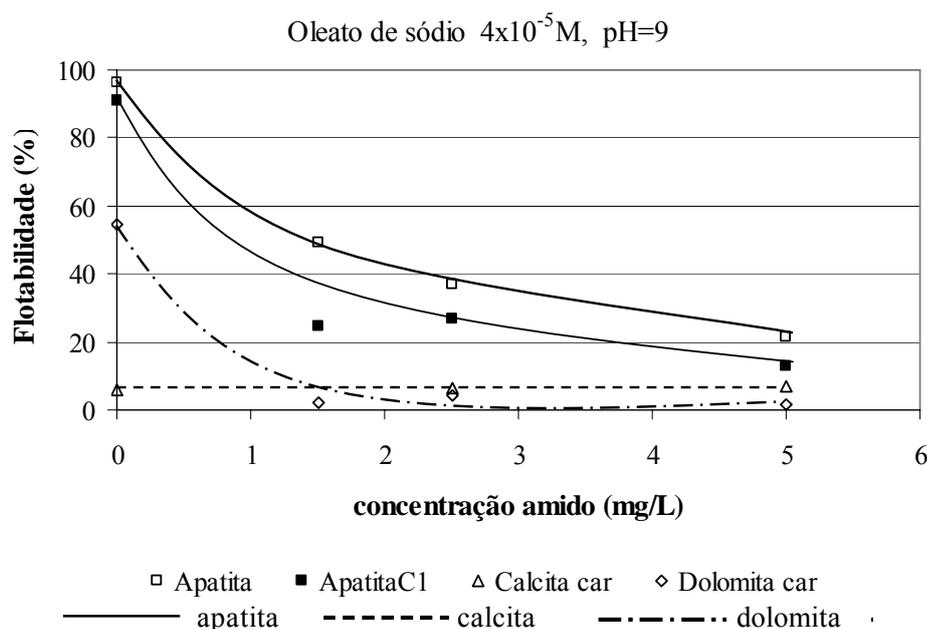


Figura 5.37 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de oleato igual a  $4 \times 10^{-5} \text{M}$ .

A adsorção do amido na superfície dos minerais é um mecanismo com interações químicas e provavelmente as ligações de hidrogênio participam do mecanismo global de adsorção. A interação ocorre entre grupos hidroxila (OH) existentes na estrutura do amido e cátions metálicos hidroxilados (MOH) existentes na estrutura cristalina dos minerais. SOMASUNDARAN (1969) e ARAUJO et al. (2006) concluíram que formase uma ligação química forte entre os sítios Ca na superfície dos minerais e as macromoléculas de amido adsorvidas. A Figura 5.38 mostra as isotermas de adsorção de amilopectina, amilose, amido de batata e amido de mandioca na fluorapatita em pH 10, determinadas por ARAUJO et al. (2006). A forma da curva sugere mecanismo de adsorção química para todos os amidos avaliados, sendo que a densidade de adsorção seguiu a seguinte ordem: amilopectina > amido de mandioca e batata > amilose.

No entanto, o mecanismo de adsorção do amido depende da compatibilidade estérica dos grupos hidroxila e grupos MOH dos minerais ( $M = \text{metal}$ ), que pode ser influenciada pela cristalinidade e substituições isomórficas. LEAL FILHO (1999) concluiu que a maior ou menor habilidade do amido para deprimir seletivamente calcita, por exemplo, vai variar de depósito para depósito. No caso do minério sílico-carbonatado, explorado nesse trabalho, a Figura 5.37 vem mostrar que o efeito

depressor do amido junto com o coletor oleato de sódio não foi seletivo entre dolomita e apatita. A adição de amido reduziu significativamente a flotação da apatita o que pode prejudicar seriamente o processo de flotação.

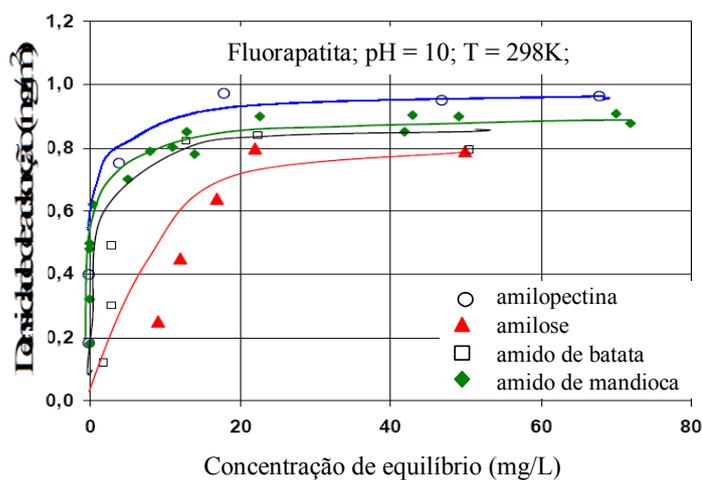


Figura 5.38 – Isotermas de adsorção de amido na fluorapatita.

Os testes de microflotação dos minerais com a mistura dos reagentes CMC e oleato de sódio estão descritos na Figura 5.39. De forma semelhante aos resultados obtidos para o amido, a CMC também deprimiu a dolomita e a apatita. A redução da flotabilidade em relação à apatita foi menos acentuada, em torno de 22%. Em contrapartida para apatita<sub>C1</sub> e dolomita foi de 57 e 52%, respectivamente, para concentração de CMC igual a 1,5mg/L. No entanto, a CMC também não se mostrou depressor seletivo para a flotação destes minerais com oleato de sódio.

O estudo feito por ZHENG e SMITH (1997) comparando depressores de dolomita constatou que a CMC é um depressor seletivo para dolomita, ou seja, deprime a dolomita sem afetar a flotabilidade da apatita. O mecanismo da adsorção da CMC na dolomita foi descrito como interações fortes entre os vários grupos carboxilato com os sítios ativos do metal na superfície mineral, impedindo, desse modo, a adsorção do coletor. A incapacidade da CMC para deprimir apatita foi justificada pela falta de grupos carbonato na superfície do mineral. Os sítios de fosfato presentes na superfície prejudicam a ligação do grupo carboxilato.

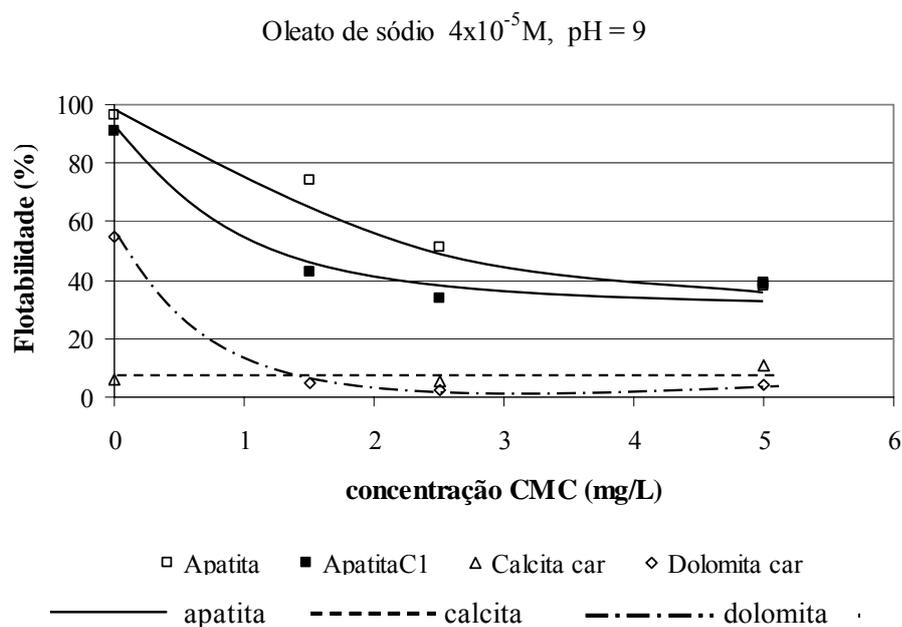
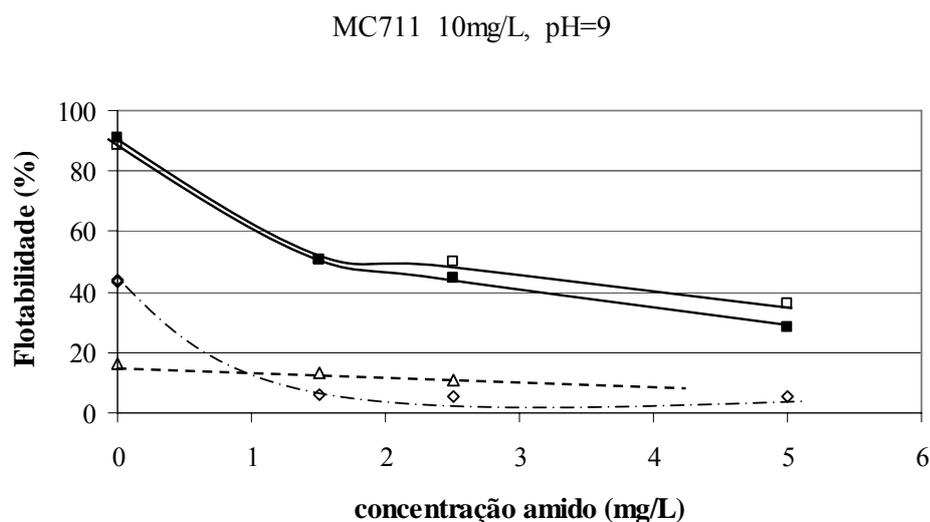


Figura 5.39 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de oleato igual a  $4 \times 10^{-5} \text{M}$ .

Comparando a flotabilidade da apatita com oleato de sódio na presença de amido e CMC, Figuras 5.37 e 5.39, nota-se que foi obtida 40% de recuperação de apatita quando o oleato ( $4 \times 10^{-5} \text{M}$ ) foi misturado a CMC (5mg/L) e apenas 20% na presença do amido (5mg/L), o que pode justificar os mecanismos propostos anteriormente para os dois depressores, a CMC tem maior dificuldade de interagir com a superfície da apatita que o amido.

Resultados de microflotação dos minerais com o coletor MC711 (sulfossuccinato), em concentração 10mg/L e pH 9, e o depressor amido de milho são mostrados na Figura 5.40. A mistura do coletor com o depressor CMC é apresentada na Figura 5.41.

Observa-se na Figura 5.40 que aumentando a concentração de amido adicionada na suspensão até 5mg/L a flotabilidade da dolomita, apatita e calcita com MC711 diminuiu. O amido em uma dosagem de 5mg/L foi capaz de deprimir a dolomita, a recuperação passou de 44% para 5%. Porém, o uso industrial desse depressor junto com o coletor MC711 seria inadequado já que reduziria também a recuperação de apatita no concentrado. Nas condições avaliadas, a adição de 5mg/L de amido e 10mg/L de MC711 recuperou cerca de 30% de apatita.



□ Apatita   ■ ApatitaC1   △ Calcita car   ◇ Dolomita car

Figura 5.40 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de MC711 igual a 10mg/L.

A utilização do MC711 junto com a CMC merece estudos mais detalhados em nível de bancada. A Figura 5.41 mostrou que com adição de 5mg/L de CMC à suspensão a flotação de calcita e dolomita com MC711 foi inibida e a flotabilidade da apatita se manteve em níveis de 73%. Aumentando a concentração de depressor até 10mg/L a recuperação de apatita se mantém acima de 60%. Comparando esses resultados com aqueles apresentados na Figura 5.40, onde a flotabilidade da apatita foi de 30 a 35%, conclui-se que o conjunto CMC e MC711 foi mais seletivo que o conjunto amido e MC711.

A avaliação da interação do flotador V3900-1 (succinato) com o amido de milho e com a CMC pode ser feita pela análise das Figuras 5.42 e 5.43. A Figura 5.42 mostra os resultados dos testes de microflotação das apatitas, dolomita e calcita<sub>fos</sub> com o aumento da concentração de amido até 5mg/L, mantendo a concentração do coletor em 2mg/L e pH 9. A adição de 1,5 mg/L de amido foi suficiente para reduzir a flotabilidade da dolomita e calcita para níveis menores que 10%. Nessa concentração a recuperação de apatita e apatitaC<sub>1</sub> foi de 85% e 75%, respectivamente. Adicionando-se uma quantidade maior de amido de milho, 5mg/L, foi possível recuperar apenas 44% de apatita, o coletor e depressor disputaram a superfície do mineral com vantagem para o depressor.

Uma possível condição de separação apatita/dolomita/calcita seria na faixa de concentração de amido de 1,5 a 2,5mg/L em pH 9 e dosagem de flotador de 2mg/L.

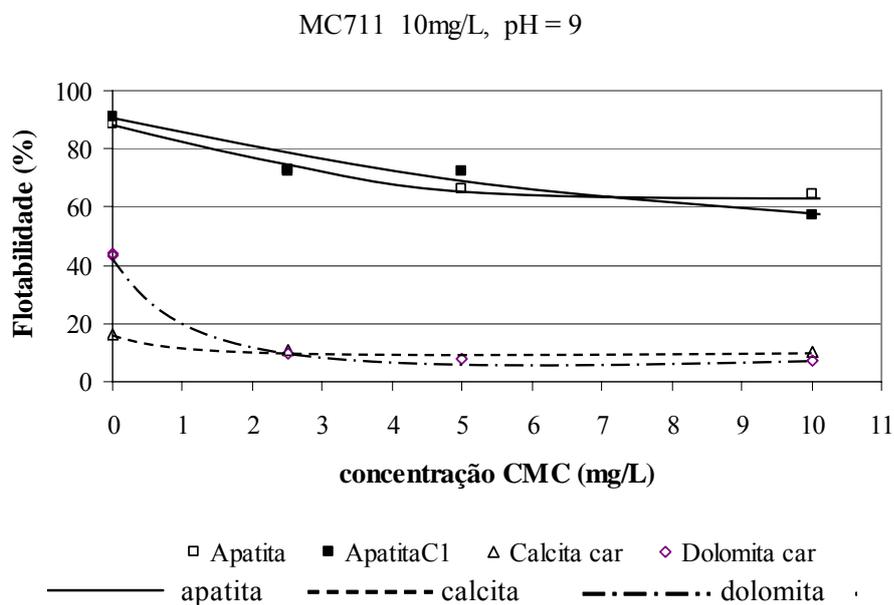


Figura 5.41 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de MC711 igual a 10mg/L.

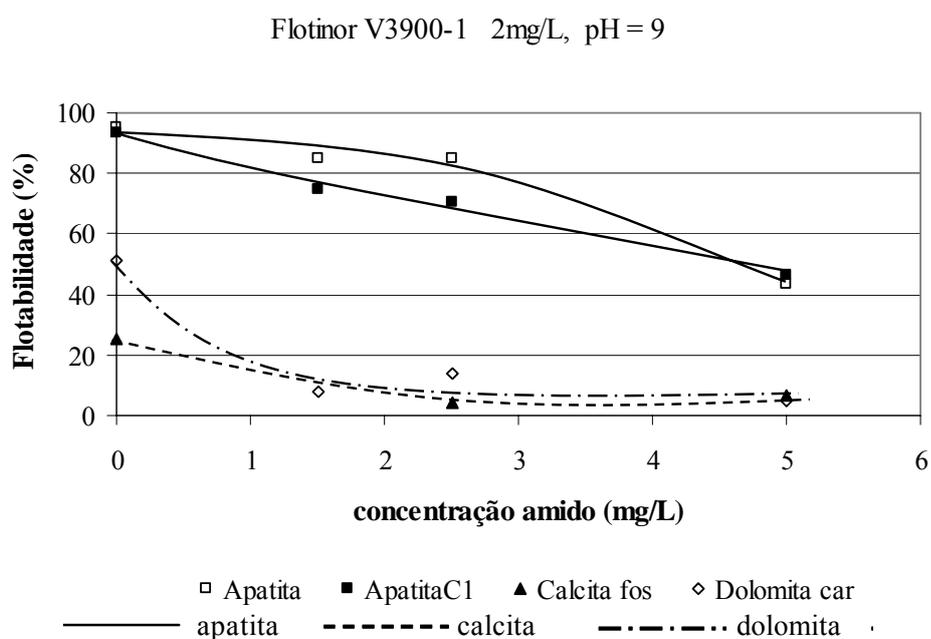


Figura 5.42 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de flotador igual a 2mg/L.

Os resultados da depressão dos minerais com a variação da concentração de CMC apresentados na Figura 5.43 mostram que concentrações de 2,5 mg/L e de 5 mg/L de CMC foram necessárias para deprimir, respectivamente a flotabilidade de calcita e dolomita. Com o flotador como coletor a CMC evidenciou que tem pouca capacidade para deprimir a apatita, aumentando a concentração de depressor até 10mg/L em pH 9 a recuperação de apatita foi maior que 80%. Em uma ampla faixa de dosagem de CMC, de 5 a 10mg/L, existe uma diferença de flotabilidade de pelo menos 80% entre a apatita, que é flotada, e a dolomita e calcita que mantêm flotabilidade de 10%.

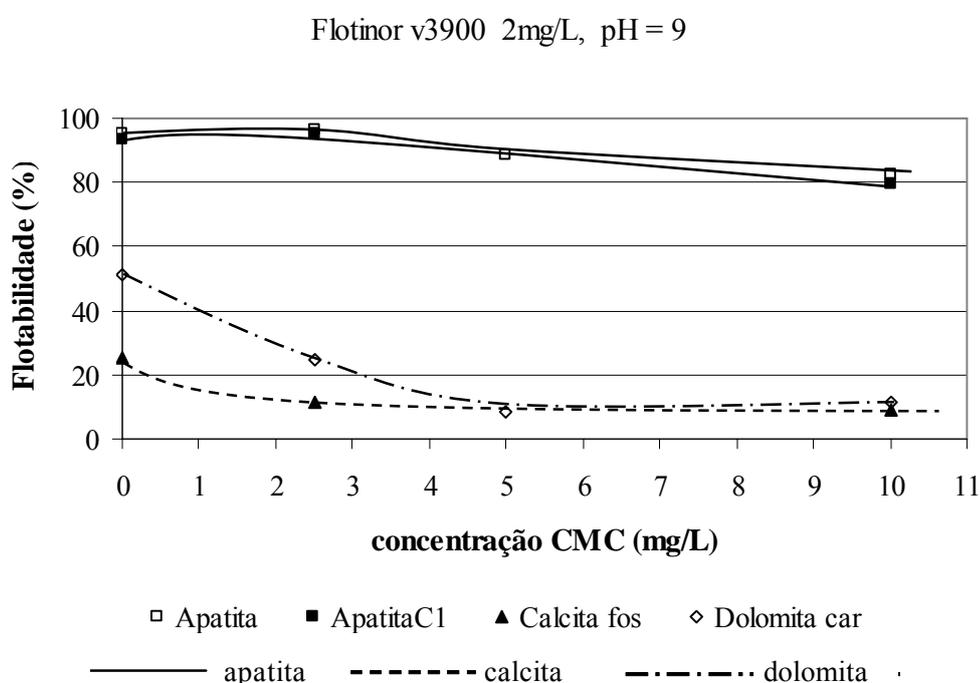


Figura 5.43 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de flotador igual a 2mg/L.

Em geral a CMC foi mais seletiva que o amido para deprimir os minerais de ganga frente aos coletores aniônicos avaliados. A mistura de reagentes menos seletiva, na faixa de pH e concentrações testadas, foi entre amido de milho e oleato de sódio. A mistura mais eficiente para promover a separação de fosfato e ganga foi entre CMC e flotador V3900-1, em segundo lugar MC711 e CMC, que também apresentou resultados que merecem estudos futuros.

### 5.3.2 – Microflotação com coletores anfotéricos e depressores

Objetivando-se verificar a depressão seletiva de calcita e dolomita com amido e CMC foram realizados testes de microflotação com os coletores anfotéricos MD20156, MD29359 e berol (sarcosinatos).

Os resultados dos testes obtidos em pH 9 com MD20156 (4mg/L) variando a concentração de amido de milho estão na Figura 5.44. A flotabilidade da dolomita e apatita diminuiu com aumento da quantidade de amido adicionada. A possível separação dos minerais ficou restrita a uma faixa de concentração de 2,5 mg/L de amido e 4mg/L de MD20156 em pH 9, onde a flotabilidade da apatita e apatitaC<sub>1</sub> foi de 82 e 73% e da dolomita e calcita menor que 10%.

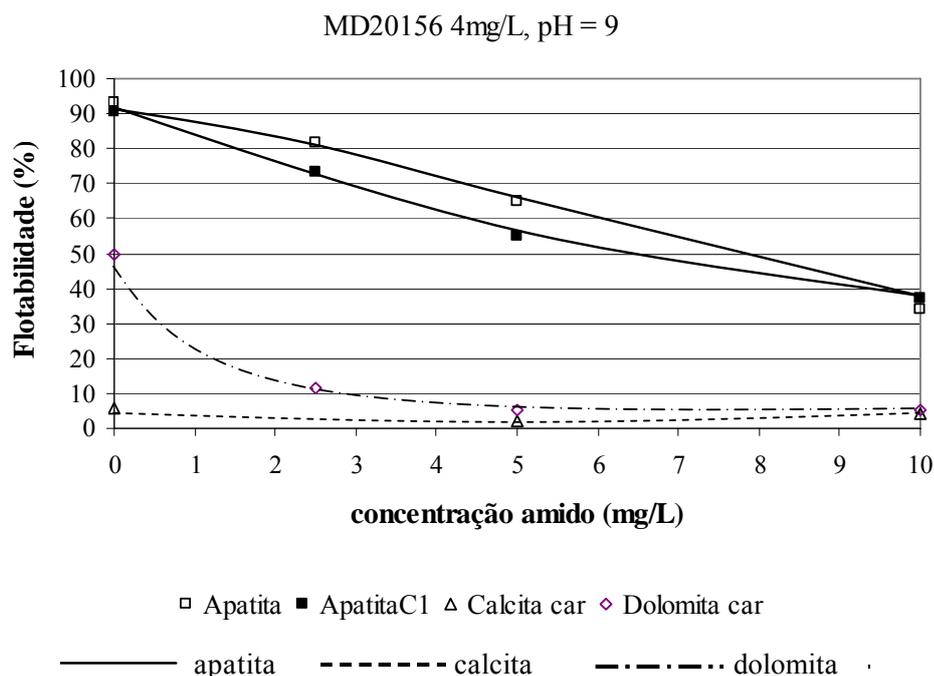


Figura 5.44 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de MD20156 igual a 4mg/L.

A microflotação com CMC e MD20156, 4mg/L, está descrita na Figura 5.45. Os resultados obtidos em pH 9 mostram um ampla faixa de dosagem de CMC onde seria possível separar a apatita da dolomita e calcita. A flotabilidade da apatita foi maior que 93% para toda faixa de concentração de CMC avaliada, de 2,5 a 15mg/L, enquanto a da

apatitaC<sub>1</sub> diminuiu até 72% em dosagens de depressor de 10mg/L a 15 mg/L. A flotabilidade dos minerais de ganga manteve-se abaixo de 10% em concentrações de CMC maiores que 5mg/L.

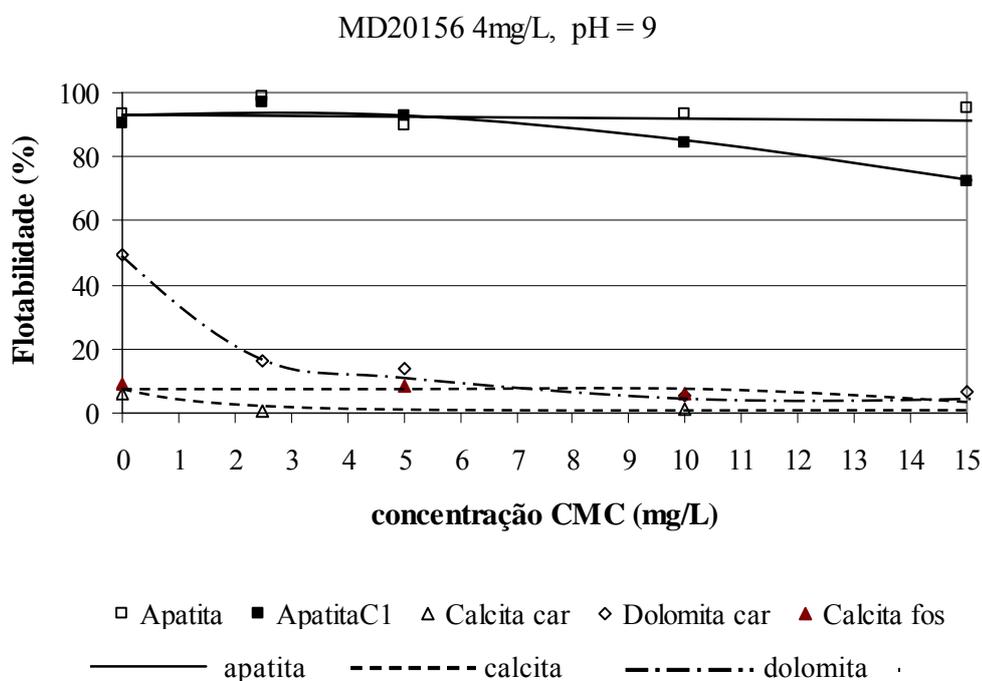


Figura 5.45 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de MD20156 igual a 4mg/L.

O outro coletor anfotérico da família dos MDs avaliados foi o MD20359, 3mg/L, os resultados de microflotação obtidos com amido e CMC em pH 9 estão indicados nas Figuras 5.46 e 5.47.

A curva mostrada na Figura 5.46 é muito parecida com a curva do MD 20156, Figura 5.44, a flotabilidade de todos os minerais diminuiu com aumento da dosagem de amido até 10mg/L. Uma janela de flotabilidade de 80% e 70% para apatita e apatitaC<sub>1</sub>, respectivamente, em relação aos minerais calcita e dolomita foi observada para concentração de amido de 2,5mg/L.

A Figura 5.47 mostra que toda faixa de concentração de CMC avaliada foi seletiva para o sistema apatita/minerais de ganga. A diferença na flotabilidade da apatita e ganga foi

de pelo menos 78% para dosagem de CMC de 2,5 a 10mg/L, e dosagem de MD20359 de 3mg/L.

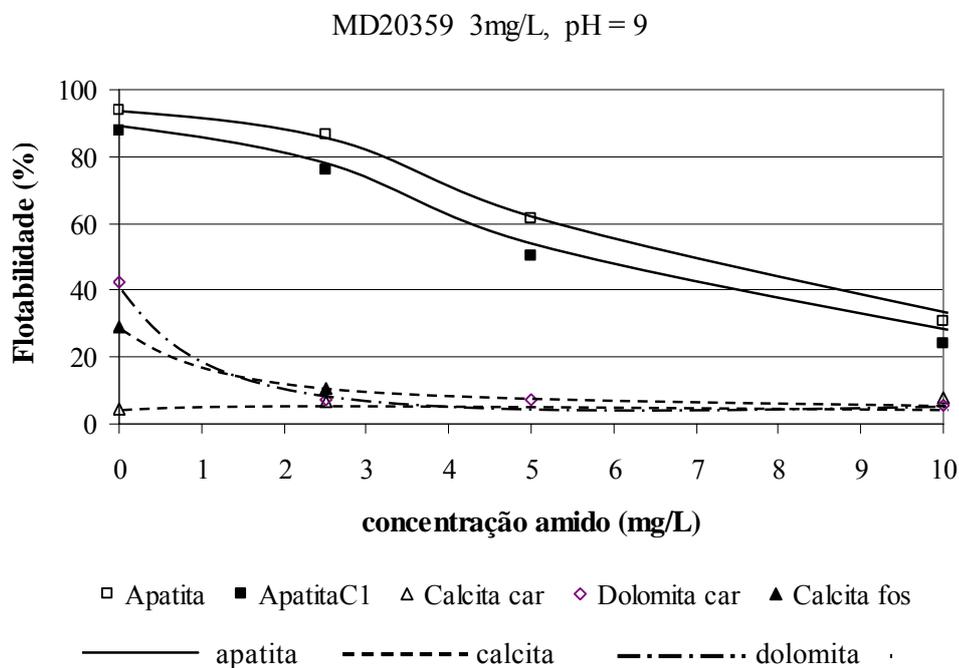


Figura 5.46 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de MD20359 igual a 3mg/L.

