



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto  
Departamento de Engenharia de Minas  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral - PPGEM

---



KENNEDY DA SILVA RAMOS

**FLOTAÇÃO DE METAFOSFORITO SILICATADO DE LAGAMAR/MG**

OURO PRETO

2018



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto  
Departamento de Engenharia de Minas  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral - PPGEM

---



## FLOTAÇÃO DE METAFOSFORITO SILICATADO DE LAGAMAR/MG

**Autor:** Kennedy da Silva Ramos

**Orientador:** Dr. Carlos Alberto Pereira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

**Área de concentração:** Tratamento de Minérios

Ouro Preto

2018

R175f

Ramos, Kennedy da Silva.

Flotação de metafosforito silicatado de Lagamar/MG [manuscrito] /  
Kennedy da Silva Ramos. - 2017.

210f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Pereira.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de  
Minas. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mineral.

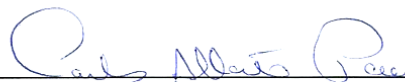
Área de Concentração: Engenharia Mineral.

CDU: 622.765

**“FLOTAÇÃO DE METAFOSFORITO SILICATADO DE  
LAGAMAR/MG”**

**AUTOR: KENNEDY DA SILVA RAMOS**

Esta dissertação foi apresentada em sessão pública e aprovada em 26 de janeiro de 2018, pela Banca Examinadora composta pelos seguintes membros:



---

**Prof. Dr. Carlos Alberto Pereira (Orientador) – UFOP**



---

**Prof. Dr. Antônio Eduardo Clark Peres (Membro) – UFMG**



---

**Prof. Dr. Rodrigo Oscar de Albuquerque (Membro) – CDTN**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a construção deste trabalho e foram essenciais para meu aprimoramento.

A Deus por ter me dado a sorte e a suficiência necessária para eu lutar pelos meus sonhos.

Ao professor Carlos Alberto Pereira pela orientação, amizade e paciência. Sou grato pelas oportunidades, brincadeiras, ensinamentos, disponibilidade e incentivos.

A minha nobre mãe, parte essencial e referência na minha vida. Ao meu pai por sempre me tirar da zona de conforto e me dar condições. Ao meu avô pela referência de engenharia e alegria. A minha família pelo carinho.

Agradeço aos meus amigos que compartilharam momentos de alegria, loucura e estudo.

A Nayara Rilla pela valiosa ajuda durante os testes de flotação.

A Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) que através do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) me proporcionou o mestrado em Engenharia Mineral, forneceu apoio estrutural, laboratorial, bibliográfico e análises diversas.

Aos técnicos e administrativos que foram pessoas com quem compartilhei momentos de descontração e brincadeiras.

Aos professores do departamento de engenharia de minas (DEMIN) da UFOP com quem pude aprender e compartilhar conhecimentos e risos.

Ao professor Antônio Eduardo Clark Peres e ao engenheiro Lemyr pela preciosa ajuda e contribuição.

A Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG) pela minha bolsa de mestrado.

A Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM) pelo apoio e financiamento.

A Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG), em especial a Faculdade de Engenharia, *campus* João Monlevade, pela minha formação em engenharia de minas e pela análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), departamento de engenharia de minas, pela disponibilidade de análise mineralógica, via difração de raios X.

A Galvani (Yara) e sua equipe pelo fornecimento do minério, análises químicas e visita técnica a planta de beneficiamento.

## RESUMO

A concentração por flotação do minério metafosforito, lavrado na cidade de Lagamar/MG, requer estudos criteriosos, por tratar-se de beneficiamento de material complexo de final de cava. Assim, este trabalho objetivou investigar, por flotação em bancada, os efeitos de reagentes depressores/dispersantes, coletores e reforçador, além do pH, que permitam adequar o teor e a recuperação de  $P_2O_5$  à meta teor 26% e recuperação 80%. Como etapas preliminares o minério foi caracterizado e foram realizados ensaios de dispersão. O minério é constituído pelo mineral-minério fluorapatita e por ganga principalmente silicatada, contendo quartzo, caulinita e mica. A lama natural, material passante em 0,038 mm, representa 49% em massa. A ganga silicatada apresenta-se finamente disseminada na apatita impactando a liberação e consequentemente a concentração. O ponto isoelétrico da apatita foi encontrado em  $pH = 2,27$ . Metassilicato de sódio e tripolifosfato de sódio proporcionaram baixos graus de dispersão para quartzo e para apatita. Em etapa exploratória realizaram-se ensaios de flotação *rougher* em  $pH = 9$  utilizando flotação direta (coletor oleato de sódio e depressor metassilicato de sódio) e flotação reversa (coletor cloreto de dodecilamina e depressores tripolifosfato de sódio, dextrina e carbonato de sódio). O coletor oleato de sódio mostrou afinidade satisfatória pela apatita, enquanto o cloreto de dodecilamina mostrou seletividade para silicatos, mas exigiu elevado consumo. Já na flotação reversa, o carbonato de sódio, utilizado com cloreto de dodecilamina, levou a maiores valores de recuperação da apatita, seguido por dextrina. O tripolifosfato de sódio teve o pior desempenho na depressão de apatita e, ao contrário da dextrina e do carbonato de sódio, teve ação depressora sobre os minerais de ganga, impactando o teor e a recuperação. Em etapas posteriores, utilizando planejamento fatorial de experimentos, investigou-se: (1<sup>a</sup>) flotação direta (coletor oleato de sódio, depressor metassilicato de sódio); (2<sup>a</sup>) flotação direta usando os mesmos reagentes da (1<sup>a</sup>) e o reforçador (emulsão de óleo diesel e nonilfenol etoxilado); (3<sup>a</sup>) flotação reversa (coletor cloreto de dodecilamina, depressor tripolifosfato de sódio); (4<sup>a</sup>) flotação reversa com uso dos mesmos reagentes da (3<sup>a</sup>) e também de reforçador (emulsão). O coletor oleato de sódio usado na flotação *rougher* teve melhor desempenho do que a o cloreto de dodecilamina empregado na flotação *cleaner*. Entre os depressores, o metassilicato de sódio foi efetivo, sendo alcançada a meta, já o tripolifosfato de sódio não apresentou resultado satisfatório. A emulsão foi efetiva apenas com o oleato de sódio, levando a redução do consumo de coletor e propiciando o alcance a meta.

**Palavras-chave:** flotação de minério fosfático; flotação direta; flotação reversa; coletores; depressores/dispersantes.

## ABSTRACT

The concentration via froth flotation of the metaphosphorite ore, mined at Lagamar/MG, requires careful studies considering that it consists of a complex material from the bottom of the pit. The present bench scale flotation study aimed at investigating the effects of reagents (depressant/dispersant, collector and booster) and pH capable to adequate the concentrate to the targets of  $P_2O_5$  26% grade and 80% recovery. As preliminary steps, the ore was characterized and dispersion degree determinations were conducted. The  $P_2O_5$  bearing mineral is fluorapatite and the silicatic gangue contains predominantly quartz, kaolinite, and mica. The natural slimes fraction, material passing 0,038 mm, represents 49% in weight. The silicates are finely disseminated in the apatite grains impairing the concentration due to the lack of liberation. The isoelectric point of the fluorapatite was determined at  $pH = 2.27$ . The dispersion degrees of quartz and apatite were low in the presence of sodium metasilicate and sodium tripolyphosphate. In the exploratory step, consisting of rougher flotation at  $pH = 9$ , reagents used in direct flotation were sodium oleate as collector and sodium metasilicate as depressant and those employed in reverse flotation were dodecyl amine chloride as collector and sodium tripolyphosphate as depressant, soluble starch and sodium carbonate as depressants. The affinity of the sodium oleate collector with apatite was satisfactory and dodecylamine chloride was selective regarding silicates but the required dosage was high. Concerning the reverse flotation, the decreasing sequence of apatite depression was achieved with sodium carbonate, starch, and sodium tripolyphosphate. Nevertheless, the last acted as gangue depressant, negatively affecting the concentrate grade and recovery. The next stages were planned according to the factorial design of experiments method: (1<sup>st</sup>) direct flotation (collector sodium oleate, depressant sodium metasilicate); (2<sup>nd</sup>) direct flotation (same reagents of 1<sup>st</sup> stage plus booster: emulsion of fuel oil and ethoxylated nonylphenol); (3<sup>rd</sup>) reverse flotation (collector dodecylamine chloride, depressant sodium tripolyphosphate); (4<sup>th</sup>) reverse flotation same reagents of (3<sup>rd</sup>) stage plus booster: emulsion of fuel oil and ethoxylated nonylphenol). The performance of the sodium oleate collector used in the rougher flotation was better than that of the dodecylamine chloride employed in the cleaner flotation. The target parameters for the concentrate were achieved with sodium metasilicate as depressant. On the other hand, results obtained with sodium tripolyphosphate were not satisfactory. The emulsion was effective only when added in conjunction with sodium oleate, condition under which the target parameters for the concentrate were achieved and leading to decrease in collector consumption.

**Keywords:** phosphate ore flotation; direct flotation; reverse flotation reversa; collectors; depressants/dispersants.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da mina de fosfato de Lagamar.....	13
Figura 2 - Modelo da dupla camada elétrica .....	29
Figura 3 - Diagrama de especiação do ácido carboxílico .....	38
Figura 4 - Flotabilidade da apatita com oleato em função do pH .....	38
Figura 5 - Diagrama de especiação da dodecilamina, $10^{-4}$ mol/L. ....	40
Figura 6 - Fluxograma de caracterização do minério .....	50
Figura 7 - Distribuição granulométrica do minério fosfático .....	65
Figura 8 - Difração de raios X.....	67
Figura 9 - Fluorapatita em contato com ganga silicatada .....	68
Figura 10 - Fluorapatita inclusa no quartzo .....	69
Figura 11 - Quartzo com inclusão .....	69
Figura 12 - Mica com caulinita sobreposta .....	69
Figura 13 - Quartzo e caulinita .....	70
Figura 14 - Quartzo .....	70
Figura 15 - Quartzo com impureza de óxido de ferro.....	70
Figura 16 - Grãos de goethita .....	71
Figura 17 - Mineral-minério fluorapatita.....	71
Figura 18 - Partícula de fluorapatita .....	71
Figura 19 - Quartzo intercrescido na apatita .....	72
Figura 20 - Composição mineralógica I .....	72
Figura 21 - Composição mineralógica II .....	72
Figura 22- Partícula mista de apatita intercrescida com ganga e porosidade expressiva	74
Figura 23 - Análise pontual, via EDS, de partícula de apatita .....	74
Figura 24 - Superfície irregular da apatita .....	75
Figura 25 - Grão de quartzo.....	75
Figura 26 - Ganga silicosa em partículas finas.....	76
Figura 27 - Finos recobrando partículas minerais.....	76
Figura 28 - Potencial eletrocinético da apatita versus pH .....	78
Figura 29 - Potencial eletrocinético do quartzo versus pH.....	78
Figura 30 - Dispersão de apatita apenas ajustando pH .....	81
Figura 31 - Dispersão de apatita com 250 e 500 g/t de metasilicato de sódio .....	81
Figura 32 - Dispersão de apatita com 250 e 500 g/t de tripolifosfato de sódio .....	82



Figura 33 - Dispersão do quartzo apenas ajustando pH.....	83
Figura 34 - Dispersão do quartzo com 250 e 500g/t de metassilicato .....	83
Figura 35 - Dispersão de apatita com 250 e 500g/t de tripolifosfato .....	84
Figura 36 - Distribuição granulométrica do material flotado .....	85
Figura 37 - Flotação direta variando a dosagem do coletor oleato. ....	86
Figura 38 - Flotação direta variando dosagem do depressor metassilicato .....	86
Figura 39 - Flotação direta variando pH, com depressor metassilicato .....	87
Figura 40 - Flotação reversa variando dosagem do coletor dodecilamina .....	88
Figura 41 - Flotação reversa variando dosagem do depressor tripolifosfato.....	88
Figura 42 - Flotação reversa variando dosagem do depressor dextrina.....	89
Figura 43 - Flotação reversa variando dosagem do depressor carbonato de sódio .....	90
Figura 44 - Flotação reversa variando o pH, com depressor tripolifosfato .....	90
Figura 45: Flotação reversa variando o pH, com depressor dextrina.....	91
Figura 46 - Influência do oleato, metassilicato e pH no teor.....	92
Figura 47 - Influência do oleato, metassilicato e pH na recuperação .....	93
Figura 48: Interação das variáveis oleato, metassilicato e pH com relação ao teor .....	93
Figura 49 - Interação das variáveis oleato, metassilicato e pH com relação a recuperação .....	94
Figura 50 - Gráfico de linha de contorno do teor (metassilicato; oleato) .....	94
Figura 51 - Gráfico de linha de contorno da recuperação (metassilicato; oleato).....	95
Figura 52 - Região de recuperação e teor objetivados (metassilicato, oleato e pH=9)...	96
Figura 53 - Influência da amina, tripolifosfato e pH no teor .....	96
Figura 54 - Influência da amina, tripolifosfato e pH na recuperação .....	97
Figura 55 - Efeitos principais (teor) das variáveis amina, tripolifosfato e pH .....	97
Figura 56 - Efeitos principais (recuperação) das variáveis amina, tripolifosfato e pH... 98	
Figura 57 - Influência da emulsão e oleato no teor .....	99
Figura 58 - Influência da emulsão e oleato na recuperação .....	99
Figura 59 - Variação de teor para variação de oleato e emulsão.....	100
Figura 60 - Variação de recuperação metalúrgica para variação de oleato e emulsão .	100
Figura 61 - Gráfico de linha de contorno do teor (oleato; emulsão).....	101
Figura 62 - Gráfico de linha de contorno da recuperação (oleato; emulsão) .....	101
Figura 63 - Região de recuperação e teor objetivados (emulsão e oleato) .....	102
Figura 64 - Influência da amina e emulsão no teor .....	102
Figura 65 - Influência da amina e emulsão na recuperação .....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coletores de minerais presentes em minérios fosfáticos .....	35
Tabela 2 - Depressores de minerais presentes em minério fosfático .....	36
Tabela 3 - Ensaio de dispersão realizados em apatita e quartzo .....	55
Tabela 4 - Parâmetros de flotação .....	57
Tabela 5 - Reagentes usados nos testes de dispersão e flotação .....	58
Tabela 6 - Reagentes, funções e dosagens .....	59
Tabela 7 - Condições dos testes de flotação em bancada .....	60
Tabela 8- Densidade do minério .....	65
Tabela 9 - Umidade do minério.....	66
Tabela 10 - Resultados dos testes de separação magnética .....	66
Tabela 11 - Fórmulas químicas da composição mineralógica (DRX) .....	67
Tabela 12 - Distribuição granulométrica do minério fosfático .....	79
Tabela 13 - Distribuição mineralógica calculada .....	79
Tabela 14 - Análise química da água de processo .....	80

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>BPL</i>	<i>Bone Phosphate Lime</i>
C	Carbono
CMC	Concentração micelar crítica
d <sub>80</sub>	Malha em que passa 80% do peneirado
DEMIN	Departamento de engenharia de minas
DRX	Difração de raios X
F.Q.	Fechamento Químico
FRX	Fluorescência de raios X
ICP	Plasma por acoplamento indutivo
idp	Íons determinadores de potencial
K <sub>ps</sub>	Produto de solubilidade
LOI	Loss on ignition
MU	Massa <i>underflow</i>
MO	Massa <i>overflow</i>
pcz	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
pie	Ponto isoelétrico
rpm	Rotação por minuto
SW-NE	Sudoeste - Noroeste
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	12
2.	OBJETIVO .....	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	15
3.1.	Fósforo .....	15
3.2.	Fosfato .....	16
3.3.	Mineralogia do fosfato.....	16
3.3.1.	Apatita - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ .....	17
3.3.2.	Goethita - $\text{FeO}(\text{OH})$ .....	18
3.3.3.	Silicatos .....	19
3.3.4.	Quartzo - $\text{SiO}_2$ .....	19
3.3.5.	Caulinita .....	19
3.3.6.	Micas.....	20
3.4.	Geologia do fosfato.....	20
3.4.1.	Geologia regional.....	22
3.5.	Reservas mundiais.....	23
3.5.1.	Reservas na América Latina.....	23
3.6.	Flotação.....	24
3.6.1.	Reagentes de flotação .....	30
3.7.	Flotação de minério fosfático .....	32
3.7.1.	Carboxilato e derivados ( $\text{R-COO}^- \text{X}^+$ ).....	37
3.7.2.	Amina ( $\text{R-NH}_2$ ) .....	40
3.7.3.	Óleo diesel.....	41
3.7.4.	Nonilfenol etoxilado ( $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ ) .....	42
3.7.5.	Metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) .....	42
3.7.6.	Tripolifosfato de sódio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_5$ ) .....	44
3.7.7.	Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) .....	44
3.7.8.	Amido ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) <sub>n</sub> .....	44
3.7.9.	Hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ).....	45
3.8.	Beneficiamento de minério fosfático pelo mundo .....	45
4.	MATERIAIS E METODOLOGIA.....	49
4.1.	Caracterização de minério .....	49

4.1.1.	Homogeneização e quartejamento .....	49
4.1.2.	Análise granulométrica.....	51
4.1.3.	Análise mineralógica qualitativa.....	51
4.1.4.	Análise granuloquímica.....	52
4.1.5.	Separação magnética .....	52
4.1.6.	Umidade .....	52
4.1.7.	Picnometria.....	52
4.1.8.	Análise química da água de processo .....	53
4.1.9.	Análise de área superficial específica.....	53
4.1.10.	Medida de Potencial Zeta .....	53
4.2.	Ensaio de dispersão .....	54
4.2.1.	Preparação da amostra .....	54
4.2.2.	Materiais e reagentes .....	54
4.3.	Teste de flotação em bancada.....	56
4.3.1.	Preparação de amostra para flotação .....	57
4.3.2.	Reagentes de flotação e funções .....	58
4.3.3.	Testes de bancada .....	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	64
5.1.	Caracterização do minério .....	64
5.1.1.	Análise granulométrica.....	64
5.1.2.	Densidade, Área específica e Umidade .....	65
5.1.3.	Separação magnética .....	66
5.1.4.	Análise mineralógica .....	67
5.1.5.	Potencial Zeta.....	77
5.1.6.	Análise granuloquímica.....	78
5.1.7.	Análise química de água de processo .....	80
5.2.	Ensaio de dispersão .....	80
5.3.	Flotação.....	85
6.	CONCLUSÃO .....	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

## 1. INTRODUÇÃO

A importância estratégica do fosfato para indústria de fertilizantes brasileira requer a geração de informações que possam aprimorar a utilização dos recursos disponíveis. Em comparação com outros países, como Marrocos, Estados Unidos, China, Rússia, o Brasil possui escassas reservas de fosfatos e estas estão concentradas espacialmente a locais de eventos geológicos restritos. Em oposição, um país extenso como o Brasil, que detém 20% das reservas mundiais de água doce e possui a maior faixa de terras agricultáveis, necessita de expressiva produção de matérias-primas para fabricação de fertilizantes. Assim, devido à insuficiência de produção mineral, o país depende de importações que impactam na balança comercial e o torna sujeito a políticas de preços.

A maior parte dos depósitos mundiais de minérios fosfáticos é de origem sedimentar. As rotas de tratamento são, em geral, bem estabelecidas. Os minérios de Marrocos são tão ricos que não requerem beneficiamento. Por outro lado, os principais depósitos de minérios fosfáticos lavrados no Brasil são de origem ígnea, formados em chaminés alcalinas de Tapira, Araxá e Catalão. Depois de 40 anos de prática industrial e intensas atividades de pesquisa e desenvolvimento internas nas empresas e em parceria com universidades e centros de pesquisa significativos avanços foram alcançados. No entanto, os desafios de alguns minérios de ganga mista, sílico-carbonatada, parecem ainda estar longe de serem superados.

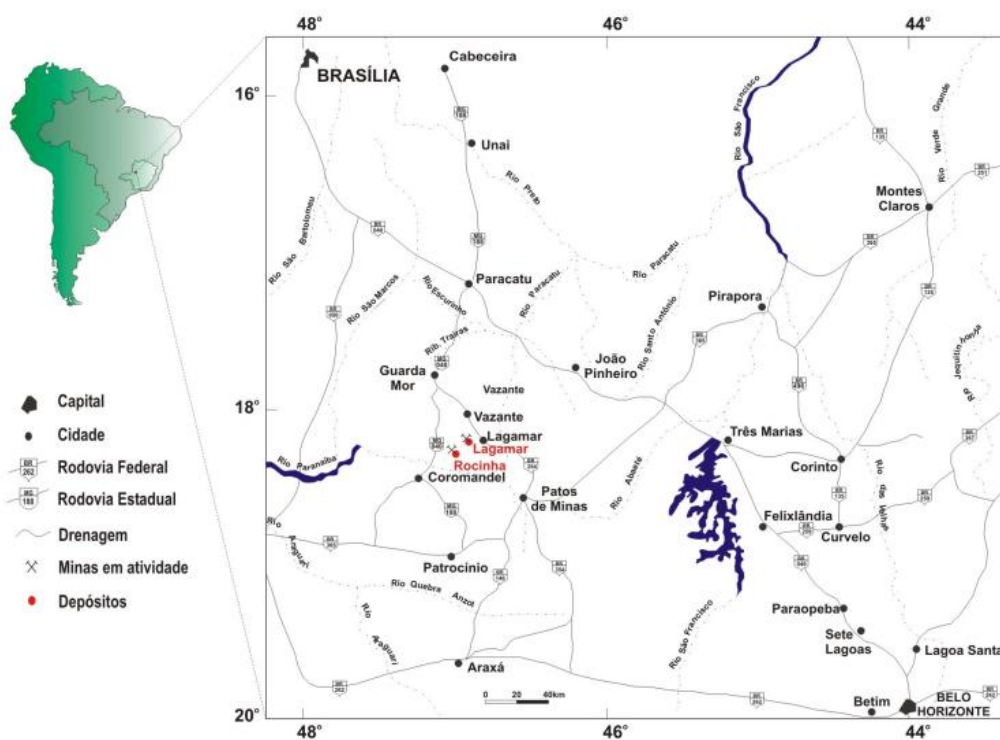
A mina de fosfato de Lagamar, no oeste de Minas Gerais, operada pela Galvani encontra-se em processo de exaustão. O corpo de minério metassedimentar apresenta atualmente litologia de final de cava, o que torna seu beneficiamento mais complexo. A ganga é predominantemente silicatada, constituída por quartzo, caulinita e argila. Mesmo tratando-se de operação pequena e em fim de vida, economicamente é válida a busca, com baixo investimento, de condições operacionais que possibilitem aumento de recuperação com nível aceitável de  $P_2O_5$  no concentrado.

A motivação do presente estudo foi a realização de uma bateria de testes de flotação em escala de bancada com o minério de Lagamar tendo como alvo a obtenção de concentrados com, no mínimo, 20% de  $P_2O_5$  em nível de recuperação  $\geq 80\%$ . Etapas

preliminares de revisão do estado da arte, caracterização mineralógica e ensaios de dispersão balizaram o planejamento fatorial de experimentos com etapa *rougher* aniônica direta e *cleaner* catiônica reversa de ensaios de flotação, simulando o processo *Crago Double Float*, desenvolvido na Florida.

A mina de fosfato de Lagamar, no oeste de Minas Gerais, Figura 1, operada pela Galvani, encontra-se em processo de exaustão. A cidade se encontra a 479 km de Belo Horizonte, saindo da capital até Córrego Danta transita-se pela BR-262 e o restante até Lagamar pela BR-354 (GOOGLE MAPS, 2017).

Figura 1 - Localização da mina de fosfato de Lagamar



Fonte: Extraído de SANCHES, 2012 adaptado de ROMAGNA; COSTA, 1989.

## 2. OBJETIVO

O trabalho objetiva pesquisar a atuação de reagentes e suas dosagens (coletor, reforçador de coleta, depressor/dispersante) e do pH, a partir de ensaios de flotação em escala de bancada, tendo como metas mínimas teor de 26% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no concentrado e recuperação de 80%.

Os objetivos específicos se subdividem em:

- a) caracterização do minério;
- b) identificação de condições que indiquem a possibilidade de se atingir a meta, análise focada em: **coletores** (oleato de sódio e cloreto de dodecilamina), **reforçador** (emulsão de óleo diesel e nonilfenol etoxilado); **depressores** (dextrina, metassilicato de sódio, tripolifosfato de sódio e carbonato de sódio) e **ajuste de pH** na flotação;
- c) ensaios de dispersão que informem características dispersantes de metassilicato de sódio e tripolifosfato de sódio sobre os minerais apatita e quartzo;
- d) experimentação da flotação em duas etapas, simulando o processo "*Crago Double Float*", sendo uma com o coletor aniônico da apatita (*rougher*) e outra catiônica de silicatados (*cleaner*) na ausência e presença de emulsão (óleo diesel e nonilfenol etoxilado).



### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

A revisão bibliográfica foi estruturada, iniciando-se pelos temas: fósforo, fosfato e mineralogia, prosseguindo pela geologia de depósitos e reservas. Posteriormente, aborda o processo de flotação e seus reagentes, seguida pela sua aplicação ao minério de fosfato, descrição dos reagentes utilizados e beneficiamento de fosfato pelo mundo.

#### 3.1. Fósforo

O fósforo é um elemento químico não metálico, de número atômico 15, massa atômica 30,97, raio atômico 1,28 Å, incluído no grupo Va (nitrogenoides) e altamente inflamável. Possui diversos números de oxidação: +1, +/- 2, +/- 3, +/- 4 e + 5, sendo + 5 o mais estável e presente em ortofosfatos ( $\text{PO}_4$ )<sup>3-</sup>. Não é encontrado na forma elementar, mas constituindo os fosfatos. Estima-se que compõe 0,23% da crosta (FERNANDES, 2012; AMARAL, 1997).

O fósforo é o décimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre e é encontrado na apatita (McKELVEY, 1967). A apatita é a principal fonte primária do fósforo. Elemento vital no metabolismo de diversos seres, inicia seu fluxo com as plantas através das soluções dos solos e é propagado por meio da cadeia alimentar. Não tem sucedâneo que possa assumir suas funções nutricionais (RODRIGUES; BRANDÃO, 1992; SIS; CHANDER, 2003).

É elemento essencial na constituição de fosfolipídios e ácidos nucleicos. Com isso, em cultivares sua carência causa a redução na produção vegetal (CASTRO; MELGAR, 2005). Portanto, o consumo de derivados do fósforo pela agricultura corresponde a mais de 90% do fosfato produzido, 95% desta parcela são utilizados como fertilizantes e o restante como complemento nutricional animal.

### 3.2. Fosfato

A classe dos fosfatos é caracterizada por possuir tetraedros de  $\text{PO}_4^{3-}$  formando sais ou ésteres do ácido ortofosfórico (AMARAL, 1997). A apatita, o mineral de fosfato mais comum, encontra-se disseminada em diversas rochas, estando nestas, frequentemente, como mineral acessório. Ocasionalmente processos geológicos atuam concentrando os fosfatos formando depósitos. O maior depósito encontrado foi na península de Kola, na Rússia (KLEIN, C.; DUTROW, B., 2012; DANA; HURLBUT, 1981).

O concentrado apatítico gerado é, principalmente, utilizado na produção de ácido fosfórico. Este é o produto intermediário na fabricação de fertilizantes fosfatados. Seu consumo para manufatura de fertilizantes corresponde a 90% e o restante para as demais utilizações. Já a produção de fertilizantes se dá 90% por tratamento químico, 2% por via térmica e 6% *in natura* (LUZ; FREITAS, 2008). Além disso, os fosfatos são também utilizados na indústria química para produção de agentes de limpeza, aditivos de alimentos, tratamento de superfícies metálicas, inseticidas e outros (McKELVEY, 1967; TANAKA *et al.*, 1988).

O termo "fosforito" é correspondente ao material de origem sedimentar marinha e "guano" se relaciona a excrementos de animais ricos em fosfatos (McKELVEY, 1967). O teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou "Bone Phosphate Lime" (BPL) no minério fosfático é referente a concentração de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , indicador da concentração de fósforo. Estes relacionam da seguinte forma:  $2,185(\%) \times \text{P}_2\text{O}_5 = 1(\%) \times \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 5,0073(\%) \times \text{P}$ . O concentrado comercializado possui, em geral, 36% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  com impurezas de óxido de ferro, argilas, fosfato de alumínio e quartzo (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2005).

### 3.3. Mineralogia do fosfato

O fósforo pode se associar com os elementos: cálcio, sódio, flúor, alumínio, magnésio, metais pesados e radiativos. É possível que a maioria dos elementos químicos possam ser encontrados no minério fosfático. Fosfatos, em especial apatita, podem ser encontrados em diversas rochas, mas em rochas fosfáticas como os fosforitos sua

concentração pode superar 18% alcançando teores de até 40% de carbonato de fluorapatita (CASTRO; MELGAR, 2005).

Impurezas minerais comumente encontradas no fosfato são: quartzo, e sua variedade chert, feldspato, argilas e micas entre os silicatos. Já dentre os carbonatos frequentemente são encontrados dolomita e calcita (MANNING, 1995) e também óxidos de ferro.

Segue revisão mineralógica dos minerais constituintes do minério estudado.

### **3.3.1. Apatita - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, Cl, OH})$**

A apatita pertence ao sistema cristalográfico hexagonal. Seu hábito é prismático ou tabular. Suas propriedades físicas diagnósticas são clivagem imperfeita, dureza 5 na escala Mohs, densidade de 3,15 a 3,20, brilho vítreo a subresinoso. Aparece nas cores azul, verde, castanho, violeta e incolor (KLEIN, C.; DUTROW, B., 2012).

O mineral, apatita, pode ser de formação primária ou secundária. A apatita primária encontra-se junto a minerais de alta temperatura podendo aparecer em pegmatitos de estágio magmático final. São associados a gênese ígnea o grupo da apatita: fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) e cloroapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ). A paragênese mineral inclui: anfibólio de ferro magnésiano, feldspato alcalino, micas, nefelina e piroxênios. Com o ataque físico-químico a apatita se modifica a minerais secundários, em geral, de textura microcristalina com proporções diversas de substituintes com o ferro e o alumínio. Como representado na crandalita ( $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), wavellita  $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e strengita ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (CASTRO; MELGAR, 2005).

Em depósitos sedimentares as variedades características são carbonato-apatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6 \cdot (\text{OH}, \text{F})$ ] e carbonato-fluorapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6 \cdot (\text{F}, \text{OH})$ ], como a francólita (ZAPATA; ROY, 2004). A apatita exposta ao ambiente fica sujeita a uma série de substituições. Podendo os cátions divalente de cálcio serem substituído, em algum grau pelo Mn, Sr, Mg, lantanídeos, Na, K,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , Cu, Sn, Pb, C entre outros.

Os ânions fosfato podem ter sua posição ocupada pelo ânions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_4\text{O}_4^{4-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Também ocorre a mudança do ânion monovalente pelo seguintes ânions:  $\text{F}^-$  por  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{Cl}^-$  (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976; McKELVEY, 1967).

São registrados 607 minerais de fosfato, em 2017, destes 102 apresentam teor de fósforo maior ou igual ao da apatita (WEBMINERAL, 2016). A maioria apresenta-se como mineral acessório. Os minerais do grupo da apatita são os poucos que oferecem possibilidade de mineração, uma vez que são formadores de jazidas (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2005).

A apatita teve seu nome da palavra grega iludir, isto por causa de algumas espécies terem semelhanças com minerais preciosos (DANA; HURLBUT, 1981; PERES *et al.*, 2007). Apatita pertence à família mais abundante dos fosfatos, a qual representa. Esta é comum em rocha ígnea e metamórfica na forma de fluorapatita. Já a forma cloroapatita é incomum, mas a hidroxiapatita pode ser encontrada em sedimentos fosfáticos podendo transformar-se em francolita. Na forma micro ou criptocristalina é conhecida como colofana (AMARAL, 1997), mineraloide sedimentar.

### 3.3.2. Goethita - $\text{FeO}(\text{OH})$

A goethita é encontrada em cristais aciculares, maciços, reniforme, estalactítico em agregados fibrosos radiais. Sua consistência é frágil e sua textura é porosa. Apresenta densidade relativa de 4,37 até 3,3 e dureza entre 5 e 5,5. Sua coloração está entre castanho-amarelado e castanho escuro sendo seu traço castanho-amarelado. A limonita é responsável pela coloração amarelada das argilas e solos amarelos (DANA; HURLBUT, 1981; KLEIN, C.; DUTROW, B., 2012). Esta pode ser considerada uma forma microcristalina de goethita, neste caso a limonita é considerada uma forma mais hidratada e com presença de material amorfo (FERNANDES, 2012).

### 3.3.3. Silicatos

Os silicatos representam a classe mineral mais importante, seguida por óxidos, uma vez que mais de 90% da crosta terrestre é composta por estes. Estima-se que de cada 100 átomos 60 são de oxigênio, 20 de silício e 6 de alumínio. Deste modo, o maior volume da crosta é composto por estruturas de oxigênio unidas em diversas configurações por cátions muito positivos de silício e alumínio sendo que esta rede tem em seu interstício outros cátions, como: ferro, cálcio, magnésio, sódio, potássio e outros que causam rearranjo na estrutura formando vários silicatos (DANA; HURLBUT, 1981).

### 3.3.4. Quartzo - SiO<sub>2</sub>

O quartzo possui comumente cristais com habito prismático, com estrias horizontais e possui terminações em combinações de romboedros. Apresenta as seguintes características: dureza 7, densidade 2,65 g/cm<sup>3</sup>, fratura concóide e brilho vítreo a gorduroso. E por vezes é encontrado nas cores incolor ou branco, mas devido a incorporação de impurezas pode possuir cores variadas (KLEIN, C.; DUTROW, B., 2012).

Este é um importante formador de rochas, o segundo mais abundante na crosta terrestre continental, superado apenas pelos feldspatos. No geral, é encontrado nas rochas como grãos anédricos podendo estar em agregados macrocristalinos como também microcristalinos (FERNANDES, 2012).

### 3.3.5. Caulinita

Os argilos-minerais, como a caulinita, são desafiadores por causa de seu tamanho de grãos e soluções sólidas que podem ocorrer dentro de uma família. Suas características que permitem agrupá-las são: a capacidade de absorver líquidos e composição química (FERNANDES, 2012).

Assim, são agrupadas em quatro famílias: caulinita -  $(Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8)$ , ilitas -  $(KAl_4(AlSi_7O_{20})(OH)_4)$ , vermiculita -  $(Mg, Ca)_{0,7}(Mg, Fe, Al)_8[(Si, Al)_4O_{10}]_2(OH)_4 \cdot 8(H_2O)$  e montmorilonitas -  $(\frac{1}{2}Ca, Na)_{0,7}(Al, Mg, Fe)_4[(Si, Al)_4O_{10}]_2(OH)_4 \cdot n(H_2O)$ . A caulinita é encontrada em agregados terrosos compactos ou friáveis. Sua coloração pode variar de branca, marrom, cinza até o amarelo dependendo da impureza. Seu traço é branco e são flexíveis e inelásticas. Apresenta clivagem perfeita. Seu brilho pode ser terroso, fosco ou perláceo. Sua densidade é  $2,6 \text{ g/cm}^3$  e a dureza de 2 a 2,5. A formação de caulinita está relacionada, principalmente, ao intemperismo de feldspato e feldspatoides (FERNANDES, 2012; KLEIN, C.; DUTROW, B., 2012).

### 3.3.6. Micas

As micas são reconhecidas pela clivagem perfeita e pela fina espessura das suas lâminas. Suas lâminas são resistentes e possuem elasticidade. As micas compõem um grupo diversificado na subclasse dos filossilicatos, os principais representantes são: muscovita  $(KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$ , esta forma cristais tabulares, encontrada em massas lamelares ou escamas brilhantes. Possui densidade de  $2,76$  a  $2,88 \text{ g/cm}^3$ , suas folhas delgadas apresentando flexibilidade e elasticidade. Sua cor varia de incolor, branca a cinza ou marrom-claro. Pode ser encontrada em finas placas conhecida como sericita. Biotita  $K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  e flogopita  $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)$  também são encontradas em placas lamelares. A flogopita possui coloração amarelo-claro a castanho e biotita verde escuro, marrom ou preto. As densidades desses minerais variam de  $2,8$  a  $3,2 \text{ g/cm}^3$ , com clivagem perfeita em folhas flexíveis e elásticas (FERNANDES, 2012). A mica é encontrada em variadas espécies, a fengita é uma delas.

### 3.4. Geologia do fosfato

Para alcançar um teor minerável, é comum, mais de um evento se somarem para formar a jazida. Como exemplo, em ressurgências de águas frias ricas em fosfatos os organismos fixam os fosfatos nos seus corpos, que posteriormente são acumulados no leito oceânico e retrabalhados por outros processos. Com isso, obtendo os fosforitos um teor que pode ser de 25 a 30% de  $P_2O_5$  (McKELVEY, 1967).

Ocorrências de fosfato são encontradas em rochas dos tipos ígnea, sedimentar e metamórfica. Nas ígneas a apatita aproxima-se da fluorapatita. O carbonato de fluorapatita é comum nas rochas de origem sedimentar marinha. A nível mundial os depósitos sedimentares são os maiores provedores de fosfato (EL-SHALL *et al.*, 2006).

Rochas fosfáticas de origem sedimentar marinha possuindo mais de 10% (volume) de fosfatos são designadas de fosforitos, possuem também fosfatos de Ca, Al e Fe (AMARAL, 1997). As rochas fosfáticas sob intemperismo, se degradam formando, a princípio, concentrações residuais favorecidas se as adjacências forem de composição cálcica o que propicia a reprecipitação (McKELVEY, 1967).

As rochas fosfáticas ígneas são provenientes de massas intrusivas, veios hidrotermais, alterações disseminadas ou pegmatitos. Essas massas intrusivas são responsáveis pela formação dos maiores depósitos desta classe. As intrusões alcalinas são as mais favoráveis para formar depósitos, encontrados em complexos alcalinos como os da Suécia, África e Brasil, podendo estar associado com riftiamento (McKELVEY, 1967).

Depósitos de *guano* mais expressivos são formados por aves marinhas, porém além destas é possível que se formem através da acumulação de excrementos de morcegos. Estando em locais com pluviosidade elevada os compostos solúveis de fosfatos são lixiviados possibilitando que sejam precipitados nas rochas adjacentes em suas cavidades ou mesmo que substitua elementos na estrutura dos minerais. Sua nova mineralogia depende da rocha hospedeira. Quando a rocha é calcária como em atóis e corais o mineral representativo é a apatita, por outro lado em rochas silicatadas, como em ilhas vulcânicas, os minerais fosfatados formados são alumínio fosfato e alumínio fosfato de ferro. Em zonas tropicais e subtropicais onde o intenso intemperismo gera a formação de argilas e hidróxidos podem formar alumino fosfatos como a wavellita (McKELVEY, 1967).

Os depósitos fosfáticos brasileiros podem ser classificados em seis gêneses geológicas diferentes (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2005):

- a) magmáticos: onde se inclui os carbonatitos dos complexos alcalinos de idade mesozoica. Nestes o enriquecimento supergênico eleva o teor de apatita. Exemplificados pelos depósitos de Catalão/GO, Tapira/MG, Araxá/MG, Jacupiranga/SP, Anitápolis/SC, Iperó/SP, Patrocínio/MG e Ouvidor/MG;
- b) ortomagmáticos: estes também representados por carbonatitos alcalinos, contudo com idade proterozóica e metamorfisados. Angico dos Dias/BA e Maecuru/PA;
- c) metassedimentares: estes são formados em bacias intracratônicas proterozoica como os encontrados em Lagamar/MG, Patos de Minas/MG, Irecê/BA e Itataia/CE;
- d) sedimentogênicos: estes são de idade mesozoicas com características de bacias marginais. Exemplo: Paulista-Igarassu/PE e Goiana/PE;
- e) lateríticos: estes são compostos por fosfato aluminosos gerados como produto da laterização de rochas sedimentares e metassedimentares. Trauíra e Pirocáua/MA;
- f) orgânicos: estes são formados pelo acúmulo de dejetos de aves marinhas surgindo assim o *guano*, como o de Ilha Rasa/PE.

#### 3.4.1. Geologia regional

O depósito de Lagamar é do tipo sedimentar plataformar ou costeiro tendo sido metamorfizado produzindo o metafosforito. Este tipo de depósito é caracterizado por bordejar zonas cratônicas e está associado com sedimentos terrígenos. Apresenta característica de deposição em ambiente restrito, redutor e estável, com sedimentação pelítica com fatura em material biológico, possivelmente, bacteriano. Forma assim ricos pacotes paleotopográficos ou erosivos pós-sedimentares (AMARAL, 1997; DARDENNE *et al.*, 1997).

Pressupõe-se que o fosfato seja produto da transformação de material biogênico em condições marinhas de águas frias e mais profundas. O fosforito pode apresentar-se como fosforarenito ou fosfolutito. Pela lixiviação do carbonato-fluorapatita predomina fluorapatita (DARDENNE *et al.*, 1997).

A jazida compõe a porção basal da formação Vazante localizado na porção externa da Faixa de Dobramento Brasília, correspondendo a borda ocidental do Cráton São Francisco (DARDENNE *et al.*, 1997). Os corpos de minério são compostos por lentes



de fosforitos e folhelho fosfático metamorfizado. A mineralização esta associada a pelitos escuros. O fosfato está em grãos, pelotas, laminações e intraclastos (SANCHES, 2012).

Os corpos mostram fácies metamórficas de baixo grau e são datados do Proterozóico Superior. A mineralização em camadas esta inserida entre ardósias e siltitos. O fosfato se apresenta na forma criptocristalina associado com argilas, material carbonoso e sericita (AMARAL, 1997).

### **3.5. Reservas mundiais**

As ocorrências geológicas de fosfatos estão por todo mundo, no entanto alguns países são detentores de vastos depósitos, como Marrocos, Estados Unidos, China, Rússia, África do Sul, Jordânia e Austrália. As reservas do Marrocos são as maiores e possuem elevados teores de  $P_2O_5$ . Sua composição mineralógica é composta por minerais fosfatados e gangas: argilas, calcários e chert (EL-SHALL *et al.*, 2006).

Dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) mostram que a produção mundial, em 2013, foi de 223,585 milhões de toneladas de  $P_2O_5$ , registrando acréscimo de 3,13% em relação a 2012. A produção mundial tem 73% do abastecimento feito por três dos maiores produtores: China, Estados Unidos e Marrocos incluso Saara Ocidental. Estimativas apontam a reserva mundial com 66,803 bilhões de toneladas (FONSECA, 2014). Para que seja minerado, comumente, o depósito deve possuir teor de 5 a 35% de  $P_2O_5$ , sendo comum o teor de 10% (AMARAL, 1997).

#### **3.5.1. Reservas na América Latina**

A América Latina não possui expressão mundial na produção de concentrado fosfático, isto se deve as ocorrências de fosfatos que quando em volume adequado estão disseminados e muitas vezes não contam com infraestrutura suficiente. Brasil, México, Venezuela e Colômbia estabeleceram indústria de fertilizantes fosfatados através da exploração dos seus recursos. Outros países latinos também realizam exploração de

fosfato em menor escala. Por causa da solubilidade apenas os fosfatos peruanos podem ser aplicados *in natura* na agricultura. O setor agrícola brasileiro, motivado pela carência nutricional em fósforo, impulsionou a mineração de fosfato, mas ainda não consegue suprir suas necessidades e importa o restante (CASTRO; MELGAR, 2005).

O Brasil teve produção de 6,750 milhões de toneladas de fosfatos em 2012, porém em 2013 apresentou queda com produção de 6,715 milhões de toneladas correspondente a 3% da produção mundial. Suas reservas foram estimadas em 315 milhões de toneladas, em 2013. A produção brasileira é originada de minas localizadas nos estados de Minas Gerais, Goiás, Pará, Bahia e Tocantins. As empresas Vale e Anglo American respondem por 92% e a Galvani 7,2% da produção nacional (FONSECA, 2014).

### **3.6. Flotação**

Os registros mostram que os Chineses usavam flotação para purificar sal mineral por volta do início da era Cristã. Mas, a observação e utilização deliberada ocorreu com Willian Haynes, em 1860, com uso de óleo. Em 1877 os Bessel utilizando bolhas trataram grafita. A consolidação do processo se dá na *Broken Hill*, Austrália, em 1905, no reprocessamento de rejeito gravítico de galena. Já em 1909 utilizam-se espumantes como querosene, aldeído e éster de óleo de pinho. Por volta de 1920 aparecem os xantatos, ditiofosfatos e reguladores de pH (NGUYEN; SCHULZE, 2004).

A flotação é um método de concentração de sólidos no qual as partículas estão em granulometria fina (TAGGART, 1956). Estas apresentam-se em uma mistura heterogênea, suspensa na fase aquosa, sendo que diferentes espécies minerais apresentam graus distintos de hidrofobicidade adquiridos (BRANDÃO; PEREIRA, 1992).

O método baseia-se nas propriedades interfaciais entres as fases sólido-líquido-gás e suas variações físico-químicas causadas pela adição de reagentes. De modo a explorar a tendência natural de algumas espécies a se concentrarem em determinadas interfaces induzindo modificações em suas propriedades (BULATOVIC, 2007). Sua atuação pode

ocorrer em minérios ricos e até marginais com teor de 0,02% de molibdênio em cobre porfirítico (ARAUJO; PERES, 2006).

Segundo Leja (1982) entre os componentes de um sistema de flotação, estão:

- a) alimentação: uma mistura de minerais e água, conhecida como polpa;
- b) surfatantes: agentes ativos em superfície que são empregados com a finalidade de adsorver e modificar as interfaces;
- c) ar: em células mecânica é adicionado pela sucção causada pela pressão negativa no interior da célula, mas pode ser injetado através de compressão.

As partículas em suspensão, com a redução de tamanho, atingem um ponto onde a área por unidade de volume é elevada, iniciando um estado conhecido como coloidal. Desta forma, supõe-se que a relação área/volume deverá estar entre 104 e 107 para que seja considerada coloidal e suas dimensões menores que uma unidade de micrometro (LEJA, 1982). Neste ponto os efeitos superficiais predominam em relação aos efeitos da massa (NGUYEN; SCHULZE, 2004).

Partículas muito finas a ponto de serem deletérias ao processo são denominadas "lamas" e a sua granulometria dita o limite inferior que a flotação opera (PERES; *et al.*, 1980). Partículas com granulometria menor que 5  $\mu\text{m}$  não são recuperadas pela flotação. Os autores Sutherland (1948), Klassen (1952), Derjaguin e Durkin (1961) citados por Leja (1982) atribuem isto a falta de energia para romper a camada de água entre bolha e partícula (LEJA, 1982).

O fenômeno de "*slimes coating*" se deve a característica elétrica do mineral e dos finos em determinado pH, isto é, quando cada um apresenta carga elétrica oposta ocorre atração (BARROS, 2006). Conseqüentemente, o recobrimento mineral por uma camada de lama leva a perda de seletividade, portanto dificultando a concentração (ZHANG *et al.*, 1999). Os minerais argilosos têm a capacidade de reter água, proporcionada pela sua superfície carregada. Dessa maneira, estes minerais têm a capacidade de imobilizar moléculas de água causando aumento da viscosidade da polpa prejudicando no transbordo da espuma (LEJA, 1982).

As operações de deslamagem minimizam a porcentagem de lama na alimentação da flotação. Tendo importância relacionada as seguintes características (Baltar, 2008):

- a) as pequenas dimensões das lamas não favorecem a colisão com as bolhas;
- b) a pequena massa limita a quantidade de movimento, desse modo possuem tendência a seguir as linhas de fluxo do líquido;
- c) a elevada área superficial expõem, proporcionalmente, mais sítios ativos que possibilitam o consumo excessivo de reagentes;
- d) recobrimento de partículas maiores "*slimes coating*", ocultando a superfície mineral;
- e) aumento da viscosidade da polpa, assim estabilizando a espuma.

Com a liberação física adequada do mineral-minério, a flotação ocorrerá se o tamanho da partícula não conferir grande massa a ponto de impedir a ascensão da bolha (LEJA, 1982). Anteriormente, a polpa entra em suspensão em recipientes de condicionamento adequados para efetivar o contato partículas-reagentes. A utilização de agitação na célula de flotação coloca a polpa em suspensão promovendo colisões entre partículas com a bolha de ar. Com isso, o sistema bolha-partícula ascende formando uma espuma mineralizada (NGUYEN; SCHULZE, 2004).

Na flotação direta, a espuma é o concentrado, as partículas não flotadas compõem o rejeito. Já a flotação reversa opera tendo a espuma como rejeito e o afundado o concentrado. Nas unidades de tratamento utilizam-se diversos estágios que compõem o circuito de flotação (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

A etapa inicial *rougher* é recuperativa e seu concentrado é direcionado para etapa *cleaner*, seletiva, a qual gera o concentrado final e o rejeito, geralmente, realimenta a *rougher*. O rejeito da *rougher* é processado na *scavenger*, recuperativa, com isso seu concentrado realimenta a *rougher* e seu rejeito é rejeito final (LEJA, 1982).

A célula mecânica de flotação é composta por um rotor, responsável por transmitir a energia fornecida pelo motor a polpa através de sistema (motor-correia-polia-eixo-impelidor), e um estator que atua como difusor, este conjunto faz com que a polpa permaneça em suspensão. O ar pode ser injetado por compressão ou por sucção (LEJA, 1982).

As interações na flotação ocorrem, principalmente, nas interfaces. Interface é definida como uma região limitante interpondo-se entre duas fases, desta maneira são possíveis cinco interfaces entre as fases sólido-líquido-gás, não existindo a gás-gás (PERES *et al.*, 1980). Araujo e Peres (2006) definem fase como uma porção homogênea, que possui distinção física e é separável mecanicamente do sistema.

A hidrofobicidade relaciona-se com a avidez pela água, a sua "molhabilidade" (PERES *et al.*, 1980). Desta forma, substâncias hidrofóbicas são pouco ávidas pela água motivado pela impossibilidade de realizarem interações eletrostáticas ou ligações de hidrogênio com a água (NGUYEN; SCHULZE, 2004).

Segundo Leja (1982) molhabilidade representa a tendência de um líquido em aderir a outro líquido ou sólido de maneira que esta força de adesão supere as força coesiva existente dentro do próprio líquido. Na natureza alguns poucos minerais/mineralóides são essencialmente hidrofóbicos: molibdenita, enxofre, talco, pirofilita, carvão, betume e grafita.

Hidrofilicidade caracteriza-se quando a superfície apresenta molhabilidade pela água, permanecendo desta maneira na suspensão. Esta característica pode ser indicada pelo ângulo de contato que se forma entre bolha e superfície mineral com a medição realizada na fase líquida (NGUYEN; SCHULZE, 2004).

Minerais podem ser classificados em polar e apolares. Os apolares são caracterizados por apresentarem ligações fracas, como interação de van de Waals, possuindo caráter hidrofóbico. Os polares por sua vez apresentam ligações mais energética, covalente ou iônica, as quais fornecem caráter hidrofílico (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

O caráter hidrofóbico da partícula pode ser alterado por surfatantes, compostos anfipáticos. A porção apolar pode ser hidrocarbono (alquil, aril, fenil, ciclohexil, alquilaril), fluorcarbono ou siloxano. A porção polar é representada por pelo menos dois átomos ligados covalentemente produzindo um dipolo permanente, com possibilidade de ionização, com isso interage com o sítio ativo da superfície mineral expondo a

porção apolar para suspensão (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976; NGUYEN; SCHULZE, 2004; LEJA, 1982).

A atuação dos surfatantes pode se dar como coletor, responsável pela hidrofobização da superfície mineral na interface sólido/líquido adicionando caráter hidrofóbico que permite melhor seletividade na coleta. Segundo, pode atuar na interface líquido/gás como espumante interferindo na cinética bolha mineral (LEJA, 1982).

A concentração de surfatantes atinge um ponto no qual estes começam a formar estruturas agregadas, micelas. A concentração na qual este efeito inicia é conhecida como concentração micelar crítica (CMC) e depende do comprimento da cadeia hidrocarbônica, grupo polar, concentração de contra e co-íons. A partir desta concentração estabiliza-se a densidade de adsorção e tensão superficial. Surfatantes de cadeia longa apresentam expressiva solubilização acima de uma determinada temperatura, ponto Krafft. Isto se deve a formação de micelas que permitem maior solubilização (LEJA, 1982; MISHRA, 1988).

Para que um surfatante seja considerado um bom coletor é necessário que este forme uma camada imóvel na superfície mineral. Assim, a compactação é importante para imobilização, para isto é necessário que as cadeias hidrocarbônicas interajam situação dependente da conformação estérica e do afastamento dos sítios de ancoragem na superfície da partícula (BRANDÃO; PEREIRA, 1992).

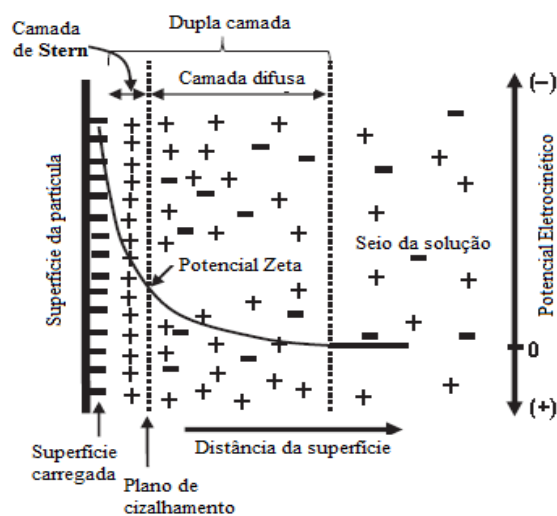
O excesso de coletor leva ao efeito de depressão. Isto se deve a saturação da superfície mineral e conseqüentemente, o excesso de coletor em solução adsorverá através das cadeias hidrocarbônicas dos coletores já adsorvidos, formado dupla camada de coletores, admicela. Deste modo haverá exposição da porção polar do coletor para fase líquida reduzindo o caráter hidrofóbico conferido a partícula (MISHRA, 1988; VIANA *et. al.*, 2006).

A composição química da polpa é essencial para flotação uma vez que espécies presentes impactam os fenômenos interfaciais. De acordo com Monte e Peres (2010) os íons determinadores de potencial (idp) são as espécies químicas que exercem a função

reguladora na carga superficial do mineral e na carga da fase dispersa. Segundo Baltar (2008) os denominados íons indiferentes são as espécies químicas iônicas atraídas por forças eletrostáticas pela superfície carregada do mineral.

Disperso na polpa o mineral desenvolve carga elétrica superficial, esta dependente de propriedade do mineral e da polpa. Como consequência desta carga superficial contra-íons/ íons são atraídos formando a dupla camada elétrica, Figura 2. Assim, cria-se uma camada, principalmente, de contra-íons estruturados em volta do mineral, com isso, formando a camada de Stern. Na proximidade externa da camada de Stern há possibilidade da camada de contra-íons se desprender da camada mais difusa ao redor, através de um plano de cisalhamento. O potencial elétrico neste plano conhecido como Potencial Zeta pode ser medido por técnicas eletrocinéticas. Potencial importante na seletividade da adsorção dos reagentes e dispersão do sistema (KAWATRA; CARLSON, 2014).

Figura 2 - Modelo da dupla camada elétrica



Fonte: Adaptado de KAWATRA; CARLSON, 2014.

A carga superficial pode ser gerada por meio da dissolução ou adsorção de determinadas espécies, entre estas íon que compõem a rede cristalina do mineral e complexos gerados pela sua hidrólise. O sinal e sua intensidade dependem da concentração destas espécies determinadoras de potencial, influenciadas pelo pH. Quando a atividade dos íons determinadores de potencial é suficiente para anular a carga superficial atinge-se o ponto de carga zero (pcz). Enquanto, o pH onde o Potencial Zeta é nulo é chama de ponto isoelétrico (pie). Nestes pontos a concentração de cargas

opostas são iguais e por isso a carga superficial se aproximará do valor zero. Apesar de serem praticamente coincidentes os pontos isoelétrico e de carga zero se diferenciam quando há adsorção específica, ou seja, com compartilhamento de elétrons (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976).

### **3.6.1. Reagentes de flotação**

Os reagentes de flotação são parte essencial do processo, isto devido a variações mineralógicas e as interações desses com os componentes da suspensão, assim deve-se conhecer como dado reagente atua com determinado minério (BULATOVIC, 2007).

Fatores que afetam a adsorção do reagente são (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976):

- a) propriedades de superfície do mineral, características físicas e químicas;
- b) natureza dos reagentes, como cadeia carbônica, grupo ativo e concentração;
- c) características da polpa, como: especificação do reagente, força iônica, temperatura e pH.

Os líquidos puros não espumam, assim não favorecem a flotação. Desta maneira, utilizam-se espumante, tensoativo atuante na interface líquido-gás, que proporciona a formação de um filme líquido elástico ao redor da bolha e causam a desaceleração da perda de líquido nas lamelas da espuma retardando a sua coalescência, restringindo a fuga de gás e controlando a viscosidade (NEVES *et al.*, 1992; LASKOWSKI, 1998).

Os espumantes são surfatantes heteropolares, classificados em ácidos, básicos e neutros. Capazes de reduzir a tensão superficial na interface ar-líquido e aumentam a resistência do filme líquido na espuma. Seu desempenho pode ser influenciada pelo pH da polpa e pela ionização tendo melhores resultados os espumantes moleculares. Também são influenciados pela presença de íons dissolvidos e argilas (BULATOVIC, 2007).

Para aprimorar a seletividade da flotação se utilizam reagentes modificadores. Estes podem atuar: na modificação do sinal da carga superficial, competição com o coletor



por determinados íons, por inativação de íons ativadores, mudanças da química superficial e por acentuar o caráter hidrofílico (MISHRA, 1988).

Os modificadores são substâncias utilizadas para que haja maior seletividade. São, em geral, multipolares e se adsorvem preferencialmente em certos minerais alinhando seus grupos polares para água acentuando o caráter hidrofílico da superfície e dificultando a adsorção do coletor. Estes adsorvem preferencialmente nas partículas que devem permanecer na suspensão mantendo estas na polpa. Substâncias como amido, celulose, tanino, poliacrilamidas, poliacrilatos, proteínas e metassilicato de sódio são aplicados como depressores (LEJA, 1982; NUNES; PERES, 2011). Complementando, depressores com baixo peso molecular são efetivos na dispersão (ZHANG *et al.*, 1999).

Modificadores incluem os ativadores e controladores de pH podendo ser compostos orgânicos ou inorgânicos. Os modificadores de pH atuam controlando a concentração de espécies iônicas, como  $H^+$  e  $OH^-$  (BULATOVIC, 2007).

Um importante parâmetro operacional de flotação que se soma aos demais para alcançar uma seletividade e eficiência adequada a concentração é o pH. Sua atuação se dá através das seguintes interferências sobre a química da polpa (BARROS, 2006):

- a) alteração na carga elétrica;
- b) dissociação e ionização das substâncias químicas;
- c) adsorção de íons;
- d) estabilidade da dispersão.

Os dispersantes assumem papel estratégico na presença de partículas finas, podendo ter o efeito de melhorar o contato entre partícula-coletor/bolha e evitar "*slimes coating*". Estes podem ter outras funções, como depressão (BULATOVIC, 2007).

É necessário que a superfície da partícula a ser flotada seja hidrofobizada, reduzindo sua avidez pela água. Com isso, adiciona-se a fase aquosa surfatantes específicos conhecidos como coletores. Uma medida do grau de hidrofobicidade conferido por este é o ângulo de contato (LEJA, 1982).

Coletores são substâncias com grupo orgânico extenso (apolar) e variado grupo funcional (polar). Podem ser classificados em ionizáveis: catiônicos, aniônicos, anfotérico a depender do grupo solidofílico, e em compostos não ionizáveis apolares. Agem formando uma camada hidrofóbica exposta para solução. A efetividade do coletor depende do comprimento da cadeia carbônica e da interação do grupo solidofílico com o mineral (BULATOVIC, 2007).

Os coletores não iônicos (reforçadores) são substâncias apolares que não dissociam nem solubilizam em água, por conseguinte sua emulsificação é necessária para sua atuação. Polioxipropileno é utilizado quando se utiliza hidrocarboneto como reforçador de coleta. São derivados de petróleo e carvão. Por causa de serem apolares não interagem com água, mas apenas com os minerais naturalmente hidrofóbicos ou hidrofobizados (LEJA, 1982; BULATOVIC, 2007). O uso de óleo combustível como reforçador na coleta é bastante comum e, geralmente, leva a diminuição do consumo de coletor (MISHRA, 1988).

Apesar da complexidade os coletores são bem estabelecidos. Minerais das classes dos óxidos, carbonatos e sulfatos são concentrados com carboxilatos e sulfonatos. Não metálicos são flotados com alquil amina, alquil sulfato ou carboxilatos (LEJA, 1982).

### **3.7. Flotação de minério fosfático**

A concentração por flotação de minério fosfático veio a ser utilizada no final de 1920. Esta permitiu a recuperação de finos valiosos que não eram recuperados (TANAKA *et al.*, 1988). Métodos outros, que não a flotação, se mostram inviáveis economicamente e operacionalmente, como a calcinação (SIS; CHANDER, 2003).

A especificação de concentrado fosfático requer a concentração da apatita no intuito da remoção dos minerais de ganga: quartzo, chert, argilas, feldspatos, micas, calcita e dolomita (SIS; CHANDER, 2003). O mineral-minério, apatita, pertence ao grupo dos minerais levemente solúveis. Estes têm a peculiaridade de possuir uma ligeira solubilidade, não tão acentuada como a de haletos alcalinos, porém maior que a solubilidade de óxidos e silicatos comuns. Os minerais do grupo levemente solúveis são

constituídos de cátions divalentes, comumente metais alcalino terrosos e ânions como:  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$  (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976).

A flotação de minério fosfático é desafiadora uma vez que alguns minerais de ganga são semelhantes à apatita, o coletor carboxilato é muito ativo e íons dissolvidos podem ser deletérios. Além das peculiaridades relacionadas à superfície, rede cristalina e substituições isomórficas da apatita (BARROS, 2006; NUNES; PERES, 2011; OLIEIRA, 2007).

O mineral apatita por ser levemente solúvel favorece o caráter hidrofílico (LEAL FILHO, 1991 *apud* ULIANA, 2010). Esse caráter não é rígido, dependendo de sua integridade cristalina e presença de impurezas, assim como da cobertura por argilas e minerais de ferro (LENHARO, 1994 *apud* ULIANA, 2010).

A coleta da apatita é classicamente realizada com derivados de ácidos carboxílicos (graxos) de cadeias carbônicas variáveis. O condicionamento é necessário em minerais levemente solúveis uma vez que estes sofrem quimissorção, requerendo tempo para que a reação ocorra. A presença de outros minerais levemente solúveis como: dolomita, calcita, barita e fluorita injeta íons na fase aquosa, os quais podem adsorver em outros minerais e mesmo competir pelo coletor (ULIANA, 2010; RODRIGUES; BRANDÃO, 1992).

As flotabilidades da calcita e apatita são semelhantes, segundo Brandão e Pereira (1992) devido à similaridade entre as áreas das malhas dos sítios de adsorção. Na apatita a área é de 18,6 Å e na calcita de 19,6 Å, causando densidades de adsorção parecidas. Os minerais como apatita e calcita em dispersão aquosa sofrem hidrólise e geram novas espécies, entre elas vários complexos (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976).

A presença de cálcio e magnésio na polpa é capaz de levar a precipitação do oleato. Isto causa a redução do coletor disponível. Além disso, espécies solúveis presentes na calcita levam a diminuição da dispersão deste mineral podendo facilitar sua agregação com apatita, logo reduzindo a seletividade (LEAL FILHO *et al.*, 1992).

Shifrin *et al.*, apud Hanna e Somasundaran (1976) utilizaram *tall oil*, determinaram as concentrações de íons deletérios para o processo, relacionando como prejudiciais concentrações maiores que 1.100-1.200 ppm Na<sup>+</sup>, 70-90 ppm Ca<sup>2+</sup> e 60 ppm de Fe<sup>3+</sup>. Dessa forma é sugerido que em maiores concentrações estes atuam como ativadores dos silicatos.

Leal Filho (1999) mostrou que a variação da concentração de cálcio de 10<sup>-3</sup> mol/L para 10<sup>-2</sup> mol/L propiciou a formação de oleato de cálcio, o qual precipita antes que o coletor possa se adsorver na superfície mineral impactando a flotabilidade, além de se supor que o cálcio e suas espécies derivadas tenham ativado os silicatos.

Íons da rede cristalina dos minerais levemente solúveis podem se dissolver e, em solução, sofrer hidrólise e readsorverem alterando as características da superfície mineral. Os hidroxí-complexos CaOH<sup>+</sup> e MgOH<sup>+</sup> são capazes de adsorverem na superfície dos minerais, mesmo aqueles de ganga (OLIVEIRA, 2007).

Em medições de Potencial Zeta foi detectada mudança do ponto isoelétrico da apatita devido à presença de micas alteradas. Isto ocorreu pela interação específica que houve entre íons/colóides com a apatita reduzindo sua flotabilidade. Verificou-se também que a presença de cátions Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, fornecidos pelos carbonatos, propiciou a adsorção específica na superfície da apatita gerando mudança no seu Potencial Zeta. Estes mesmos íons, em determinadas concentrações, provocam o aumento da flotabilidade de minerais silicatados, por formarem complexos que os ativam (BARROS, 2006; LEAL FILHO, 1999).

É necessário conhecer o ponto isoelétrico (pie) da apatita para que se possa escolher os reagentes mais seletivos em certas condições de pH. Porém o (pie) da apatita pode variar dependendo da procedência e da superfície mineral (TANAKA *et al.*, 1988).

A identificação do mineral-minério pelo reagente se deve a características químicas e elétricas que podem ser modificadas pelo pH. Os minerais respondem ao ajuste de pH, quase sempre, apresentando superfície negativa para pH alcalino e positiva para pH ácido. Como reguladores para pH alcalino se utiliza hidróxido de sódio (NaOH)

podendo ser sugerido carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) em presença de água dura (BARROS, 2006).

Aplicações de ortofosfato e fluorsilicato promovem a depressão da apatita (LEJA, 1982). Os coletores utilizados em flotação de minério fosfático são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Coletores de minerais presentes em minérios fosfáticos

Minerais coletados	Caráter iônico	Coletores
Apatita	Aniônico	Ácidos graxos
		Oleato de sódio
		Ácido oléico
		Sulfonato de petróleo
		Dodecil sulfato de sódio
		Alizarin sulfonato de sódio
		Oleil sulfonato de sódio
		Dodecil fosfato de dissódio
		Sulfonatos e fosfatos etoxilados
		Hidroxamato
Sulfosuccinato e sulfosuccinamato		
Apatita	Catiônico	Amina
		Armac T amina
		Acetato de amina de sebo
Apatita	Anfotérico	Sarcosinato de sódio
		Ácido aminoprôpionico
		Carboxietil imidazolina
Sílica	Não iônico	Octil fenil etoxilado
		Amina de sebo
		Acetato de amina de sebo
	Catiônico	Amina de côco

---

Acetato de amina de côco

---

Fonte: Adaptado de TANAKA *et al.*, 1988; SIS; CHANDER, 2003.

Os depressoires mais comuns usados na flotação de minério fosfático são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Depressores de minerais presentes em minério fosfático

<b>Minerais deprimidos</b>	<b>Depressor</b>
Apatita	Bicarbonato de sódio
	Ácido fosfórico
	Tripolifosfato de sódio
	Ácido fluossilícico
	Sulfato de alumínio
	Tartarato de sódio e potássio
	Ácido sulfúrico
	Ácido difosfônico
	Hidrogênio fosfato de dipotássio
Amido	
Sílica	Metassilicato de sódio

Fonte: Adaptado de TANAKA *et al.*, 1988; SIS; CHANDER, 2003.

A concentração por flotação não é por si só uma operação suficiente necessitando de operações suporte. Previamente o material deve ser cominuído, para permitir a liberação satisfatória entre apatita e os minerais de ganga. Para garantir o tamanho correto é necessária a classificação, em geral, realizada em baterias de hidrociclones (LEJA, 1982). Normalmente se obtém a liberação satisfatória da apatita em frações menores que 250  $\mu\text{m}$  e posteriormente é deslamada em hidrociclones para retirada da fração abaixo de 20  $\mu\text{m}$ , podendo variar de operação para operação (PERES *et al.*, 2007).

O processamento de minério fosfático que possui como ganga argila e sílica, em geral, opera em duas etapas. Primeiramente realiza-se a deslamagem para retirada da argila. Em seguida, inicia-se a flotação direta, *rougher*, com utilização de ácidos graxos em pH 9, com intuito recuperativo arrastando partículas de sílica. Na segunda etapa a *cleaner*,

seletiva, realiza-se a flotação reversa, flotando-se a sílica com uso de amina (TANAKA *et al.*, 1988).

Taggart (1956) descreveu a flotação de apatita dentro das seguintes especificações: coletor de ácido graxos com dosagem de 680 a 907g/t, óleo combustível com dosagem de 907 a 1.814g/t e hidróxido de sódio em pH 8 e 9, além do uso de carbonato de sódio e metassilicato de sódio.

### 3.7.1. Carboxilato e derivados ( $\text{R-COO}^- \text{X}^+$ )

A classe dos carboxilatos engloba ácidos e sais com o grupo ativo carboxila ( $\text{R-COO}^- \text{X}^+$ ), correspondendo o  $\text{X}^+$  ou a hidrogênio ou um metal. Seus sais de metais alcalinos terrosos são muito insolúveis e formam uma película em minerais que contenham estes íons. Ácidos graxos insaturados são, normalmente, líquidos em temperatura ambiente, apesar disso os saturados, cadeia maior que 8 carbonos, são sólidos (TAGGART, 1956).

Os ácidos carboxílicos são substâncias de origem animal, vegetal ou frações de petróleo (BULATOVIC, 2007). Caires e Brandão (1992) relataram que a maior parte do ácido graxo de óleo vegetal está na forma esterificada, com isso, justifica-se a sua saponificação prévia, uma vez que nos sabões o ânion carboxilato está prontamente disponível.

Os carboxilatos são coletores oxidríficos com aplicações disseminadas para silicatos, carbonatos e óxidos. Possuem seletividade deficiente, assim dependem do auxílio de depressor e ajuste de pH. Carboxilatos insaturados por serem mais seletivos são mais utilizados (BULATOVIC, 2007).

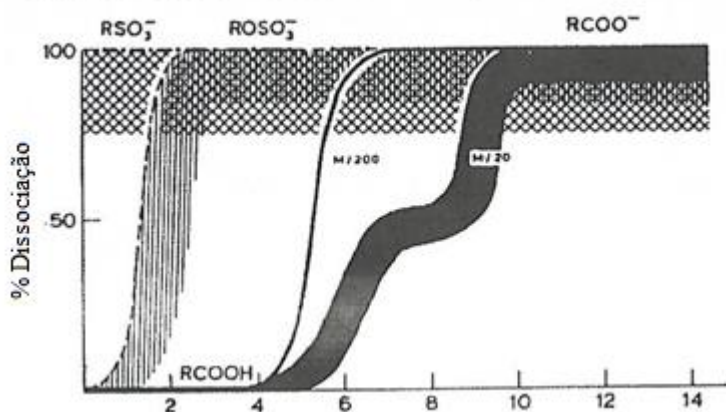
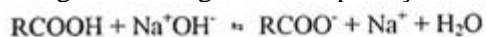
Carboxilatos são caracterizados pelos principais aspectos (LEJA, 1982):

- a) tendência a sofrerem dissociação, hidratação e ionização sendo sua extensão ditada pelo pH da solução;
- b) causam a redução da tensão superficial nas interfaces ar/água, ação espumante, e água/óleo;
- c) capacidade de formar estruturas micelares;

d) capacidade de solubilizar hidrocarbonetos e surfatantes.

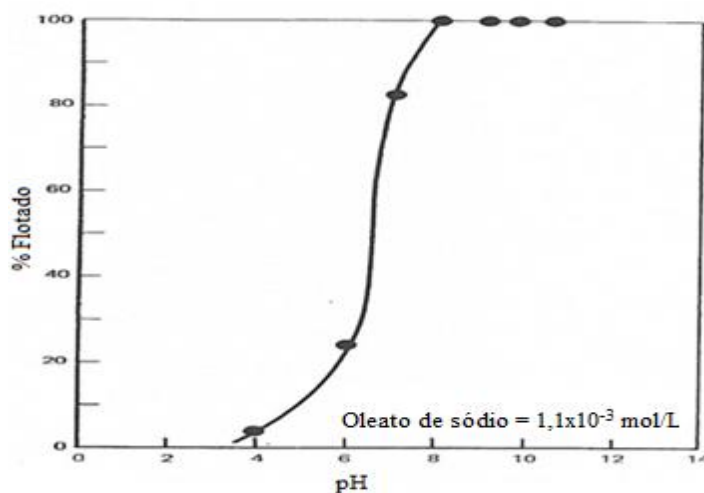
A constante iônica de ácidos carboxílicos é por volta de  $1,8 \times 10^{-5}$ . Como apresentado na Figura 3 o aumento da espécie aniônica, coletora, se dá a partir da região de pH=4, sendo este aumento expressivo entre pH 4 e 10. Já em pH maior que 10 a espécie molecular aparece próximo de 100% dissociada na espécie iônica, carboxilato (RAO, 2004b). Como mostrado na Figura 4 a flotabilidade de apatita com carboxilato inicia-se próximo a pH 4 tendo sua máxima flotabilidade em pH superior a 8, demonstrado correlação positiva com o aparecimento do ânion carboxilato (MISHRA, 1988).

Figura 3 - Diagrama de especiação do ácido carboxílico



Fonte: Rao, 2004b, p.436.

Figura 4 - Flotabilidade da apatita com oleato em função do pH



Fonte: Mishra, 1988, p. 207.