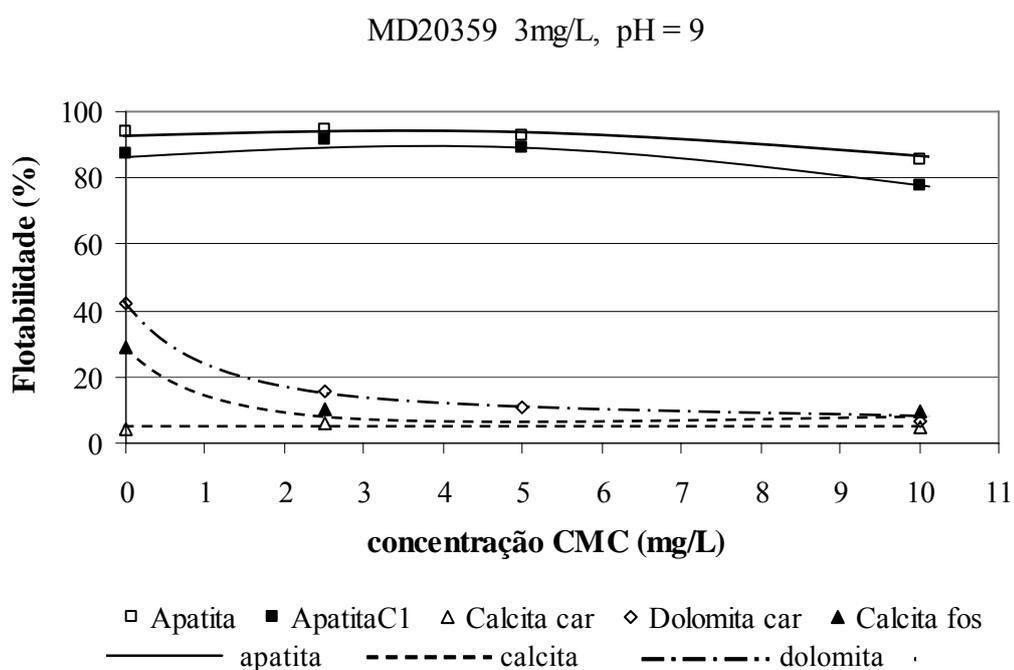


Figura 5.47 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de MD20359 igual a 3mg/L.

Os resultados para o coletor berol, mostrados nas Figuras 5.48 e 5.49, foram semelhantes aos obtidos para o coletor aniônico oleato de sódio. A curva da Figura 5.48 não mostra nenhuma condição de dosagem de amido que possibilite a separação de apatita e dolomita em pH 9 com 12mg/L de berol. O amido deprimiu a apatita consideravelmente. Na Figura 5.49 os resultados deixam evidente que também com o berol a CMC tem poder depressor menor sobre a apatita do que o amido. A Figura 5.49 mostrou ainda que a dosagem de 2,5mg/L de CMC foi a condição que apresentou a maior diferença de flotabilidade entre a apatita e demais minerais, nessa concentração de CMC a recuperação de apatita foi cerca de 80%, de apatitaC<sub>1</sub> de 68%, de dolomita 16% e das calcitas 10%.

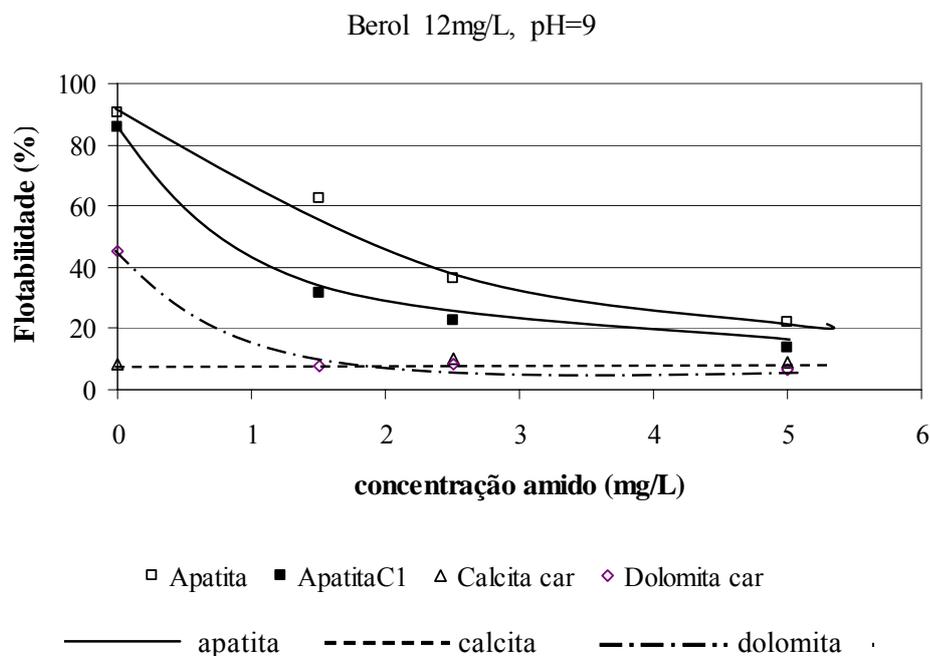


Figura 5.48 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de amido, concentração de berol igual a 12mg/L.

Para os coletores anfotéricos, similarmente aos coletores aniônicos, a carboximetilcelulose foi um depressor mais eficiente para o sistema apatita/carbonato que o amido. A interação desse reagente com a apatita foi menos significativa que a interação observada pelo amido de milho e a apatita, ou seja, a CMC não diminuiu a recuperação da apatita tanto quanto o amido. Dos sarcosinatos avaliados as misturas entre MD20156 e CMC e entre MD20359 e CMC foram seletivas para flotar o minério

sílico-carbonatado. Para esses dois coletores, em pH 9 a possibilidade de separação apatita/ganga foi identificada para toda faixa de dosagem de CMC avaliada.

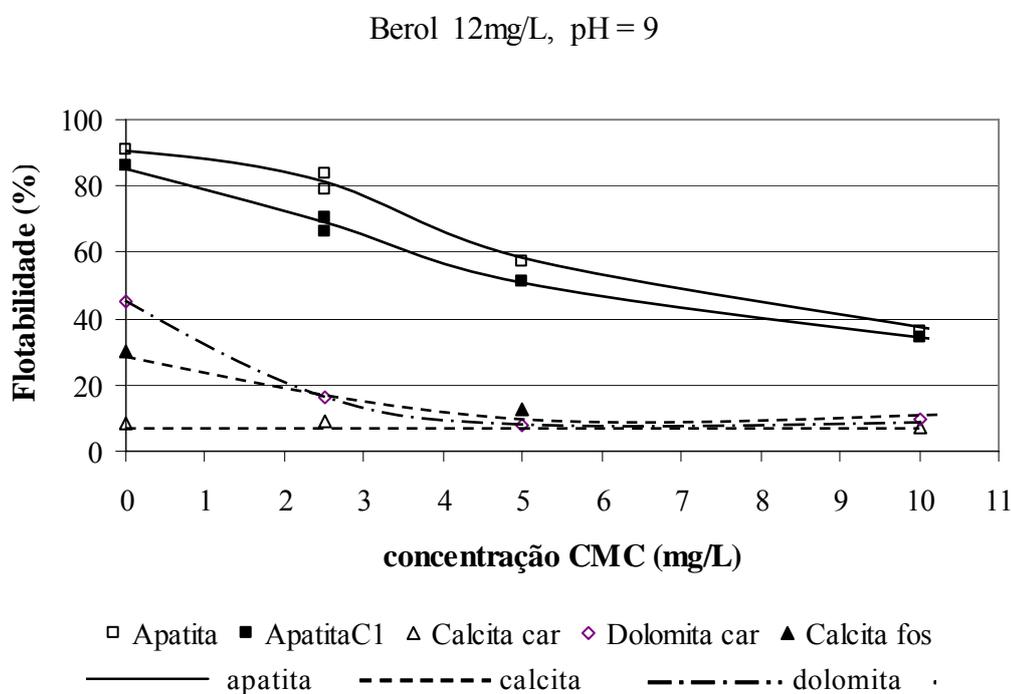


Figura 5.49 – Microflotação em pH 9 variando a concentração de CMC, concentração de berol igual a 3mg/L.

#### 5.4 – Determinação da Carga Elétrica de Superfície

O conhecimento das características eletrocinéticas dos minerais é fundamental, pois a carga ou potencial superficial indica os mecanismos envolvidos na adsorção dos reagentes de flotação nas superfícies desses minerais. Neste trabalho, para determinar o potencial zeta o eletrólito indiferente utilizado em todos os ensaios foi o  $\text{KNO}_3$   $10^{-3}\text{M}$ .

##### 5.4.1 – Potencial zeta dos minerais em função do pH

As propriedades eletrocinéticas dos minerais variam de acordo como o grau de substituição iônica da estrutura cristalina. Assim, apatitas de diferentes origens podem não ter pontos de carga zero essencialmente similares. Na literatura pode ser observada uma grande variação no valor do ponto isoelétrico da apatita (SOMASUNDARAN et

al., 1985; OFORI AMANKONAH et al., 1985; MISHRA, 1978; CHANDER e FUERSTENAU, 1979; HANNA e SOMASUNDARAN, 1976; BARROS, 2005; GUIMARÃES, 1997).

O potencial zeta das apatitas investigadas neste estudo em faixa ampla de pH pode ser observado na Figura 5.50. A variação do potencial zeta em função do pH para as apatitas somente se diferenciou significativamente em faixa ácida de pH, condicionada pelos valores do pH do ponto isoelétrico (PIE) da apatita e apatitaC<sub>1</sub>, 4,5 e 3,5, respectivamente. Em meio neutro e alcalino a superfície da apatita está carregada negativamente. MISHRA (1978) testando apatitas de diferentes depósitos encontrou uma faixa de valores de pH do ponto isoelétrico variando de 3,5 a 6,7, dependendo do depósito, ou seja, da composição das apatitas. PUGH e STENIUS (1985) determinaram o PIE da apatita em pH 3. PARKS (1975) citou valores do pH do PIE da fluorapatita variando numa faixa entre 4 e 6.

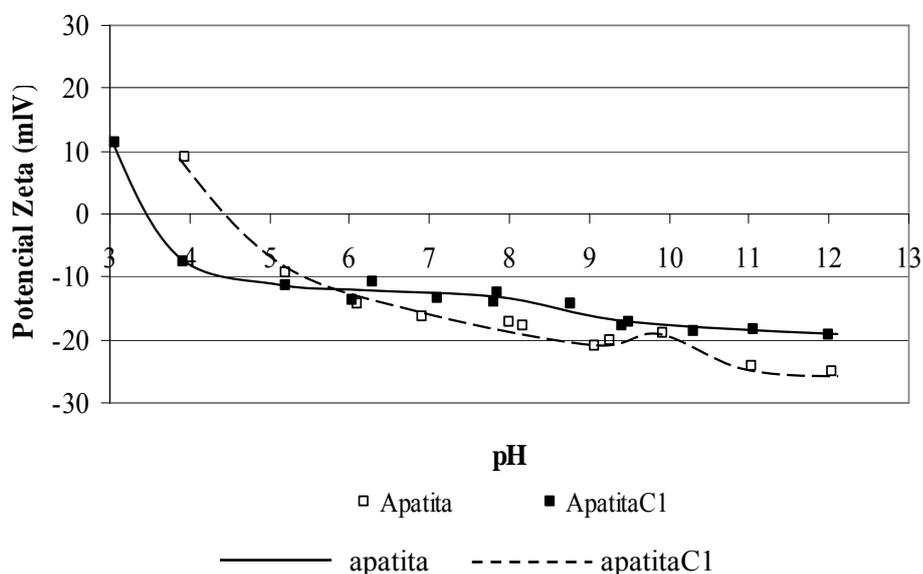


Figura 5.50 – Potencial zeta das apatitas em função do pH ( $\text{KNO}_3$   $10^{-3}\text{M}$ ).

O potencial zeta das calcitas e dolomitas em função do pH da suspensão pode ser visualizado respectivamente nas Figuras 5.51 e 5.52. Como a solubilidade da calcita e da dolomita aumenta muito em pH menor que 8, os resultados do potencial zeta obtidos com o Zeta Meter nessa faixa de pH não são reprodutíveis. Devido a isso optou-se por

manter o pH sempre acima de 8. A superfície de calcita<sub>car</sub> e calcita<sub>fos</sub> na faixa de pH mostrada na Figura 5.51 se manteve carregada negativamente. Não foi identificado o PIE das calcitas por esta metodologia, utilizando medidas do movimento eletroforético (Zeta Meter). A Figura 5.52 mostra o pH do PIE da dolomita<sub>car</sub> igual a 7,8. VIANA (1981) apontou o pH do PIE da dolomita como 7,96. Para dolomita<sub>fos</sub> também não foi identificado o PIE na faixa de pH testada, maior que 8. De acordo com os resultados apresentados acima, a superfície dos minerais está negativamente carregada na faixa de pH de 9 a 12.

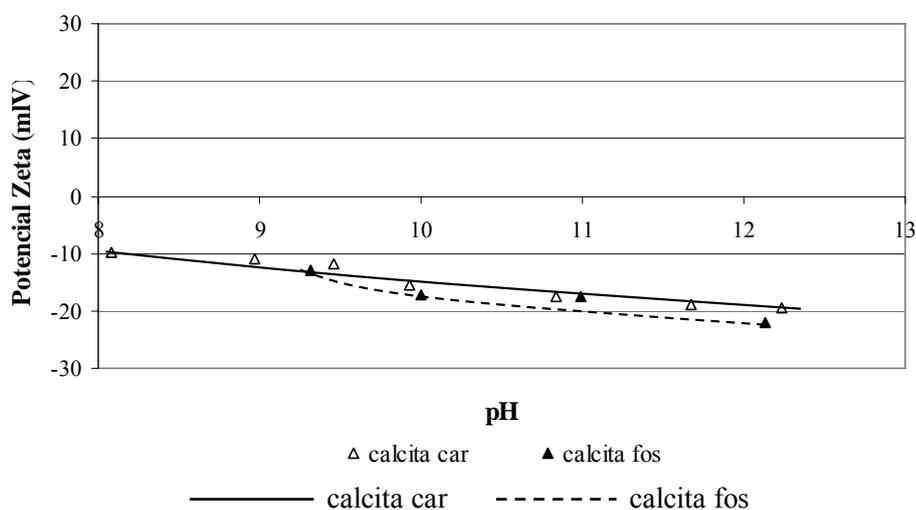


Figura 5.51 – Potencial zeta das calcitas em função do pH ( $\text{KNO}_3$   $10^{-3}\text{M}$ ).

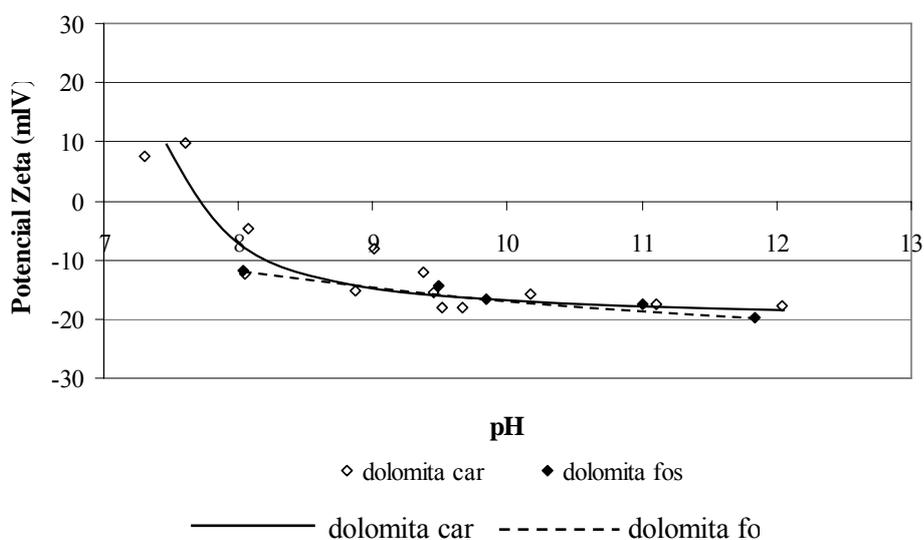


Figura 5.52 – Potencial zeta das dolomitas em função do pH ( $\text{KNO}_3$   $10^{-3}\text{M}$ ).

O potencial zeta da vermiculita em faixa ampla de pH pode ser observado na Figura 5.53. Em pH maior que 2 a superfície desse silicato está carregada negativamente. Segundo LEAL FILHO (1999) e VIANA (2006) o ponto de carga zero dos silicatos se concentra em faixa ácida. O potencial zeta da vermiculita, determinado por ASSIS (1996) na faixa de pH entre 6 e 11, apresentou valores negativos, ilustrados na Figura 5.53.

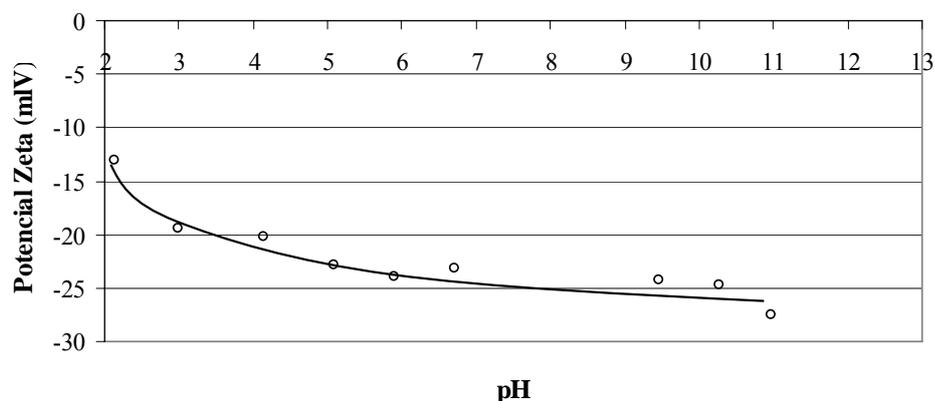


Figura 5.53 – Potencial zeta da vermiculita em função do pH ( $\text{KNO}_3$   $10^{-3}\text{M}$ ).

Outro método foi utilizado para determinar o ponto isoelétrico dos minerais foi o método de *Mular & Roberts* (M & R) (MULAR E ROBERTS, 1966). A condição de carga zero (PIE) determinada para apatita foi em pH igual a 7,4 e para apatita $C_1$  em pH igual a 7,2. Os resultados dos testes estão descritos na Figura 5.54. De acordo com os dados obtidos por SOMASUNDARAN e OFORI AMANKONAH (1985) o PIE da apatita ocorre em pH igual a 7,4. GUIMARÃES (1997) e FREIRE (2003) determinaram por essa mesma metodologia o PIE para apatita em pH 7,1 e 7,0 respectivamente. BARROS (2005) descreveu valores do PIE das apatitas de Catalão, Tapira e Salitre variando entre pH 5 e 8. Para todos os depósitos citados, os valores de potencial zeta foram distintos para a apatita primária e secundária.

As Figuras 5.55 e 5.56 mostram os resultados dos experimentos para determinação do PIE por *Mular & Roberts* realizados para calcitas e dolomitas, respectivamente. A Figura 5.55 indica que o pH do PIE da calcita $_{fos}$  é 9,8 e da calcita $_{car}$  é 9,9. Segundo a Figura 5.56 o pH do PIE de dolomita $_{car}$  e dolomita $_{fos}$  é igual a 9,7. Estes resultados estão

de acordo com a literatura. PUGH e STENIUS (1985), PARKS (1975) e MISHRA (1978) determinaram o pH do PIE da calcita como 9,5, 9,5 e 8,2, respectivamente. Segundo PUGH e STENIUS (1985) os valores do pH do PIE da calcita podem variar de 7,2 a 10,5 devido aos diferentes métodos de preparação das amostras, ao tempo de condicionamento e às técnicas de medida do potencial zeta distintas. FREIRE (2003) apontou o PIE da dolomita em pH igual a 9,0 e PARKS (1975) em  $\text{pH} < 8,5$ .

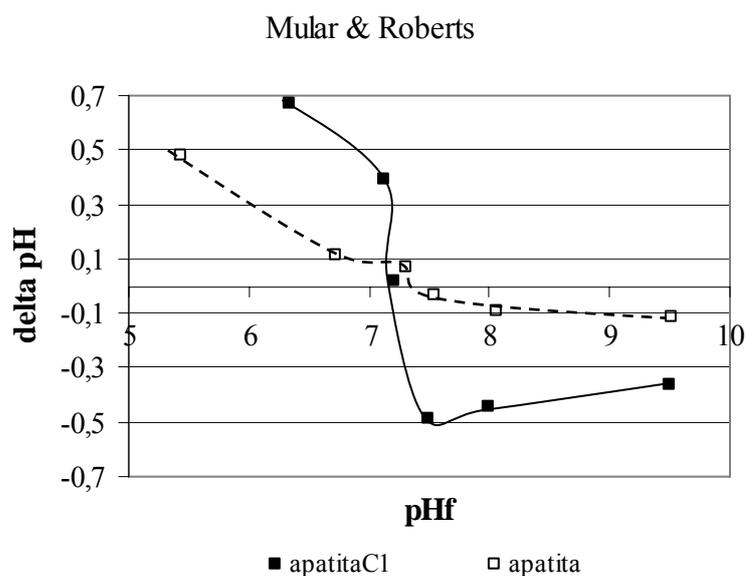


Figura 5.54 – Condição de carga zero para apatitas pela metodologia de *M & R*.

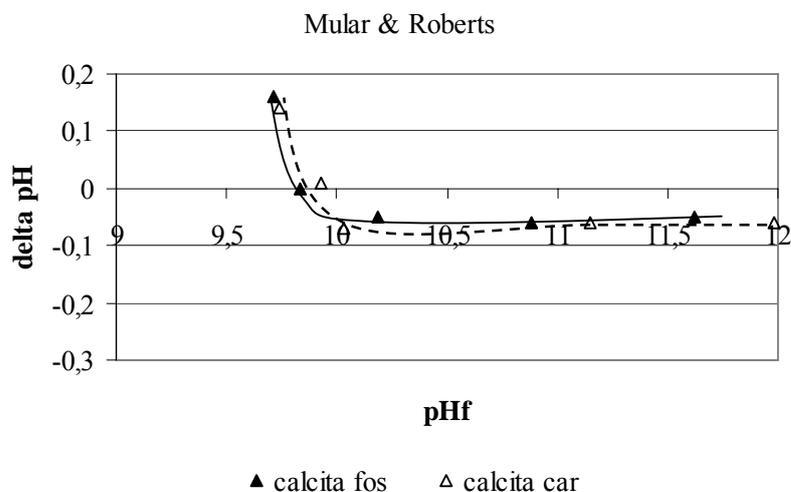


Figura 5.55 – Condição de carga zero para calcitas pela metodologia de *M & R*.

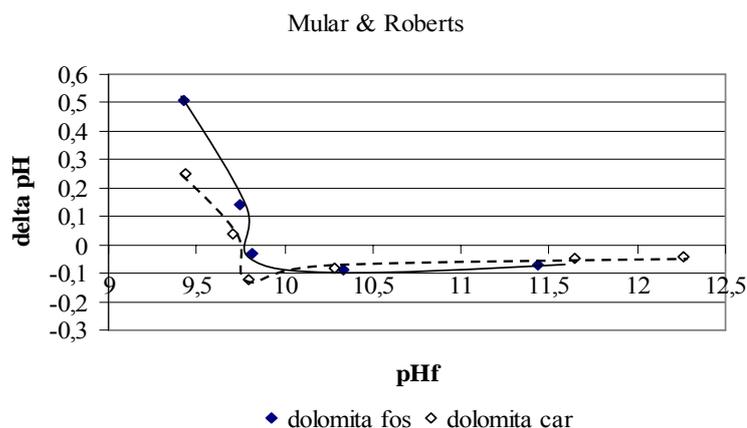


Figura 5.56 – Condição de carga zero para dolomitas pela metodologia de *M & R*.

As determinações feitas com a vermiculita pelo método proposto por MULAR E ROBERTS (1966) estão mostradas na Figura 5.57. De acordo com a figura o PIE da vermiculita ocorre em meio fortemente ácido, pH igual a 1,5, como era esperado uma vez que esse mineral é um silicato.

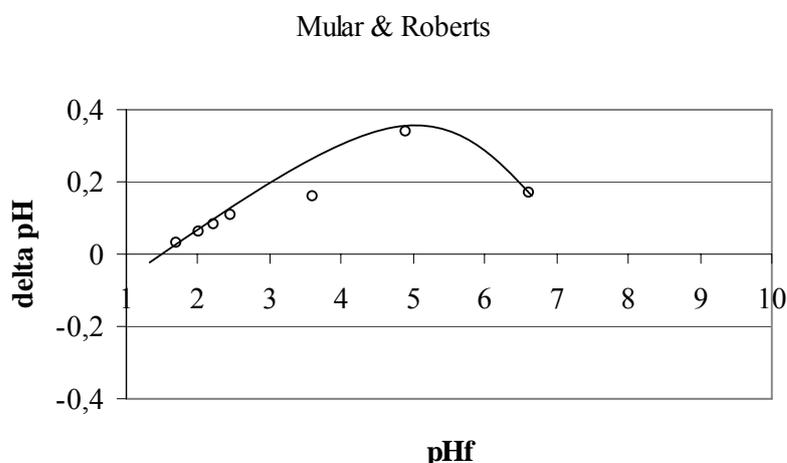


Figura 5.57 – Condição de carga zero para vermiculita pela metodologia de *M & R*.

#### 5.4.2 – Potencial zeta dos minerais em função de $pCa$ e $pMg$

A presença dos íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  em meio alcalino pode influenciar significativamente o comportamento da flotação de minérios fosfáticos. Como discutido anteriormente os hidróxi-complexos  $CaOH^+$  e  $MgOH^+$  podem adsorver especificamente na superfície dos minerais, inclusive da ganga, ativar a adsorção do coletor e aumentar a recuperação da flotação. O controle desses íons na polpa é fundamental.

As Figuras 5.58 e 5.59 demonstram o efeito da adição dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , respectivamente, no potencial zeta dos minerais estudados neste trabalho.