Derivados de ácidos graxos são sensíveis à presença de lama e íons dissolvidos estes devem ser controlados para que não haja prejuízo (SIS; CHANDER, 2003).

Os fatores como temperatura e força iônica influenciam a solubilidade de carboxilatos. A cadeia carbônica interfere dependendo do seu comprimento, presença de insaturações e de espécies moleculares. O oleato tem a capacidade de reagir com o cátion  $\text{Ca}^{2+}$  dissolvido formando oleato de cálcio insolúvel, este possui baixa solubilidade,  $5 \times 10^{-5}$  mol/L e  $K_{ps} = 4 \times 10^{-13}$  (LEJA, 1982; HANNA; SOMASUNDARAN, 1976).

A concentração micelar crítica de oleato de sódio é de  $2 \times 10^{-3}$  mol/L a  $25^\circ\text{C}$ . Nesta concentração atinge-se o mínimo da tensão superficial (OLIVEIRA, 2007). Possui boa flotabilidade em menores dosagens que outros sais de ácido graxos na flotação de minerais levemente solúveis: apatita, fluorita e calcita. Isto é atribuído à maior área limitante o que faz que uma molécula tenha possibilidade de recobrir mais sítios de ancoragem (BRANDÃO; PEREIRA, 1992).

Mishra (1988) propõe que a adsorção de oleato na superfície de apatita seja através de adsorção química. Tanaka *et al.* (1988) sugerem que a adsorção de oleato na apatita se deve a atração do ânion oleato pelos sítios catiônicos de cálcio, com isto, a atração entre este par supera a repulsão gerada pelo ânion fosfato.

Registrou-se Potencial Zeta de  $-25\text{mV}$  para apatita em pH 10 o que reforça a consideração de quimiossorção (TANAKA *et al.*, 1988). É apresentado em trabalho de Leal Filho *et al.* (1992) o Potencial Zeta da apatita entre  $-34$  a  $-36$  mV para pH 10. Além do apresentado é indicado que a adsorção de oleato na apatita ocorra por meio de mecanismo eletrostático abaixo do pH do ponto de carga zero, Potencial Zeta positivo, tendo a superfície mineral e o surfatante cargas opostas favorecendo a atração eletrostática (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976).

Quando além da formação de oleato de cálcio na superfície mineral também acontece co-adsorção de espécies neutras de ácidos graxos, estas estabilizam o sistema por reduzir a repulsão entre os grupos polares permitindo a formação de um agregado bidimensional, hemimicela, em concentrações menores. O mecanismo de adsorção de

ácidos graxos na superfície mineral é o mesmo que ocorre para o oleato, quimiossorção, ou seja, ligação com compartilhamento de elétrons (OLIVEIRA, 2007, VIANA *et. al.*, 2006).

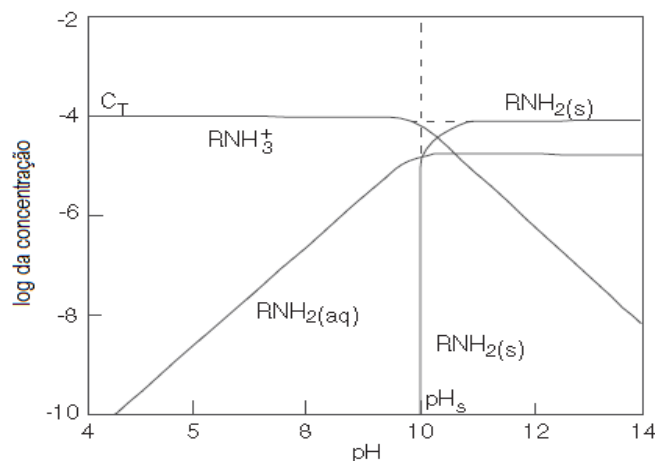
### 3.7.2. Amina (R-NH<sub>2</sub>)

As aminas fazem parte do grupo dos coletores catiônicos de óxidos minerais. São bases fracas e sua dissociação está associada ao pH do meio (RAO, 2004b). São derivados de amônia (NH<sub>3</sub>) pela mudança do hidrogênio por radicais carbônicos podendo ser primária, secundária, terciária ou sais quaternários. O mecanismo de interação das aminas é físico, fisissorção, e se dá por atração eletrostática (BALTAR, 2008).

Os radicais das aminas, frequentemente, são alifáticos. É comum cadeia carbônica de 8 a 22 carbonos (BULATOVIC, 2007). Cadeia carbônica com menos de 6 C não apresenta atividade esperada e aquelas com mais 20 C não apresentam boa solubilidade. Espécie molecular possui atividade espumante e a iônica coletora (PERES *et al.*, 1980).

O diagrama de especiação da dodecilamina (RNH<sub>2</sub>) seguinte, Figura 5, mostra que a espécie iônica em pH menor que 10 é predominante, já a espécie molecular domina em pH maior que 11. Nota-se que do pH 10 para o pH 14 há um decréscimo da espécie iônica, coletora, proporcionando aumento da espécie molecular, espumante.

Figura 5 - Diagrama de especiação da dodecilamina, 10<sup>-4</sup> mol/L.



Fonte: Bulatovic, 2007, p.140.

### 3.7.3. Óleo diesel

O óleo diesel é extensor de cadeia utilizado para reforçar o caráter hidrofóbico da superfície mineral, além de promover um menor consumo de reagente coletor. Sua atuação também proporciona o controle do excesso de espumação causado pelos ácidos graxos (SIS; CHANDER, 2003). Óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos, composto por parafinas, cicloparafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas com cadeia carbônica em geral entre 9 e 22 carbonos (SP COMBUSTÍVEIS, 2016).

Este promove o alongamento da cadeia carbônica por se ligar na porção apolar do coletor (KLIMPEL, 1999). Com isso, acentua-se a insolubilidade do coletor melhorando a flotação da apatita. Hanna e Somasundaran, (1976) referem a trabalho de Ratobyskaya *et al.* em flotação de apatita, onde obtiveram melhora na flotabilidade com o uso de hidrocarboneto e justificam o fato à miscibilidade entre coletor e extensor que atuam de forma sinérgica.

Leja (1982) cita Taggart e Arbiter (1943) que atribuem um efeito positivo à adição de óleo mineral de forma a contrapor ao efeito depressor que o excesso de carboxilato pode causar. Sua adição à polpa causa um espalhamento deste pela camada hidrocarbônica de sabão adsorvido, sendo esta pouco afetada pela variação de pH. Com isso, o ângulo de contato tem um acréscimo de 15° a 20°. A fina camada de óleo faz com que o ângulo de contato seja obtuso trazendo melhoria na tenacidade da ligação bolha-partícula. A quantidade de óleo deve ser suficiente de forma que não atrapalhe a dispersão da polpa. Taggart (1956) cita como comum o uso de 227 a 454g/t.

Na interface ar/líquido realizam a estabilização da camada líquida que envolve a espuma causando os benefícios de drenagem mais lenta, menor coalescência e favorecimento da ancoragem das partículas na bolha. Na interface líquido/sólido a presença de reagente não iônico aumenta a coleta com menor dosagem, além de reduzir a sensibilidade do coletor pela lama e íons deletérios (SIS; CHANDER, 2003).

#### 3.7.4. Nonilfenol etoxilado ( $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_n$ )

O nonilfenol etoxilado é obtido através da reação de óxido de etileno e nonilfenol. Na sua síntese é possível realizar a alteração da proporção óxido de etileno e nonilfenol obtendo diversas combinações que alteram o caráter hidrofóbico/ hidrofílico. Assim, se obtém um surfatante não-iônico que possui propriedades de: emulsificantes, detergência, espumante, além de poder ser depressor de silicatos (ALBUQUERQUE, 2010). Na flotação é utilizado como coletor não-iônico (SIS; CHANDER, 2003).

#### 3.7.5. Metassilicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ )

O metassilicato de sódio, também chamado de vidro líquido, é usado comumente por possuir o efeito dispersor, depressor e agente controlador de alguns íons, como cálcio. É encontrado como uma mistura de metassilicato de sódio ( $Na_2SiO_3$ ), dimetassilicato ( $Na_2SiO_3$ ) e ortossilicato ( $Na_4SiO_4$ ). As concentrações de 2-5% são usuais devido a maior estabilidade do  $Na_2SiO_3$  (BULATOVIC, 2007).

Este atua na dispersão de finos e depressão de quartzo. Esta última função é dependente da razão entre  $SiO_2$  e  $Na_2O$  (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976). Sua densidade é de 1,31 a 1,87 e viscosidade é elevada. É caracterizado por sua razão entre  $SiO_2/Na_2O$ , denominada módulo, que pode variar entre 1,6 e 3,75. Em pH inferior a 6 apresenta-se na forma de ácido silícico, em pH maior que 10 o módulo cai devido ao aumento de  $Na_2O$  perdendo o efeito depressor (RAO, 2004b). Valores de módulo entre 2,2 e 3,0 são corriqueiramente empregados na flotação (BULATOVIC, 2007).

Os polímeros de metassilicato de sódio polivalentes interagem com as cargas opostas de forma a revertê-las, com isso acentuando o caráter negativo da superfície. A concentração de polímeros polivalentes é favorecida pela maior concentração de metassilicato de sódio (LEJA, 1982). O módulo tem influência positiva no grau de polimerização, sugerindo fortes ligações de hidrogênio entre espécies poliméricas e a superfície mineral (MISHRA, 1988).

O mecanismo de hidrólise do metassilicato de sódio se mostra complexo isto motivado pelo variado número de espécies presentes, sendo estas dependentes do pH. Entre a sílica coloidal  $\text{SiO}_2$  há espécies monoméricas:  $\text{Si(OH)}_4$ ,  $\text{SiO(OH)}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , e espécies de sílica polimérica:  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$  (SILVA *et al.*, 2013).

Silva *et al.*, (2013) referindo a Yang *et al.*, (2008) mostram que as espécies neutras  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Si(OH)}_4$  são prevalentes dependendo da concentração de sílica. Bass e Turn, (1997) *apud* Silva *et al.*, (2013), afirma que espécies carregadas são características de pH elevados e que em pH acima de 11 existe acentuada repulsão entre superfícies dos minerais silicatados. Além de mostrar que o silicato teve máxima efetividade na depressão de calcita e quartzo em pHs 5 e 8.

Em trabalho de Glembotsky (1963), Barros (2006) relata a utilização de metassilicato de sódio na segregação de calcita, apatita e barita do quartzo, supondo que sua atuação no quartzo seja de depressor e dispersante de finos. Esse vem sendo utilizado como depressor da ganga silicatada na presença de coletores carboxílicos. Sua adição torna a solução alcalina, desta maneira obtendo efeito dispersante (BALTAR, 2008). Uma maneira de evitar a flotação de minerais silicatados é através do aumento de silicato na solução. Isto ocorrer pela produção de sítios ativos nos minerais silicatados tornando-os mais hidrofílicos (TAGGART, 1956).

Silva *et al.*, (2013) concluíram que o mecanismo de adsorção da espécie  $\text{Si(OH)}_4$  adsorvida na superfície do mineral quartzo se dá pelo compartilhamento de elétrons entre superfície mineral e silicato, num par ácido/base de Lewis, complexação.

Tanaka *et al.*, (1988) mostraram que a concentração de  $5 \times 10^{-4}$  M de metassilicato de sódio não foi suficiente para deprimir a apatita em faixa de pH de 8 a 12, enquanto em concentração  $5 \times 10^{-3}$  M a recuperação completa de apatita ocorre apenas de pH 8 a 10, de modo que em pH 12 há uma acentuada depressão da apatita. Isto é justificado por ocorrer adsorção de metassilicato na apatita deixando-a hidrofílica.

### 3.7.6. Tripolifosfato de sódio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_5$ )

O tripolifosfato é um sal resultante da neutralização de ácido fosfórico por carbonato de sódio e hidróxido de sódio. Apresenta-se como cristais brancos com considerável solubilidade em água e tem a capacidade de precipitar íons de metais pesados (BULATOVIC, 2007).

Também é conhecido por deprimir minerais portadores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (TAGGART, 1956). Fosfatos podem adsorver por mecanismos eletrostáticos, porém têm a capacidade de formar ligações covalentes com os cátions metálicos. O polifosfato causa o aumento da carga negativa do mineral e tem a habilidade de deprimir os minerais apatita, calcita e dolomita. Este é utilizado com intuito de promover a inibição do oleato de forma que este não adsorva nos sítios de cálcio. É proposto que a depressão de minerais de cálcio ocorra devido à complexação seletiva e dissolução de íons de cálcio (RAO, 2004b).

### 3.7.7. Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Carbonato de sódio é um sal gerado pela decomposição térmica do bicarbonato de sódio no processo Solvay. Sendo gerado um pó anidro esbranquiçado. Sua característica principal na flotação é a regulação de pH (BULATOVIC, 2007). Mas, também pode ter ação depressora na apatita (SIS; CHANDER, 2003).

### 3.7.8. Amido ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )<sub>n</sub>

Amido é a forma química como os vegetais armazenam energia. Este é encontrado em uma diversidade de plantas, em estruturas de armazenamento com quantidade apreciável, sendo notório no milho, mandioca e batata. Este polímero de glicose é constituído por duas componentes majoritárias: amilose e amilopectina. Amilose é um polímero linear e com solubilidade deficiente, enquanto a amilopectina é de estrutura ramificada tendo solubilidade mais expressiva. O efeito de depressão é proporcionado pelo alto peso molecular, devido às polimerizações, e pelo grupo funcional hidroxila. O grupo hidroxila tem capacidade de agregar as moléculas de amidos formando estruturas ainda maiores que favorecem a depressão, mas em condições normais o amido é pouco

solúvel exigindo tratamento térmico ou alcalino para que alcance a solubilidade requerida. Através do processamento do amido em temperatura adequada, com hidrólise ácida ou enzimática o amido sofre processo de dextrinização. A dextrina possuem a mesma proporção de amilopectina/amilose, porém com tamanho menor. Esta apresenta maior solubilidade que o amido e mantém o efeito depressor. Além disso, dextrina tem ação dispersante (NUNES; PERES, 2011).

### 3.7.9. Hidróxido de sódio (NaOH)

Hidróxido de sódio é amplamente utilizado em flotação de minerais não metálicos. Este é uma base forte, assim tendo a capacidade de alcalinizar a polpa com pequenas dosagens, em comparação com outras substâncias alcalinas (BULATOVIC, 2007).

## 3.8. Beneficiamento de minério fosfático pelo mundo

A nível mundial os principais minerais de ganga do fosfato sedimentar são quartzo e argilas. Assim, frequentemente, inicia-se o processo com a escrubagem em *log washers* e a classificação em hidrociclones para retirada das argilas. Posteriormente realiza-se flotação em duas etapas de forma a separar os silicatos da apatita. Na primeira etapa, *rougher*, flota-se a apatita em pH básico com uso de coletor aniônico. Mas devido ao caráter recuperativo esta carrega considerável quantidade de sílica. Portanto é necessária a segunda etapa, *cleaner*, seletiva, na qual ocorre a flotação reversa para remoção da sílica com coletor catiônico (TANAKA *et al.*, 1988; KAWATRA; CARLSON, 2014).

O concentrado comercializado comumente possui teor de 30 a 37% de  $P_2O_5$ , granulometria inferior a 100 mesh (0,150 mm), teor de flúor menor que 4%, de Fe e Al inferior a 2% e  $CaCO_3$  menor que 5% (AMARAL, 1997). A presença de MgO no concentrado não deve ultrapassar a 1% (SIS; CHANDER, 2003).

Para a produção de fertilizantes a relação  $CaO/P_2O_5$  deve ser inferior a 1,6, isto porque o produto intermediário, ácido fosfórico, é obtido pelo ataque do concentrado fosfático

com ácido sulfúrico. Desta forma relação  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  elevada causa maior consumo de ácido sulfúrico, logo excessiva produção de gesso (TANAKA *et al.*, 1988).

Peres *et al.* (2007) descrevem a flotação de fosfato iniciando-se pela cominuição. Na moagem é, frequente, atingir a liberação requerida em granulometrias  $< 248 \mu\text{m}$ , após é realizada a deslamagem, para retirada das frações  $< 25 \mu\text{m}$ , em hidrociclone. Caso haja massa magnética esta é removida por separação magnética. Em seguida a polpa é condicionada com alta porcentagem de sólido ( $\pm 70\%$  sólido) por 3 minutos podendo ser usado metassilicato de sódio como depressor da sílica e amido do carbonato e mais 2 minutos de condicionamento com o coletor derivado de ácidos graxos. O regulador de pH pode ser carbonato de sódio que ajusta o pH entre 10 e 10,5. A polpa é diluída para 20-30% de sólido para flotação.

O processo *Crago Double Float*, introduzido por Arthur Crago, em 1942, é realizado condicionando de 2 a 5 minutos com 500-900g/t de ácido graxos de *tall oil* (coletor) e 500-1.500g de diesel ou querosene (extensor de cadeia) e talvez metassilicato de sódio, em alta % de sólido, 60-65%, pH 9-9,5 (carbonato de sódio). A flotação é realizada com 20% de sólidos. O concentrado gerado é tratado por 3 minutos com ácido e atrição no escrubador para remover o coletor. Após ter sua água renovada e pH ajustado próximo do neutro adiciona-se de 150 a 250g/t de acetato de amina (coletor catiônico), reforçador (óleo diesel) e possível tensoativo (álcool) em condicionamento, posteriormente procede a flotação reversa para remoção da sílica, com 15-20% de sólido (PERES *et al.*, 2007, EL-SHALL *et al.*, 2006, TANAKA *et al.*, 1988).

Na Flórida/USA, onde se encontram depósitos sedimentares, o minério é desagregado usando-se jato de alta pressão, com monitor hidráulico, que torna o material uma polpa a qual é bombeada para usina. Está é peneirada e classificada em hidrociclones onde se descarta os finos. A fração entre 0,1 e 1 mm é flotado pelo processo *Crago Double*, adequado para minérios silicosos (EL-SHALL *et al.*, 2006, TANAKA *et al.*, 1988).

O fosfato de Vernal/USA, após deslamagem, é condicionado com 70% de sólidos por 8 minutos. São usados ácidos graxos, sulfonato de petróleo, óleo diesel e espumante. A flotação *rougher* ocorre em pH 7-7,5. A flotação *rougher* é realizada com 25% de



sólidos com tempo de residência de 6 minutos. Na *cleaner* o tempo de residência é de 14 minutos com 35% de sólidos, de tal forma que se obtém concentrado com 31,5- 35% de  $P_2O_5$  e 0,6% de MgO (EL-SHALL *et al.*, 2006; PERES *et al.*, 2007).

No México os depósitos da Baixa Califórnia são de origem sedimentar com mineral-minério a francolita, similar a apatita na flotação. São utilizadas duas etapas de flotação, na primeira usa-se de 1.200 a 2.000g/t de ácido graxos de *tall oil*, 400-650g/t de querosene, 450-650g/t de sulfonato de petróleo e a flotação é realizada em pH próximo de 9. Na segunda etapa se utiliza amina como coletor (TANAKA *et al.*, 1988).

Na Jordânia o beneficiamento utiliza coletor aniônico em uma mistura de *tall oil* e óleo diesel. Como dispersante da argila e depressor da sílica utiliza-se metassilicato de sódio, reagente efetivo nas frações grossas e finas (EL-SHALL *et al.*, 2006; PERES *et al.*, 2007).

Na China o fosfato sedimentar é processado utilizando carbonato de sódio como modificador de pH, metassilicato de sódio como depressor da sílica, óleo derivado de petróleo e *tall oil* como coletores. Seu condicionamento é realizado com 42-45% de sólido (EL-SHALL *et al.*, 2006).

A planta Siilinjärvi, na Finlândia, processa minério com 10% de  $P_2O_5$  utilizando 300g/t N-alquil sarcosina, caráter anfotérico, em pH entre 9 e 10. Através disso, consegue-se um concentrado com teor de 33,7% e recuperação de 85,8% de  $P_2O_5$ . No beneficiamento também é prática usar o coletor aniônico com reforçador, emulsão de sulfonato de petróleo e óleo diesel (EL-SHALL *et al.*, 2006; TANAKA *et al.*, 1988).

Na África do Sul no processamento do foskorito, ígneo, utiliza-se: metassilicato de sódio como dispersante; nonilfenol tetraglicol éter como depressor e ácido graxo de *tall oil* como coletor. A flotação possui quatro estágios. A alimentação é de 7,5% de  $P_2O_5$  e o concentrado de 38,5% com recuperação de 67%. No entanto, para outro material, carbonatítico, se utiliza polissacarídeos como depressores: goma arábica e goma guar (EL-SHALL *et al.*, 2006). Os minérios ígneos de Phalabora contêm ganga diversificada: calcita, dolomita, olivina, serpentina, magnetita e mica. O processamento ocorre através

do uso de 250g/t de ácido graxos de *tall oil*, 500g/t de metassilicato de sódio para deprimir os minerais silicatados, 80 g/t de nonilfenil tetraglicol éter como depressor de carbonatos, dispersante, 250g/t de goma arábica e espumante (TANAKA *et al.*, 1988).

Os depósitos carbonatíficos brasileiros podem conter composição mineralógica complexa, tendo carbonatos, flogopita, vermiculita, minerais de titânio, de bário, pirocloro e outros. A flotação é realizada em pH superior a 10 e os coletores utilizados são derivados de ácidos graxos, de origem vegetal (EL-SHALL *et al.*, 2006).

## **4. MATERIAIS E METODOLOGIA**

Neste capítulo expõem-se como os trabalhos foram desenvolvidos. Estes incluem a caracterização, preparação de amostra, ensaios de dispersão e flotação em bancada. Estes ensaios foram realizados em minério de fosfato, metafosforito intemperizado, proveniente da cidade de Lagamar/MG, beneficiado pela empresa Galvani S/A.

### **4.1. Caracterização de minério**

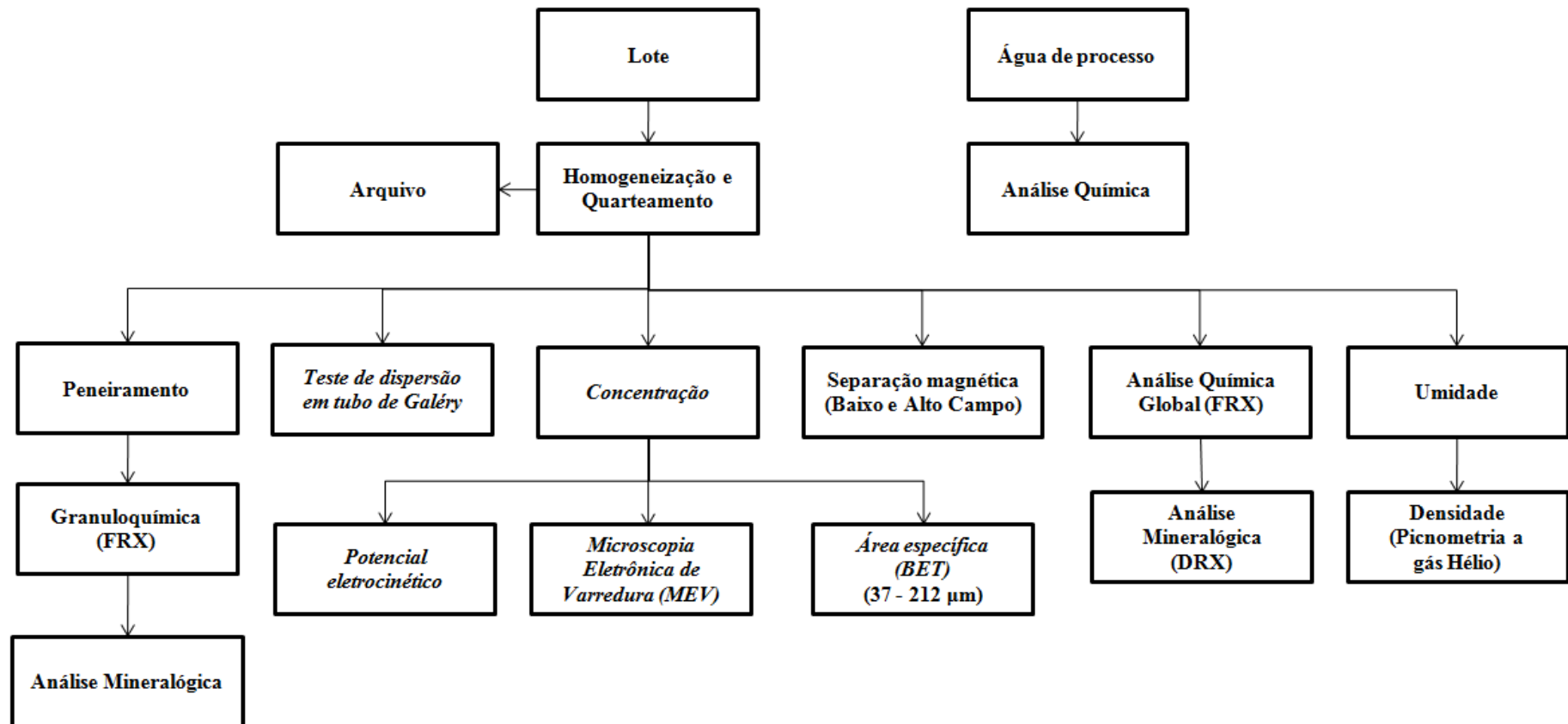
A caracterização do minério seguiu o fluxograma da Figura 6. E os ensaios realizados são descritos a seguir:

#### **4.1.1. Homogeneização e quarteamento**

O material fornecido pela Galvani representa uma amostra da frente de lavra, corresponde ao minério que é processado pela planta de beneficiamento atualmente. A empresa forneceu um *big bag* com 502,48 kg de minério fosfático. Inicialmente o minério foi homogeneizado em pilha alongada por duas vezes, com auxílio de carrinho tremonha. Em seguida, retomando a pilha alongada, realizou-se a formação de pilha cônica com auxílio de pá manual. Foram realizados sete tombamentos sempre misturando pontos diametralmente opostos da pilha. Posteriormente a homogeneização dividiu-se o material no quarteador carrossel de forma que cada alíquota pesa-se  $\pm 20$  kg.