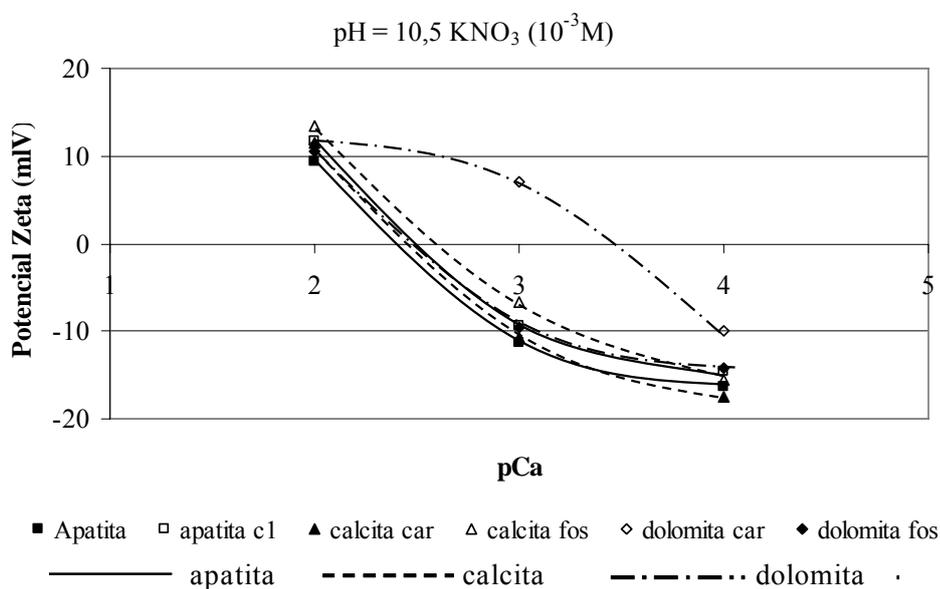


Figura 5.58 – Potencial zeta dos minerais em função da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ .

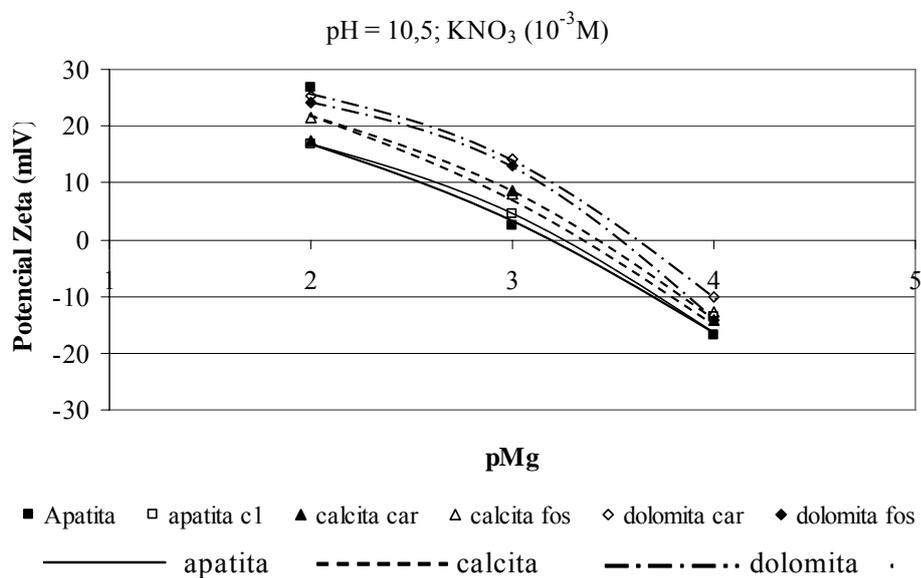


Figura 5.59 – Potencial zeta dos minerais em função da concentração de  $\text{Mg}^{2+}$ .

Os valores de pCa e pMg foram determinados para condição de pH igual a 10,5 e em presença do eletrólito indiferente  $\text{KNO}_3$  ( $10^{-3}\text{M}$ ). As Figuras 5.58 e 5.59 mostram que o aumento da concentração dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em suspensão (diminuição do pCa e

pMg) causou uma redução nos valores do potencial zeta dos minerais com reversão do potencial de negativo para positivo. Esse fenômeno também ocorre nas apatitas provenientes de Salitre-MG, fato observado por BARROS (2005).

Como mencionado anteriormente, o pH das suspensões foi mantido em 10,5. Nesse pH, de acordo com os diagramas de concentração apresentados nas Figuras 3.16 e 3.17, as espécies presentes na solução aquosa são  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgOH}^+$ . Assim, pode-se considerar que a redução, em termos de valores absolutos, e reversão no potencial zeta deveu-se à adsorção específica das espécies  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaOH}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgOH}^+$  na superfície dos minerais.

Observa-se pelas Figuras 5.58 e 5.59 que o efeito da adição dos cátions foi similar para os minerais apatita, calcita e dolomita. Uma exceção foi observada para a curva da dolomita<sub>car</sub> em função da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 5.58), onde a reversão do sinal do potencial zeta de negativo para positivo ocorreu para um pCa menor (3,5) quando comparado com o pCa de reversão dos demais minerais (em torno de 2,5). Esse fato pode ser devido à superfície da dolomita possuir cátions cálcio e magnésio que juntos podem ter favorecido a reversão do potencial zeta em concentrações menores de  $\text{Ca}^{2+}$  adicionado.

Comparando as Figuras 5.58 e 5.59 nota-se que para todos os minerais, em pH 10,5, a concentração de cátions de  $\text{Mg}^{2+}$  que promoveu a reversão do sinal da carga superficial foi menor que a concentração de cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , pois nesse pH a concentração de  $\text{MgOH}^+$  é máxima.

#### ***5.4.3 – Potencial zeta dos minerais na presença dos coletores aniônicos***

Na tentativa de confirmar os mecanismos de interação dos coletores aniônicos com a superfície dos minerais, foram realizados testes para determinação do potencial zeta variando o pH das suspensões na presença dos coletores. As Figuras 5.60 a 5.66 mostram os resultados obtidos respectivamente para os minerais apatita, apatita<sub>C1</sub>, calcita<sub>car</sub>, calcita<sub>fos</sub>, dolomita<sub>car</sub>, dolomita<sub>fos</sub> e vermiculita. A concentração dos coletores

foi mantida constante e igual a 12mg/L para o MC711,  $4 \times 10^{-5}$ M para o oleato de sódio, 8mg/L para o hidrocol e 3mg/L para o flotador V3900-1, MD20389 e MD20397. O mesmo eletrólito indifferente ( $\text{KNO}_3$   $10^{-3}$ M) foi utilizado em todos os ensaios.

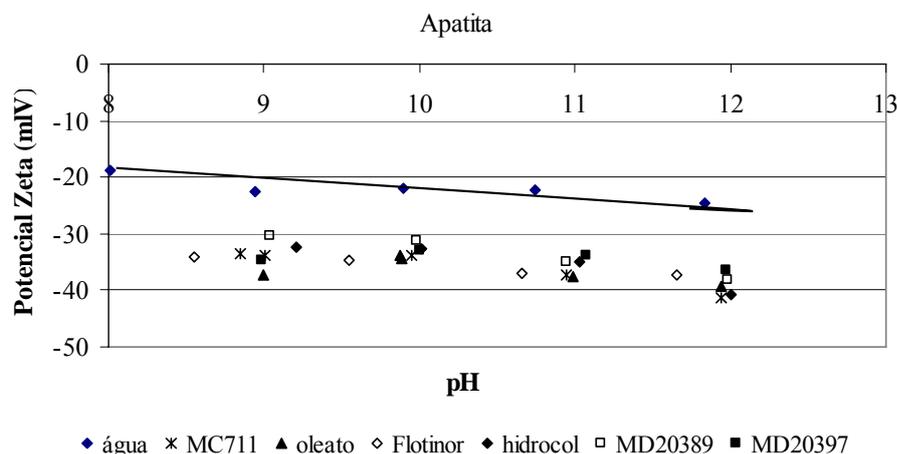


Figura 5.60 – Potencial zeta da apatita na presença dos coletores aniônicos em função do pH.

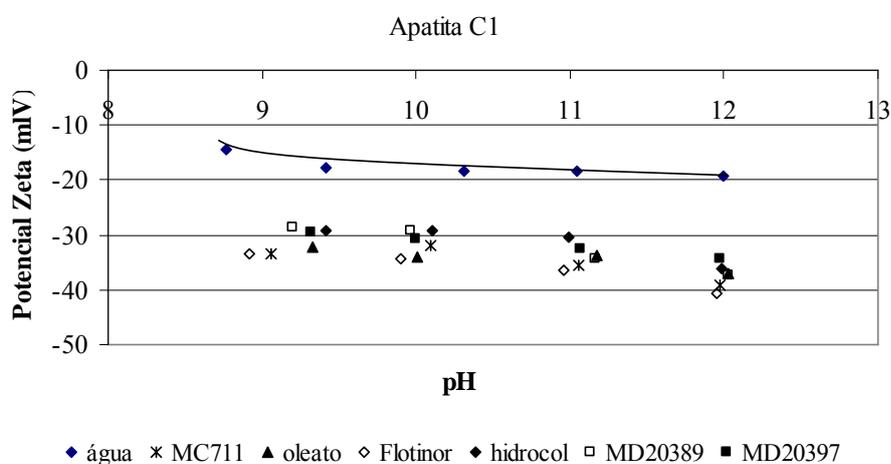


Figura 5.61 – Potencial zeta da apatitaC<sub>1</sub> na presença dos coletores aniônicos em função do pH.

Analisando as curvas de potencial zeta dos minerais em água (linha cheia) e na presença dos reagentes observa-se que o valor absoluto do potencial zeta aumentou quando os minerais de cálcio, apatitas e dolomitas principalmente, foram adicionados às soluções de coletores. A superfície desses minerais se tornou mais negativa após contato com os reagentes. Sabendo-se que nessa faixa de pH a superfície da apatita tem carga negativa,

os resultados obtidos comprovam que os coletores aniônicos adsorvem por mecanismo químico na faixa alcalina de pH. Curvas semelhantes a estas foram obtidas por MISHRA (1982) e PUGH e STENIUS (1985) para a variação do potencial zeta da apatita e calcita com pH na presença de soluções de oleato de sódio.

As Figuras 5.62 e 5.63 descrevem o comportamento do potencial zeta das calcitas na presença dos coletores aniônicos. Verifica-se que o aumento do valor absoluto do potencial zeta das calcitas foi menor que o observado para as apatitas. Para as concentrações utilizadas nesses ensaios a flotabilidade da calcita também foi pequena o que pode ser justificado pela pequena quantidade de coletor que adsorveu na superfície do mineral. O mecanismo de interação dos coletores aniônicos com a calcita também é um mecanismo químico (como discutido durante a apresentação dos testes de microflotação) quando a superfície está carregada negativamente, acima do PIE. Abaixo do ponto isoelétrico os ânions dos coletores são atraídos pela superfície positiva do mineral.

Diferentemente do observado nos minerais de cálcio (apatita, dolomita e calcita), não foi identificada a adsorção dos coletores aniônicos na superfície da vermiculita, como mostra a Figura 5.66. Esse comportamento já era esperado uma vez que os coletores adsorvem por interação química com os sítios Ca dos minerais. A consequência desse fenômeno foi observada pela mínima flotabilidade da vermiculita na presença desses coletores na faixa de concentração estudada.

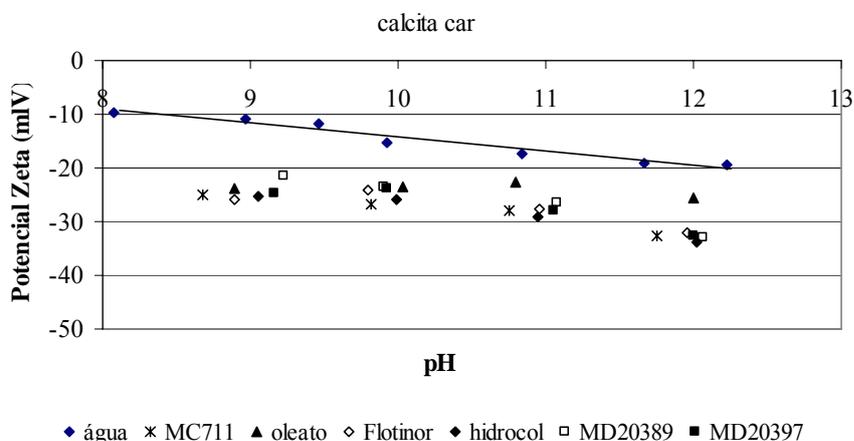


Figura 5.62– Potencial zeta da calcita<sub>car</sub> na presença dos coletores aniônicos em função do pH.

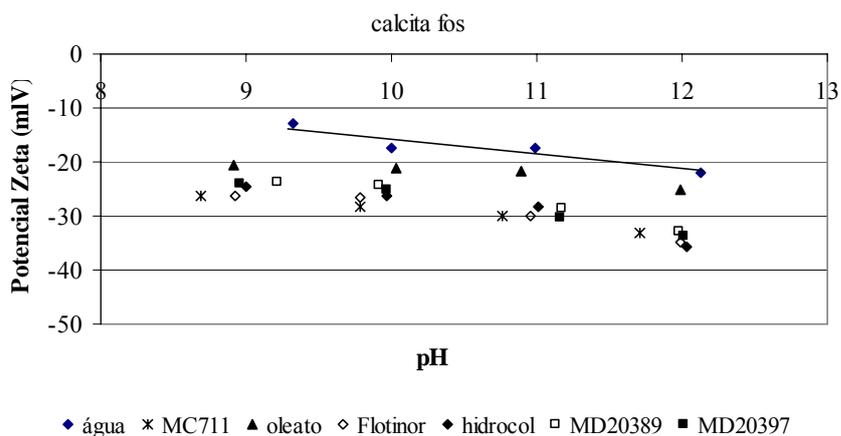


Figura 5.63 – Potencial zeta da calcita<sub>fos</sub> na presença dos coletores aniônicos em função do pH.

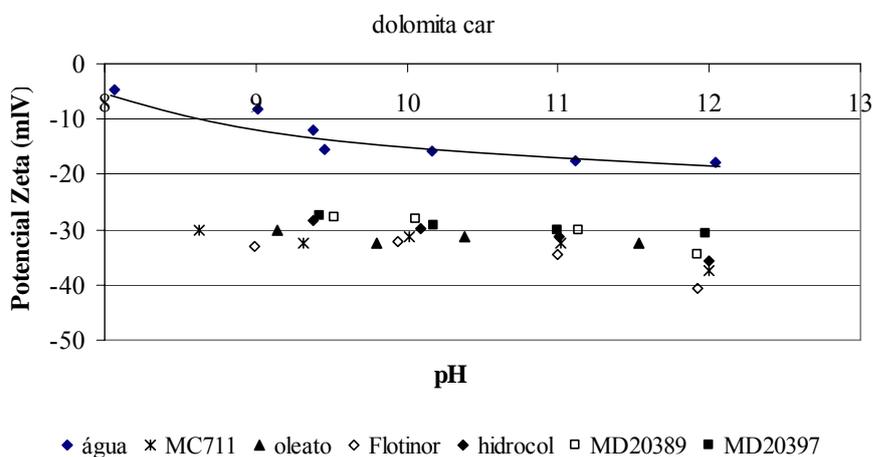


Figura 5.64 – Potencial zeta da dolomita<sub>car</sub> na presença dos coletores aniônicos em função do pH.

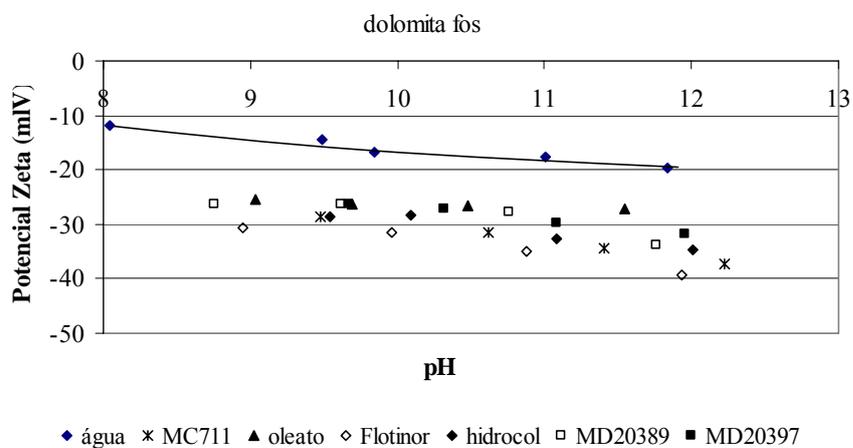


Figura 5.65 – Potencial zeta da dolomita<sub>fos</sub> na presença dos coletores aniônicos em função do pH.

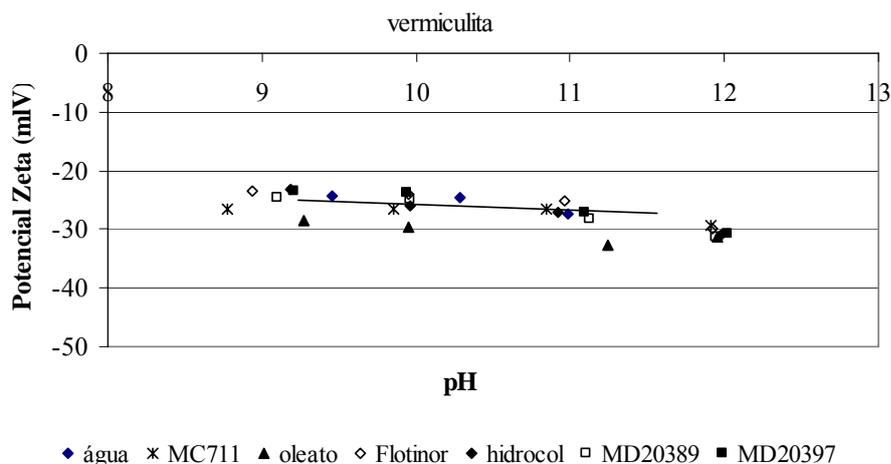


Figura 5.66 – Potencial zeta da vermiculita na presença dos coletores aniônicos em função do pH.

#### 5.4.3 – Potencial zeta dos minerais na presença dos coletores anfotéricos

O efeito da interação dos coletores anfotéricos com os minerais foi avaliado pelas curvas do potencial zeta em função do pH. As Figuras 5.67 a 5.73 mostram os resultados de potencial zeta obtidos respectivamente para os minerais apatita, apatita<sub>C1</sub>, calcita<sub>car</sub>, calcita<sub>fos</sub>, dolomita<sub>car</sub>, dolomita<sub>fos</sub> e vermiculita na faixa de pH de 9 a 12. A concentração dos coletores foi mantida constante e igual a 4mg/L para o MD20156, 10mg/L para o berol e 3mg/L para o MD20359 e SK Flot1214N/16. O eletrólito indiferente KNO<sub>3</sub> (10<sup>-3</sup>M) foi utilizado nos ensaios.

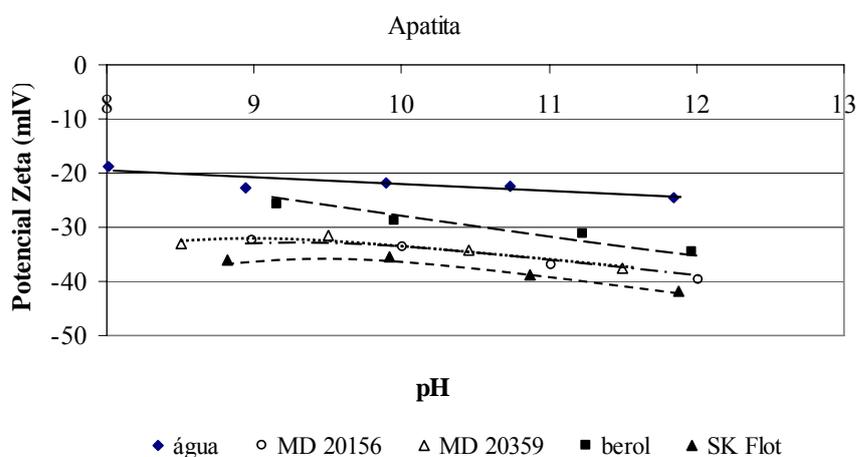


Figura 5.67 – Potencial zeta da apatita na presença dos coletores anfotéricos em função do pH.

Observa-se que para apatita, calcita e dolomita o aumento no valor absoluto do potencial zeta na presença dos coletores seguiu a ordem: SK FLot > MD20359  $\approx$  MD20156 > berol. A adsorção desses coletores em meio alcalino também foi um mecanismo químico, aumentando o valor negativo da carga ou potencial superficial, lembrando que os coletores anfotéricos quando condicionados em meio alcalino se comportam como aniônicos. Já o potencial zeta da vermiculita não foi alterado significativamente quando a suspensão foi condicionada com os coletores anfotéricos, como mostra a Figura 5.73, semelhantemente ao que ocorreu com esse mineral na presença dos coletores aniônicos.

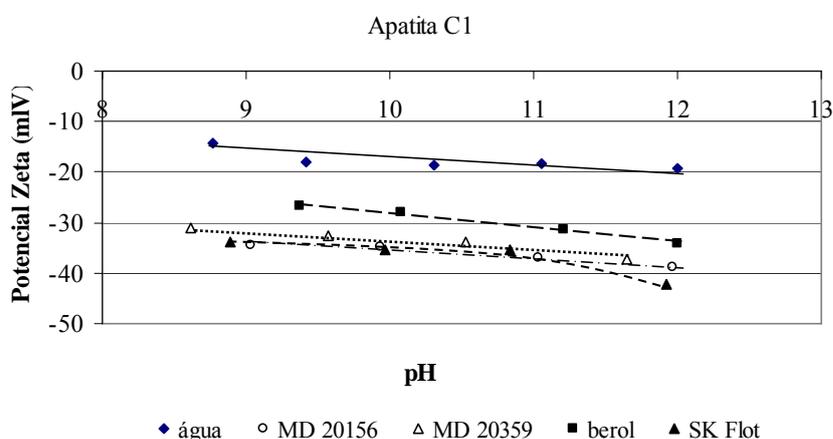


Figura 5.68 – Potencial zeta da apatita<sub>C1</sub> na presença dos coletores anfotéricos em função do pH.

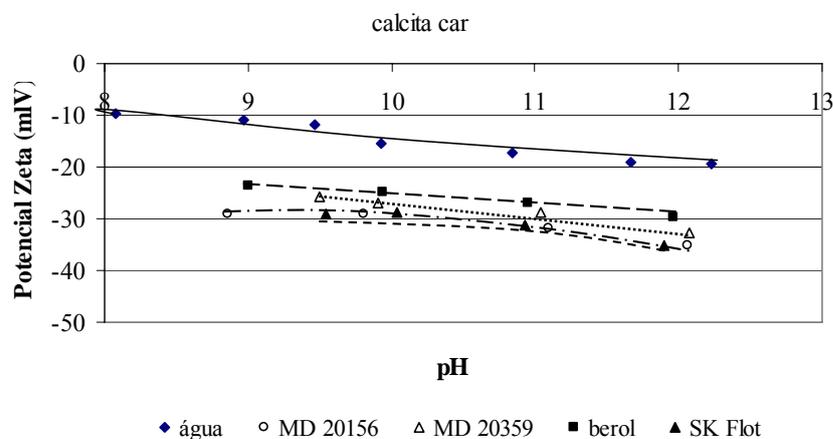


Figura 5.69 – Potencial zeta da calcita<sub>car</sub> na presença dos coletores anfotéricos em função do pH.

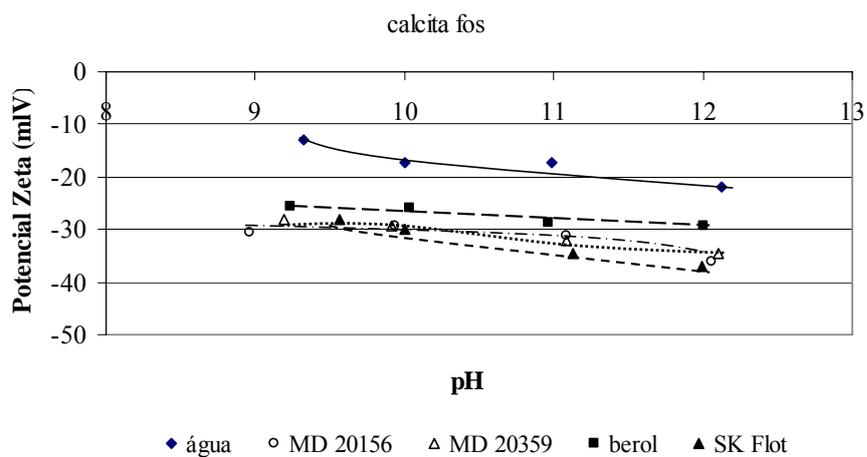


Figura 5.70 – Potencial zeta da calcita<sub>fos</sub> na presença dos coletores anfotéricos em função do pH.

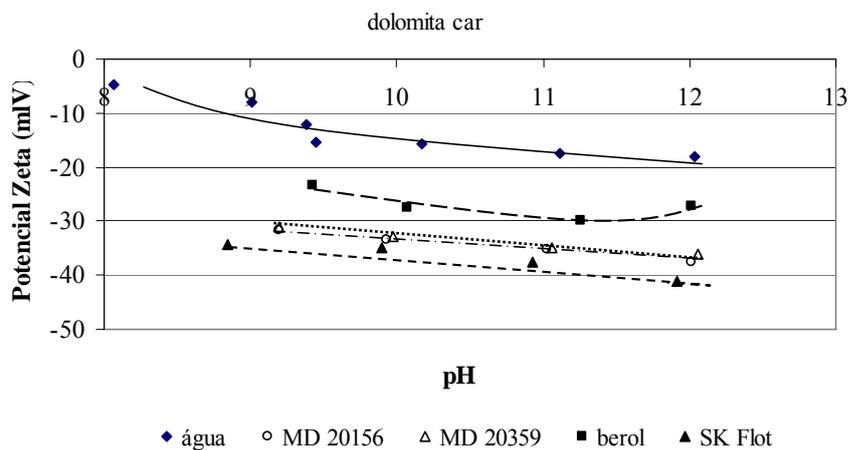


Figura 5.71 – Potencial zeta da dolomita<sub>car</sub> na presença dos coletores anfotéricos em função do pH.

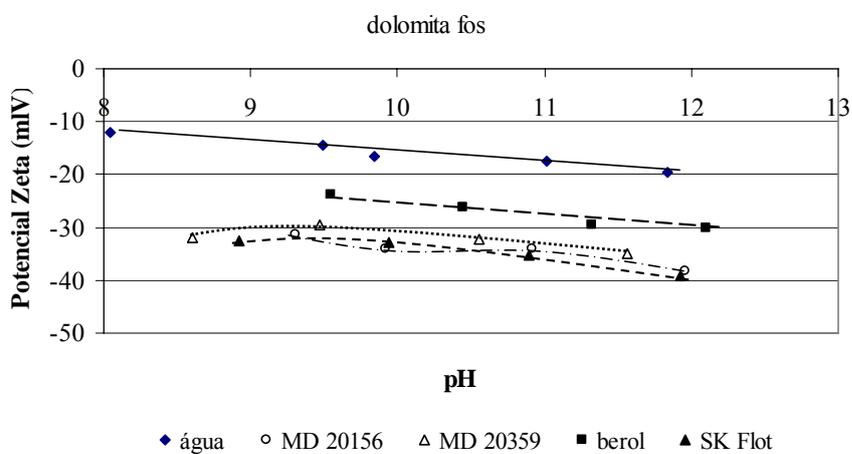


Figura 5.72 – Potencial zeta da dolomita<sub>fos</sub> na presença dos coletores anfotéricos em função do pH.

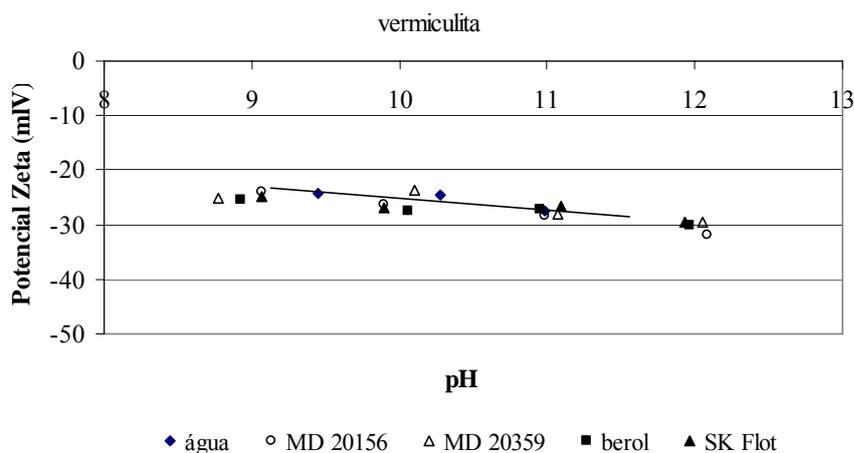


Figura 5.73 – Potencial zeta da vermiculita na presença dos coletores anfotéricos em função do pH.

Para os coletores aniônicos e anfotéricos não foi observada nenhuma variação significativa do potencial zeta dos minerais com o aumento do pH da suspensão de 9 a 12.

#### 5.4.3 – Potencial zeta dos minerais na presença dos depressores

Os ensaios para determinação do potencial zeta dos minerais em função do pH na presença dos depressores foram realizados e os resultados estão apresentados nas Figuras 5.74 a 5.80. A concentração de CMC foi mantida constante em 5mg/L e a concentração de amido em 2,5mg/L. Com uma dosagem de amido de 5mg/L foi observada uma aglomeração das partículas e a medida do potencial zeta foi difícil e imprecisa. Em todos os testes foi utilizado o eletrólito indiferente  $\text{KNO}_3$  ( $10^{-3}\text{M}$ ). O efeito da adição do amido alterou menos o valor absoluto do potencial zeta dos minerais que a adição da CMC, devido à menor concentração utilizada. A adsorção da CMC tornou o valor absoluto do potencial zeta maior enquanto a adsorção do amido tornou o valor absoluto do potencial menor, ou seja, a superfície menos negativa.

Comparando os resultados mostrados nas Figuras 5.74 a 5.79 nota-se que o efeito da adsorção do amido foi maior na calcita que na dolomita e apatita. Segundo ARAUJO et al. (2006), o principal mecanismo de adsorção das moléculas de amido na fluorapatita ou minerais de Ca é uma interação química envolvendo os sítios Ca da superfície e o

amido. No entanto o mecanismo de adsorção do amido depende da compatibilidade estérica dos grupos hidroxilas e grupos MOH (minerais, M = metal). A preferência do amido pela calcita foi observada por LEAL FILHO (1999). A estrutura da molécula de amido é mais compatível com a orientação da superfície da calcita do que as orientações da apatita ou dolomita. O amido é, portanto, um depressor mais eficiente para calcita que para a dolomita provenientes do minério sílico-carbonatado.

O efeito da adsorção da CMC foi mais pronunciado na dolomita. Essa conclusão pode ser confirmada pela maior variação nos valores absolutos do potencial zeta da dolomita que dos demais minerais, e ainda pelos testes de microflotação. A adsorção preferencial da CMC pela dolomita em lugar da fluorapatita foi constatada também por ZHENG e SMITH (1997).

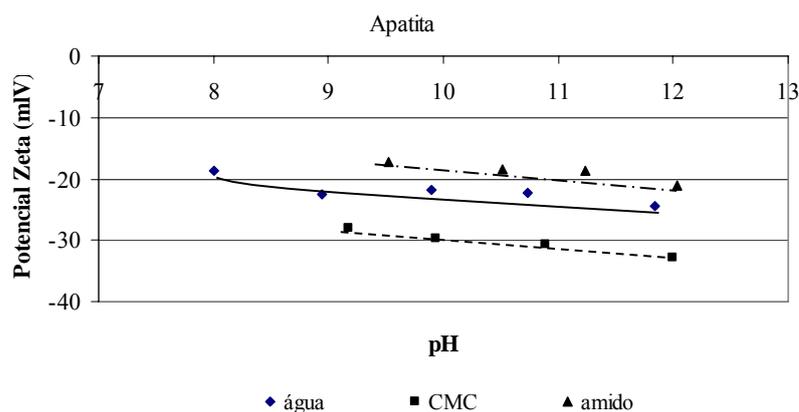


Figura 5.74 – Potencial zeta da apatita na presença dos depressores em função do pH.

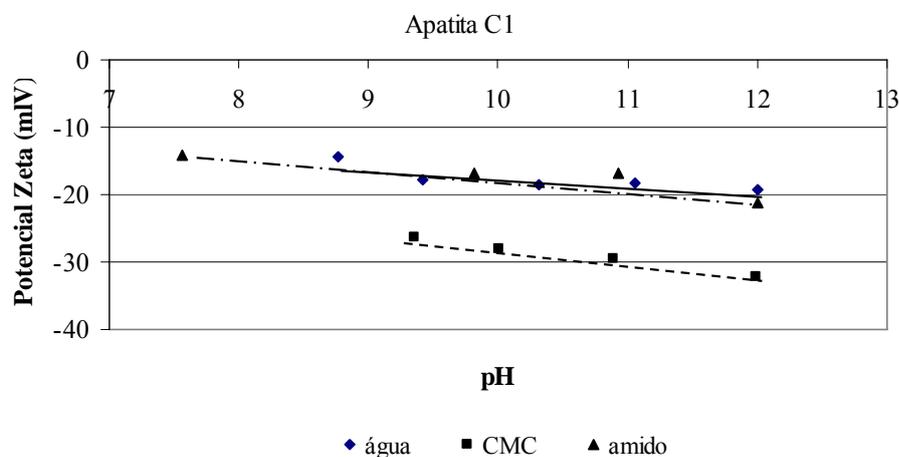


Figura 5.75 – Potencial zeta da apatita<sub>C1</sub> na presença dos depressores em função do pH.

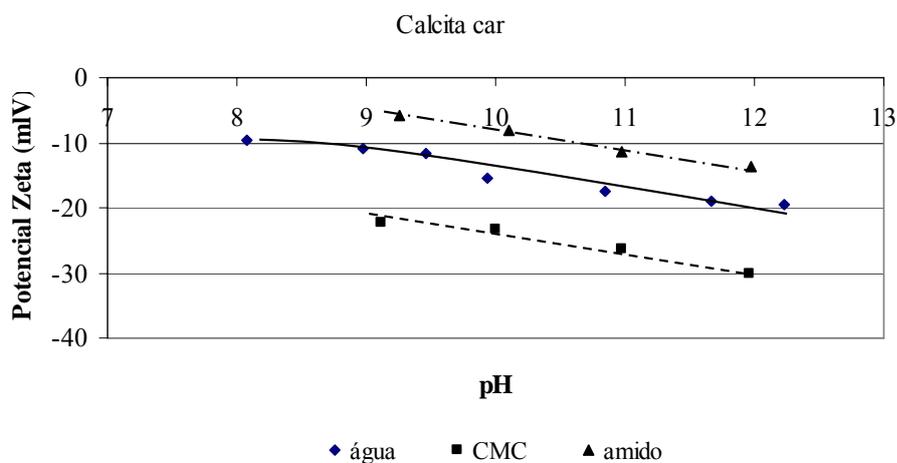


Figura 5.76 – Potencial zeta da calcita<sub>car</sub> na presença dos depressores em função do pH.

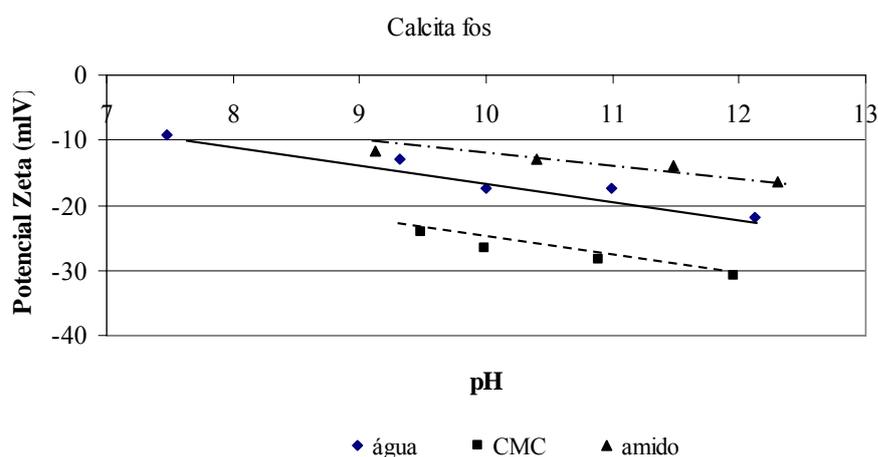


Figura 5.77 – Potencial zeta da calcita<sub>fos</sub> na presença dos depressores em função do pH.

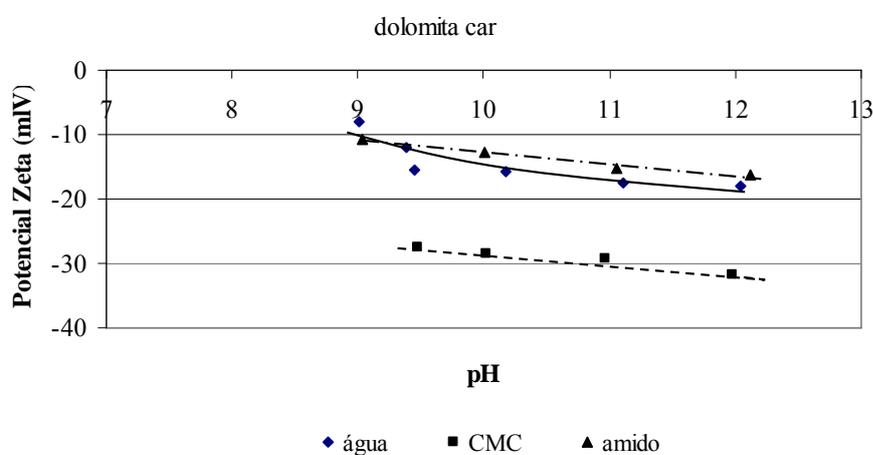


Figura 5.78 – Potencial zeta da dolomita<sub>car</sub> na presença dos depressores em função do pH.

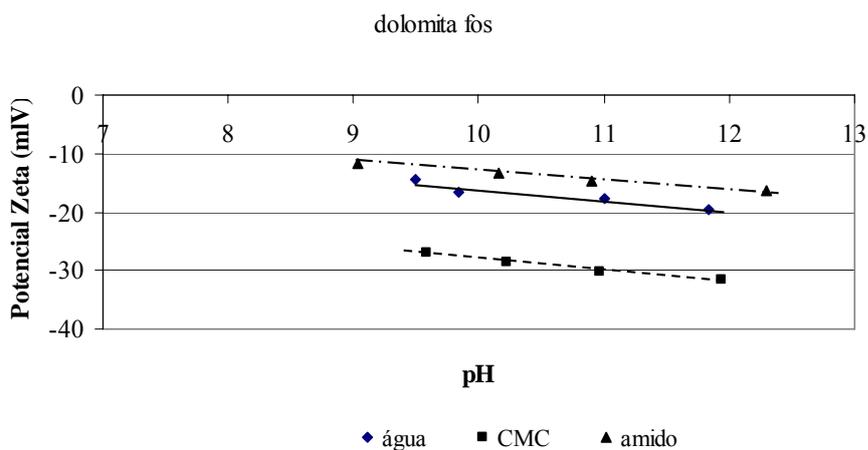


Figura 5.79 – Potencial zeta da dolomita<sub>fos</sub> na presença dos depressores em função do pH.

Pelos resultados apresentados na Figura 5.80 percebe-se que não ocorreu interação do amido com a vermiculita, ou seja, o amido não é um depressor para silicatos.

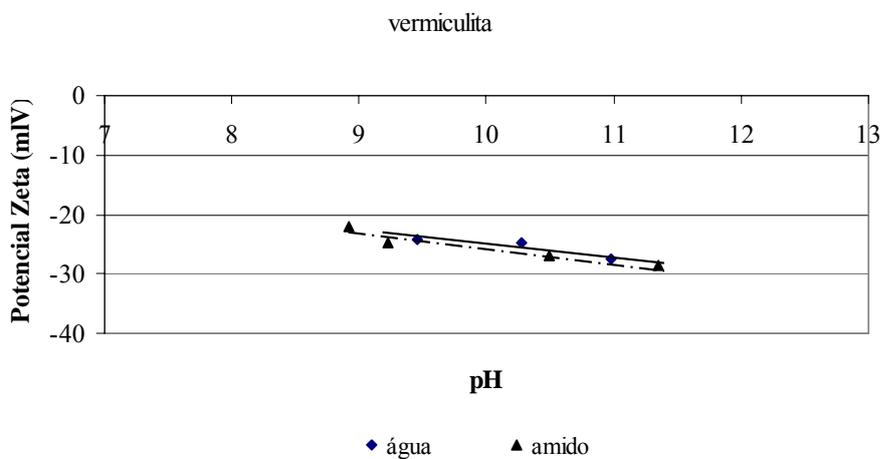


Figura 5.80 – Potencial zeta da vermiculita na presença dos depressores em função do pH.

## 6 - CONCLUSÃO

### **Microflotação com coletores**

O tempo de condicionamento dos minerais com oleato de sódio de 7 min e pH = 9 levaram a resultados de microflotação mais seletivos para separação apatita/minerais de ganga. A maior flotabilidade da apatita com oleato foi obtida em pH 9 e na faixa de 11 a 12. O pH de máxima recuperação da calcita e vermiculita foi 12 e da dolomita 10,5 e 12. Para os demais coletores avaliados o melhor tempo de condicionamento foi de 2min.

No caso dos coletores aniônicos, o pH mais seletivo para flotação do fosfato foi 8 para MD20389 e MD20397 e pH 9 para o MC711. A recuperação dos minerais com hidrocol e flotador V3900-1 não sofreu influência significativa do pH em meio alcalino. Dos coletores anfotéricos, MD20156 e MD20359 também não promoveram efeito significativo na flotabilidade dos minerais com a variação do pH. Para o berol o pH mais seletivo para flotação foi 9. Com SK Flot1214N/16 a recuperação de todos os minerais foi maior na faixa de pH de 5 a 9.

O aumento da quantidade de coletor requerida para flotar os minerais seguiu a ordem: apatita < dolomita < calcita < vermiculita, para todos os coletores testados. O consumo dos coletores aniônico, para recuperar 80% de apatita, foi cerca de 1,5 mg/L de flotador, 3mg/L de MD20389 e MD20397, 6mg/L de hidrocol, 8mg/L de MC711 e 13mg/L de oleato de sódio. O consumo dos coletores anfotéricos seguiu a ordem: MD20156 < SK Flot < MD20359 < berol, para a faixa de concentração avaliada. Para recuperar 90% de apatita em pH 9 gastou-se cerca de 3,5 mg/L de MD20156; 4,5mg/L de SK Flot1214N/16; 8 mg/L de MD20359 e 10mg/L de berol.

Condições de concentração dos coletores (aniônicos e anfotéricos) e pH que tornam possível a separação apatita/calcita e apatita/vermiculita foram obtidas, com a flotabilidade da apatita de aproximadamente 100% e a flotabilidade das calcitas e vermiculita permanecendo abaixo de 20%. No entanto a separação apatita/dolomita foi mais complexa.

Dos seis coletores aniônicos testados no minério sílico-carbonatado de Catalão apenas oleato de sódio e MC711 apresentaram condição de seletividade entre apatita e carbonatos. A concentração de oleato de sódio mais favorável para separação da apatita foi igual a  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  (15mg/L) em pH 9, e a concentração de MC711 foi de 8mg/L no mesmo pH.

A flotabilidade dos minerais com o coletor MC711 (sulfossuccinato) não chegou ao máximo de 100% para nenhuma concentração testada, enquanto a recuperação de apatita e de apatita<sub>C1</sub> atingiu valores de 93 e 89%, respectivamente, para concentração de flotador de apenas 1,5mg/L.

Em nenhuma faixa de pH e concentração avaliada foi observada uma condição de máxima flotabilidade das apatitas em conjunto com uma flotabilidade mínima dos minerais de ganga utilizando como coletores hidrocol, MD20389 e MD20397. A condição mais seletiva (90% de recuperação de apatita contra 46% de dolomita e 16% de calcita) empregando flotador foi concentração de 1,5mg/L e pH 9.

MD20389 e MD20397 são mais seletivos em relação aos silicatos que em relação aos carbonatos, nas faixas de pH e concentrações avaliadas, conforme indicado pelo fabricante.

Dos coletores anfotéricos testados no minério apenas o SK FLot1214N/16 não apresentou nenhuma condição de seletividade entre apatita e carbonato. A concentração de berol mais favorável para separação da apatita foi igual a 10mg/L em pH 9, e para MD20156 e MD20359 a concentração foi de 2,5 mg/L, no mesmo pH.

MD20359 foi menos seletivo em relação à ganga silicatada. Nas faixas de concentração e pH exploradas foi o coletor que mais recuperou a vermiculita, a flotabilidade chegou a níveis de quase 80%. No entanto, a curva para esse reagente mostrou condições para separação apatita/vermiculita. Isso comprova a indicação dos fabricantes de que esses coletores não devem ser usados quando se tem grande quantidade de silicatos presente na ganga, pelo menos não sem um depressor para os silicatos.

SK Flot1214N/16 não se mostrou um coletor promissor para a rota de flotação da dolomita com depressão do fosfato, como era esperado. Para todas as condições testadas o fosfato flutuou mais que os carbonatos.

### **Microflotação com coletor e depressor**

Para os todos os coletores testados (oleato, MC711, flotador V3900-1, MD20156, MD20359 e berol) a carboximetilcelulose foi um depressor mais eficiente para o sistema apatita/carbonato que o amido, ou seja, a CMC não diminuiu a recuperação da apatita tanto quanto o amido.

A mistura de reagentes menos seletiva, na faixa de pH e concentrações testadas, foi entre amido de milho e oleato de sódio. A mistura mais eficiente para promover a separação de fosfato e ganga (entre os coletores aniônicos) foi entre CMC e flotador V3900-1, seguida por MC711 e CMC.

Para uma concentração de flotador igual a 2mg/L, uma faixa de dosagem de CMC de 5 a 10mg/L apresentou uma diferença de flotabilidade de pelo menos 80% entre a apatita, que é flotada, e a dolomita e a calcita que mantêm flotabilidade de 10%.

O uso industrial do amido de milho junto com os coletores atualmente empregados, MC711 e óleos vegetais (oleato de sódio), não é recomendável para o minério sílico-carbonatado já que reduziria também a recuperação de apatita no concentrado.

Dos sarcosinatos avaliados a mistura entre MD20156 e CMC e entre MD20359 e CMC foram seletivas para flotar o minério sílico-carbonatado. Para esses dois coletores, em pH 9 a possibilidade de separação apatita/ganga foi identificada para toda a faixa de dosagem de CMC avaliada. Para uma dosagem de MD20359 de 3mg/L a diferença na flotabilidade da apatita e ganga foi de pelo menos 78% para concentração de CMC de 2,5 a 10mg/L.

Nenhuma condição de dosagem de amido em mistura com berol indicou a possibilidade de separação de apatita e dolomita em pH 9. CMC em concentração de 2,5mg/L junto

com berol foi a condição que apresentou a maior diferença de flotabilidade, de apenas 50%, entre a apatita e demais minerais.

As misturas MD 20156/CMC e MD20359/CMC foram as melhores combinações para flotar o minério sílico-carbonatado. Esses dois coletores possuem compostos neutros (tensoativos) na sua composição que provavelmente favoreceram os resultados obtidos.

### **Potencial zeta**

O mecanismo principal responsável pela adsorção dos ácidos graxos, sulfossuccinatos e succinatos nos minerais levemente solúveis estudados neste trabalho (calcita, apatita e dolomita) foi uma quimissorção, como demonstrado nos testes de potencial zeta. Uma interação química entre os sítios Ca dos minerais e os ânions dos coletores. Essa ligação química tornou o potencial da superfície dos minerais mais negativo.

Os coletores anfotéricos como foram usados em meio alcalino também atuaram como aniônicos. Com isso o mecanismo preferencial de adsorção desses reagentes foi o mesmo dos ácidos graxos.

Os resultados obtidos mostraram a possibilidade de separação seletiva da apatita, por flotação direta em pH 9, usando-se oleato de sódio e MC711 como coletores aniônicos, e berol, MD20156 e MD20359 como coletores anfotéricos. Os mecanismos envolvidos na adsorção dos coletores na superfície dos minerais testados foram condicionados por forças de natureza química. Para os coletores testados (oleato, MC711, flotador V3900-1, MD20156, MD20359 e berol) a carboximetilcelulose foi um depressor mais eficiente para o sistema apatita/carbonato que o amido. Os pares de coletor/depressor mais seletivos foram MD20156/CMC, MD20359/CMC e flotador/CMC.

## 7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos indicam um enorme potencial para aplicação industrial da flotação direta do minério sílico-carbonatado com coletores anfotéricos (sarcosinatos com tensoativos), como MD20156 e MD20359, e pH em meio alcalino.

A flotação do minério sílico-carbonatado ainda não foi implantada por falta de seletividade entre os carbonatos e fosfato. O desenvolvimento de reagentes que possibilitem o aproveitamento do minério pode causar um enorme impacto na indústria de fosfato. A maioria das reservas ígneas de fosfato brasileiras contam com a ocorrência desse tipo de minério. No Complexo Alcalino-Carbonatítico de Catalão-GO o minério sílico-carbonatado é cerca de 45% da reserva e no Barreiro em Araxá, cerca de 50%. Com o beneficiamento desse minério aumentaria consideravelmente o tempo de vida útil das minas e a capacidade de produção de fosfato pelas usinas, que poderia ser suficiente para suprir o mercado interno.

Outra vantagem seria a redução dos impactos ambientais causados pela disposição de rejeitos uma vez que a separação por flotação possibilitaria um melhor aproveitamento da jazida e menor produção de estéril por tonelada de concentrado.

## 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as possibilidades de realização de trabalhos futuros destacam-se as seguintes linhas de pesquisa:

- Testes de microflotação de misturas dos coletores mais seletivos, MC711, flotador V3900-1, berol, MD20156 e MD20359, com os óleos vegetais utilizados atualmente na indústria;
- Testes de flotação em escala de bancada com as misturas coletor/depressor que se mostraram mais eficientes para separação de apatita. Como coletores anfotéricos seriam usados o MD20156 e o MD20359 e como coletores aniônicos o flotador V3900-1 e o MC711 junto com o depressor carboximetilcelulose;
- Estudo do comportamento dos minerais na presença de sobrenadantes dos demais minerais constituintes do minério sílico-carbonatado, em condições semelhantes a dos testes de bancada, para sondar se pode ocorrer precipitações de um mineral na superfície do outro;
- Medidas de tensão superficial das soluções dos coletores MC711, flotador V3900-1, berol, MD20156 e MD20359 para determinar a concentração micelar crítica e medidas de isotermas de adsorção;
- Estudo detalhado do mecanismo de adsorção do MC711 (sulfossuccinato) que ainda não foi esclarecido;
- Estudo da rota alternativa de flotação de carbonato com coletor SK Flot1214N/16 e depressão de fosfato em pH neutro a ácido, testando alguns depressores como ácido fosfórico, ácido fluorsilícico, ácido ortofosfórico, ácido difosfônico, ácido sulfúrico e sulfato de alumínio;

- Estudo detalhado do mecanismo de interação depressor (CMC)/coletores por meio de testes de infravermelho.
- Estudo do processo de dissolução da superfície da calcita, apatita e dolomita provenientes do minério sílico-carbonatado em faixa ampla de pH (3 a 10). Além disso, avaliar se os íons liberados da dissolução da superfície dos minerais podem sofrer hidrólise e readsorver;
- Estudo do mecanismo de adsorção do amido na calcita e dolomita objetivando explicar o fato do amido atuar como um depressor mais eficiente para calcita que para a dolomita, provenientes do minério sílico-carbonatado;
- Estudo do mecanismo de adsorção da carboximetilcelulose na apatita, calcita, dolomita e vermiculita.

## 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-KHALEK, N.A. (2000) **Evaluation of Flotation Strategies for Sedimentary Phosphates with Siliceous and Carbonates Gangues**. Minerals Engineering, v. 13, No. 7, p. 789-793.

ANANTHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P. (1977) **The Role of Unavoidable Chemical Species in Calcite/Apatite Flotation**. Paper presented at the 106th Ann. AIME Meeting, Atlanta *apud* VAMAN RAO, D.; NARAYANAN, M.K.; NAYAK, U.B.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMANABHAN, K. (1985) **Flotation of Calcareous Mussorie Phosphate Ore**. International Journal of Mineral Processing, v. 14, p. 57-66.

ANANTHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P. (1983) **The Role of Dissolved Mineral Species in Calcite/Apatite Flotation**. SME-AIME Miner. Metall. Process *apud* VAMAN RAO, D.; NARAYANAN, M.K.; NAYAK, U.B.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMANABHAN, K. (1985) **Flotation of Calcareous Mussorie Phosphate Ore**. International Journal of Mineral Processing, v. 14, p. 57-66.

ANANTHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P. (1985) **Surface Precipitation of Inorganics and Surfactants and its Role in Adsorption and Flotation**. Colloids and Surfaces, v. 13, p. 151-167.

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

ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos) (2007) **Principais indicadores do setor**. Planilha do site <http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>, acessado em 12/2007.

ANTTI, B.M.; FORSSBERG, E. (1989) **Pulp Chemistry in Industrial Mineral Flotation. Studies of Surface Complex on Calcite and Apatite Surfaces Using FTIR Spectroscopy**. Minerals Engineering, v. 2, No. 2, p. 217-227.

ARAUJO, A.C.; GALERY, R.; VIANA, P.R.M.; ARENARE, D.S. (2005) **Revisando as Técnicas de Avaliação de Flotabilidade: uma Visão Crítica**. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 21 (XXI ENTMME), Natal-RN, *Anais em CD-Rom*.

ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C.; GUIMARÃES, R.C.; POLING, G.W. (2006) **Selective Adsorption of Starches onto Ca-Bearing Surfaces**. Beneficiation of Phosphates IV (Technology and Sustainability), p. 15-23.

ASSIS, S.M. (1996) **Aspectos Fundamentais da Seletividade da Flotação Apatita/Minerais Micáceos da Jazida de Tapira, MG**. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 211p.

BARROS, L.A.F.; LEAL FILHO, L.S.; PERES, A.E.C. (2001) **Plant Practice Innovations in a Phosphate Concentrator**. Minerals Engineering, v. 14, p. 117-121.