Figura 6 - Fluxograma de caracterização do minério

**Fluxograma de Caracterização Mineralógica e Tecnológica  
Rocha fosfática da Galvani, unidade Lagamar/MG**



#### **4.1.2. Análise granulométrica**

Inicialmente foram realizados peneiramentos de alíquotas (1 kg cada réplica) do minério bruto (ROM) utilizando peneirador suspenso através de 16 peneiras, série Tyler (12,5mm; 5,6mm; 3,35mm; 2,38mm; 1,68mm; 1,4mm; 0,840mm; 0,590mm; 0,425mm; 0,300mm; 0,212mm; 0,150mm; 0,105mm; 0,074mm; 0,053mm e 0,038mm), a úmido por causa da quantidade de fino e presença de argila. Posteriormente, após a preparação do material para flotação realizou-se os peneiramentos (300 g cada réplica) na seguinte série: (0,212mm; 0,150mm; 0,105mm; 0,074mm; 0,053mm e 0,038mm). Amostra de quartzo e apatita, pulverizada em gral de porcelana, destinada a ensaio de Potencial Zeta e dispersão foram analisadas no granulômetro a laser, marca CILAS, modelo 1064, do DEMIN/UFOP.

#### **4.1.3. Análise mineralógica qualitativa**

Análises de difração de raios X (DRX) determinou a composição mineralógica dos minerais cristalinos presentes e a pureza dos minerais usados em testes de Potencial Zeta e dispersão. Estas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG com difratômetro da PANalytical, modelo Empyrean, com ânodo de cobre, K-Alpha 1= 1,54060 Å, voltagem de 45 kV e 40 mA. Para esta análise, a amostra global (20 kg) foi homogeneizada e quarteada e posteriormente pulverizada em moinho orbital, em seguida homogeneizada e quarteada novamente até gerar alíquotas de 5 g que foram enviada para os laboratórios.

Microscopias por microscópio digital foram realizadas no minério. Estas foram realizadas no DEMIN/UFOP, com ampliação de 0 a 120 vezes a qual auxiliou na descrição da assembléia mineralógica e identificação de mineral acessório com baixa cristalinidade não identificado na difração de raios X.

Microscopias eletrônica de varredura foram realizadas em duas alíquotas, na faixa menor que 0,073 mm e maior 0,038 mm, concentradas por líquido denso, uma de apatita e outra quartzo. O quartzo também foi lixiviado com ácido clorídrico para

remoção de impurezas. As alíquotas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura da TESCAN, modelo VEGA 3, com analisador EDS acoplado, no laboratório de engenharia de análise instrumental do Centro Tecnológico da UEMG. E as imagens são todas geradas por elétrons retroespalhados.

#### **4.1.4. Análise granuloquímica**

As análises granuloquímicas foram realizada pelo laboratório geoquímico da SGS Geosol e as frações analisadas via fluorescência de raios X (FRX). As alíquotas foram preparada através do peneiramento a úmido onde as faixas foram pulverizadas em moinho orbital e enviadas para análise.

#### **4.1.5. Separação magnética**

Prepararam-se quatro alíquotas ( $\pm 0,525$  kg cada) que foram passadas no separador magnético de alta intensidade do laboratório de tratamento de minérios do DEMIN. Utilizaram-se quatro intensidades de campo magnético para as amostras (1.000, 2.500, 3.500 e 4.910 Gauss) e a alimentação foi na forma de polpa com 10 % de sólidos.

#### **4.1.6. Umidade**

Duas alíquotas (réplica) com massa de 1 kg cada foram espalhadas em bandejas e levadas para estufa a 110°C por 24 h em seguida resfriada por 1 h e pesada posteriormente para aferição de sua umidade base úmida.

#### **4.1.7. Picnometria**

A alíquota seca do teste de umidade foi pulverizada e na sequência homogeneizada e quarteada para gerar massa de 500 g que foi enviada ao laboratório de Propriedades Interfaciais do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) onde realizou-se a picnometria com réplica, no equipamento Multipicnômetro a hélio da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e. Posteriormente a preparação do minério flotado

foi retirado uma alíquota representativa e medida a sua densidade no mesmo laboratório.

#### **4.1.8. Análise química da água de processo**

A análise química da água de processo foi realizada no intuito de investigar a presença de quantidades excessiva de íons deletérios, como: cálcio, magnésio, ferro e alumínio. Esta foi realizada pela SGS Geosol via plasma por acoplamento indutivo (ICP). A amostra foi coletada pela empresa na barragem de rejeito, correspondendo a água de recirculação para o processo.

#### **4.1.9. Análise de área superficial específica**

Após a moagem e peneiramento para adequação do material para flotação foi retirada uma alíquota para teste de determinação de área superficial específica no laboratório de Propriedades Interfaciais do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN), utilizando-se o equipamento Quantachrome, versão 9.0.

#### **4.1.10. Medida de Potencial Zeta**

Determinações de Potencial Zeta foram realizadas em triplicata com o objetivo de medir a carga superficial dos minerais apatita e quartzo utilizando o equipamento Zeta Meter 4.0 que fornece o valor médio de Potencial Zeta. Para a geração dos minerais apatita e quartzo puro foi utilizado o minério moído e deslamado na faixa de 0,073 a 0,038 mm, assim utilizou-se o funil de decantação com bromofórmio para obter a apatita no afundado e quartzo no flutuado. O quartzo obtido ainda foi lixiviado em solução de ácido clorídrico (1 mol/L), posteriormente lavado em solução de hidróxido de sódio (0,01 mol/L) até a obtenção de solução neutra após 24 horas de repouso e posteriormente foi secado por 48 horas a 105°C.

Em seguida, os minerais foram pulverizados em almofariz de porcelana garantindo 100 % passante na malha de 0,038 mm. Então pesou-se três vezes 0,1 g de quartzo e três

vezes 0,1 g de apatita e adicionou cada massa em provetas separadas. A solução coloidal das provetas continham água destilada em pH natural com  $\text{KNO}_3$  ( $10^{-3}$  M) como eletrólito indiferente. Foram utilizados NaOH (1 mol/L) e HCl (1 mol/L) como reguladores de pH. Aguardou-se 24 horas para que os particulados não colidais fossem decantados. Assim, pipetou-se a meia altura da proveta, volume que foi condicionado no pH do ensaio por 45 minutos. Após este condicionamento foi pipetado volume suficiente para preencher a célula de eletroforese. Concluído a preparação, verificou-se a movimentação de partículas e contabilizou o Potencial Zeta gerado, condutância específica, desvio padrão e temperatura, mantendo o desvio padrão menor que 2,5%.

## **4.2. Ensaio de dispersão**

O procedimento adotado para os testes de dispersão foi baseado na metodologia adotada por Gálery. Esse trabalho introduziu o procedimento experimental conhecido como teste de dispersão.

### **4.2.1. Preparação da amostra**

A amostra de minério na faixa de 0,073 mm a 0,038 mm foi concentrada por líquido denso (bromofórmio) e gerou alíquotas de aproximadamente 150 gramas de apatita e 150 gramas de quartzo. Essas alíquotas foram pulverizadas para ser usada nos testes de dispersão.

### **4.2.2. Materiais e reagentes**

O condicionamento das soluções com reagentes e os ensaios de sedimentação foram realizados no tubo de sedimentação padrão. O tubo de vidro de 45 mm de diâmetro e 163 mm de altura, com uma saída (5 mm de diâmetro) para o sobrenadante a 15 mm do fundo do tubo. O tubo foi instalado sobre um agitador magnético que realiza a agitação da polpa mediante uma barra magnética. O controle de pH é feito acoplado-se o eletrodo na parte superior do tubo. Os reagentes utilizados foram: metassilicato de sódio



(250 e 500 g/t), tripolifosfato de sódio (250 e 500 g/t) e hidróxido de sódio para o ajuste dos pHs: 7; 8,5; 9,5; 10,5 e 11,5. Os testes, com réplica, são listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Ensaio de dispersão realizados em apatita e quartzo

Teste	Ensaio de dispersão				
	Mineral	Dispersante	Dosagem (g/t)	Regulador de pH	pH
1 e 1"	Apatita	--		Hidróxido de sódio	7
2 e 2"					8,5
3 e 3"					9,5
4 e 4"					10,5
5 e 5"					11,5
6 e 6"	Apatita	<i>Metassilicato de sódio</i>	250	Hidróxido de sódio	7
7 e 7"					8,5
8 e 8"					9,5
9 e 9"					10,5
10 e 10"					11,5
11 e 11"	Apatita	<i>Metassilicato de sódio</i>	500	Hidróxido de sódio	7
12 e 12"					8,5
13 e 13"					9,5
14 e 14"					10,5
15 e 15"					11,5
16 e 16"	Apatita	<i>Tripolifosfato de sódio</i>	250	Hidróxido de sódio	7
17 e 17"					8,5
18 e 18"					9,5
19 e 19"					10,5
20 e 20"					11,5
21 e 21"	Apatita	<i>Tripolifosfato de sódio</i>	500	Hidróxido de sódio	7
22 e 22"					8,5
23 e 23"					9,5
24 e 24"					10,5
25 e 25"					11,5
26 e 26"	Quartzo	--		Hidróxido de sódio	7
27 e 27"					8,5
28 e 28"					9,5
29 e 29"					10,5
30 e 30"					11,5
31 e 31"	Quartzo	<i>Metassilicato de sódio</i>	250	Hidróxido de sódio	7
32 e 32"					8,5
33 e 33"					9,5
34 e 34"					10,5
35 e 35"					11,5
36 e 36"	Quartzo	<i>Metassilicato de sódio</i>	500	Hidróxido de sódio	7
37 e 37"					8,5
38 e 38"					9,5
39 e 39"					10,5
40 e 40"					11,5
41 e 41"	Quartzo	<i>Tripolifosfato de sódio</i>	250	Hidróxido de sódio	7
42 e 42"					8,5
43 e 43"					9,5
44 e 44"					10,5
45 e 45"					11,5
46 e 46"	Quartzo	<i>Tripolifosfato de sódio</i>	500	Hidróxido de sódio	7
47 e 47"					8,5
48 e 48"					9,5
49 e 49"					10,5
e 50"					11,5

Os testes de dispersão seguiram os seguintes passos:

- a) adicionou 3 g do mineral pulverizado no tubo de sedimentação;
- b) adicionou 13,5 mL da solução de reagente com o pH ajustado e condicionou por 3 minutos;
- c) completou o volume de 200 mL com água destilada, já com o pH corrigido, e condicionou por 3 minutos;
- d) desligou o agitador, aguardando 5 minutos de sedimentação e coletou separadamente as frações dispersas e afundadas. Tais frações foram colocadas na estufa (110 °C);

Os produtos foram pesados e calculou-se o Índice de dispersão de acordo com a Equação 1.

$$\text{Índice de dispersão (\%)} = \left[ \frac{MO}{MO + MU} \times 100 \right] \quad (1)$$

Onde:

MO - Massa *overflow* (fração da amostra em suspensão após 5 minutos de sedimentação);

MU - Massa *underflow* (fração da amostra afundada após 5 minutos de sedimentação).

### 4.3. Teste de flotação em bancada

Os testes de flotação têm intuito de simular a etapa *rougher* e etapa *rougher e cleaner*, nesta última, buscando simular o processo *Crago Double*. Assim, os testes foram realizados em escala de bancada, em célula CDC de modelo GFB-1000 EEPN com controle de rotação por inversor de frequência e controle automático do nível da polpa. Utilizou-se cuba de acrílico com volume útil de 2.200 mL, com rapadores automáticos em ambas as laterais. O pH da polpa foi aferido por meio de medidor de pH da marca Digmed, modelo DM22. Os parâmetros de flotação seguem listados na Tabela 4:

Tabela 4 - Parâmetros de flotação

---

granulometria: 95% passante em 65 <i>mesh</i> (210 $\mu\text{m}$ ) e 95% retido em 400 <i>mesh</i> (38 $\mu\text{m}$ );
porcentagem de sólido no condicionamento: 50%;
porcentagem de sólido na flotação ( <i>rougher e cleaner</i> ): 20%;
volume de polpa ( <i>rougher</i> ): 2,2L;
volume de polpa ( <i>cleaner</i> ): 2,2L;
rotação: 1.300 rpm;
tempo de condicionamento do coletor (oleato de sódio): 5 minutos;
tempo de condicionamento do coletor (cloreto de dodecilamina): 3 minutos;
tempo de condicionamento do depressor (metassilicato de sódio): 3 minutos;
tempo de condicionamento do depressor (tripolifosfato de sódio): 3 minutos;
tempo de condicionamento do depressor (dextrina): 3 minutos;
tempo de condicionamento do depressor (carbonato de sódio): 3 minutos;
tempo de escrubagem na célula de flotação com ácido clorídrico (pH=4): 4 minutos;
tempo de flotação ( <i>rougher e cleaner</i> ): 3 minutos;
emulsão (óleo diesel e nonilfenol etoxilado) foi condiciona junto com o coletor aplicado.

---

Sendo o flotado e o afundado recolhidos e posteriormente secados em estufa à 105 °C, pesados e enviados para a análise química, via cromatografia, na empresa Galvani.

#### 4.3.1. Preparação de amostra para flotação

O material já homogeneizado e quarteado armazenado em *big bag* foi utilizado, passando-se por britagem em britadores de mandíbula e de rolos. Devido a 49% estarem menor que 0,038 mm foi realizado deslamagem e escrubagem. Utilizando-se betoneira de 120 L, do laboratório de tratamento de minério do DEMIN/UFOP, 50 kg do minério bruto por vez foram escrubados e deslamados. O equipamento era acionada por 10 minutos e deixado em repouso por 5 minutos para decantar os particulados. Posteriormente o sobrenadante era sifonado, a meia altura, para caixas de decantação em séries, três baldes de 50 L, que evitavam que partículas maiores que 0,038mm fossem descartadas. O processo de escrubagem/deslamagem do mesmo era realizado 5 vezes para garantir deslamagem satisfatória. O material gerado foi peneirado na faixa

0,212 a 0,038 mm, sendo o retido moído em moinho de bolas por 15 minutos retornando ao peneiramento e ao moinho como carga circulante até que todo o material estivesse na faixa de 0,212 mm a 0,038 mm. Com isso, o material foi seco, homogeneizado e finalmente quarteado gerando as massas utilizadas na flotação em bancada.

#### 4.3.2. Reagentes de flotação e funções

Os reagentes de flotação utilizados foram obtidos no laboratório de flotação do Departamento de Engenharia de Minas da UFOP. Suas descrições são realizada na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes usados nos testes de dispersão e flotação

---

oleato de sódio obtido pela neutralização 1:1 de ácido oléico P.A. (marca Synth) com hidróxido de sódio P.A. (marca Synth);
cloreto de dodecilamina obtido pela neutralização 1:1 de dodecilamina P.A. (marca Akzo Nobel) e ácido clorídrico P.A. (marca Synth);
metassilicato de sódio, módulo 2,28, proveniente do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN);
tripolifosfato de sódio P.A. (marca Synth);
dextrina P.A. (marca Vetec);
carbonato de sódio P.A. (marca Vetec);
óleo diesel e nonilfenol etoxilado (Renex 95) comerciais.

---

A Tabela 6 apresenta os reagentes que foram usados, qual a etapa de flotação, suas funções e dosagens.

Tabela 6 - Reagentes, funções e dosagens

<b>Reagentes</b>	<b>Função</b>	<b>Dosagens (g/t)</b>
Oleato de sódio ( <i>Rougher</i> )	Coletor aniônico de apatita	500, 700, 800, 900, 1.200, 1.700 e 2.500
Cloreto de dodecilamina ( <i>Rougher</i> e <i>Cleaner</i> )	Coletor catiônico de silicatos	250, 500, 800, 1.200, 1.500 e 1.800
Metassilicato de sódio ( <i>Rougher</i> ) (módulo maior 2,28)	Depressor de silicatos e dispersante	100, 250, 500, 750 e 1.000
Tripolifosfato de sódio ( <i>Rougher</i> e <i>Cleaner</i> )	Depressor de apatita	100, 250, 500, 750 e 1.000
Carbonato de sódio ( <i>Rougher</i> )	Depressor de apatita	100, 250, 500, 750 e 1.000
Dextrina ( <i>Rougher</i> )	Depressor de apatita	100, 250, 500, 750 e 1.000
Hidróxido de sódio	Regulador de pH	Dosagens em pH: 7, 8, 9 10 e 11
Ácido clorídrico	Regular de pH e desativador	--

A resposta dos reagentes no processo de flotação será avaliada sobre os parâmetros: teor e recuperação metalúrgica de  $P_2O_5$ .

#### 4.3.3. Testes de bancada

Os ensaios de flotação em bancadas seguiram as condições da Tabela 7.

Tabela 7 - Condições dos testes de flotação em bancada

Testes	<i>1ª Etapa (Rougher)</i>							
	Etapa	Coletor	(g/t)	Depressor	(g/t)	Regulador de pH	pH	Emulsão
1	<i>Rougher</i>	<i>Óleato de sódio</i>	<b>500</b>	--	--	NaOH	9	--
2		<i>Óleato de sódio</i>	<b>800</b>	--	--	NaOH	9	--
3		<i>Óleato de sódio</i>	<b>1.200</b>	--	--	NaOH	9	--
4		<i>Óleato de sódio</i>	<b>1.700</b>	--	--	NaOH	9	--
5		<i>Óleato de sódio</i>	<b>2.500</b>	--	--	NaOH	9	--
6	<i>Rougher</i>	<i>Cloreto de dodecilamina</i>	<b>500</b>	--	--	NaOH	9	--
7		<i>Cloreto de dodecilamina</i>	<b>800</b>	--	--	NaOH	9	--
8		<i>Cloreto de dodecilamina</i>	<b>1.200</b>	--	--	NaOH	9	--
9		<i>Cloreto de dodecilamina</i>	<b>1.500</b>	--	--	NaOH	9	--
10		<i>Cloreto de dodecilamina</i>	<b>1.800</b>	--	--	NaOH	9	--
11	<i>Rougher</i>	Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Tripolifosfato de sódio</b>	<b>100</b>	NaOH	9	--
12		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Tripolifosfato de sódio</b>	<b>250</b>	NaOH	9	--
13		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Tripolifosfato de sódio</b>	<b>500</b>	NaOH	9	--
14		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Tripolifosfato de sódio</b>	<b>750</b>	NaOH	9	--
15		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Tripolifosfato de sódio</b>	<b>1.000</b>	NaOH	9	--
16	<i>Rougher</i>	Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Dextrina</b>	<b>100</b>	NaOH	9	--
17		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Dextrina</b>	<b>250</b>	NaOH	9	--
18		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Dextrina</b>	<b>500</b>	NaOH	9	--
19		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Dextrina</b>	<b>750</b>	NaOH	9	--
20		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Dextrina</b>	<b>1.000</b>	NaOH	9	--

21	<i>Rougher</i>	Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Carbonato de sódio</b>	<b>100</b>	NaOH	9	--
22		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Carbonato de sódio</b>	<b>250</b>	NaOH	9	--
23	<i>Rougher</i>	Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Carbonato de sódio</b>	<b>500</b>	NaOH	9	--
24		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Carbonato de sódio</b>	<b>750</b>	NaOH	9	--
25		Cloreto de dodecilamina	1.200	<b>Carbonato de sódio</b>	<b>1.000</b>	NaOH	9	--
26	<i>Rougher</i>	Óleato de sódio	1.200	<b>Metassilicato de sódio</b>	<b>100</b>	NaOH	9	--
27		Óleato de sódio	1.200	<b>Metassilicato de sódio</b>	<b>250</b>	NaOH	9	--
28		Óleato de sódio	1.200	<b>Metassilicato de sódio</b>	<b>500</b>	NaOH	9	--
29		Óleato de sódio	1.200	<b>Metassilicato de sódio</b>	<b>750</b>	NaOH	9	--
30		Óleato de sódio	1.200	<b>Metassilicato de sódio</b>	<b>1.000</b>	NaOH	9	--
31	<i>Rougher</i>	Óleato de sódio	800	Metassilicato de sódio	250	<b>NaOH</b>	<b>7</b>	--
32		Óleato de sódio	800	Metassilicato de sódio	250	<b>NaOH</b>	<b>8</b>	--
33		Óleato de sódio	800	Metassilicato de sódio	250	<b>NaOH</b>	<b>9</b>	--
34		Óleato de sódio	800	Metassilicato de sódio	250	<b>NaOH</b>	<b>10</b>	--
35		Óleato de sódio	800	Metassilicato de sódio	250	<b>NaOH</b>	<b>11</b>	--
36	<i>Rougher</i>	Cloreto de dodecilamina	800	Tripolifosfato de sódio	100	<b>NaOH</b>	<b>7</b>	--
37		Cloreto de dodecilamina	800	Tripolifosfato de sódio	100	<b>NaOH</b>	<b>8</b>	--
38		Cloreto de dodecilamina	800	Tripolifosfato de sódio	100	<b>NaOH</b>	<b>9</b>	--
39		Cloreto de dodecilamina	800	Tripolifosfato de sódio	100	<b>NaOH</b>	<b>10</b>	--
40		Cloreto de dodecilamina	800	Tripolifosfato	100	<b>NaOH</b>	<b>11</b>	--
41	<i>Rougher</i>	Cloreto de dodecilamina	800	Dextrina	500	<b>NaOH</b>	<b>7</b>	--

42		Cloreto de dodecilamina	800	Dextrina	500	NaOH	8	--
43		Cloreto de dodecilamina	800	Dextrina	500	NaOH	9	--
44		Cloreto de dodecilamina	800	Dextrina	500	NaOH	10	--
45		Cloreto de dodecilamina	800	Dextrina	500	NaOH	11	--

Testes	<i>2ª Etapa (Planejamento fatorial de experimento; sem emulsão)</i>							
	Etapa	Coletor	(g/t)	Depressor	(g/t)	Regulador de pH	pH	Emulsão
46 e 46"	<i>Rougher</i>	Óleato de sódio	700	Metassilicato de sódio	250	NaOH	8,5	--
47 e 47"		Óleato de sódio	900	Metassilicato de sódio	250	NaOH	8,5	--
48 e 48"		Óleato de sódio	700	Metassilicato de sódio	500	NaOH	8,5	--
49 e 49"		Óleato de sódio	900	Metassilicato de sódio	500	NaOH	8,5	--
50 e 50"	<i>Rougher</i>	Óleato de sódio	700	Metassilicato de sódio	250	NaOH	9,5	--
51 e 51"		Óleato de sódio	900	Metassilicato de sódio	250	NaOH	9,5	--
52 e 52"		Óleato de sódio	700	Metassilicato de sódio	500	NaOH	9,5	--
53 e 53"		Óleato de sódio	900	Metassilicato de sódio	500	NaOH	9,5	--
54 e 54"	<i>Cleaner</i>	Cloreto de dodecilamina	250	Tripolifosfato de sódio	250	NaOH	8,5	--
55 e 55"		Cloreto de dodecilamina	500	Tripolifosfato de sódio	250	NaOH	8,5	--
56 e 56"		Cloreto de dodecilamina	250	Tripolifosfato de sódio	500	NaOH	8,5	--
57 e 57"		Cloreto de dodecilamina	500	Tripolifosfato de sódio	500	NaOH	8,5	--
58 e 58"	<i>Cleaner</i>	Cloreto de dodecilamina	250	Tripolifosfato de sódio	250	NaOH	9,5	--
59 e 59"		Cloreto de dodecilamina	500	Tripolifosfato de sódio	250	NaOH	9,5	--
60 e 60"		Cloreto de dodecilamina	250	Tripolifosfato de sódio	500	NaOH	9,5	--
61 e 61"		Cloreto de dodecilamina	500	Tripolifosfato de sódio	500	NaOH	9,5	--



Testes	3ª Etapa (Planejamento fatorial de experimentos; com emulsão)							
	Etapa	Coletor	(g/t)	Depressor	(g/t)	Regulador de pH	pH	Emulsão
62 e 62"	<i>Rougher</i>	Óleato de sódio	500	Metassilicato de sódio	250	NaOH	8,5	105
63 e 63"		Óleato de sódio	700	Metassilicato de sódio	250	NaOH	8,5	105
64 e 64"		Óleato de sódio	500	Metassilicato de sódio	250	NaOH	8,5	343
65 e 65"		Óleato de sódio	700	Metassilicato de sódio	250	NaOH	8,5	343
66 e 66"	<i>Cleaner</i>	Cloreto de dodecilamina	250	Tripolifosfato de sódio	250	NaOH	8,5	105
67 e 67"		Cloreto de dodecilamina	500	Tripolifosfato de sódio	250	NaOH	8,5	105
68 e 68"		Cloreto de dodecilamina	250	Tripolifosfato de sódio	500	NaOH	8,5	343
69 e 69"		Cloreto de dodecilamina	500	Tripolifosfato de sódio	500	NaOH	8,5	343

O material alimentado na flotação *cleaner* é o concentrado da flotação *rougher*, flotado com 900 g/t de oleato, 250 g/t de metassilicato e pH=9,5. Os resultados do planejamento fatorial de experimentos foram analisados pelo software estatístico MiniTab 16.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Este capítulo apresenta os resultados obtidos na caracterização do minério, ensaios de dispersão e flotação em bancada, sendo estes acompanhados de discussões.