BARROS, L.A.F. (2005) **Caracterização Tecnológica de Minério Fosfático de Salitre Patrocínio - MG**. Tese de Doutorado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 434p.

BRANDÃO, P.R.G. (1986). **Mecanismos de Flotação de Oxi-Minerais**. In: SIMPÓSIO SELECTED TOPICS IN MINERAL PROCESSING, UFMG/UBC, Araxá.

BRANDÃO, P.R.G. (1988). **A oxidação do oleato durante a flotação de oxi-minerais e suas conseqüências**. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 13, São Paulo, *Anais*, p.324-336.

BRANDAO, P.R.G.; CAIRES, L.G.; QUEIROZ, D.S.B. (1994) **Vegetable Lipid Oil-Based Collectors in the Flotation of Apatite Ores**. *Minerals Engineering*, v. 7, No. 7, p.917-925.

CAIRES, L.G. (1992) **Óleos vegetais como matérias-primas para coletores**. Dissertação de Mestrado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 251p.

CARVALHO W.T. (1974) **Aspectos Geológicos e Petrográficos do Complexo Ultramáfico-Alcalino de Catalão I, GO**. In: SBG, Congresso Brasileiro Geologia, 28, *Anais*, Porto Alegre, v. 5, p. 107-123. *apud* TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B.; FONTAN, F.; FERRARI, V.C.; PARSEVAL, P. (2004) **Mineralogia, Morfologia e Cristalquímica da Monazita de Catalão I (GO, Brasil)**. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 34 (1), p. 135-146.

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

CHULA, A.M.D. (2004) **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.

ELGILLANI, D.A.; ABOUZEID, A.Z.M. (1993) **Flotation of Carbonates from Phosphate Ores in Acidic Media**. *International Journal of Mineral Processing*, v. 38, p. 235-256.

EL-SHALL, H.; ZHANG, P.; ABDEL-KHALEK, N.A.; EL-MOFTY, S. (2004) **Beneficiation Technology of Phosphate: Challenges and Solutions**, *Minerals & Metallurgical Processing*, v. 21, No. 1, p. 17-26.

EL-MIDANY, A.; EL-SHALL, H.; STANA, R.; SOMASUNDARAN, P. (2006) **Mechanisms Involved in Reactive Flotation of Dolomite**. Beneficiation of Phosphates IV (Technology and Sustainability), p. 37-47.

EL-MIDANY, A.; EL-SHALL, H.; SVORONOS, S. (2007) **Kinetics of Bubble Formation in Reactive Flotation**. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Manuscript Draft

FOSFERTIL (2002) **Aspectos tecnológicos dos Concentrados Fosfáticos**. Seminário Bunge de Produção de Ácido Fosfórico.

FOSFERTIL (2004) **Aspectos sobre a mina. CMC Complexo Minero Químico de Catalão**. Seminário interno.

FOSFERTIL (2005) **Relatório dos Trabalhos de Caracterização do Minério Sílico Carbonatado de Catalão**. Relatório interno.

FOSFERTIL (2007) **Apresentação Institucional da empresa para visitantes do Complexo de Mineração de Tapira**. Seminário interno.

FREIRE, J.A. (2003) **Seletividade na Flotação do Sistema Apatita/Dolomita: Efeito de Reagentes e Relação Mássica na Mistura**. Tese de Doutorado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 115p.

FUERSTENAU, M.C.; PALMER, B.R. (1976) **Anionic Flotation of Oxides and Silicates**. *Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume*, New York, AIME, v.1, Capítulo 7 p. 148-196.

GUIMARÃES, R.C. (1997) **Aspectos Relevantes da Separação de Barita em Minérios Fosfáticos Através de Flotação**. Tese de Doutorado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 249p.

GUIMARÃES, R.C. (2007) Informação pessoal.

GUIMARÃES, R.C.; ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C. (2005) **Reagents in Igneous Phosphate Ores Flotation**. Minerals Engineering, v. 18, p. 199-204.

GUIMARÃES, R.C.; ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C. (2006) **Column Flotation: a Key to the Production of Apatite Concentrates from Slimes**. Beneficiation of Phosphates IV (Technology and Sustainability), p. 135-143.

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

HANUMANTHA RAO, K.; BRITT-MARIE, A.; FORSSBERG, E. (1989) **Flotation of Phosphatic Material Containing Carbonatic Gangue Using Sodium Oleate as Collector and Sodium Silicate as Modifier**. International Journal of Mineral Processing, v. 26, p. 123-140.

HANUMANTHA RAO, K.; BRITT-MARIE, A.; FORSSBERG, E. (1990) **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.

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

HOUOT, R.; JOUSSEMET, R.; TRACEZ, J.; BROUARD, R. (1985) **Selective Flotation of Phosphatic Ores Having a Siliceous and/or a Carbonated Gangue**. International Journal of Mineral Processing, v. 14, p. 245-264.

HU, Y.; XU, Z. (2003) **Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation**. International Journal of Mineral Processing, v. 72, p. 87-94.

IFA (International Fertilizer Industry Association) (2006) **Statistics - Total fertilizer consumption by region**. [www.fertilizer.org/ifa/statistics/indicators/tablenpk.asp](http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/indicators/tablenpk.asp), acessado em 11/2007.

JOHNSTON, D.J.; LEJA, J. (1978) **Flotation Behavior of Calcium Phosphate and Carbonates in Orthophosphate Solution**. Trans. Inst. Min. Metall., v. 87, p. C237-C242.

KHOSLA, N.K.; BISWAS, A.K. (1984) **Mineral—Collector—Starch Constituent Interactions**. Colloids and Surfaces, v. 9, Issue 3, p. 219-235. *apud* ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C.; GUIMARÃES, R.C.; POLING, G.W. (2006) **Selective Adsorption of Starches onto Ca-Bearing Surfaces**. Beneficiation of Phosphates IV (Technology and Sustainability), p. 15-23.

LAPIDO-LOUREIRO F.E.V. (1995) **A mega província carbonatítica Brasil- Angola e seus recursos minerais - Geologia, Petrografia, Geoquímica, Geologia Econômica**. Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, 305p. *apud* TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B.; FONTAN, F.; FERRARI, V.C.; PARSEVAL, P. (2004) **Mineralogia, Morfologia e Cristalografia da Monazita de Catalão I (GO, Brasil)**. Revista Brasileira de Geociências, v. 34 (1), p. 135-146.

LEAL FILHO, L.S. (1988) **Contribuição ao Estudo de Depressores para a Flotação Aniônica Direta do Fosfato de Jacupiranga**. Dissertação de Mestrado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 165p.

LEAL FILHO, L.S. (1999) **A Seletividade na Separação Apatita/Silicatos por Flotação: Subsídios para a Solução de Problemas Tipicamente Brasileiros**. Tese de

Doutorado. (Departamento de Engenharia de Minas). Escola Politécnica da USP, São Paulo, 160p.

LEAL FILHO, L.S.; SEIDL, P.R.; CORREIA, J.C.G.; CERQUEIRA, L.C.K. (2000) **Molecular Modelling of Reagents for Flotation Process**. Minerals Engineering, v. 13, No. 14-15, p. 1495-1503.

LEJA, J. (1982) **Surface Chemistry of Froth Flotation**. New York: Plenum Press, 758p.

LENHARO, S.L.R. (2002) **Mineralogia das apatitas: Quo vadis?** Palestra realizada na Universidade de Brasília.

MACHADO FILHO, L.; TOLEDO, M.C.M. (2005) **Estudo do Minério Apatítico Sílico-Carbonatado de Catalão I (GO). Aplicações do Estudo de Detalhe no Aproveitamento Econômico**. Relatório de atividade apresentado à Fosfertil pelo Instituto de Geociências da USP.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (2007) **Agricultura Brasileira em Números - Anuário 2005**. Site [www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br) acessado em 11/2007.

MISHRA, S.K. (1978) **The Electrokinetics of Apatite and Calcite in Inorganic Electrolyte Environment**. International Journal of Mineral Processing, v. 5, p. 69-83.

MISHRA, S.K. (1979) **The Electrokinetic Properties and Flotation Behaviour of Apatite and Calcite in the Presence of Dodecylamine Chloride**. International Journal of Mineral Processing, v. 6, p. 119-132.

MISHRA, S.K. (1982) **Electrokinetic Properties and Flotation Behaviour of Apatite and Calcite in the Presence of Sodium Oleate and Sodium Metasilicate**. International Journal of Mineral Processing, v. 9, p. 59-73.

MOON, K.S.; FUERSTENAU, D.W. (2003) **Surface Crystal Chemistry in Selective Flotation of Spodumene ( $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ ) from other Aluminosilicates.** International Journal of Mineral Processing, v. 72, p. 11-24.

MULAR, A.L.; ROBERTS, R.B. (1966) **A Simplified Method to Determine Isoelectric Points of Oxides.** Transactions, v. LXIX, p. 438-439.

OFORI AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMABHAN, K.P. (1985) **Effects of Dissolved Mineral Species on the Dissolution/Precipitation Characteristics of Calcite and Apatite.** Colloids and Surfaces, v. 15, p. 295-307.

OLIVEIRA, J.A. (2005) **Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico.** Dissertação de Mestrado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mineral). UFOP, Ouro Preto, 187p.

OLIVEIRA, M.S. (2004) **Flotação em Coluna do Rejeito Remoído do Processo de Concentração da Apatita.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da FEQUI. UFU, Uberlândia, 131p.

PAPINI, R.M. (2000) **Caracterização e Estudos Fundamentais de Apatita e Minerais Associados em Minério Sílico-Carbonático.** Tese de Doutorado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 247p.

PAPINI, R.M.; GUIMARÃES, R.C.; PERES, A.E.C. (2001) **Study on the Flotation Selectivity of a Problem Phosphate Ore.** Minerals Engineering, v. 14, No. 6, p. 681-684.

PARKS, G.A. (1975) **Adsorption in the Marine Environment.** *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, p. 241-308.

PENG, F.F.; GU, Z. (2005) **Processing Florida Dolomite Phosphate Pebble in Double Reverse Fine Flotation Process**. Minerals and Metallurgical Processing, v. 22, No. 1, p. 23-30.

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

PUGH, R.; STENIUS, P. (1985) **Solution Chemistry Studies and Flotation Behaviour of Apatite, Calcite and Fluorite Minerals with Sodium Oleate Collector**. International Journal of Mineral Processing, v. 15, p. 193-218.

RIBEIRO, R.C.C.; CORREIA, J.C.G.; MONTE, M.B.M.; SEIDL, P.R.; MOTHÉ, C.G.; LIMA, C.A. (2003) **Cashew Gum: a New Depressor for Limestone in the Phosphate Minerals Flotation**. Minerals Engineering, v. 16, p. 873–875.

REIS, N.P. (2001) **Perspectivas para o Fósforo**. Palestra realizada no II Simpósio Nacional do Setor de Fertilizantes – ANDA/IBRAFOS.

REIS, R.L.R.; PEREIRA, C.E.; PERES, A.E.C. (1986) **Diagramas de Estabilidade em Flotação**. Inédito.

REVISTA VEJA (2005) Edição 1889, ano 38, No. 4. Janeiro, p. 40.

RODRIGUES, A.J. (1992) **Influência dos Aspectos Cristaloquímicos na Flotabilidade das Apatitas**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 279p.

SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B.; LINS, F.F. (2001) **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil**. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, ISBN 85-7227-141-4, 398p.

SILVA, G.A.; LOPES, A.S. (1991) **Phosphate Fertilizers in Brazil: Production and Use**. Rev. Fac. Agron. (Maracay) v.17, p. 1-12.

(a) SIS, H.; CHANDER, S. (2003) **Reagents Used in Flotation of Phosphate Ores: a Critical Review**. Minerals Engineering, v.16, p. 577-585.

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

(c) SIS, H.; CHANDER, S. (2003) **Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants**. Minerals Engineering, v.16, p. 587-595.

SNOW, R.; ZHANG, P. (2002) **Surface Modification for Improved Phosphate Flotation**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 256, p. 132–136.

SNOW, R.; ZHANG, P.; BOGAN, M. (2006) **Study of Pure Fatty Acid Compounds in Phosphate Flotation**. Beneficiation of Phosphates IV (Technology and Sustainability), p. 123-131.

SOMASUNDARAN, P. (1969) **Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions**. Journal of Colloid and Interface Science, v 31, Issue 4, p. 295-307.

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

SOMASUNDARAN, P.; OFORI AMANKONAH, J. (1985) **Effects of Dissolved Mineral Species on the Electrokinetic Behavior of Calcite and Apatite**. Colloids and Surfaces, v. 15, p. 335-353.

SOUZA, A.E. (2001) **Balanco Mineral Brasileiro**. Site: (acessado em 10/2007)  
<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/fosfato.pdf>.

TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B.; FONTAN, F.; FERRARI, V.C.; PARSEVAL, P. (2004) **Mineralogia, Morfologia e Cristalquímica da Monazita de Catalão I (GO, Brasil)**. Revista Brasileira de Geociências, v. 34 (1), p. 135-146.

TOLEDO, M.C.M.; PEREIRA, V.P. (2001) **Variabilidade de Composição da Apatita Associada a Carbonatitos**. Revista do Instituto Geológico, 22 (1/1), p. 27-64 *apud* BARROS, L.A.F. (2005) **Caracterização Tecnológica de Minério Fosfático de Salitre Patrocínio - MG**. Tese de Doutorado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 434p.

VAMAN RAO, D.; NARAYANAN, M.K.; NAYAK, U.B.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMANABHAN, K. (1985) **Flotation of Calcareous Mussoorie Phosphate Ore**. International Journal of Mineral Processing, v. 14, p. 57-66.

VIANA, P.R.M. (1981) **Estudo da Interação entre Dolomita e Reagentes de Flotação**. Dissertação de mestrado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 82p.

VIANA, P.R.M. (2006) **Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovita e Quartzo com Coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e Mistura de Coletores**. Tese de Doutorado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 202p.

ZHENG, S.; CAO, X.; GE, Z.; SONG, W. (2006) **Beneficiation Studies os Sedimentary Siliceous and Calcareous Phosphate Ores in China**. Beneficiation of Phosphates IV (Technology and Sustainability), p. 217-221.

ZHENG, X.; SMITH, R.W. (1997) **Dolomite Depressants in the Flotation of Apatite and Collophane from Dolomite**. Minerals Engineering, v.10, No. 5, p. 537-545.

ZHONG, K.; VASUDEVAN, T.V.; SOMASUNDARAN, P. (1993) **Flotability of Apatites of Different Type and Origin: Role of Surface Area and Porosity.** International Journal of Mineral Processing, v. 38, p. 177-188.

**ANEXO I**

**Testes de microflotação com condicionamento interno e externo ao tubo**

### Comparação dos testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado com condicionamento interno e externo.

Quando o condicionamento é feito externo ao tubo é possível utilizar uma velocidade de agitação bem maior, tornando possível uma boa homogeneização das soluções e o contato dos minerais com ambos reagentes, no entanto, quando o condicionamento é interno não é possível usar uma velocidade alta para que não ocorra arraste e deposição das partículas na parte superior do tubo. O depressor que é adicionado primeiro terá um contato maior com os minerais. Isso fica claro na Figura I.1, se compararmos a flotabilidade das apatitas condicionadas dentro e fora do tubo notamos que para uma concentração de amido igual a 5mg/L e MD20156 de 4mg/L a flotabilidade caiu de 60% para 30% quando o mineral foi condicionado fora e dentro do tubo respectivamente.

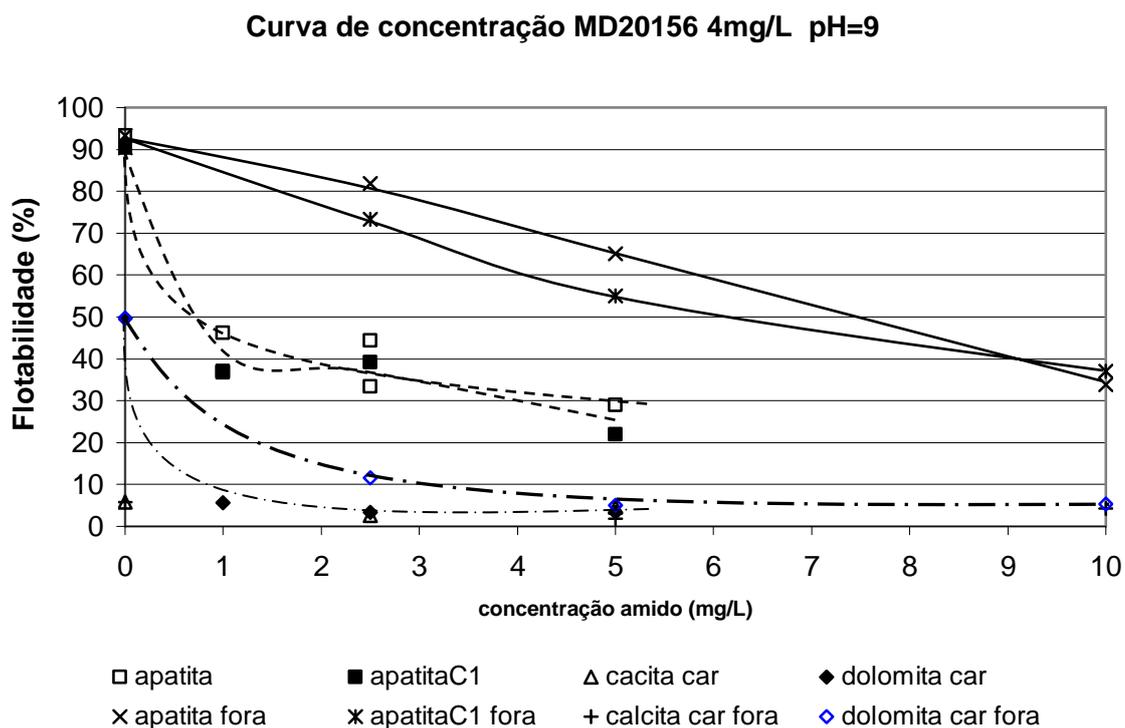


Figura I.1 – Comparação da flotabilidade na presença de MD20156 e amido com condicionamento interno e externo ao tubo.

**ANEXO II****Resultados das análises por fluorescência e difração de raios-X**



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: ( 0XX11 ) 3091-5151 FAX ( 0XX11 ) 3815-5785

## RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

CERTIFICADO: 761/05

REQ. 912/05

DATA: 18/11/05

CLIENTE: FOSFÉRTIL – FERTILIZANTES FOSFATADOS S.A.

TIPO DE ANÁLISE: Quantitativa, por Fluorescência de Raios-X

### Resultados em % de óxidos

Nº LCT	Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	BaO	PF
8708/05	VERMICULITA Flogopitito B793 d< 2,68	0,25	1,86	37,2	4,17	12,7	26,9	0,58	0,31	16,6
8709/05	CALCITA Foscorito 2,68<d<2,75	0,44	52,3	<0.10	<0.10	0,51	1,64	<0.10	0,59	43,1
8710/05	CALCITA Carbonatito 2,68<d<2,75	<0.10	54,0	0,22	0,26	0,38	1,42	<0.10	0,68	43,1
8711/05	APATITA Foscorito B 793 C1 d> 2,95 Não mag. 0,7A	36,1	50,7	<0.10	0,23	0,34	0,84	<0.10	3,78	4,07
8712/05	APATITA Foscorito B793 d> 2,95	38,2	51,7	0,18	0,12	0,32	1,19	<0.10	0,91	3,90

Dra. Juliana Ratti  
Pesquisadora do LCT – EPUSP  
Química - CRQ 04105009-4ªR

Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: ( 0XX11 ) 3091-5151 FAX ( 0XX11 ) 3815-5785

## RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

CERTIFICADO: 762/05

REQ. 934/05

DATA: 18/11/05

CLIENTE: FOSFÉRTIL – FERTILIZANTES FOSFATADOS S.A.

TIPO DE ANÁLISE: Quantitativa, por Fluorescência de Raios-X

### Resultados em % de óxidos

Nº LCT	Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	BaO	PF
9166/05	DOLOMITA Foscorito B793 composto 2.75<d<2.95	1,35	33,8	0,88	0,45	1,05	18,1	<0,10	0,42	44,9
9167/05	DOLOMITA Carbonatito 2.75<d<2.95	0,48	32,3	0,42	0,39	1,40	19,4	<0,10	0,44	44,8

Dra. Giuliana Ratti  
Pesquisadora do LCT – EPUSP  
Química - CRQ 04105009-4ªR

Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: ( 0XX11 ) 3091-5151 FAX: ( 0XX11 ) 3815-5785

**RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

**CERTIFICADO:** 527/05

**DATA:** 16/11/2005

**CLIENTE:** Fosfertil – Fertilizantes Fosfatados S.A.

**AMOSTRA:** APATITA Foscorito B793 d>2,95

**IDENT. LCT:** 445-3056.CAF

**1. METODOLOGIA**

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

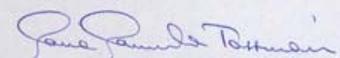
**2. RESULTADOS**

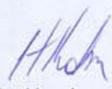
Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
01-087-2026	Fluorapatita	(Ca, Na, La, Gd) <sub>10</sub> (P, S) <sub>6</sub> O <sub>24</sub> (F, OH) <sub>2</sub>	Fluorapatita	92
01-089-1304	Calcita	(Mg <sub>0,03</sub> Ca <sub>0,97</sub> )(CO <sub>3</sub> )	Calcita	2
01-084-2065	Dolomita	CaMg <sub>0,77</sub> Fe <sub>0,23</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Dolomita	5
01-074-1732	Vermiculita	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Vermiculita	-
03-065-0466	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	Quartzo	1

Nota: pp = possível presença

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).

  
Dra. Maria Manuela Lé Tassinari  
Pesquisadora do LCT – EPUSP

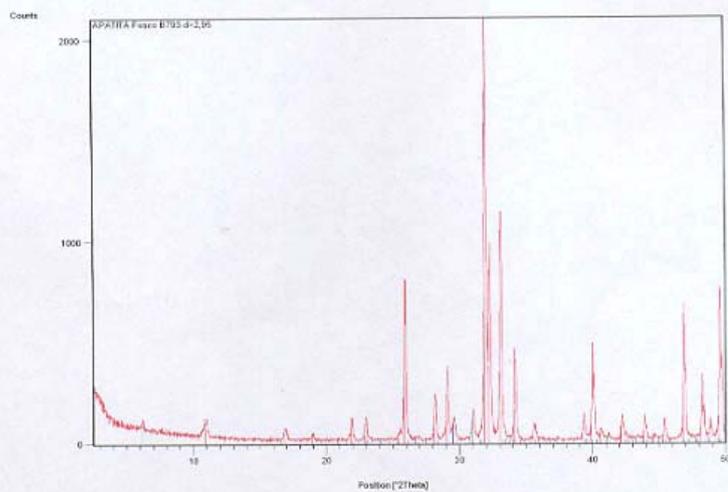
  
Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



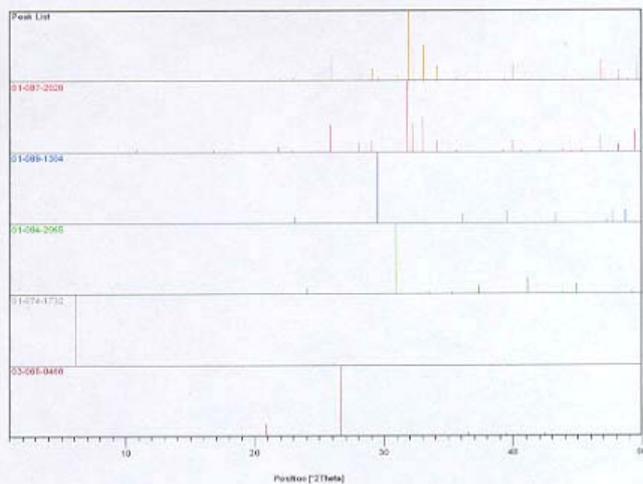
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX: (0XX11) 3815-5785

### DIFRATOGRAMA DE RAIOS X



### FASES IDENTIFICADAS





Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: ( 0XX11 ) 3091-5151 FAX ( 0XX11 ) 3815-5785

**RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

**CERTIFICADO:** 532/05

**DATA:** 16/11/2005

**CLIENTE:** Fosfertil – Fertilizantes Fosfatados S.A.

**AMOSTRA:** APATITA Foscorito B793 C1 d>2,95 Não mag 0,7A **IDENT. LCT:** 385-2695.CAF

**1. METODOLOGIA**

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

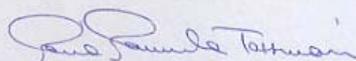
**2. RESULTADOS**

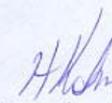
Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
01-087-2026	Fluorapatita	$(Ca, Na, La, Gd)_{10}(P, S)_6O_{24}(F, OH)_2$	Fluorapatita	90
01-089-1304	Calcita	$(Mg_{0,03}Ca_{0,97})(CO_3)$	Calcita	7
01-084-2065	Dolomita	$CaMg_{0,77}Fe_{0,23}(CO_3)_2$	Dolomita	3
01-074-1732	Vermiculita	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Vermiculita	-

Nota: pp = possível presença

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).

  
Dra. Maria Manuela Lé Tassinari  
Pesquisadora do LCT – EPUSP

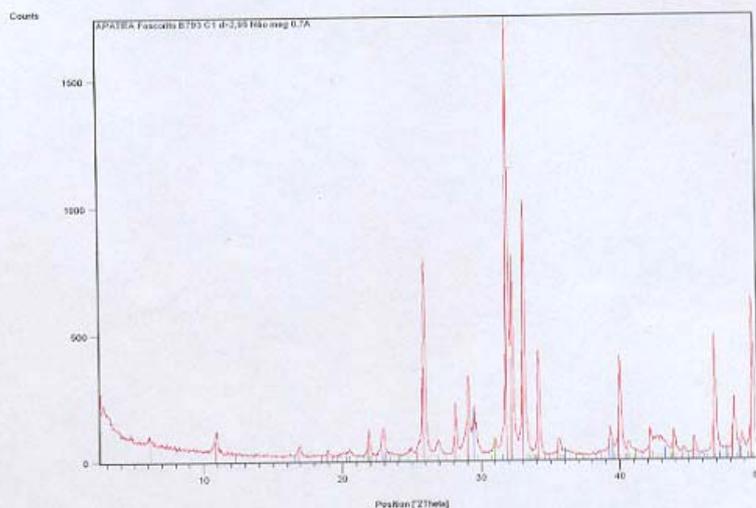
  
Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



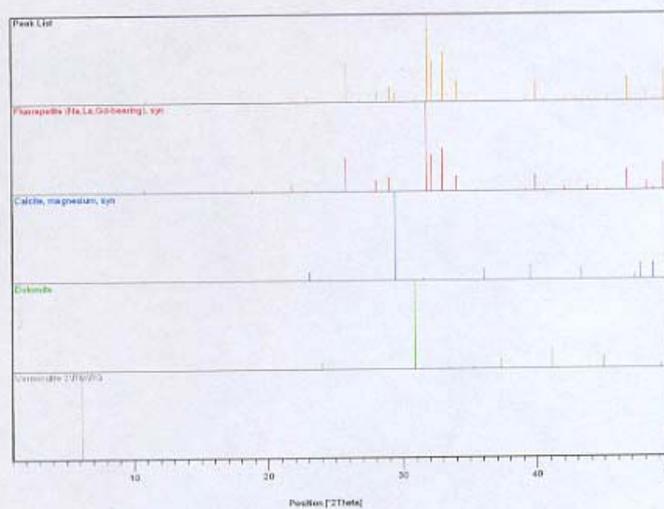
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX: (0XX11) 3815-5785

### DIFRATOGRAMA DE RAIOS X



### FASES IDENTIFICADAS





Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX: (0XX11) 3815-5785

**RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

**CERTIFICADO:** 528/05

**DATA:** 16/11/2005

**CLIENTE:** Fosfértil – Fertilizantes Fosfatados S.A.

**AMOSTRA:** CALCITA Carbonatito 2,68<d<2,75

**IDENT. LCT:** 441-3040.CAF

**1. METODOLOGIA**

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

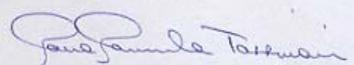
**2. RESULTADOS**

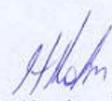
Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
01-089-1304	Calcita	$(Mg_{0,03}Ca_{0,97})(CO_3)$	Calcita	90
01-087-2026	Fluorapatita	$(Ca, Na, La, Gd)_{10}(P, S)_6O_{24}(F, OH)_2$	Fluorapatita	8
01-084-2065	Dolomita	$CaMg_{0,77}Fe_{0,23}(CO_3)_2$	Dolomita	2

Nota: pp = possível presença

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).

  
Dra. Maria Manuela Lé Tassinari  
Pesquisadora do LCT – EPUSP

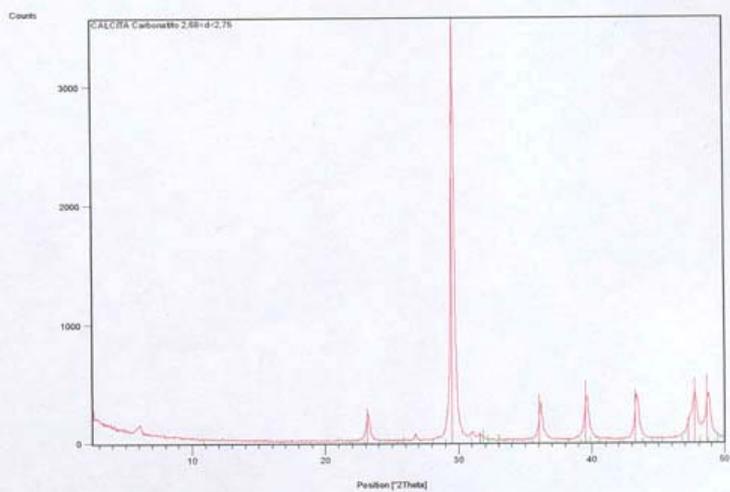
  
Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



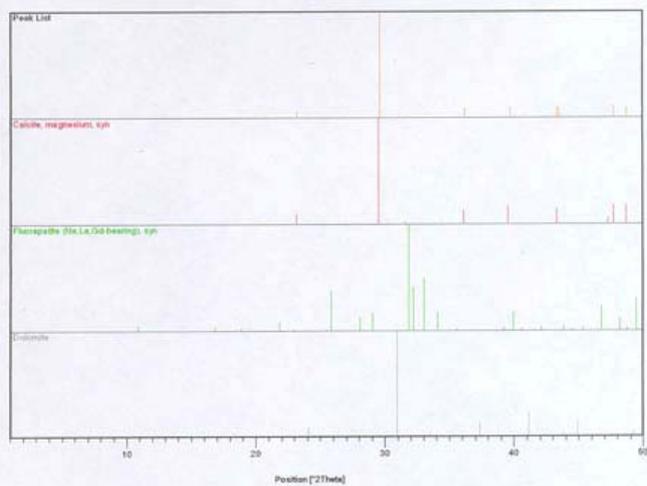
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX (0XX11) 3815-5785

### DIFRATOGRAMA DE RAIOS X



### FASES IDENTIFICADAS





Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX: (0XX11) 3815-5785

**RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

**CERTIFICADO:** 529/05

**DATA:** 16/11/2005

**CLIENTE:** Fosfértil – Fertilizantes Fosfatados S.A.

**AMOSTRA:** CALCITA Foscorito B793 2,68<d<2,75

**IDENT. LCT:** 441-3041.CAF

**1. METODOLOGIA**

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

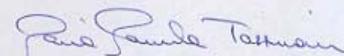
**2. RESULTADOS**

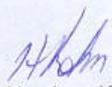
Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
01-089-1304	Calcita	$(Mg_{0,03}Ca_{0,97})(CO_3)$	Calcita	87
01-084-2085	Dolomita	$CaMg_{0,77}Fe_{0,23}(CO_3)_2$	Dolomita	8
03-065-0466	Quartzo	$SiO_2$	Quartzo	2
01-087-2026	Fluorapatita	$(Ca, Na, La, Gd)_{10}(P, S)_6O_{24}(F, OH)_2$	Fluorapatita	4

Nota: pp = possível presença

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).

  
Dra. Maria Manuela Lé Tassinari  
Pesquisadora do LCT – EPUSP

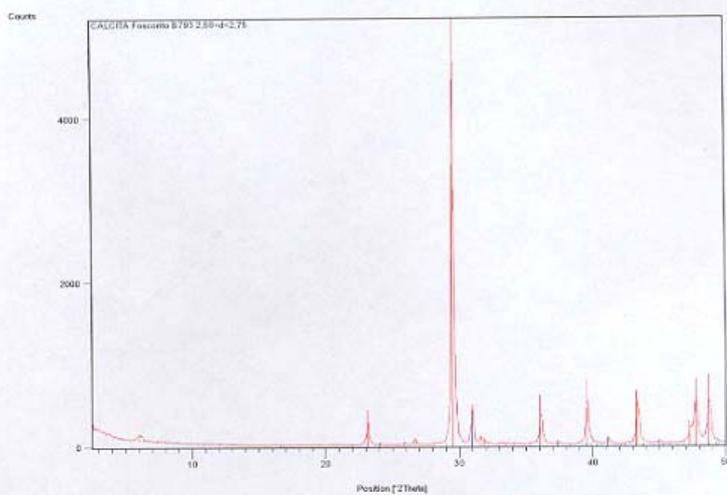
  
Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



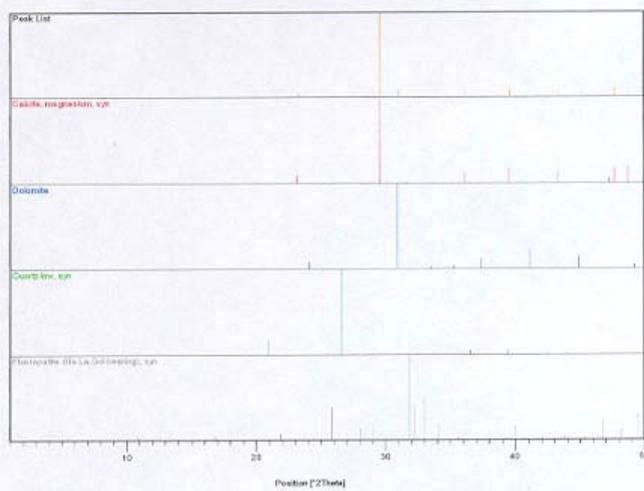
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX: (0XX11) 3815-5785

### DIFRATOGRAMA DE RAIOS X



### FASES IDENTIFICADAS





Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX (0XX11) 3815-5785

**RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

**CERTIFICADO:** 526/05

**DATA:** 16/11/2005

**CLIENTE:** Fosfertil – Fertilizantes Fosfatados S.A.

**AMOSTRA:** DOLOMITA Carbonatito 2,75<d<2,95

**IDENT. LCT:** 459-3168.CAF

**1. METODOLOGIA**

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

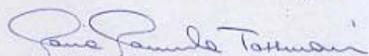
**2. RESULTADOS**

Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
01-084-2065	Dolomita	$\text{CaMg}_{0,77}\text{Fe}_{0,23}(\text{CO}_3)_2$	Dolomita	95
01-089-1304	Calcita	$(\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97})(\text{CO}_3)$	Calcita	3
01-087-2026	Fluorapatita	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{La}, \text{Gd})_{10}(\text{P}, \text{S})_6\text{O}_{24}(\text{F}, \text{OH})_2$	Fluorapatita	2
03-065-0466	Quartzo	$\text{SiO}_2$	Quartzo	1

Nota: pp = possível presença

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).

  
Dra. Maria Manuela Lé Tassinari  
Pesquisadora do LCT – EPUSP

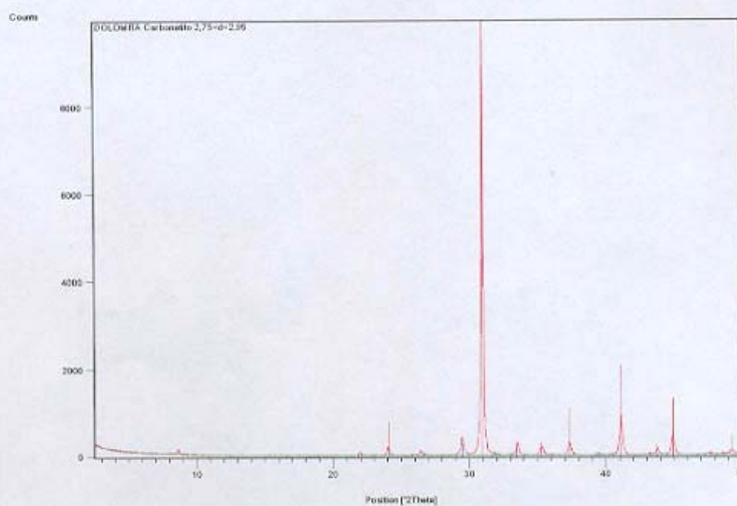
  
Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



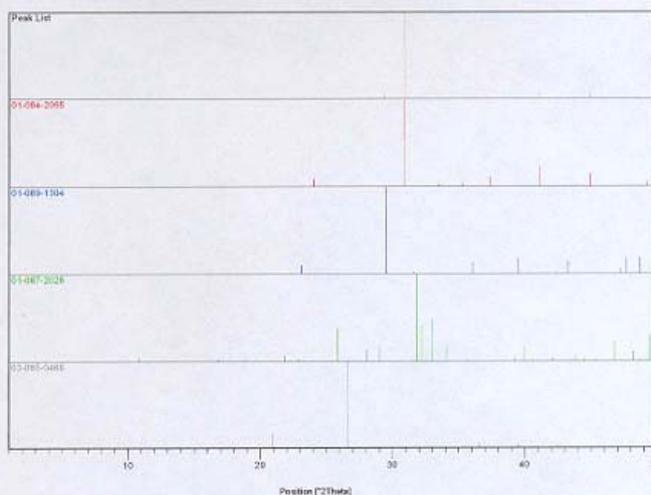
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX: (0XX11) 3815-5785

### DIFRATOGRAMA DE RAIOS X



### FASES IDENTIFICADAS





Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: ( 0XX11 ) 3091-5151 FAX ( 0XX11 ) 3815-5785

## RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

**CERTIFICADO:** 525/05

**DATA:** 16/11/2005

**CLIENTE:** Fosfértil – Fertilizantes Fosfatados S.A.

**AMOSTRA:** DOLOMITA Foscorito B793 composto 2,75<d<2,95 **IDENT. LCT:** 459-3166.CAF

### 1. METODOLOGIA

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

### 2. RESULTADOS

Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
01-084-2065	Dolomita	$\text{CaMg}_{0,77}\text{Fe}_{0,23}(\text{CO}_3)_2$	Dolomita	89
01-089-1304	Calcita	$(\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97})(\text{CO}_3)$	Calcita	6
01-087-2026	Fluorapatita	$(\text{Ca, Na, La, Gd})_{10}(\text{P, S})_6\text{O}_{24}(\text{F, OH})_2$	Fluorapatita	5

Nota: pp = possível presença

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).

Dra. Maria Manuela Lé Tassinari  
Pesquisadora do LCT – EPUSP

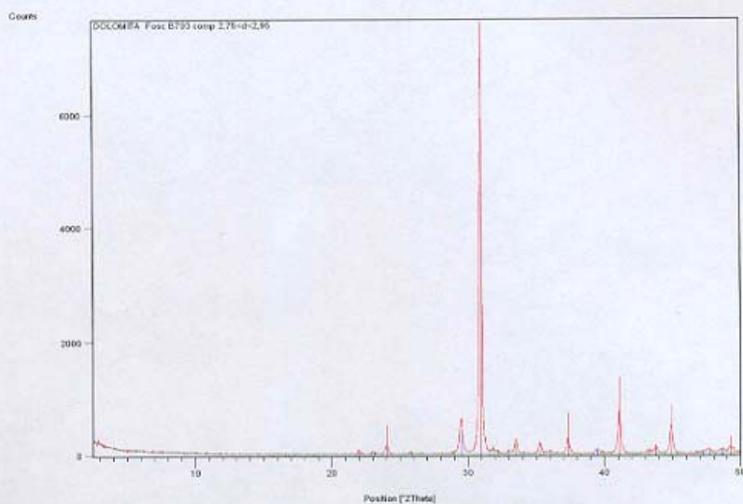
Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



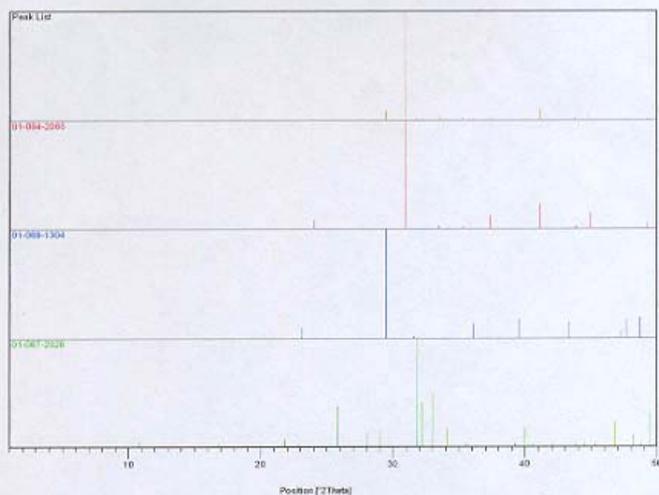
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX: (0XX11) 3815-5785

### DIFRATOGRAMA DE RAIOS X



### FASES IDENTIFICADAS





Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX (0XX11) 3815-5785

**RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

**CERTIFICADO:** 531/05

**DATA:** 16/11/2005

**CLIENTE:** Fosfertil – Fertilizantes Fosfatados S.A.

**AMOSTRA:** VERMICULITA Flogopitito B793 2,68<d<2,75

**IDENT. LCT:** 441-3043.CAF

**1. METODOLOGIA**

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

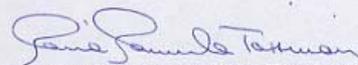
**2. RESULTADOS**

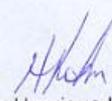
Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
01-074-1732	Vermiculita	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	Vermiculita	100

Nota: pp = possível presença

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).

  
Dra. Maria Manuela Lé Tassinari  
Pesquisadora do LCT – EPUSP

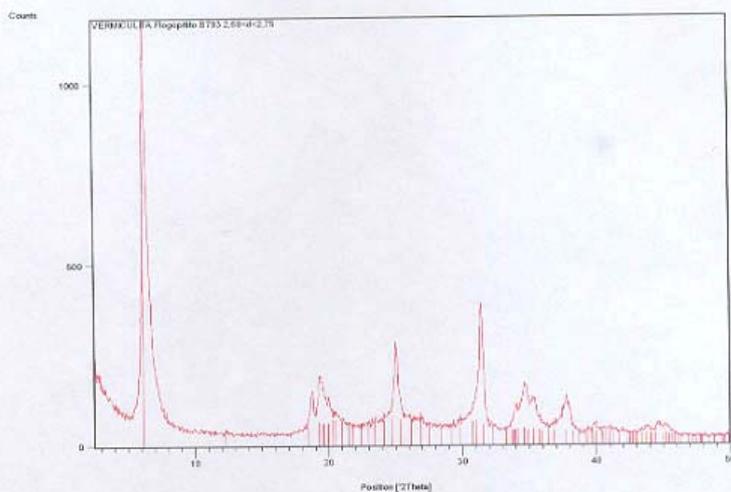
  
Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



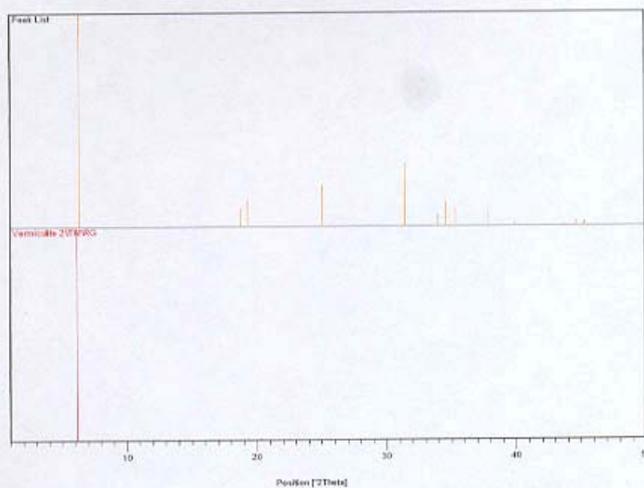
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151 FAX (0XX11) 3815-5785

### DIFRATOGRAMA DE RAIOS X



### FASES IDENTIFICADAS



### **ANEXO III**

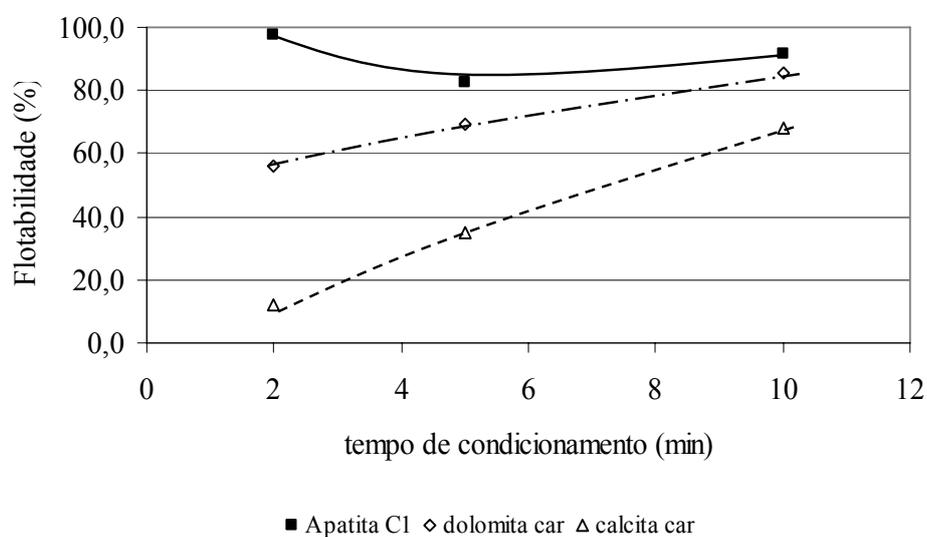
#### **Resultados cinéticos da recuperação dos minerais com os coletores testados**

### Flotabilidade dos minerais em função do tempo de condicionamento.

Um tempo de condicionamento de 2min foi escolhido para todos os reagentes descritos a seguir. O critério utilizado na seleção foi o tempo que resultou em maior seletividade entre apatita e minerais de ganga.

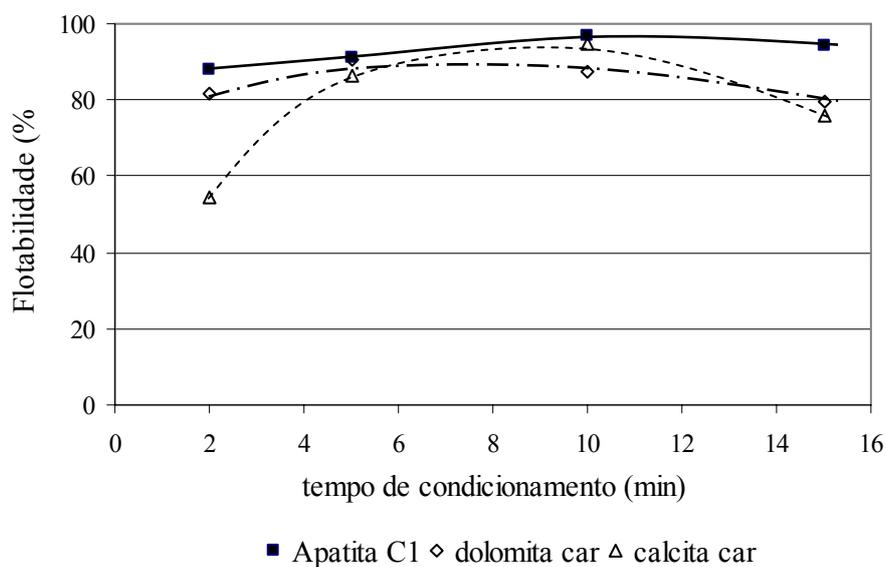
#### MC711:

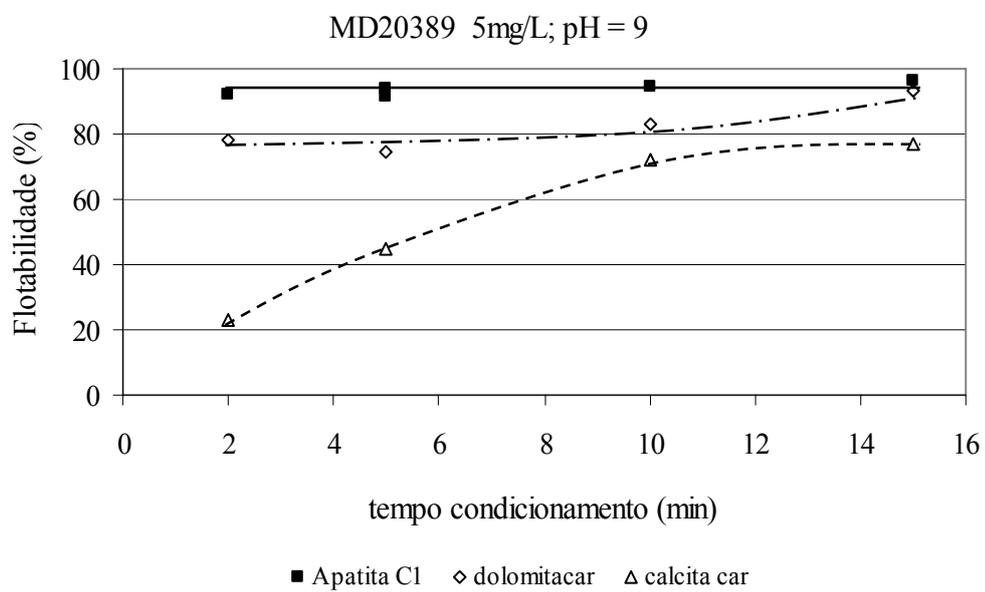
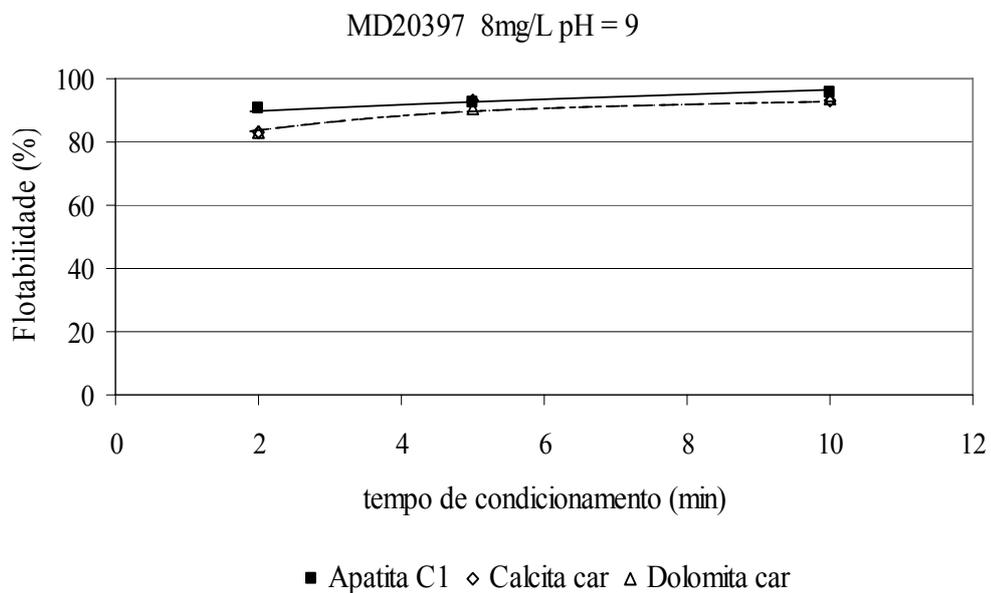
MC 711 (15mg/L; pH=9)