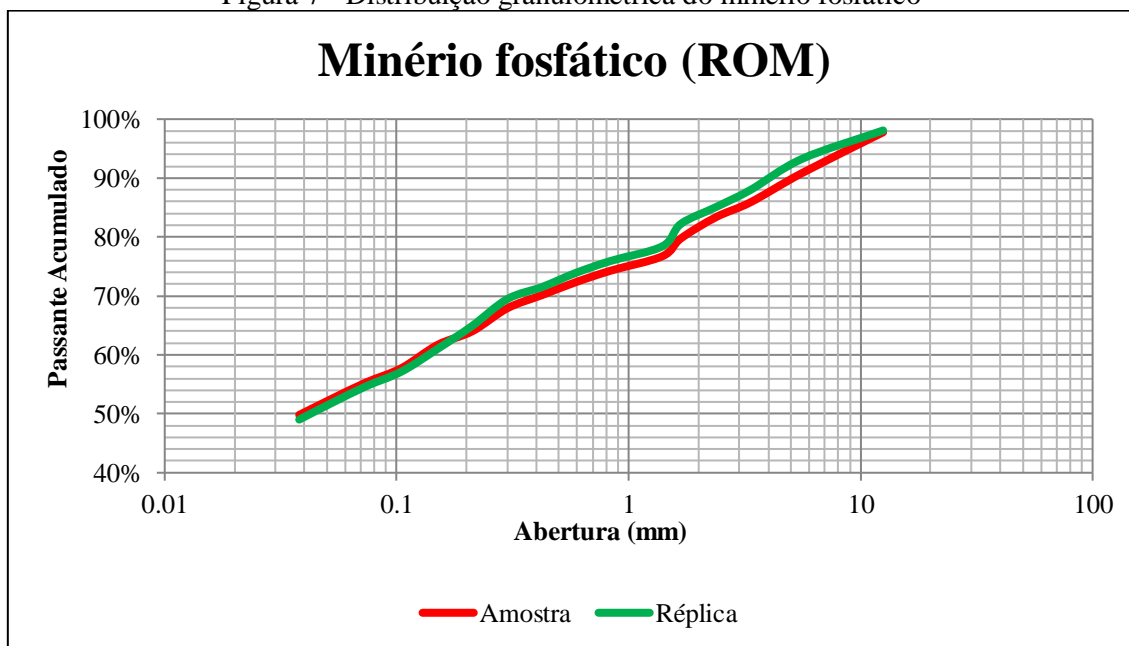
### **5.1. Caracterização do minério**

A caracterização mostrou ser o minério um metafosforito intemperizado que se encontra desagregado, no estado de solo, com 80% na fração de terra fina ( $< 2$  mm), coloração amarelada, com textura dominante silto-argilosa, estrutura laminar a granular e com consistência friável quando úmido e plástica quando molhado, também permitiu a geração das seguintes informações:

#### **5.1.1. Análise granulométrica**

Os peneiramentos, com réplica, do minério bruto (ROM) tiveram correlação de 99,9%, mostrando, assim, satisfatória representatividade do lote de minério homogeneizado. A análise granulométrica apresenta que as frações mais grosseiras do minério encontram-se na faixa de cascalho (20-2 mm), com mais de 95% passante em 12,5 mm,  $d_{80}$  de 1,69 mm e tendo 49% passante na malha de 0,038 mm (lama natural), Figura 7. A fração dentro da faixa de flotação (0,212 à 0,038 mm) corresponde a 14% sendo necessária a moagem da fração mais grosseira, correspondente a 36%.

Figura 7 - Distribuição granulométrica do minério fosfático



### 5.1.2. Densidade, Área específica e Umidade

A densidade do minério, Tabela 8, tem valor intermediário entre aquela da ganga silicatada e a do mineral-minério apatita, sendo este valor entendido e lastreado pelo calculado através da ponderação das massas e dos teores dos minerais fornecidos pela difração e fluorescência de raios X, assim, calculou-se a densidade com valor de 2,9 g/cm<sup>3</sup> coerente com o medido por picnômetro a gás hélio.

Tabela 8- Densidade do minério

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Amostra	2,8989
Réplica	2,8874
Média:	<b>2,8932</b>

A área específica do minério flotado (37- 212  $\mu$ m) foi medida em 3,648 m<sup>2</sup>/g, sendo esta área considerável, em relação a minérios de rocha sã, e justificada pela presença elevada de finos e pela porosidade e irregularidade da apatita, observada na microscopia eletrônica de varredura.

O valor considerável de umidade, Tabela 9, é atribuído a elevada proporção de finos, porosidade da apatita e presença de argila (caulinita). Estes possuem elevada área superficial capaz de reter água.

Tabela 9 - Umidade do minério

	<b>Amostra</b>	<b>Réplica</b>
Massa Inicial (g):	1065	965
Massa Final (g):	935	850
Umidade (%):	12,21%	11,92%
<b>Umidade média:</b>	<b>12,06%</b>	

### 5.1.3. Separação magnética

Apesar da presença de óxido de ferro apontado pela análise química, a massa magnética é desprezível, Tabela 10, como ocorre também em outros depósitos sedimentares. A ausência de ferromagnetismo reforça ainda mais a consideração que o ferro contido esteja na forma de mineral hidratado pouco cristalino, goethita, já que este não foi detectado pela difração de raios X e foi apontado pela microscopia.

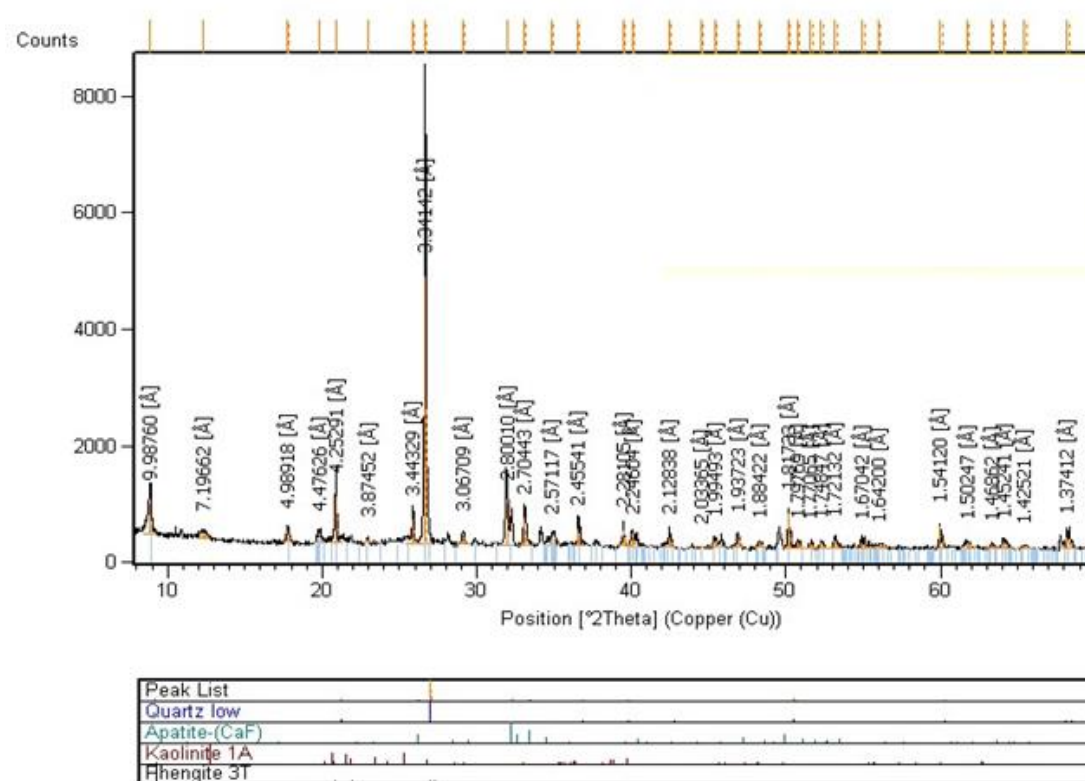
Tabela 10 - Resultados dos testes de separação magnética

<b>Teste:</b>	<b>Campo Magnético (Gauss)</b>	<b>Retido Magnético (%)</b>
Teste 1 A	1000	<b>0,03</b>
Teste 1 B	2500	<b>0,03</b>
Teste 2 C	3500	<b>0,05</b>
Teste 2 D	4910	<b>0,03</b>

### 5.1.4. Análise mineralógica

A análise mineralógica por difração de raios X, Figura 8, apontou a presença dos seguintes minerais de ganga: 1- quartzo, 2- caulinita e 3- fengita (variedade de mica), além do mineral-minério 4- fluorapatita. Não foi possível a identificação de mineral de ferro, contudo este é inferido na fluorescência de raios X e identificado na microscopia. Portanto, supõe-se que o mineral de ferro presente é de baixa cristalinidade e hidratado, sugerido pela mineralogia como goethita.

Figura 8 - Difração de raios X



A difração forneceu a fórmula dos seguintes minerais, Tabela 11:

Tabela 11 - Fórmulas químicas da composição mineralógica (DRX)

Fengita (Mica)	Caulinita (Argila)	Quartzo	Apatita
$K_{0,97}Al_{1,85}Mg_{0,56}Si_{3,59}O_{12}H_2$	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	$SiO_2$	$Ca_5(PO_4)_3F$

A mineralogia por microscópio digital permitiu a observação dos minerais: mica (Figura 12), caulinita (Figura 13), quartzo (Figura 14), goethita (Figura 16) e apatita

(Figura 17). Observa-se que o mineral apatita está na forma criptocristalina, devido a não identificação de cristais. Os grãos de quartzo possuem forma anédrica e estão associados a todos os outros minerais. A goethita está disseminada em finos grãos que dão a tonalidade amarelada/alaranjado ao minério (Figura 15). Os minerais silicatados podem estar ligados à apatita, disseminado, em diversos grãos como nas Figura 9, Figura 10, Figura 18 e Figura 19. Observa-se quartzo com inclusão, mancha cinza (Figura 11) e mica com caulinita (Figura 12). O quartzo pode incorporar goethita (Figura 15 e Figura 16), adquirindo coloração amarelo/alaranjado, todavia pode apresentar-se límpido, Figura 14, Figura 20 e Figura 21. Observa-se boa liberação da fluorapatita em granulometrias inferiores a 0,2 mm, Figura 17, Figura 20 e Figura 21, faixa em que opera a flotação, porém nota-se que a liberação não é total devido a fino disseminação de silicato disseminado na apatita, Figura 18.

Figura 9 - Fluorapatita em contato com ganga silicatada



Figura 10 - Fluorapatita inclusa no quartzo

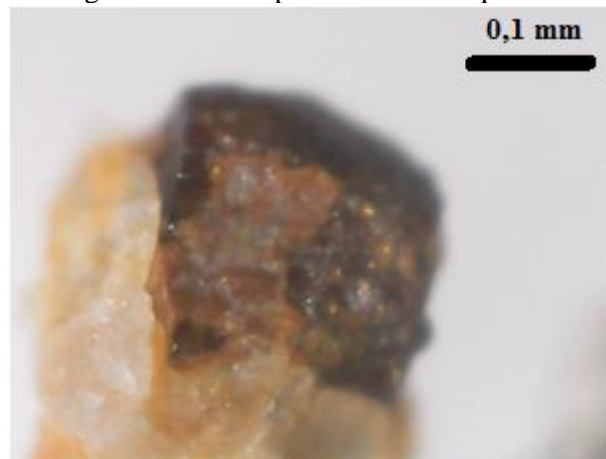


Figura 11 - Quartzo com inclusão



Figura 12 - Mica com caulinita sobreposta

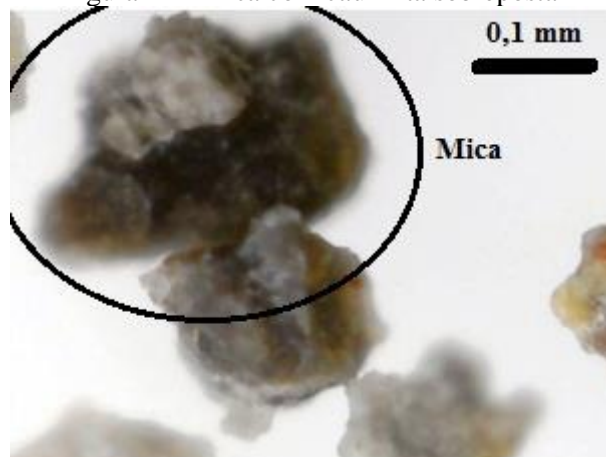


Figura 13 - Quartzo e caulinita



Figura 14 - Quartzo



Figura 15 - Quartzo com impureza de óxido de ferro





Figura 16 - Grãos de goethita



Figura 17 - Mineral-minério fluorapatita



Figura 18 - Partícula de fluorapatita



Figura 19 - Quartzo intercrescido na apatita



Figura 20 - Composição mineralógica I



Figura 21 - Composição mineralógica II



Através da microscopia eletrônica de varredura foram geradas apenas imagens de elétrons retroespalhados. Observa-se, Figura 22, que a apatita pode apresentar ganga disseminada, o que impacta no teor do concentrado. Isto é confirmado pela Figura 23 que através da análise pontual por energia dispersiva (EDS) mostra a presença de silício no espectrograma da apatita. Supõem-se que o silício está presente na forma de silicato finamente disseminado e possa influenciar no potencial zeta da apatita e no teor do concentrado. Além disso, a apatita está na forma criptocristalina e seus grãos possuem acentuada porosidade, como notado nas Figura 22 e Figura 24. Assim, a elevada porosidade é responsável por dar aspecto irregular a superfície e aumentar a área superficial específica da partícula o que leva ao maior consumo de reagente coletor e cria possibilidade de que finos de ganga depositem no interior dos poros. Ainda na Figura 24 pode-se notar a sobreposição em camadas laminares da apatita reforçando a origem secundária, por biodeposição microbiana da apatita.

A Figura 25 apresenta grão de quartzo saliente que possui superfície íntegra e maior tamanho que os grãos ao redor. O tamanho avantajado do quartzo em relação ao restante é devido a maior resistência física e química. Também é possível observar grande quantidade de partículas finas, estas são compostas por quartzo e minerais lábeis: caulinita, mica e goethita. Estes minerais finos apresentam grande área específica, Figura 26, e elevada atividade superficial o que leva ao slime coating, Figura 27, e grande consumo de reagente, assim se justifica a escrubagem e deslamagem do material antes da flotação.

Figura 22- Partícula mista de apatita intercrescida com ganga e porosidade expressiva

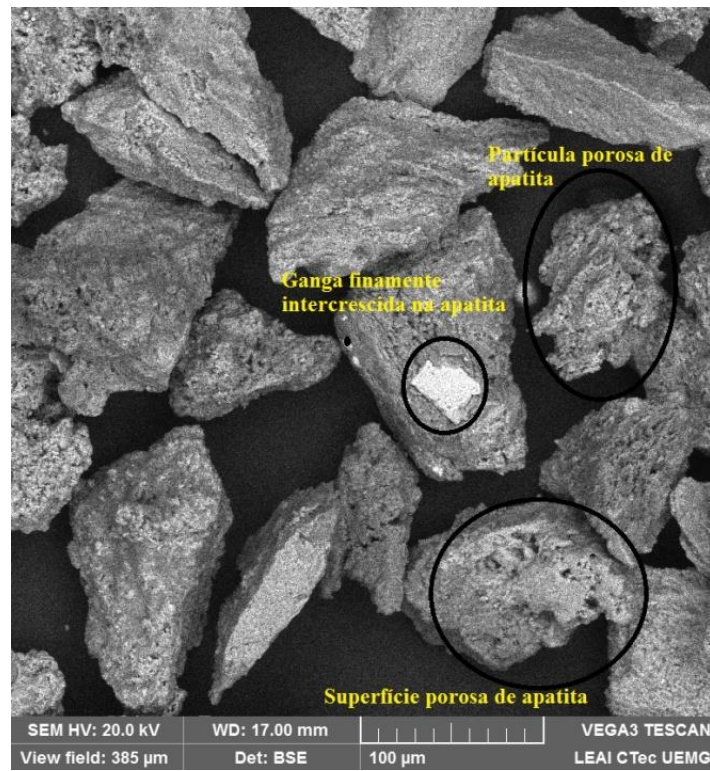


Figura 23 - Análise pontual, via EDS, de partícula de apatita

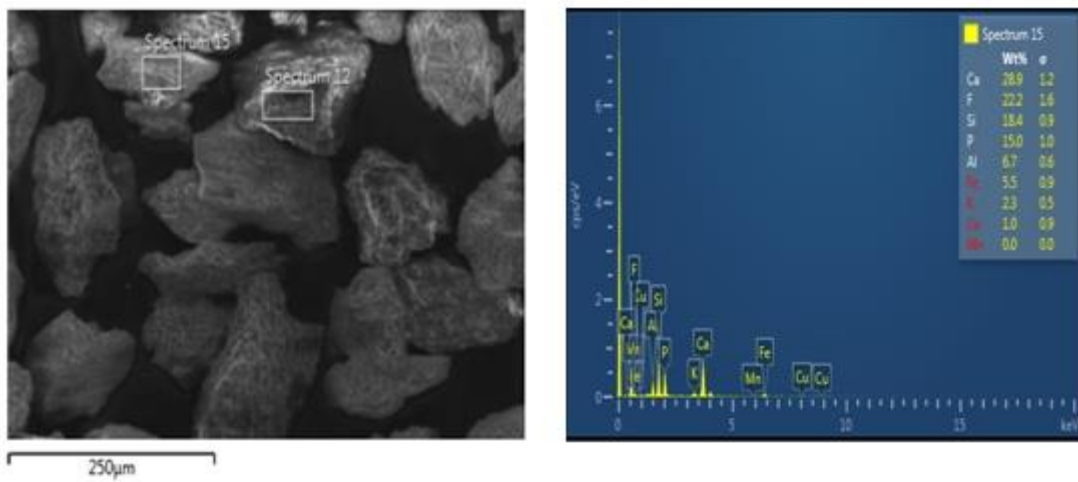


Figura 24 - Superfície irregular da apatita

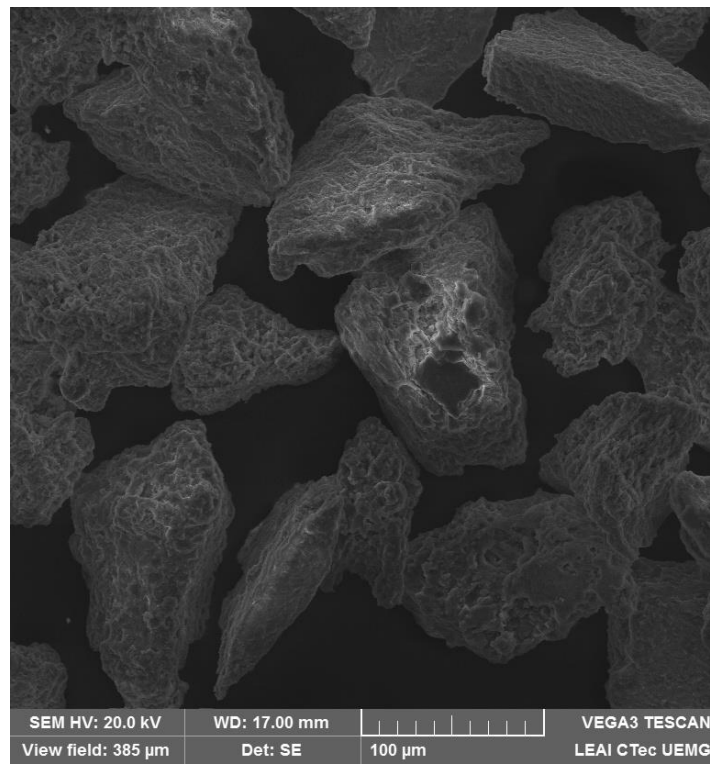


Figura 25 - Grão de quartzo

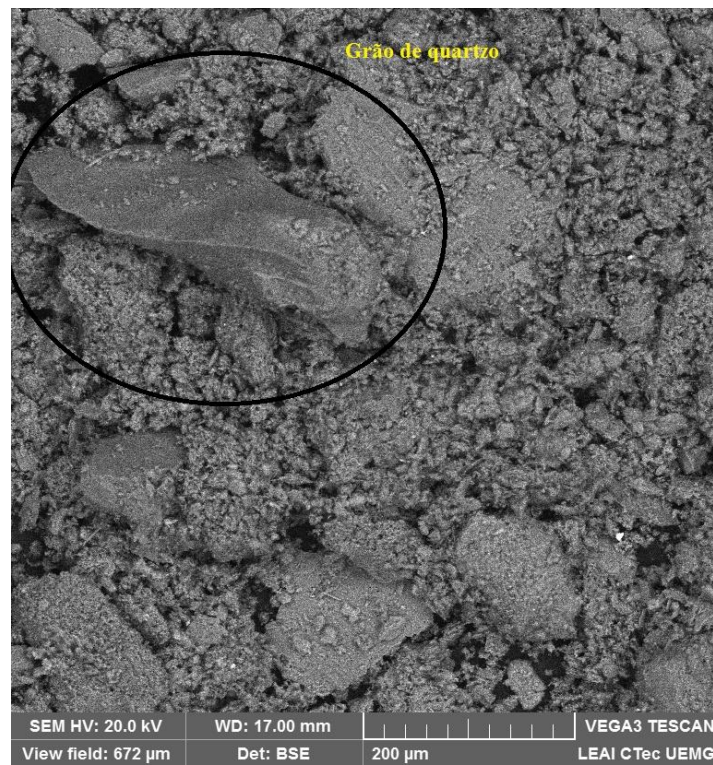


Figura 26 - Ganga silicosa em partículas finas

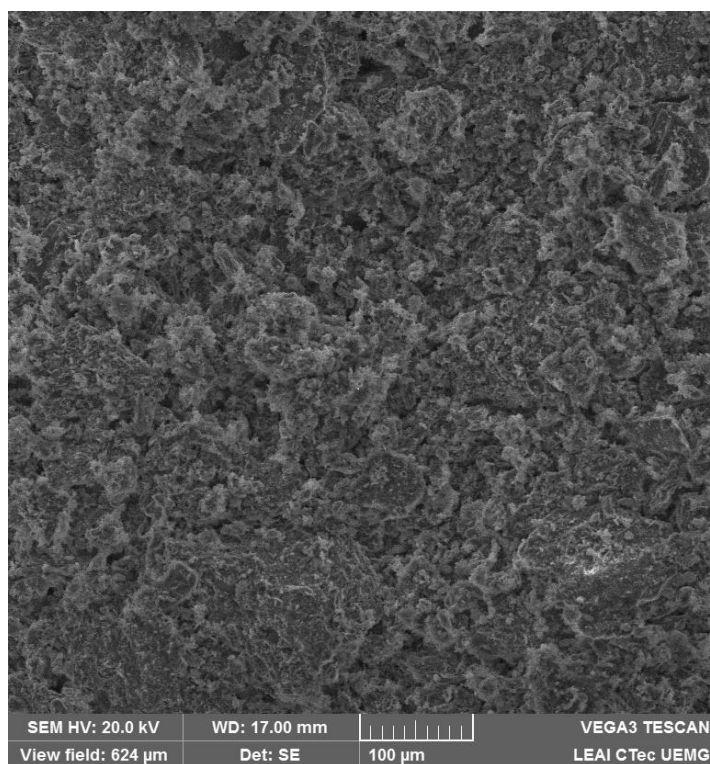
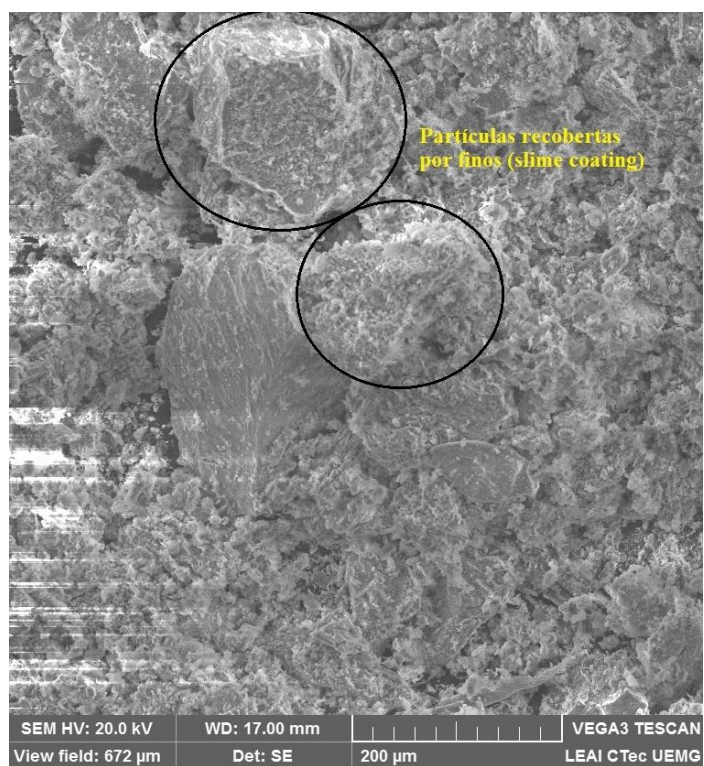