#### Hidrocol:

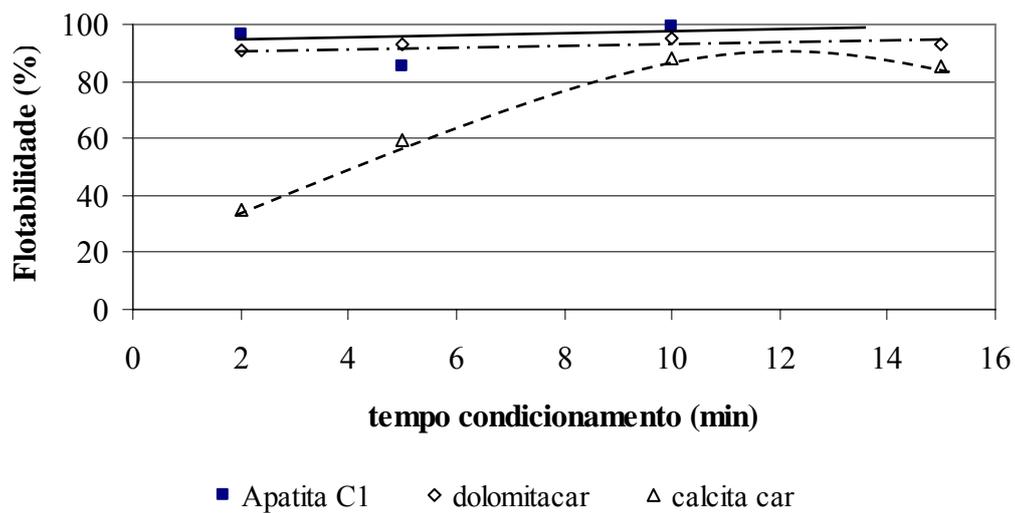
pH = 9 ; concentração 10 mg/L hidrocol



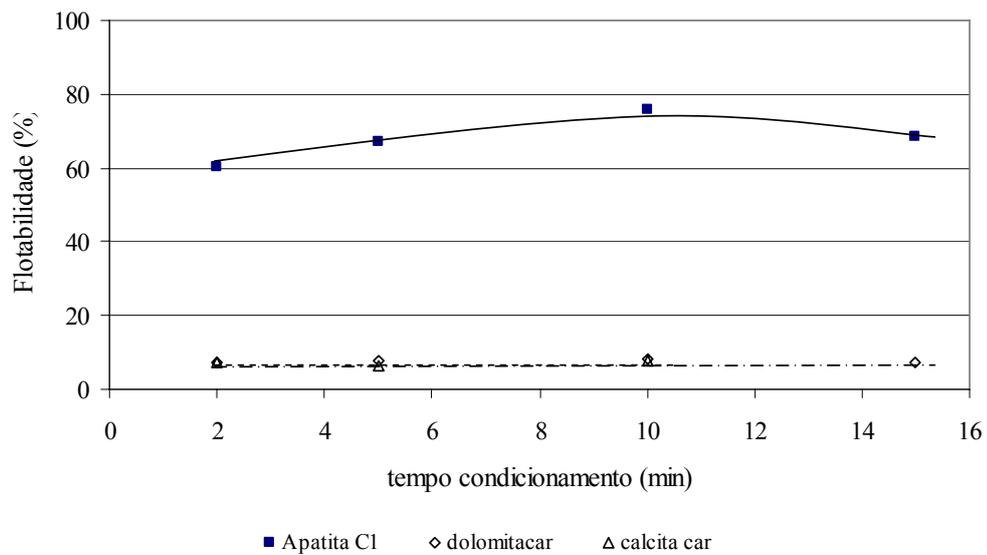
**MD 20389:****MD 20397:**

**Flotador V3900-1:**

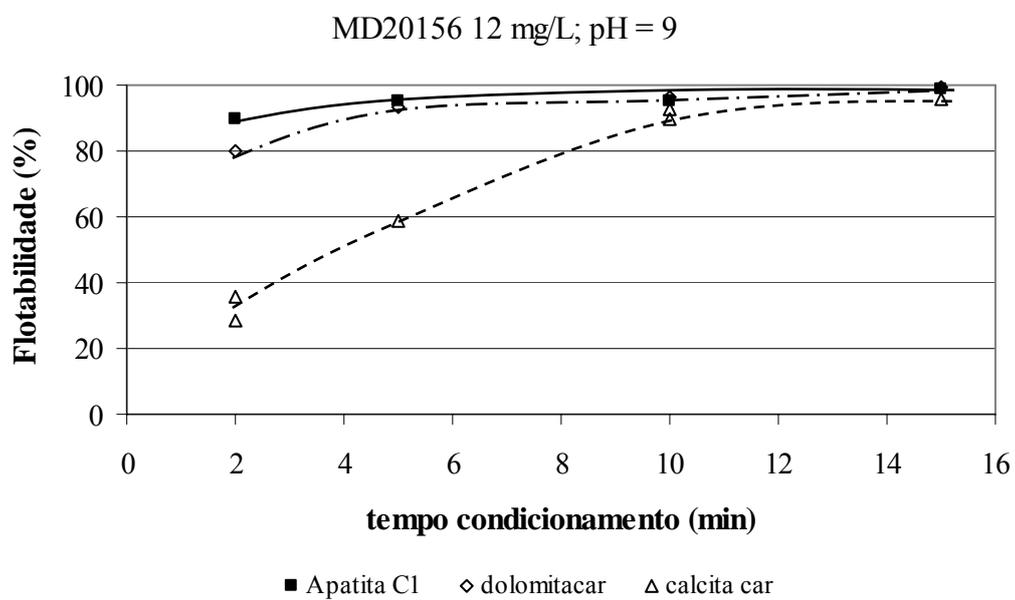
FlotadorV3900 4mg/L; pH = 9

**Berol 867A:**

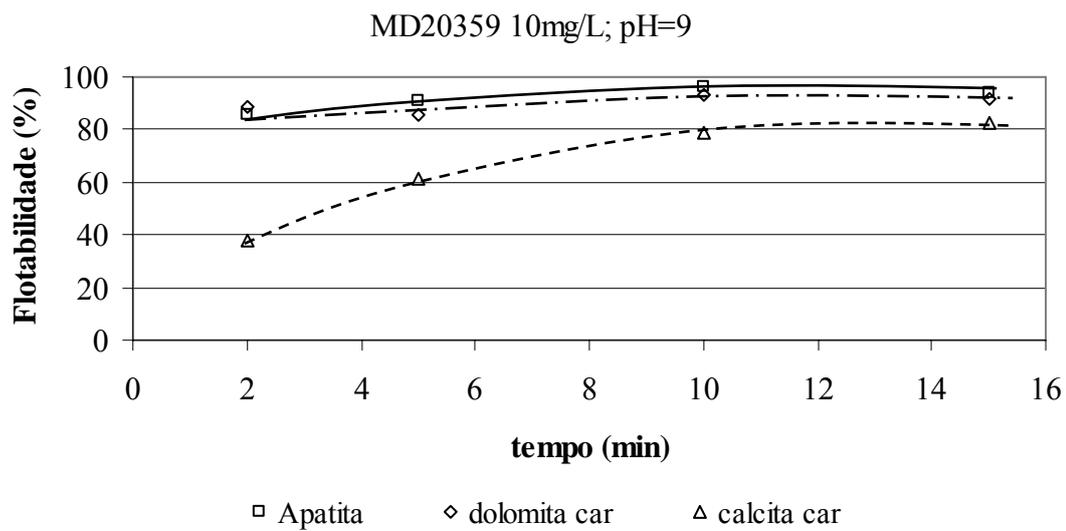
Berol 8mg/L; pH = 9



## MD20156:

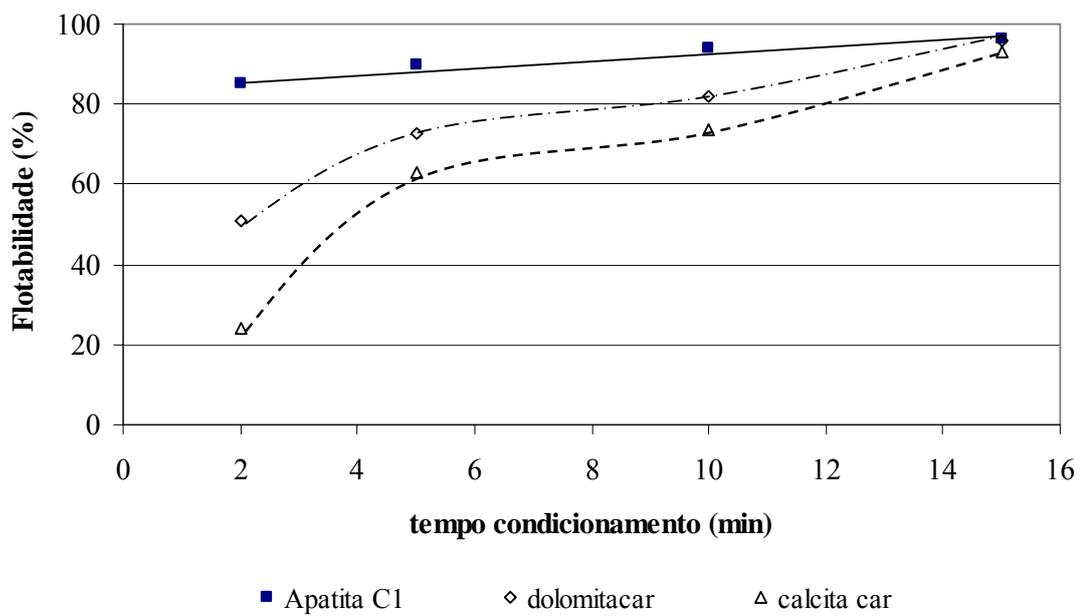


## MD20359:



**SK Flot1214N/16:**

SK Flot ; pH = 9



**ANEXO IV**  
**Resultados dos testes de microflotação**

## Resultados dos testes de microflotação

### Resultados de microflotação variando o pH

Resultados dos testes de microflotação com oleato de sódio  $5 \times 10^{-5} \text{M}$

Apatita		Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>		Calcita <sub>car</sub>		Calcita <sub>fos</sub>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
9,06	95,41	9,01	87,06	9,01	3,38	9,02	2,69
10,07	87,84	10,08	78,94	10,13	2,30	10,12	4,88
11,05	100,00	11,06	97,32	11,04	11,21	11,1	13,39
12,13	79,82	12,14	92,49	12,11	2,94	12,12	32,57

dolomita <sub>car</sub>		dolomita <sub>fos</sub>		vermiculita	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
9,09	32,67	8,97	19,35	9,07	11,31
10,14	44,98	10,08	26,57	10,09	8,06
10,49	73,97	10,52	59,53	11,13	16,37
11,12	76,68	11,13	44,23	12,06	19,78
12,1	89,39	12,08	93,32		

Resultados dos testes de microflotação com MC711 12mg/L

Apatita		Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>		Calcita <sub>car</sub>		Calcita <sub>fos</sub>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
9,04	81,85	8,98	78,55	9,01	7,17	9,01	18,30
10,09	66,76	10,00	79,32	10,03	2,66	10,09	18,55
11,00	58,85	11,01	76,79	10,99	3,41	10,99	12,40
11,01	64,17	10,99	69,41	12,03	6,37	11,00	9,51
12,01	35,63	12,00	75,46			11,98	25,10
11,99	45,75						

dolomita <sub>car</sub>		dolomita <sub>fos</sub>		vermiculita	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
9,07	32,31	9,02	25,23	8,99	0,93
10,04	25,23	10,03	22,40	10,11	2,10
10,01	34,85	10,99	18,58	11,00	1,04
11,00	31,08	11,99	27,63	12,01	13,66
11,98	44,19				

Resultados dos testes de microflotação com hidrocol 8mg/L

Apatita		Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>		Calcita <sub>car</sub>		Calcita <sub>fos</sub>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
9,07	84,18	9,00	88,57	9,11	38,42	9,02	62,92
10,02	76,14	9,99	79,08	10,02	22,22	10,07	32,83
11,09	80,34	11,04	77,72	11,09	12,14	10,11	46,43
11,97	67,88	11,98	81,27	11,17	21,38	11,10	26,35
				11,97	31,01	11,02	22,90
						11,99	52,27

dolomita <sub>car</sub>		dolomita <sub>fos</sub>		vermiculita	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
9,09	75,86	9,08	63,33	9,01	9,49
10,09	63,92	10,03	53,69	9,88	7,39
10,99	65,65	11,13	56,51	11,28	15,79
11,98	84,60	12,03	60,71	12,07	43,09

## Resultados dos testes de microflotação com MD20389 4mg/L

Apatita		Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>		Calcita <sub>car</sub>		Calcita <sub>fos</sub>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
8,05	91,40	8,02	90,14	8,05	19,12	8,12	39,37
9,03	97,54	9,00	83,64	9,02	14,95	9,02	29,47
9,07	98,06	9,04	87,50	9,99	11,71	9,96	18,99
10,04	69,51	10,04	71,28	11,16	4,47	10,98	9,02
11,06	44,53	11,05	48,53	12,03	4,65	12,05	12,31
11,96	52,91	12,03	54,08				

dolomita <sub>car</sub>		dolomita <sub>fos</sub>		vermiculita	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
7,96	64,61			7,93	12,93
7,95	57,69			9,02	10,13
8,99	68,89			10,05	11,46
9,09	69,94			11,25	5,69
9,96	67,31			12,05	16,35
10,95	43,41				
12,05	34,62				

## Resultados dos testes de microflotação com MD20397 3mg/L

Apatita		Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>		Calcita <sub>car</sub>		Calcita <sub>fos</sub>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
8,07	81,36	8,01	82,63	8,06	12,86	8,06	23,84
8,98	80,76	9,07	77,51	9,05	13,11	9,06	17,41
9,09	68,47	9,33	66,88	10,02	5,88	10,00	8,30
10,00	57,29	9,99	47,76	11,08	1,27	11,03	7,42
10,01	61,73	11,00	34,63	12,00	4,89	12,00	6,72
11,06	29,18	11,94	13,83				
11,94	16,75	8,01	82,63				

dolomita <sub>car</sub>		dolomita <sub>fos</sub>		vermiculita	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
8,04	48,58			7,97	10,80
8,09	56,87			8,99	13,40
9,06	52,52			10,06	8,50
9,07	59,90			11,11	7,92
9,99	32,24			11,97	8,92
11,02	26,09				
11,93	19,48				

## Resultados dos testes de microflotação com Flotisor V3900-1 3mg/L

Apatita		Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>		Calcita <sub>car</sub>		Calcita <sub>fos</sub>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
9,04	98,76	9,04	97,80	9,05	14,92	9,02	45,78
9,08	98,55	10,10	97,46	10,06	12,42	9,05	47,09
10,11	97,56	10,98	93,50	10,97	9,48	9,95	33,16
10,98	91,33	11,95	87,86	11,94	9,89	10,97	25,40
12,01	87,78			12,00	4,89	11,98	35,74
						11,93	41,98

<b>dolomita<sub>car</sub></b>		<b>dolomita<sub>fos</sub></b>		<b>vermiculita</b>	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
9,06	76,08			8,99	15,01
9,96	75,85			10,05	9,10
11,16	76,77			10,98	9,79
10,49	75,82			11,96	16,75
10,97	84,91				
11,97	71,70				

Resultados dos testes de microflotação com berol 867A 10mg/L

<b>Apatita</b>		<b>Apatita<sub>C1</sub></b>		<b>Calcita<sub>car</sub></b>		<b>Calcita<sub>fos</sub></b>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
9,02	94,23	8,96	85,63	9,01	3,96	9,00	8,48
9,98	84,50	9,97	63,57	9,92	4,12	10,10	4,24
10,94	58,56	11,02	47,99	10,96	2,76	10,96	8,15
11,95	39,52	11,93	21,73	11,94	3,06	11,94	3,76

<b>dolomita<sub>car</sub></b>		<b>dolomita<sub>fos</sub></b>		<b>vermiculita</b>	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
8,99	25,80			8,94	10,31
10,08	17,81			10,05	11,22
10,96	7,05			11,00	11,53
10,98	6,34			11,93	12,11
11,92	5,60				

Resultados dos testes de microflotação com MD20156 8mg/L

<b>Apatita</b>		<b>Apatita<sub>C1</sub></b>		<b>Calcita<sub>car</sub></b>		<b>Calcita<sub>fos</sub></b>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
7,89	86,87	8,05	90,54	8,01	17,02	7,92	48,11
7,95	85,05	9,06	94,42	8,99	21,06	9,06	41,04
8,97	85,79	8,94	90,02	9,07	27,61	10,01	50,07
9,07	91,58	10,10	83,84	10,01	16,52	11,06	53,77
8,95	93,02	11,01	84,95	10,09	14,64		
9,98	86,21			10,98	24,32		
11,03	78,57						

<b>dolomita<sub>car</sub></b>		<b>dolomita<sub>fos</sub></b>		<b>vermiculita</b>	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
8,12	78,99	8,13	87,08	7,98	3,99
9,03	70,57	8,98	67,59	9,10	10,63
7,93	82,57	9,99	78,46	9,99	8,75
10,01	66,62	10,97	78,60	11,05	10,20
11,07	80,45				

## Resultados dos testes de microflotação com MD20359 8mg/L

Apatita		ApatitaC <sub>1</sub>		Calcita <sub>car</sub>		Calcita <sub>fos</sub>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
8,11	87,82	8,01	85,15	8,06	26,28	7,91	76,74
9,02	90,69	8,98	88,89	8,99	32,59	8,08	70,56
10,01	92,56	10,04	90,41	10,02	40,63	9,07	74,84
11,06	88,82	11,06	93,47	11,05	35,09	9,10	76,48
						10,06	81,37
						10,95	76,48

dolomita <sub>car</sub>		dolomita <sub>fos</sub>		vermiculita	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
8,08	85,57			7,93	8,05
9,10	86,76			9,03	11,10
10,03	83,96			10,02	20,42
10,95	85,42			11,33	24,06

## Resultados dos testes de microflotação com SK Flot 1214N/16 3mg/L (saponificação)

Apatita		ApatitaC <sub>1</sub>		Calcita <sub>car</sub>		Calcita <sub>fos</sub>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
4,95	93,49	4,99	97,56	5,26	15,01	5,28	32,85
6,00	83,52	6,01	84,77	7,02	15,48	6,95	25,93
7,02	79,77	6,97	88,42	8,98	13,25	9,06	21,41
9,05	77,90	9,04	73,67	9,95	10,56	10,00	19,95
10,00	69,63	8,97	85,29	11,12	5,76	11,10	8,68
9,06	80,27	10,00	75,78	11,93	5,08	11,96	8,71
11,10	39,56	11,13	48,43				
11,96	34,76	11,95	49,31				

dolomita <sub>car</sub>		dolomita <sub>fos</sub>		vermiculita	
pH	Flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
4,97	53,50			5,18	3,83
6,02	51,21			7,00	6,57
6,96	58,72			9,00	8,07
9,00	47,52			9,95	11,17
9,09	50,73			11,09	9,44
10,02	48,48			11,94	16,06
11,08	20,44				
11,96	27,11				

## Resultados dos testes de microflotação com SK Flot 1214N/16 (sem saponificar) 4mg/L

Apatita		ApatitaC <sub>1</sub>		Calcita <sub>car</sub>		Dolomita <sub>car</sub>	
pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)	pH	flotabilidade (%)
4,92	97,96	4,95	96,81	5,24	18,64	4,96	57,65
6,03	95,17	6,17	94,38	7,46	16,15	6,14	63,85
7,53	88,75	7,44	91,60	10,15	8,17	7,42	54,04
8,97	93,37	8,99	85,53			9,06	55,04
9,97	68,10	10,08	67,29			10,15	35,41
11,44	49,56	11,42	53,88			11,42	25,03

### Resultados de microflotação variando a concentração de coletor

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com oleato de sódio em pH 9

Concentração (M)	Flotabilidade (%)						
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>	vermiculita
1x10 <sup>-5</sup>	33,60	31,24					
2x10 <sup>-5</sup>	46,01	49,61	5,52	4,07	4,47	1,28	1,76
4x10 <sup>-5</sup>	71,19	69,20	0,00	2,31	14,08	4,61	2,08
5x10 <sup>-5</sup>	95,41	87,06	3,38	2,69	32,67	19,35	11,31
1x10 <sup>-4</sup>	98,42	98,04	9,35	33,20	91,38	68,14	12,77
2x10 <sup>-4</sup>			70,55	94,76	100,00	98,19	55,94
4x10 <sup>-4</sup>			99,50	99,39			

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com oleato de sódio em pH 10

Concentração (M)	Flotabilidade (%)						
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>	vermiculita
2x10 <sup>-5</sup>	34,09	29,80	0,79	1,46	6,09	4,46	2,8
4x10 <sup>-5</sup>	62,64	52,21	3,89	1,77	13,61	9,05	1,9
5x10 <sup>-5</sup>	87,84	78,94	2,30	4,88	44,98	26,57	8,1
7x10 <sup>-5</sup>	99,48	95,88	4,88	13,67	71,33	63,24	10,2

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com MC711 em pH 9

Concentração mg/L	Flotabilidade (%)						
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>	vermiculita
4	35,17	49,29					
8	78,39	77,69	3,45	7,69	19,66	13,45	1,7
12	81,85	78,55	7,17	18,30	32,31	25,23	0,9
20	88,27	84,37	27,83	51,70	62,07	38,97	4,3
25	93,66	85,41	41,42	58,95	70,57	41,61	7,3
35	85,31	93,94	50,77	70,14	79,25	66,79	
55			75,74	89,25	82,42	73,91	17,6
55				85,45	83,38	13,45	

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com hidrocol em pH 9

Concentração mg/L	Flotabilidade (%)						
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>	vermiculita
4	64,63	65,69			33,85	21,92	
6	78,78	71,84	14,12	25,92	52,06	46,55	
8	84,18	88,57	38,42	62,92	75,86	63,33	9,49
10	89,36	93,00	39,95	68,65	86,20	65,83	9,69
12			70,90	80,53			
15			71,61	86,35	91,09		12,08
16	92,55	95,18				94,70	
20			77,81				14,96

## Resultados dos testes de microflotação dos minerais com hidrocol em pH 11

Concentração	Flotabilidade (%)						
	mg/L	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>
4	46,95	56,10	8,88	16,99	35,55	16,26	
6							
8	80,34	77,72	12,14	26,35	69,92	56,51	15,79
8			21,38	22,90			
10							
12	83,42	84,61	37,50	72,29	79,19	62,25	18,84
12			38,95	72,44			
15							
16	93,93	95,72	73,52	88,26	93,83	89,81	18,74
20							
22			83,43	89,69			22,77

## Resultados dos testes de microflotação dos minerais com MD20389 em pH 9

Concentração	Flotabilidade (%)						
	mg/L	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>
2,5	62,73	66,71		7,11	37,19	27,70	
4	97,54	87,50	14,95	29,47	68,89	67,86	10,13
4						57,44	
6	95,15	93,37	36,67	61,17	77,27	59,43	17,74
8	98,61	98,84	69,10	82,56	98,57	95,83	24,10
12	99,32	99,24	85,94	94,32	37,19		32,05
16			91,54	99,11			43,00

## Resultados dos testes de microflotação dos minerais com MD20397 em pH 8

Concentração	Flotabilidade (%)						
	mg/L	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>
2	62,26	52,39					
2	66,92	61,95			28,63	17,92	
3,00	81,36	81,49	12,86	23,84	48,58	37,58	10,80
5,00	95,89	93,77	28,37	51,29	76,63	78,53	14,36
8,00	99,74	99,24	71,21	68,58	98,71	97,94	15,39
12,00	99,87	99,62	97,81	99,87	99,62		17,95
16			99,10				31,81

## Resultados dos testes de microflotação dos minerais com flotador V3900-1 em pH 9

Concentração	Flotabilidade (%)						
	mg/L	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>
1,5	93,24	88,33		16,36	46,12		
3	98,76	97,80	14,92	45,78	76,08		15,01
4,5	99,00	98,14	34,24	60,50	86,11		25,65
6	99,37	98,88	53,32	87,36	94,88		24,84
10			68,63	89,78	98,39		33,58
16			85,88				46,04

## Resultados dos testes de microflotação dos minerais com berol 867A em pH 9

Concentração	Flotabilidade (%)							
	mg/L	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>	vermiculita
5			24,85			5,37		
5		37,85	21,53	0,00		3,79		
8		61,54	45,35			7,10		
8			50,65					
10		94,23	85,63	3,96	8,48	25,80		10,31
12				7,35		34,03		
15		97,32	94,83	16,16	39,95	62,61		12,85
20		98,18	96,28	74,63	76,51	97,38		18,25
35				95,74	97,44	97,82		57,30

## Resultados dos testes de microflotação dos minerais com MD20156 em pH 9

Concentração	Flotabilidade (%)							
	mg/L	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>	vermiculita
2,5		82,28						
2,5		86,12	69,34			15,07	27,44	3,40
4		92,12	87,56	5,54	9,12	49,64	46,00	
8		97,31	96,81	25,83	49,51		67,59	
8		95,96				85,06		8,64
12		96,28	96,94	29,36	70,98	85,66	70,32	18,14
16		98,52	98,13	49,88	83,66	96,47	90,00	13,18
22				81,34	92,69			29,78

## Resultados dos testes de microflotação dos minerais com MD20359 em pH 9

Concentração	Flotabilidade (%)							
	mg/L	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>	vermiculita
2,5		77,54	78,89		6,36	18,43	59,15	
4		84,25	79,44	10,57	29,66	57,93	65,96	
6							74,76	
8		90,69	88,89	32,59	74,84	86,76	85,99	11,10
12		90,78	88,63	58,32	80,74	90,07		42,46
16		87,18	89,60	66,10	80,51	86,59		68,08
22		92,18	88,29	77,36	89,54	89,89		74,85

## Resultados dos testes de microflotação dos minerais com SK Flot1214N/16 em pH 9

Concentração	Flotabilidade (%)							
	mg/L	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>	dolomita <sub>fos</sub>	vermiculita
2		59,54						
2		60,22						
2		66,71	71,26			41,90		
3		80,27	73,67	13,25	21,41	47,52		8,07
5		92,10	90,16	17,00	44,88			12,50
5			95,62			75,90		
8		95,81	96,42	37,99	69,18	92,49		15,42
12		96,90	96,68	61,80	93,65	95,98		23,93
20				93,13				25,36

### Resultados de microflotação variando a concentração de depressor

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura oleato/amido, em pH 9 e concentração de oleato de sódio igual a  $4 \times 10^{-5} \text{M}$

Concentração	Flotabilidade (%)				
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	96,44				
0	91,11	90,94	6,10		54,62
1,5	49,31	24,84			2,17
2,5	36,65	26,71	6,44		4,05
5,0	21,53	12,69	6,82		1,62

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura oleato/CMC, em pH 9 e concentração de oleato de sódio igual a  $4 \times 10^{-5} \text{M}$

Concentração	Flotabilidade (%)				
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	96,44				
0	91,11	90,94	6,10		54,62
1,5	74,33	42,71			4,79
2,5	51,15	33,93	5,22		2,32
5,0	37,68	39,12	10,85		4,23
5,0		38,83			

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura MC711/amido, em pH 9 e concentração de MC711 igual a 10mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0					43,97
0	88,82	91,18	16,14		43,22
1,5	50,74	50,54	13,39		5,92
2,5	49,76	44,58	10,70		5,58
5,0	35,87	28,11			5,14

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura MC711/CMC, em pH 9 e concentração de MC711 igual a 10mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0					43,97
0	88,82	91,18	16,14		43,22
2,5	72,82	72,46	10,92		9,54
5,0	66,11	72,46			8,13
10,0	64,32	57,21	10,31		7,07

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura flotador/amido, em pH 9 e concentração de flotador V3900-1 igual a 2mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	95,24	93,38	25,11		50,91
1,5	84,72	75,00			7,97
2,5	85,23	70,46	4,06		13,71
5,0	43,21	46,46	6,33		4,81

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura flotador/CMC, em pH 9 e concentração de flotador V3900-1 igual a 2mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	95,24	93,38		25,11	50,91
2,5	96,36	95,39		11,55	24,50
5,0	88,76				8,55
10,0	82,65	79,77		8,99	11,20

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura berol/amido, em pH 9 e concentração de berol igual a 12mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	90,72	85,91	8,20		45,06
1,5	62,30	31,39			7,78
2,5	36,59	22,73	9,87		8,23
5,0	21,87	13,68	9,09		6,77

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura berol/CMC, em pH 9 e concentração de berol igual a 12mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	90,72	85,91	8,20	30,25	45,06
2,5	79,10	66,25	9,23		16,38
2,5	83,76	70,66			
5,0	57,25	51,42		12,50	7,63
10,0	36,10	34,24	7,26		9,41

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura MD20156/amido, em pH 9 e concentração de MD20156 igual a 4mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
amido (mg/L)	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	93,27	90,42	5,83		49,64
2,5	81,79	73,31			11,52
5,0	65,04	54,99	1,83		5,08
10,0	33,81	37,01	4,23		5,35

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura MD20156/CMC, em pH 9 e concentração de MD20156 igual a 4mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
amido (mg/L)	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	93,27	90,42	5,83	9,12	49,64
2,5	99,08	97,10	0,79		16,30
5,0	90,01	92,96		8,56	13,68
10,0	93,42	84,51	1,31	5,91	5,43
15,0	94,94	72,09			6,79

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura MD20359/amido, em pH 9 e concentração de MD20359 igual a 3mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
amido (mg/L)	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	93,95	87,61	4,22	29,20	42,23
2,5	86,69	76,00	6,85	10,79	7,00
5,0	61,46	50,43			7,28
10,0	30,58	24,12	7,78		5,45

Resultados dos testes de microflotação dos minerais com a mistura MD20359/CMC, em pH 9 e concentração de MD20359 igual a 3mg/L

Concentração	Flotabilidade (%)				
amido (mg/L)	apatita	apatitaC <sub>1</sub>	calcita <sub>car</sub>	calcita <sub>fos</sub>	dolomita <sub>car</sub>
0	93,95	87,61	4,22	29,20	42,23
2,5	94,60	91,70	5,80	10,07	15,62
5,0	92,77	89,33			10,65
10,0	85,68	77,51	5,01	9,40	6,58

**ANEXO V**

**Resultados dos testes de determinação do potencial zeta utilizando Zeta Meter**

## Resultados dos testes de determinação do potencial zeta

### Potencial zeta dos minerais em água, eletrólito indiferente $\text{KNO}_3$ $10^{-3}\text{M}$

Observação: Os símbolos usados nas tabelas e seus significados estão descritos abaixo.

PZ = potencial zeta

$\sigma$  = desvio

N = número de medidas

V = voltagem

C = condutância específica

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	9,06	19,5	-21	2,52	15	100	142,6
	9,92	20	-18,9	2,15	15	100	159,5
	11,04	20,5	-24,2	2,91	15	100	255
	12,04	21	-25,1	1,86	15	100	1123
	9,27	20	-20,1	2,17	15	100	143,1
	8,18	20	-17,7	1,41	15	100	141,3
	8,01	20	-17,3	2,93	15	100	135,7
	6,92	20	-16,3	2,08	15	100	138,7
	6,1	20	-14,3	2,08	15	100	142,9
	5,2	20	-9,46	2,67	15	100	155,9
3,95	20	8,91	2,33	15	100	182,5	
Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>	9,42	20	-17,9	2,2	16	100	126,2
	10,31	20	-18,5	1,59	15	100	149,3
	11,05	20	-18,3	1,46	15	100	219
	12	19	-19,3	1,16	15	100	884
	8,77	19	-14,4	2,31	15	100	126,8
	7,84	19	-12,6	2,08	15	100	125,1
	6,3	19	-10,8	2,37	15	100	130,1
	9,5	19	-17,1	2,34	15	100	133
	7,8	19	-14,1	2,55	15	100	137
	7,11	19	-13,4	2,33	15	100	139,6
	6,03	19	-13,6	1,65	15	100	143,1
	5,2	19	-11,5	1,96	15	100	150,7
3,91	19	-7,52	1,73	15	100	172,6	
3,07	19	11,36	4,19	15	100	262	
Calcita <sub>car</sub>	10,84	19	-17,4	2,1	15	100	250
	11,67	19	-19	0,93	15	100	516
	12,23	18,5	-19,5	2,1	15	100	1337
	9,93	18	-15,4	1,86	15	100	154,7
	9,46	18	-11,7	2	15	100	163,9
	8,97	18,5	-10,9	1,45	15	100	179,6
	8,08	19	-9,68	2,34	15	100	194,1
Calcita <sub>fos</sub>	10	21	-17,3	1,91	15	100	158,1
	10,99	21	-17,4	2,09	15	100	237
	12,13	21	-21,9	1,79	15	100	1378
	9,32	20	-12,9	1,48	15	100	148,8
	7,48	20	-9,1	2,36	15	100	162,1

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Dolomita <sub>car</sub>	9,45	20	-15,5	1,68	15	100	126,6
	10,17	20	-15,7	3,17	16	100	139,7
	11,11	20	-17,5	1,7	15	100	229
	12,04	20	-17,9	2,14	15	100	1060
	9,38	20	-12,1	2,65	15	100	137,1
	9,01	19,5	-8,07	2,03	15	100	136,4
	8,07	19,5	-4,81	2,11	15	100	135,6
	7,3	19	7,62	2,5	14	100	141,3
	9,66	19,5	-18	2,55	15	100	135,1
	8,05	19,5	-12,3	3,45	17	100	133,7
	6,88	19	-8,85	1,59	15	100	150,8
	9,51	20	-18	2,23	16	100	134,6
	8,87	20	-15,2	2,79	15	100	132
	7,61	20	9,84	4,25	9	100	137
Dolomita <sub>fos</sub>	9,84	19	-16,7	2,04	15	100	130,1
	11,01	19	-17,6	1,54	17	100	203
	11,84	19	-19,7	1,54	15	100	584
	9,49	18	-14,4	2,48	16	100	128
	8,04	18	-11,9	2,75	17	100	133,2
	7,26	18,5	-11,4	2,84	20	100	144,7
	6,54	19	-9,15	1,58	17	100	149,5
Vermiculita	6,72	20	-23,1	2,53	16	100	120,8
	5,9	20	-23,9	2,29	15	100	133,5
	5,09	20	-22,8	1,19	15	100	142,6
	4,15	20	-20,2	1,66	15	100	158,9
	2,99	19	-19,5	2,03	15	100	369
	2,13	19	-13,1	2,33	16	75	1661
	9,45	18,5	-24,3	3,1	16	100	127,5
	10,28	18	-24,7	2,9	16	100	138,7
10,98	18	-27,5	2,9	16	100	195,3	

**Potencial zeta dos minerais na presença dos reagentes, eletrólito indiferente  $\text{KNO}_3$   
 $10^{-3}\text{M}$**

Oleato de sódio  $4 \times 10^{-5}\text{M}$

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Apatita	9	21,5	-37,3	4,69	16	100	126,1
	9,88	21	-33,7	3,92	15	100	136,8
	9,89	20	-34,3	5,28	18	100	131,7
	10,99	20	-37,5	5,1	15	100	222
	11,94	19,5	-39,2	4,84	15	100	697
Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>	9,33	19	-32,1	5,87	15	100	128,3
	10,01	19	-34	4,06	15	100	137,5
	11,18	19	-33,8	6,18	15	100	253
	12,03	19	-36,9	5,34	16	100	808
Calcita <sub>car</sub>	8,89	19	-23,8	4,75	15	100	172
	10,03	19	-23,6	3,2	150	100	153,7
	10,8	19	-22,5	3,86	17	100	213
	12	19	-25,6	3,69	15	100	790
Calcita <sub>fos</sub>	8,91	18,5	-20,6	4,16	15	100	164,1
	10,03	18,5	-21,2	3,09	15	100	146,7
	10,89	19	-21,7	3,9	15	100	231
	11,99	19,5	-25,2	3,76	15	100	816
Dolomita <sub>car</sub>	9,14	21	-30,2	2,39	15	100	126,7
	9,8	21	-32,5	1,88	16	100	130,8
	10,38	20	-31,2	2,31	15	100	139,1
	11,53	19,5	-32,4	2,01	15	100	220
Dolomita <sub>fos</sub>	9,69	19	-26,2	1,98	15	100	129,9
	10,48	18,5	-26,6	2,7	16	100	163,7
	11,55	19	-27,1	2,66	15	100	333
	9,03	19	-25,3	2,94	15	100	1186
Vermiculita	9,27	20	-28,4	4,16	18	100	123,8
	9,95	19,5	-29,7	1,96	14	100	131,4
	11,24	19,5	-32,6	2,22	15	100	729
	11,95	19	-31,4	3,7	14	100	185,4

MC711 12mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	8,26	20	-32,7	2,21	15	100	128,7
	9,06	20	-38,3	2,94	15	100	132,2
	10,1	20	-33,2	3,9	16	100	195,2
	11,13	20	-35	3,7	15	100	270
	12,03	20	-39,7	4,8	15	100	955
ApatitaC <sub>1</sub>	9,06	21,5	-33,4	7,12	16	100	128,8
	10,09	21	-31,9	2,44	15	100	142,3
	11,06	20	-35,5	3,55	15	100	242
	11,97	19,5	-39,2	2,83	16	100	744
Calcita <sub>car</sub>	9,82	19,5	-26,8	1,88	15	100	137,6
	10,75	19	-27,8	1,79	16	100	181,4
	11,75	19	-32,5	1,46	15	100	529
	8,68	19	-25	2,08	16	100	137,1
Calcita <sub>fos</sub>	9,79	19	-28,3	2,76	15	100	136,4
	10,76	19	-30,1	2,45	15	100	176,3
	11,71	19	-33,2	1,48	15	100	472
	7,59	18,5	-27,4	1,45	15	100	138,7
	8,69	18	-26,4	3,17	15	100	142,4
Dolomita <sub>car</sub>	8,62	21	-30,2	2,39	15	100	126,7
	9,31	21	-32,5	1,88	16	100	130,8
	10,01	20	-31,2	2,31	15	100	139,1
	11,02	19,5	-32,4	2,01	15	100	220
	12	19,5	-37,4	3,03	15	100	743
Dolomita <sub>fos</sub>	9,48	19	-28,7	1,98	15	100	129,9
	10,62	18,5	-31,5	2,7	16	100	163,7
	11,41	19	-34,4	2,66	15	100	333
	12,22	19	-37,2	2,94	15	100	1186
Vermiculita	8,78	20	-26,5	4,16	18	100	123,8
	9,85	19,5	-26,6	1,96	14	100	131,4
	11,91	19,5	-29,3	2,22	15	100	729
	10,85	19	-26,4	3,7	14	100	185,4

## Hidrocol 8mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	9,21	19,5	-32,4	2,95	15	100	128,3
	10,01	20	-32,7	2,47	15	100	133,6
	11,03	19,5	-35,1	2,69	15	100	218
	12	19	-40,7	2,22	15	100	862
ApatitaC <sub>1</sub>	9,42	19	-29,2	1,95	15	100	127,8
	10,11	19	-29,1	1,63	15	100	131,9
	10,99	19	-30,5	2,01	15	100	198,1
	11,98	19	-36,2	2,31	15	100	797
Calcita <sub>car</sub>	9,99	19	-26	1,99	15	100	143,2
	9,05	19	-25,4	2,05	15	100	144,5
	10,95	19	-29	1,67	17	100	218
	12,02	19	-33,7	2,65	16	100	828
Calcita <sub>fos</sub>	9,97	18,5	-26,2	1,41	15	100	140,3
	9	18	-24,6	2,09	15	100	142,6
	11,01	18	-28,4	1,69	17	100	219
	12,03	18,5	-35,7	1,94	18	100	813
Dolomita <sub>car</sub>	9,38	18	-28,5	2,2	15	100	128
	10,09	18	-29,9	2,44	15	100	141,2
	11,01	18	-31,4	2,68	15	100	214
	12	18	-35,6	2,39	16	100	818
Dolomita <sub>fos</sub>	9,54	18	-28,5	1,97	16	100	134
	10,09	18	-28,2	1,24	16	100	144,4
	11,08	18	-32,7	1,7	15	100	234
	12,01	18	-34,7	1,87	15	100	844
Vermiculita	9,19	18	-23,3	3,09	15	100	122,4
	9,96	18	-26,1	2,2	16	100	129,7
	10,92	18,5	-27	3,61	15	100	195,8
	11,98	19	-31,1	3,17	15	100	879

MD20389 3mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	9,04	22	-30,3	2,37	16	100	128,8
	9,98	22	-31,3	2,69	17	100	140,9
	10,94	21,5	-34,9	3,28	15	100	236
	11,98	21	-38,1	2,44	16	100	1124
Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>	9,2	20	-28,7	1,7	15	100	128,9
	9,97	20	-29,3	2,62	15	100	138,5
	11,16	20	-34,3	2	15	100	270
	12,03	20	-37,4	1,61	15	100	987
Calcita <sub>car</sub>	9,9	18,5	-23,6	1,96	16	100	144,6
	9,23	19	-21,6	2,2	15	100	149,8
	11,08	19	-26,5	1,27	16	100	268
	12,06	19	-32,9	1,92	15	100	1038
Calcita <sub>fos</sub>	9,91	18,5	-24,4	2,37	19	100	255,3
	9,21	19	-23,8	2,22	15	100	184,4
	11,17	19	-28,5	3,15	15	100	299
	11,98	19	-32,8	1,53	15	100	977
Dolomita <sub>car</sub>	9,52	19	-27,8	2,08	15	100	140,3
	10,06	19,5	-28,1	1,56	15	100	152,1
	11,14	20	-30	2,33	15	100	275
	11,92	20	-34,6	1,94	16	100	891
Dolomita <sub>fos</sub>	9,62	19	-26,2	1,85	15	100	134,6
	8,75	19	-26,4	2,97	15	100	135,7
	10,76	19	-27,7	1,64	15	100	191,5
	11,76	19	-33,8	2,42	15	100	619
Vermiculita	9,1	19	-24,7	2	15	100	132,4
	9,96	19	-24,9	2,59	15	100	136,3
	11,13	19	-28,1	2,8	15	100	254
	11,94	20	-31,3	3,28	15	100	878

MD20397 3mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	8,98	21	-34,6	2,41	17	100	141,3
	10	20,5	-33	3,53	16	100	147,1
	11,07	20	-33,8	2,7	19	100	277
	11,97	20	-36,3	2,67	15	100	1039
ApatitaC <sub>1</sub>	9,32	21	-29,5	2,33	16	100	130,6
	10	20	-30,8	2,23	16	100	142,3
	11,07	20	-32,4	2,22	15	100	251
	11,97	19	-34,4	2,42	17	100	960
Calcita <sub>car</sub>	9,93	18,5	-23,8	1,53	15	100	146,1
	9,16	19	-24,8	1,95	15	100	148,5
	11,05	19	-28	1,65	20	100	265
	12	19	-32,7	2,25	15	100	1018
Calcita <sub>fos</sub>	9,97	18	-25,1	3	15	100	147
	8,96	19	-24	2,56	16	100	156,5
	11,16	19	-30,4	1,39	15	100	317
	12,01	19	-33,8	2,79	17	100	1086
Dolomita <sub>car</sub>	9,42	18	-27,5	2,76	15	100	140,1
	10,18	18	-29,3	1,53	15	100	156,8
	11	18,5	-30,1	1,84	15	100	255
	11,98	19	-30,8	1,76	15	100	1079
Dolomita <sub>fos</sub>	9,67	19	-26,4	2,58	15	100	137,8
	10,32	19	-27,3	2,01	15	100	158,3
	11,08	19	-29,9	1,84	19	100	260
	11,96	19	-31,7	1,67	22	100	1022
Vermiculita	9,21	19	-23,5	2,74	23	100	130,5
	9,94	19	-23,7	3,59	16	100	138,5
	11,09	19	-27,2	2,33	21	100	253
	12,02	19	-30,6	2,25	15	100	971

Flotador V3900-1 3mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	8,55	21	-34	2,56	16	100	129,9
	9,55	21	-34,7	2,08	15	100	141,7
	10,66	20,5	-36,9	2,69	16	100	202
	11,65	20	-37,4	2,03	15	100	532
Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>	8,92	19,5	-33,4	2,31	15	100	131,2
	9,9	19,5	-34,2	2,67	15	100	140,1
	10,96	20	-36,4	2,9	15	100	217
	11,95	19,5	-40,6	2,81	15	100	884
Calcita <sub>car</sub>	9,8	19	-24,1	2,06	16	100	144,1
	8,89	19	-25,9	1,98	15	100	140,2
	10,96	19	-27,7	2,06	15	100	227
	11,96	19	-32,2	2,58	15	100	808
Calcita <sub>fos</sub>	9,79	19	-26,6	1,84	15	100	165,3
	8,93	19	-26,4	1,87	16	100	163,3
	10,96	19	-30	2,92	15	100	246
	11,99	19	-34,8	1,54	15	100	849
Dolomita <sub>car</sub>	8,99	19	-33,1	1,6	15	100	131,7
	9,94	19	-32,2	2,7	15	100	141,6
	11	19	-34,4	1,73	15	100	228
	11,92	19	-40,6	1,39	15	100	795
Dolomita <sub>fos</sub>	8,95	19	-30,5	2,03	15	100	132,5
	9,96	19	-31,4	1,82	15	100	143,3
	10,88	19	-34,9	3,05	15	100	210
	11,93	19	-39,2	2,86	15	100	861
Vermiculita	8,94	19	-23,4	1,98	15	100	130,9
	9,95	19	-24,1	2,73	15	100	137,7
	10,96	19	-25,2	2,08	15	100	203
	11,92	19	-30	2,95	15	100	778

berol 10mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	9,15	22,0	-25,70	2,58	19	100	127,8
	9,95	21,0	-28,70	2,47	15	100	138,5
	11,23	20,0	-31,30	3,03	17	100	278,0
	11,97	19,5	-34,60	2,59	15	100	840,0
Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>	9,37	19,5	-26,70	2,66	15	100	129,9
	10,08	19,0	-28,00	2,59	15	100	141,4
	11,21	19,5	-31,30	2,65	20	100	268,0
	12,00	19,0	-34,30	2,56	15	100	875,0
Calcita <sub>car</sub>	9,94	18,5	-24,80	2,17	15	100	144,6
	10,95	18,5	-27,00	2,92	17	100	221,0
	11,97	19,0	-29,70	1,76	15	100	774,0
	9,00	19,0	-23,60	1,79	16	100	147,2
Calcita <sub>fos</sub>	10,03	18,5	-25,90	2,20	15	100	145,4
	9,24	19,0	-25,70	2,08	15	100	150,7
	10,96	19,0	-28,60	1,62	15	100	220,0
	12,00	19,0	-29,30	2,29	15	100	858,0
Dolomita <sub>car</sub>	9,42	20,0	-23,40	2,22	15	100	138,9
	10,07	19,0	-27,40	2,42	15	100	143,7
	11,26	19,5	-29,90	2,33	15	100	282,0
	12,01	20,0	-27,30	3,33	15	100	889,0
Dolomita <sub>fos</sub>	9,55	19,0	-23,90	1,47	15	100	134,4
	10,45	19,0	-26,20	1,62	18	100	160,9
	11,32	19,0	-29,60	1,75	15	100	301,0
	12,10	19,0	-30,20	1,91	16	100	996,0
Vermiculita	8,93	19,0	-25,50	2,72	15	100	125,9
	10,06	19,0	-27,50	2,83	15	100	136,5
	10,95	19,0	-27,10	5,25	15	100	205,0
	11,96	19,5	-30,20	2,95	18	100	845,0

MD20156 4mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	8,99	22,0	-32,40	2,89	18	100	129,4
	10,01	21,0	-33,50	2,20	15	100	139,2
	11,02	20,5	-36,90	2,12	17	100	207,0
	12,01	20,0	-39,70	3,44	16	100	687,0
ApatitaC <sub>1</sub>	9,81	19,0	-29,20	1,96	15	100	135,6
	11,10	19,0	-31,80	2,41	15	100	218,0
	12,06	19,0	-35,00	2,36	17	100	718,0
	8,86	19,0	-29,00	2,25	15	100	136,4
Calcita <sub>car</sub>	9,03	20,0	-34,60	2,56	18	100	128,2
	9,93	20,0	-34,70	2,79	16	100	135,6
	11,03	20,0	-36,90	1,86	16	100	203,0
	11,97	20,0	-38,70	3,05	15	100	628,0
Calcita <sub>fos</sub>	8,96	19,0	-30,60	3,08	15	100	138,4
	9,94	19,0	-29,40	2,30	15	100	140,3
	11,09	19,0	-31,30	1,98	18	100	216,0
	12,06	19,0	-36,00	2,20	15	100	699,0
Dolomita <sub>car</sub>	9,19	18,5	-31,80	2,29	15	100	131,1
	9,93	18,5	-33,40	1,73	15	100	139,0
	11,03	18,5	-35,30	1,69	19	100	211,0
	12,01	19,0	-37,70	1,98	15	100	704,0
Dolomita <sub>fos</sub>	9,30	19,0	-31,30	2,89	15	100	130,0
	9,92	19,0	-34,10	3,70	16	100	138,4
	10,92	19,0	-34,10	2,48	15	100	199,8
	11,96	19,0	-38,20	2,92	21	100	694,0
Vermiculita	9,07	19,5	-24,00	2,09	15	100	131,3
	9,89	19,0	-26,30	2,45	15	100	135,2
	10,99	19,0	-28,30	3,20	15	100	206,0
	12,08	19,0	-31,90	4,34	15	100	706,0

MD20359 3mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	8,51	21,0	-33,0	3,19	15	100	130,2
	9,50	20,5	-31,6	3,20	16	100	134,7
	10,46	21,0	-34,1	2,33	15	100	157,3
	11,50	20,5	-37,7	2,28	18	100	318,0
ApatitaC <sub>1</sub>	8,61	20,0	-31,0	2,58	17	100	128,9
	9,57	19,5	-32,5	3,66	20	100	133,2
	10,53	20,0	-33,9	1,73	15	100	158,0
	11,65	19,5	-37,3	2,37	15	100	371,0
Calcita <sub>car</sub>	9,50	19,0	-25,9	3,40	15	100	138,4
	9,90	19,0	-27,1	2,17	15	100	142,9
	11,04	19,0	-28,8	2,79	15	100	218,0
	12,07	19,5	-32,8	2,92	16	100	760,0
Calcita <sub>fos</sub>	9,19	19,0	-28,0	2,43	22	100	146,5
	9,91	19,0	-29,2	2,53	15	100	143,3
	11,09	19,0	-32,0	3,00	15	100	223,0
	12,10	20,0	-34,6	2,92	15	100	759,0
Dolomita <sub>car</sub>	9,19	19,0	-31,1	2,67	15	100	129,0
	9,97	19,0	-32,7	1,84	15	100	137,5
	11,06	19,0	-34,8	3,26	15	100	208,0
	12,06	19,5	-36,2	1,91	15	100	668,0
Dolomita <sub>fos</sub>	9,47	19,0	-29,4	2,64	15	100	129,9
	10,55	19,0	-32,3	2,56	15	100	158,1
	11,56	19,0	-34,9	2,05	16	100	338,0
	8,60	20,0	-32,0	2,68	15	100	130,0
Vermiculita	8,77	19,0	-25,0	3,05	15	100	127,1
	10,10	19,0	-23,7	2,00	16	100	134,7
	11,07	19,0	-28,2	3,15	15	100	197,9
	12,05	19,0	-29,5	3,64	15	100	710,0

SK Flot1214N/16 3mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu$ S/cm)
Apatita	8,82	23	-36,1	3,31	15	100	129,2
	9,92	22	-35,5	2,98	15	100	136,3
	10,87	20,5	-38,7	2,58	16	100	209
	11,88	20	-41,8	2,14	15	100	766
Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>	8,89	20,5	-34	2,55	15	100	137,4
	9,97	20	-35,3	3,25	15	100	148
	10,84	19	-35,5	2,55	15	100	199,2
	11,92	19	-42,2	2,95	15	100	797
Calcita <sub>car</sub>	9,54	18,5	-29,2	2,78	16	100	139,8
	10,04	18,5	-28,8	1,52	15	100	149,4
	10,93	19	-31,1	1,91	17	100	217
	11,9	19	-35	1,93	16	100	738
Calcita <sub>fos</sub>	9,57	18,5	-28,1	2,13	15	100	138,8
	10	19	-29,8	2,55	15	100	146,7
	11,13	19	-34,5	3,18	16	100	257
	11,99	19	-37	2,58	15	100	849
Dolomita <sub>car</sub>	8,84	19,5	-34,4	2,56	16	100	130,9
	9,9	19	-34,8	2,73	15	100	139,4
	10,93	19	-37,5	3,26	15	100	206
	11,91	19	-41,2	3,16	15	100	749
Dolomita <sub>fos</sub>	8,92	19	-32,5	2,12	16	100	131,8
	9,94	19	-32,9	2,55	16	100	140,9
	10,89	19	-35,3	3,06	21	100	211
	11,92	19	-39,3	2,53	15	100	804
Vermiculita	9,07	19	-24,8	3,34	15	100	133,3
	9,89	19	-26,8	2,83	15	100	142,9
	11,09	19	-26,5	2,41	15	100	245
	11,93	19	-29,6	2,55	15	100	781

Amido de milho 2,5mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	9,52	19,0	-17,2	2,12	15	100	131,1
	10,52	19,0	-18,5	2,91	15	100	157,3
	11,24	19,0	-18,6	3,11	15	100	275,0
	12,04	18,0	-21,0	2,41	15	100	1031,0
Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>	10,93	20,0	-16,8	2,54	15	100	165,4
	12,00	19,0	-21,3	6,31	16	100	473,0
	9,81	19,0	-16,8	3,09	15	100	133,9
	7,56	19,0	-14,2	6,19	15	100	129,3
Calcita <sub>car</sub>	10,10	21,0	-8,2	1,58	13	100	150,0
	9,25	20,0	-5,9	1,76	11	100	155,1
	10,98	20,0	-11,5	1,61	11	100	228,0
	11,98	20,0	-13,7	2,90	10	100	832,0
Calcita <sub>fos</sub>	10,40	18,0	-13,0	3,37	15	100	141,4
	11,48	18,0	-14,0	1,88	15	100	257,0
	12,30	18,0	-16,4	1,48	15	100	867,0
	9,12	18,0	-11,7	3,26	15	100	148,7
Dolomita <sub>car</sub>	10,00	21,0	-12,7	2,09	15	100	135,6
	11,06	21,0	-15,2	2,56	15	100	198,8
	12,12	21,0	-16,2	3,03	15	100	823,0
	9,04	21,0	-10,8	1,83	15	100	144,0
Dolomita <sub>fos</sub>	10,16	19,0	-13,3	1,93	15	100	136,2
	10,90	19,0	-14,8	2,81	15	100	182,3
	12,29	19,0	-16,2	2,20	15	100	740,0
	9,04	19,0	-11,8	2,34	15	100	136,7
Vermiculita	8,92	19	-22,1	2,87	15	100	124,1
	9,22	19	-24,7	3,59	16	100	127,4
	10,49	19	-26,9	3,37	15	100	192,7
	11,35	19	-28,6	3,2	15	100	226

## CMC 5mg/L

Mineral	pH	T°C	PZ (mV)	$\sigma$ (desvio)	N	V	C ( $\mu\text{S/cm}$ )
Apatita	9,18	21,5	-28,1	2,37	15	100	135,0
	9,94	21,0	-29,6	1,55	15	100	146,2
	10,89	21,0	-30,7	1,66	15	100	216,0
	11,99	20,0	-32,8	1,87	15	100	923,0
Apatita <sub>C<sub>1</sub></sub>	9,35	20,0	-26,4	1,79	20	100	136,0
	10,01	20,0	-28,1	2,44	16	100	146,6
	10,89	20,0	-29,5	1,87	15	100	213,0
	11,99	20,0	-32,2	1,92	15	100	884,0
Calcita <sub>car</sub>	10,00	19,0	-23,3	1,69	15	100	147,7
	9,12	19,0	-22,3	2,20	15	100	150,6
	10,98	19,0	-26,4	1,58	15	100	243,0
	11,96	19,0	-30,0	1,16	15	100	972,0
Calcita <sub>fos</sub>	9,99	19,0	-26,6	2,11	15	100	152,0
	9,48	19,0	-24,0	1,74	15	100	155,0
	10,89	19,0	-28,2	1,46	16	100	232,0
	11,96	19,0	-30,8	1,60	22	100	864,0
Dolomita <sub>car</sub>	9,48	20,0	-27,4	1,71	15	100	136,1
	10,02	20,0	-28,6	2,11	17	100	149,3
	10,97	20,0	-29,3	1,84	20	100	237,0
	11,98	20,0	-31,8	1,47	19	100	931,0
Dolomita <sub>fos</sub>	9,59	19,0	-27,0	2,28	15	100	137,9
	10,23	19,0	-28,5	1,59	15	100	151,9
	10,97	19,0	-30,2	1,64	16	100	223,0
	11,94	19,0	-31,6	1,88	15	100	820,0