Figura 27 - Finos recobrando partículas minerais



### 5.1.5. Potencial Zeta

O potencial eletrocinético da apatita, Figura 28, mostra que o ponto isoelétrico do mineral é baixo, sendo estimado em  $\text{pH} = 2,27$ . Acima deste valor de  $\text{pH}$  o potencial eletrocinético se torna negativo, isto impede que a adsorção do oleato seja eletrostática, sugerindo a quimiossorção. Já na faixa de  $\text{pH}$  abaixo do  $\text{pH} = 2,26$  o potencial eletrocinético é positivo o que propicia a adsorção eletrostática do oleato, porém devido a solubilidade da apatita em meio ácido o mineral tende a se dissolver liberando íons cálcio prejudiciais. O ponto isoelétrico é menor que o encontrado corriqueiramente,  $\text{pH}$  próximo de 6 (Barros, 2006), porém em trabalho de El-Shall *et. al.* (2009) não foi encontrado ponto isoelétrico, mesmo em  $\text{pH} = 2$ , o que mostra a diversidade de ponto isoelétrico que as diferentes apatitas podem assumir. Tal fato, em específico, pode ser uma contribuição de fatores como: caráter levemente solúvel, material biogênico, recristalização e mesmo devido a presença de silicato na estrutura da apatita como apresentado no espectrograma da Figura 23. O ponto isoelétrico do quartzo foi estimado em  $\text{pH} = 1,55$ , Figura 29, este encontra-se na faixa de valores referenciado por Viana *et al.* (2006). O quartzo apresentou potencial eletrocinético mais negativo que a apatita, isto dificulta ainda mais a adsorção de coletor aniônico na superfície do quartzo do que na apatita e favorece sua dispersão, em relação a apatita, com o aumento do  $\text{pH}$ .

Figura 28 - Potencial eletrocinético da apatita versus pH

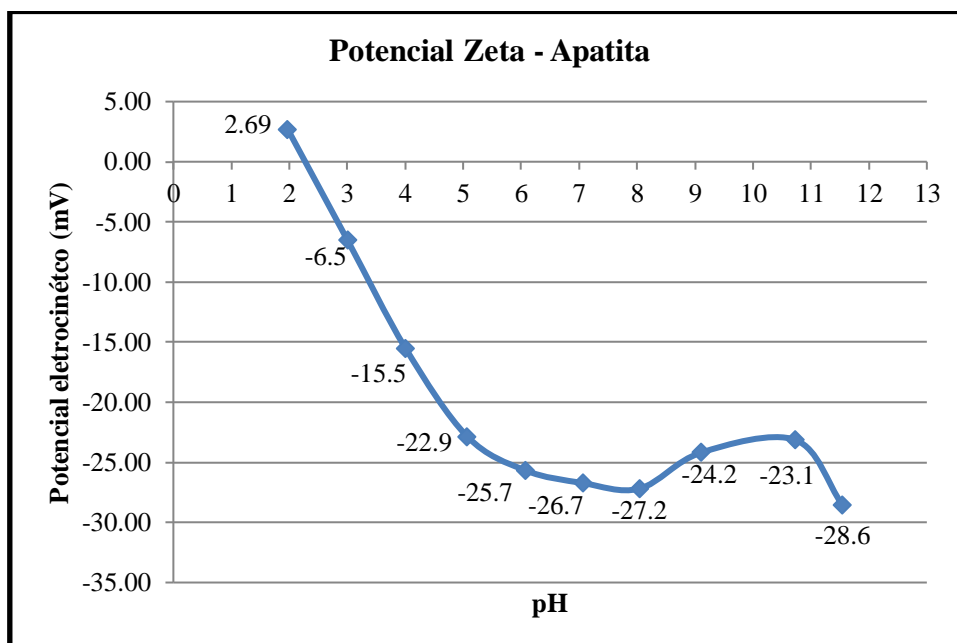
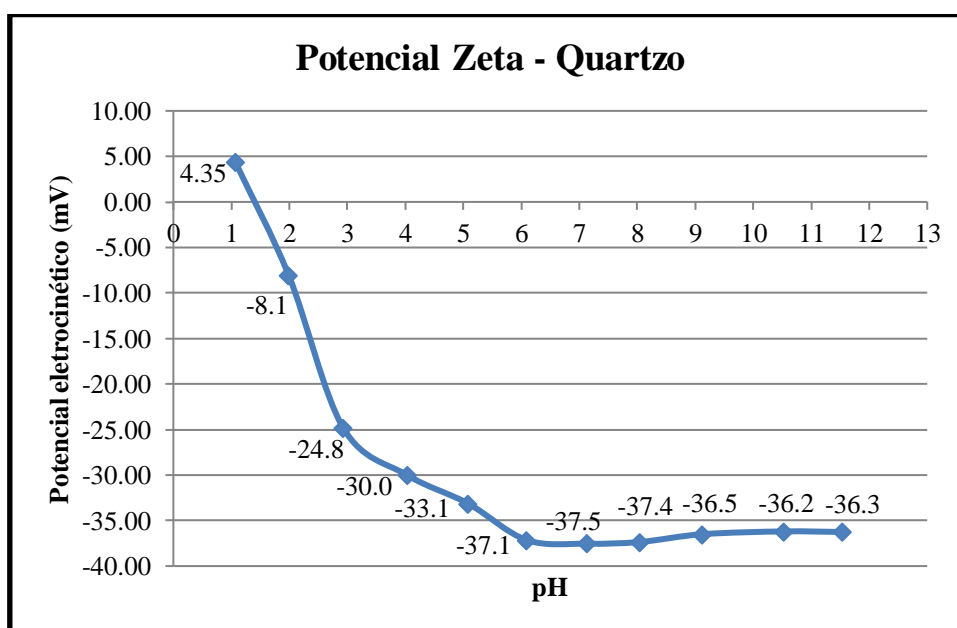


Figura 29 - Potencial eletrocinético do quartzo versus pH



### 5.1.6. Análise granuloquímica

A análise granuloquímica via fluorescência de raios X (FRX) permitiu quantificar a composição química global e por faixa, Tabela 12, e com ajuda da mineralogia identificar a goethita. Com isso, através da fórmula de óxido mínimo e das fórmulas dos minerais obtidos pela difração de raios X (DRX) foi possível estimar a quantidade de



cada mineral, Tabela 13. Por meio das proporções dos minerais calculados (Tabela 13), da densidade média dos respectivos e das massas ponderadas se calculou a densidade do minério que foi 2,9 g/cm<sup>3</sup>, semelhante à medida por picnômetro a hélio, 2,89 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 12 - Distribuição granulométrica do minério fosfático

Amostra:	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Distrib.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Distrib.	K <sub>2</sub> O	LOI	F.Q.	Distrib.
	%	%	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	%	%	%	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	%		granul.
<b>Global</b>	<b>44,2</b>	11,7	--	5,2	17	0,9	<b>12,6</b>	--	2,5	4,3	99,1	--
<b>Global calculado</b>	46,6	11,7	--	4,6	15,5	0,9	11,6	--	2,4	4,4	98,4	--
<b>12,5 - 1,68mm</b>	<b>51,3</b>	8,9	20,2	3,2	16,3	0,8	12,4	21,6	2,1	3,3	98,9	20,2%
<b>1,19 - 0,3mm</b>	<b>44</b>	7,1	11,8	3,4	22,1	0,7	16,4	16,7	1,8	3,1	98,9	11,9%
<b>0,212 - 0,074mm</b>	35,5	4,4	12,6	2,7	<b>28,5</b>	0,4	<b>21</b>	22,7	1,0	2,5	96,4	12,6%
<b>0,053 - 0,038mm</b>	41,9	5,62	5,5	3,7	<b>23,4</b>	0,5	<b>17,2</b>	8,2	1,4	2,7	97,0	5,5%
<b>&lt; 0,038mm</b>	<b>48,6</b>	<b>16,4</b>	49,8	<b>6,1</b>	9,5	<b>1,2</b>	7,2	30,9	<b>3,2</b>	<b>5,7</b>	98,8	49,8%

A análise granulométrica mostra elevada correlação (99,98%) entre o CaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> devido a se associarem na fluorapatita. A correlação do K<sub>2</sub>O e MgO é de 99,79%, provavelmente, por se associarem na mica, fengita. A mais alta correlação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (95,01%) se dá com o LOI (água de cristalinização) reforçando a presença de mineral de ferro hidratado, suposto como goethita. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> mostram correlação de 98,95% com a sílica calculada para caulinita.

Tabela 13 - Distribuição mineralógica calculada

Mineralogia	Fengita (%)	Caulinita (%)	Quartzo (%)	Apatita (%)	Goethita (%)
	K <sub>0,97</sub> Al <sub>1,85</sub> Mg <sub>0,56</sub> Si <sub>3,59</sub> O <sub>12</sub> H <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	FeO(OH)
<b>Global</b>	<b>22</b>	<b>17</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>6</b>
<b>Global calc.</b>	21	17	27	28	5
<b>12,5 a 1,68mm</b>	18	11	<b>36</b>	29	4
<b>1,19 a 0,3mm</b>	15	9	<b>32</b>	<b>39</b>	4
<b>0,212 a 0,074mm</b>	9	5	<b>28</b>	<b>50</b>	3
<b>0,053 a 0,038mm</b>	12	7	<b>32</b>	<b>41</b>	4
<b>&lt; 0,038mm</b>	<b>28</b>	<b>25</b>	22	17	7

Nota-se que a apatita apresenta maior concentração nas frações mais finas, 1,19 - 0,038 mm e sua concentração é menor na fração menor do que 0,038 mm, granulometria mais

problemática para a flotação, por isso deslamada, tendo sua concentração mais elevada no intervalo de atuação da flotação. O quartzo apresenta-se mais concentrado nas frações mais grosseiras possivelmente devido a sua maior resistência a cominuição. Já a mica e a caulinita possuem concentração considerável nas frações mais grosseiras, sugerindo que esteja cimentando os grãos de quartzo e apatita nessas frações. Contudo, nas frações de interesse da flotação suas concentrações são reduzidas, favorecendo o processo, e voltam a aumentar na fração menor que 0,038 mm, fração deslamada. A goethita tem sua maior concentração na granulometria menor que 0,038 mm.

### 5.1.7. Análise química de água de processo

A análise química da água de processo, mostrou que os elementos mais abundantes, no geral, são aqueles que compõem a estrutura química dos minerais, Tabela 14, sendo as exceções o fósforo e sódio, este último justificado pela utilização de hidróxido de sódio (NaOH) como regulador de pH e carboxilatos de sódio como coletores. Apesar do fósforo estar presente em um mineral levemente solúvel, sua concentração não foi tão acentuada, talvez por ser coletado junto com o cálcio no concentrado.

Tabela 14 - Análise química da água de processo

<b>Elemento Químico</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
<b>Amostra</b>	41,4	8,7	7,7	24	5,4	74,4	65,6	0,0
<b>Réplica</b>	41,2	8,4	7,5	25	5,4	73,3	62,8	0,0

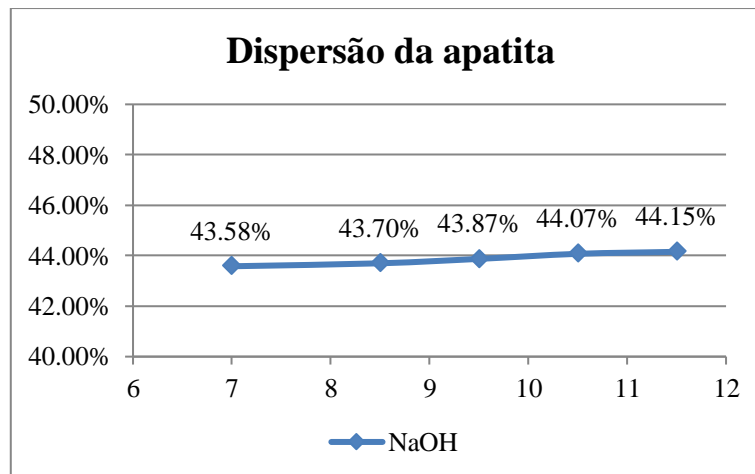
### 5.2. Ensaio de dispersão

Ensaio de dispersão mediram o efeito dispersante dos reagentes metassilicato e tripolifosfato de sódio sobre os minerais quartzo e apatita em variados pHs.

A dispersão da apatita apenas com o regulador de pH, hidróxido de sódio, é apresentada na Figura 30, esta não apresentou efeito de dispersão significativa. Os acréscimos de pH

causaram progressiva elevação da dispersão, porém a máxima diferença de dispersão foi de 0,57%, valor pouco expressivo.

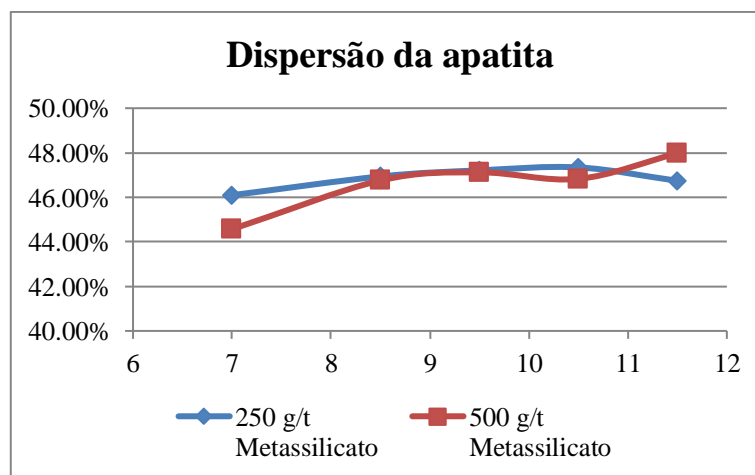
Figura 30 - Dispersão de apatita apenas ajustando pH



A adição de metassilicato nas dosagens de 250 e 500 g/t,

Figura 31, tiveram leve efeito dispersante na apatita em relação a variação apenas do pH, Figura 30, ainda assim, pouco significante. Também não se notou diferença significativa na dispersão com a variação da dosagem. A máxima diferença de dispersão com metassilicato em relação a dispersão apenas com ajuste de pH ocorreu para dosagem de 500g/t de metassilicato em pH=11,5, sendo a diferença de dispersão de 3,83%. A média dos acréscimos das dispersões com as dosagens de metassilicato, em relação aos testes sem reagente, foi de 2,88%.

Figura 31 - Dispersão de apatita com 250 e 500 g/t de metassilicato de sódio



A adição de tripolifosfato nas dosagens de 250 e 500 g/t, Figura 32, teve, na média, maior efeito dispersante na apatita do que o metassilicato, apesar de pouco expressivo. Também não se notou diferença significativa na dispersão com a variação da dosagem. A máxima dispersão com tripolifosfato em relação a dispersão apenas com ajuste de pH, Figura 30, ocorreu para dosagem de 500 g/t de tripolifosfato em pH=11,5, sendo a diferença de dispersão de 3,65%. A média dos acréscimos das dispersões com tripolifosfato, em relação aos testes sem reagente, foi de 3,32%. Assim, o tripolifosfato teve na média maior diferença de dispersão na apatita do que o metassilicato de sódio.

A dispersão do quartzo apenas com o regulador de pH, hidróxido de sódio, é apresentada na Figura 33. Os acréscimos de pH causaram progressiva elevação da dispersão, sendo que a máxima diferença de dispersão foi de 2,0%. Este valor é mais significativo que o causado apenas pelo pH na apatita de 0,57%, Figura 30.

Figura 32 - Dispersão de apatita com 250 e 500 g/t de tripolifosfato de sódio

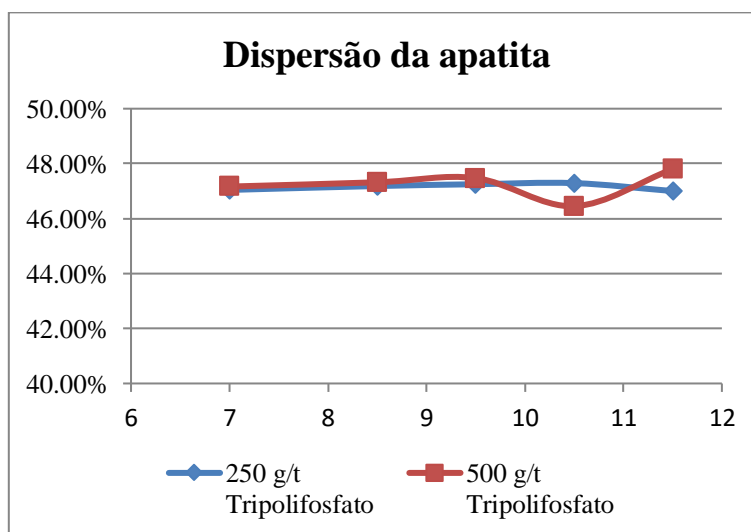
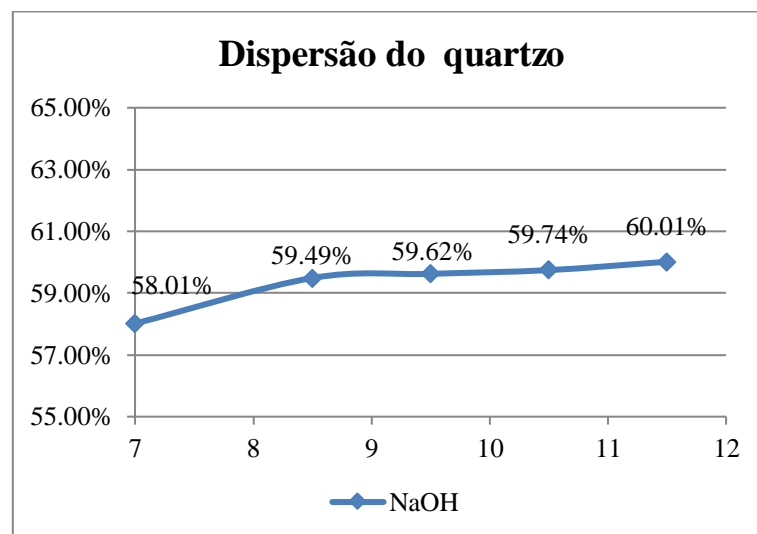
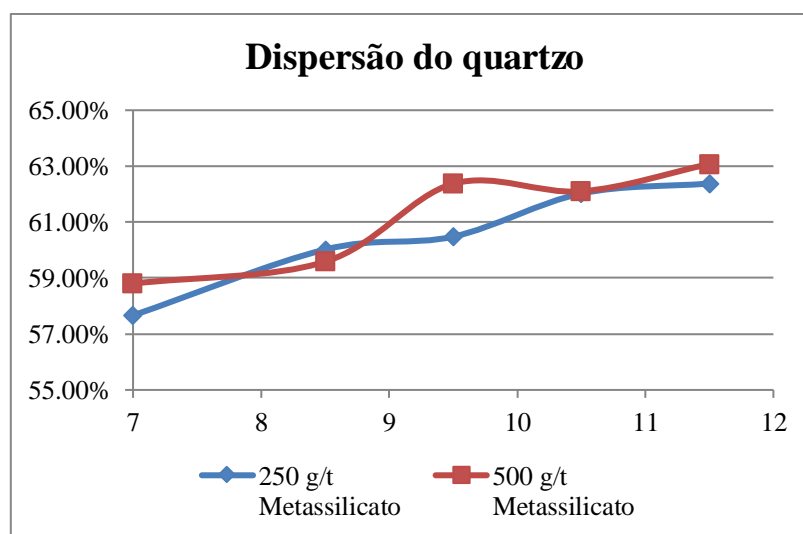


Figura 33 - Dispersão do quartzo apenas ajustando pH



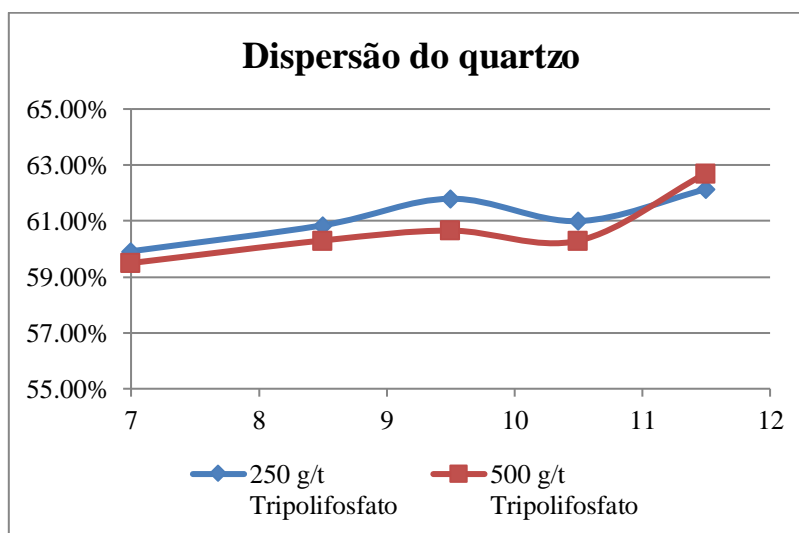
A adição de metassilicato nas dosagens de 250 e 500 g/t, Figura 34, tiveram leve efeito dispersante no quartzo em relação a variação apenas do pH, Figura 33, ainda assim, pouco significativa. Também não se notou diferença significativa na dispersão com a variação da dosagem. A máxima diferença de dispersão com metassilicato em relação a dispersão apenas com ajuste de pH ocorreu para dosagem de 500 g/t de metassilicato em pH= 11,5, sendo a diferença de dispersão de 3,06%. A média dos acréscimos das dispersões com metassilicato, em relação aos teste na sua ausência, foi de 1,54%, menor do que a média dos acréscimos de dispersão que o metassilicato causou na apatita de 2,88%.

Figura 34 - Dispersão do quartzo com 250 e 500g/t de metassilicato



A adição de tripolifosfato nas dosagens de 250 e 500 g/t, Figura 35, tiveram, na média, o mesmo efeito dispersor no quartzo que o metassilicato. Também não se notou diferença significativa na dispersão com a variação da dosagem. A máxima diferença de dispersão com tripolifosfato, em relação a diferença de dispersão apenas com ajuste de pH, Figura 33, ocorreu para dosagem de 500 g/t de tripolifosfato em pH=11,5, sendo a diferença de dispersão de 2,69%. A média do acréscimo das diferenças de dispersões com tripolifosfato, em relação aos teste na sua ausência, foi de 1,54%, menor do que a média da diferença de dispersão que o tripolifosfato causa na apatita de 3,32%. Assim, tripolifosfato e metassilicato tiveram mesma média de diferença de dispersão para o quartzo.

Figura 35 - Dispersão de apatita com 250 e 500g/t de tripolifosfato

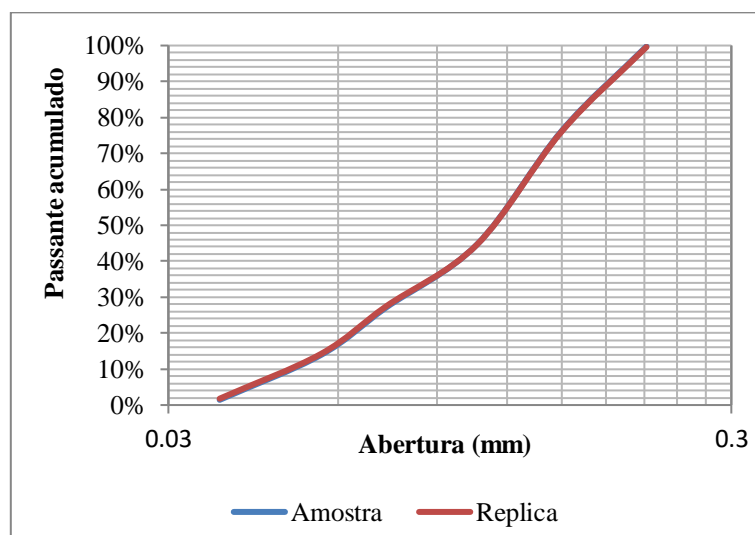


Os depressores metassilicato e tripolifosfato mostraram efeito dispersante nos minerais quartzo e apatita, porém fraco para as dosagens testadas. Já a variação do pH causou maior variação da dispersão para o quartzo do que para a apatita, sendo que isto pode ser entendido pela superfície mais negativa do quartzo, como mostrado pelo Potencial Zeta do quartzo, Figura 29, em relação ao da apatita, Figura 28.

### 5.3. Flotação

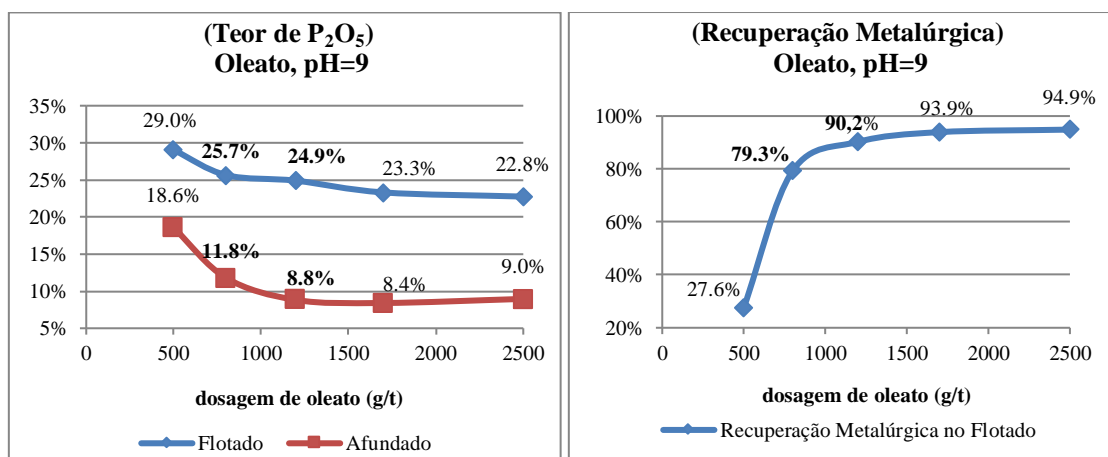
O material a ser flotado foi deslamado, moído e peneirado, apresentando a seguinte distribuição granulometria, Figura 36. O  $d_{80}$  foi de 0,153 mm, sendo que 100% do material foi passante em 0,212 mm e apenas 1,6% são passantes em 0,038 mm. A alimentação da flotação *rougher* possuiu um teor médio de 20,5% de  $P_2O_5$ , assim houve na preparação enriquecimento de 7,89% de  $P_2O_5$  em relação ao minério natural, sendo 5,35% devido a deslamagem de finos naturais e 2,54% a deslamagem de finos geração na moagem. Já a alimentação da etapa *cleaner*, concentrado da etapa *rougher*, foi de 24,69% de  $P_2O_5$ .

Figura 36 - Distribuição granulométrica do material flotado



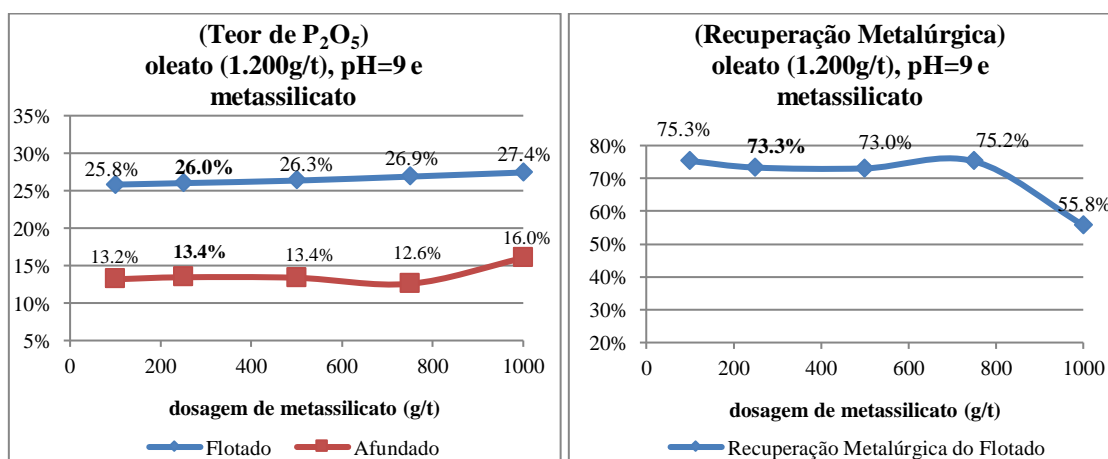
Na 1ª etapa (*Rougher*), Tabela 7, testes de 1 a 5, o material foi flotado em  $pH=9$ , apenas com o coletor oleato. Nota-se, Figura 37, que a medida que a dosagem aumentou de 500 g/t para 2500 g/t houve aumento de 67,3% na recuperação de  $P_2O_5$ , porém com perda de seletividade, já que o teor no concentrado teve redução 6,2%. Pode-se notar que o oleato é relevante para a recuperação de  $P_2O_5$ , mas isoladamente não é suficiente para se atingir a meta.

Figura 37 - Flotação direta variando a dosagem do coletor oleato.



Posteriormente, nos testes de 26 a 30, da mesma etapa, se utilizaram variadas dosagens do depressor metassilicato. Observa-se, Figura 38, aumento 0,9 à 2,5% do teor no concentrado em relação a flotação sem depressor, Figura 37. O metassilicato se mostrou um depressor efetivo, mas a recuperação teve decréscimo de pelo menos 15% e o teor no rejeito aumentou, impactados pela presença de partículas mistas deprimidas (Figura 23). Assim, uma alta dosagem de coletor e variadas dosagens de metassilicatos não são suficientes para se atingir a meta em pH=9.

Figura 38 - Flotação direta variando dosagem do depressor metassilicato



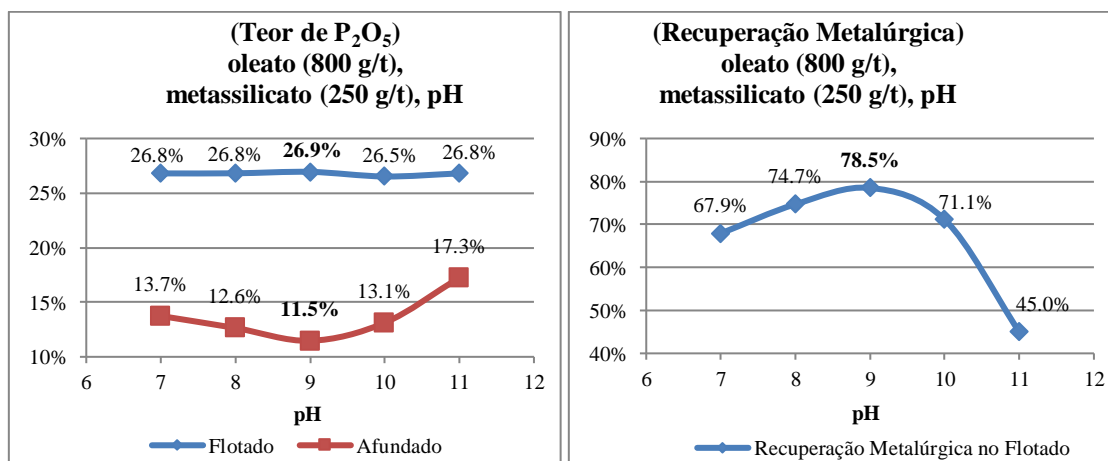
Os testes de 31 a 35 da 1ª etapa (*Rougher*) investigaram o pH na flotação para as dosagens de 800 g/t de oleato e 250 g/t de metassilicato. O pH=9 apresentou melhores teor e recuperação. Nota-se pela Figura 39 que a variável pH é mais relevante para a recuperação do que para o teor, supondo-se que isto se deva a especiação do coletor,



que depende do pH, Figura 3. Oliveira (2007) também obteve melhores resultados de flotação de apatita em pH=9, utilizando apenas oleato, e cita a formação de hemimicela contendo espécies moleculares e iônicas como importante para boas respostas.

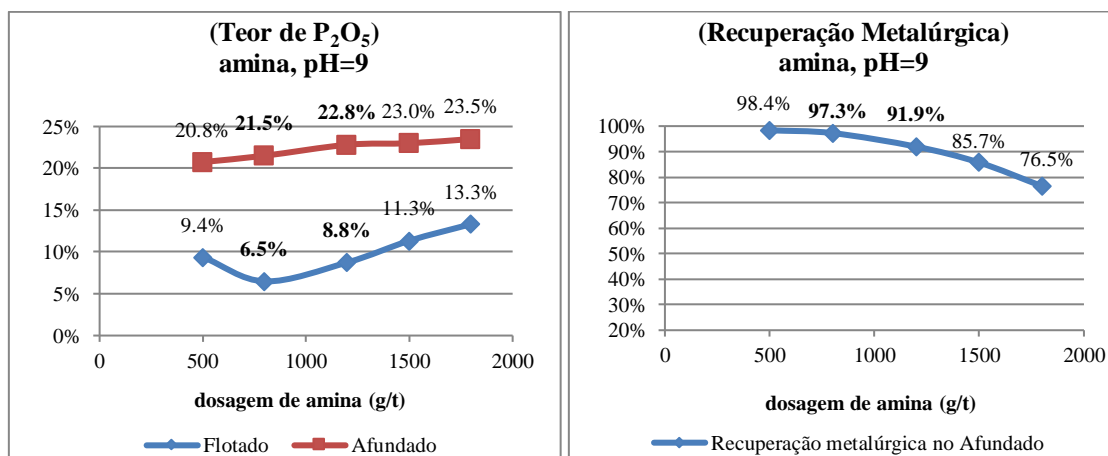
Outra observação é que para os mesmos parâmetros de flotação (250 g/t de metassilicato, pH=9), Figura 38, a redução de 1200 para 800 g/t de oleato, Figura 39, melhorou a seletividade, já que aumentou o teor do concentrado em 0,94%, a recuperação em 5,19% e diminuiu o teor no rejeito, mostrando que o oleato tem baixa seletividade em excesso, sendo prejudicial. Já comparando 800 g/t de oleato, pH=9 da Figura 37 com os mesmo parâmetros da Figura 39 com a adição de 250 g/t de metassilicato, observa-se aumento do teor do concentrado de 1,24% e apenas uma redução de 0,81% na recuperação. Assim, mostra-se que o metassilicato é significativo na melhoria da seletividade do oleato, mas mesmo assim não foi possível encontrar combinação de parâmetros que atinjam a meta, justificando a realização do planejamento fatorial de experimentos.

Figura 39 - Flotação direta variando pH, com depressor metassilicato



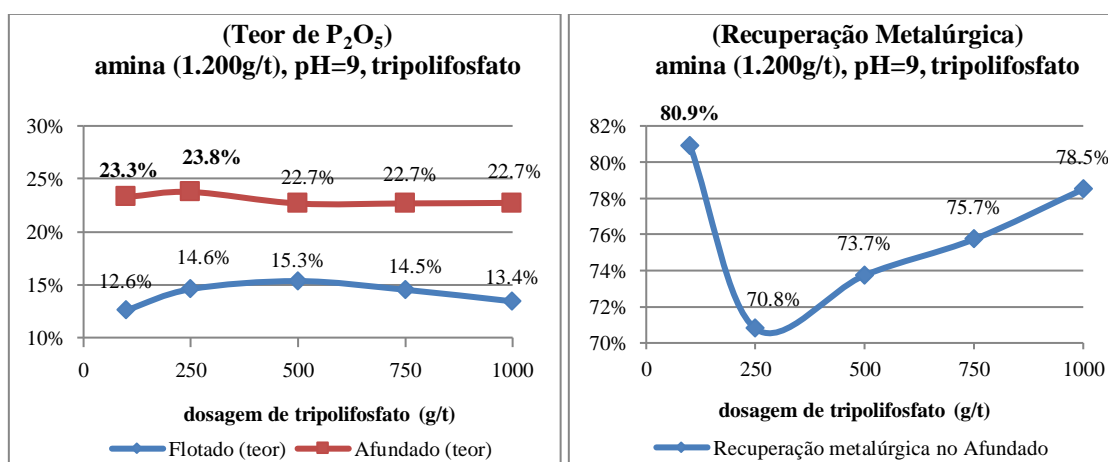
Seguindo na 1<sup>a</sup> etapa (*Rougher*), Tabela 7, testes de 6 a 10 utilizou-se o coletor de silicatos, dodecilamina. Observou-se, Figura 40, que diferentemente do oleato, o aumento da dosagem de amina reduz a recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em 21,9%. Isto se deve a coleta de partículas mistas, apatita com silicato disseminado, além do fato que o teor do rejeito também apresentou aumento. Porém, nota-se que o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do concentrado teve aumento de 2,7%, diferentemente do ocorrido com oleato que registrou queda, Figura 37, mas não se atingiu o teor mínimo da meta, de 26%.

Figura 40 - Flotação reversa variando dosagem do coletor dodecilamina



Os testes (*Rougher*) de 11 a 15 avaliaram a atuação do depressor tripolifosfato na melhoria da seletividade do coletor amina. Notou-se, Figura 41, que apenas para as dosagens de 100 e 250 g/t houve melhoria do teor em relação a atuação, apenas do coletor, Figura 40, ainda assim pouco expressiva, máxima de 1%. Para os mesmos parâmetros de flotação apenas com o coletor amina, o tripolifosfato teve impacto negativo na recuperação reduzindo esta em pelo menos 11%. Também elevou o teor do rejeito, entre de 3,8 a 6,5%.

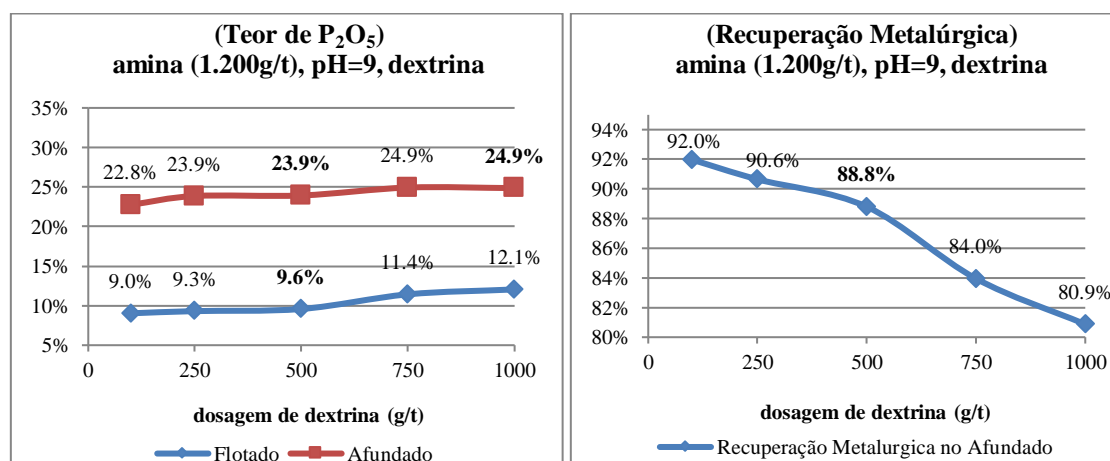
Figura 41 - Flotação reversa variando dosagem do depressor tripolifosfato



Nos testes (*Rougher*) de 16 a 20 variou-se a dosagem da dextrina. O acréscimo da dosagem da dextrina apresentou melhoria no teor do concentrado, Figura 42, podendo atingir 2,1% para 1000g/t em relação a 100g/t de dextrina. Porém sua depressão causa a diminuição da recuperação e aumento do teor do rejeito em relação à ausência do

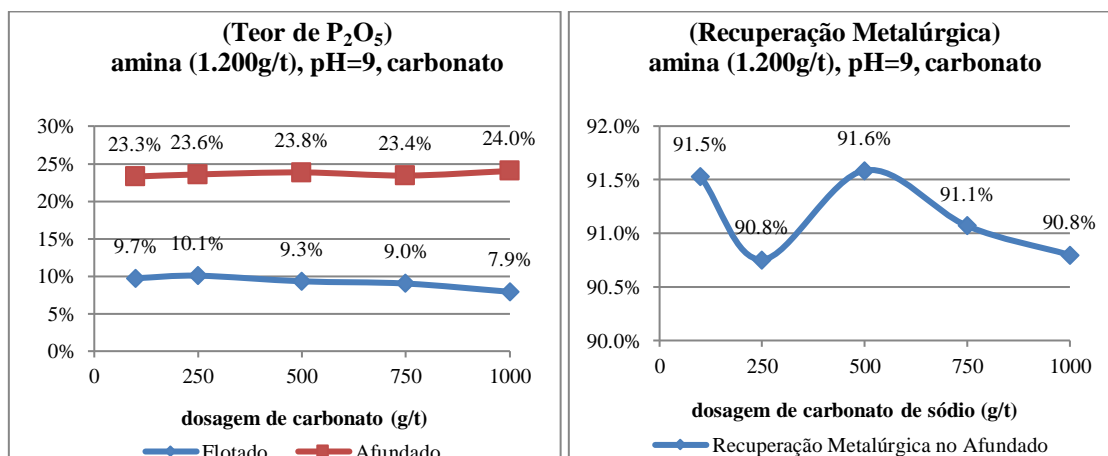
coletor, Figura 40. Isto é atribuído a disseminação da ganga na apatita fazendo que a depressão ocorra também em partículas mistas. A dextrina, em geral, apresentou melhores resultados de teores e recuperação que o depressor tripolifosfato, Figura 41, para mesmas condições.

Figura 42 - Flotação reversa variando dosagem do depressor dextrina



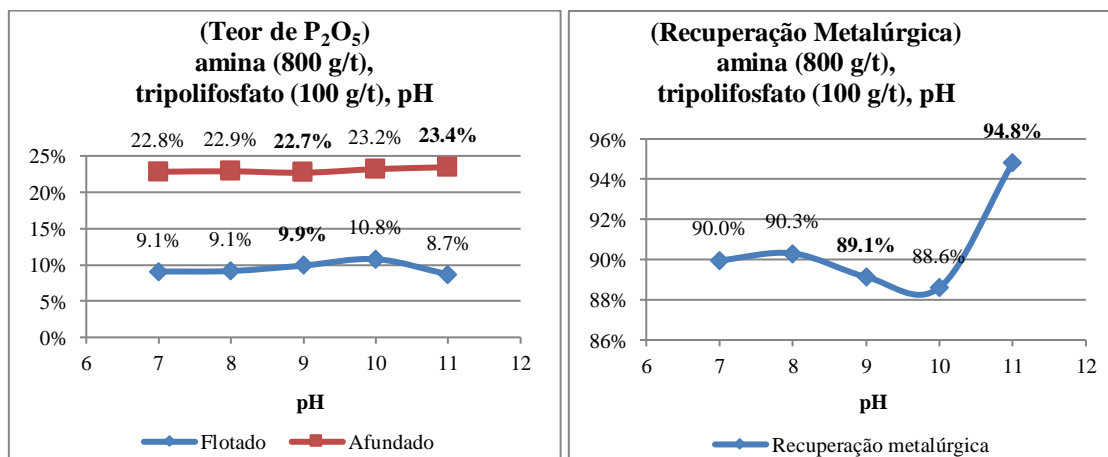
Os testes 21 à 25 foram ensaiados com o depressor carbonato de sódio. Este apresentou melhoria no teor do concentrado, Figura 43, mesmo para pequenas dosagens. E esta melhoria de teor em relação aos testes apenas com coletor, Figura 40, variou de 0,5 a 1,2%. Como os depressores tripolifosfato e dextrina, o carbonato também causou aumento no teor do rejeito e diminuição na recuperação metalúrgica de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com o aumento da dosagem, porém foi o depressor que teve menor impacto negativo, sendo notória a melhor recuperação se comparado a dextrina, Figura 42, e, principalmente, tripolifosfato Figura 41, nas mesmas condições.

Figura 43 - Flotação reversa variando dosagem do depressor carbonato de sódio



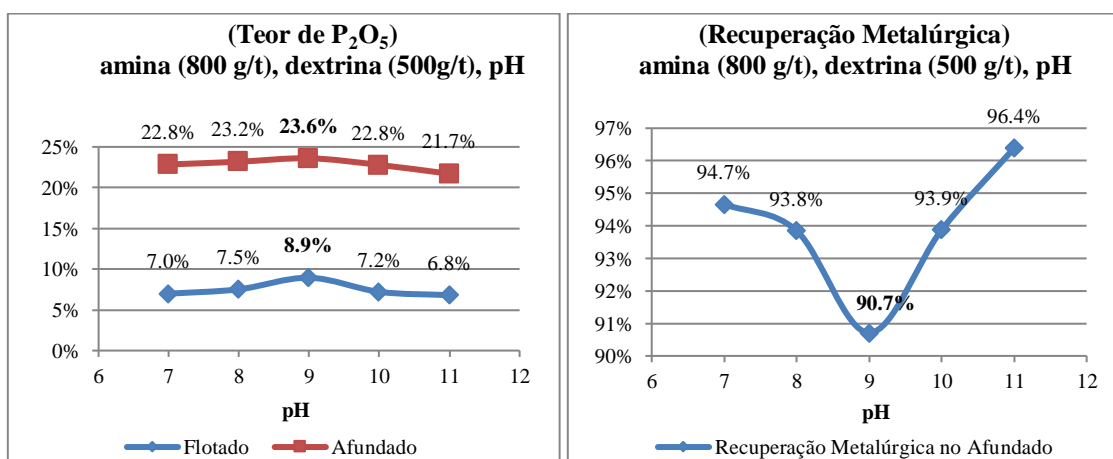
Os testes de 36 a 40 da etapa *Rougher* avaliaram a influência do pH para uma dosagem do coletor de 800g/t da amina e 100 g/t de tripolifosfato. Como apresentado pela Figura 44 o teor do concentrado variou menos de 1%. O valor de pH que levou a melhor teor de concentrado e maior recuperação foi no 11, além disso o teor no rejeito foi o menor. Neste pH as espécies iônica e molecular se encontram em igual concentração, Figura 5, favorecendo tanto a coleta quanto a espumação. A comparação com 100 g/t de tripolifosfato, pH=9 da Figura 41, mostra que para mesmas condições a redução de 1200 para 800 g/t de amina, Figura 44, causou uma redução de 0,49% no teor do concentrado e aumento de 8,24% na recuperação. Já se comparado com a Figura 40, condição de 800 g/t amina, pH=9 com a adição de 100 g/t de tripolifosfato, pH=9 da Figura 44, causou um aumento de 1,18% no teor do concentrado e redução de 8,16% na recuperação.

Figura 44 - Flotação reversa variando o pH, com depressor tripolifosfato



Finalizando a etapa (*Rougher*) os testes de 41 a 45 avaliaram a variação de pH para 800g/t de amina e 500 g/t de dextrina. Observa-se, Figura 45, que o pH com melhor teor no concentrado foi o pH=9, sendo o pH com menor recuperação e maior teor no rejeito também. Comparando com 800 g/t de amina, pH=9 da Figura 40 com a Figura 45 nas mesmas condições com acréscimo 500g/t de dextrina, percebe-se que o teor teve uma melhora de 2,1%, mas a recuperação caiu 6,59%, mostrando que a dextrina aumentou a seletividade da amina. Já a redução de amina de 1200g/t, Figura 42, para 800g/t, Figura 45, nas mesmas condições de flotação, causou queda do teor do concentrado de 0,3%, mas aumentou 1,91% na recuperação metalúrgica e reduziu o teor do rejeito em 0,7%.

Figura 45: Flotação reversa variando o pH, com depressor dextrina



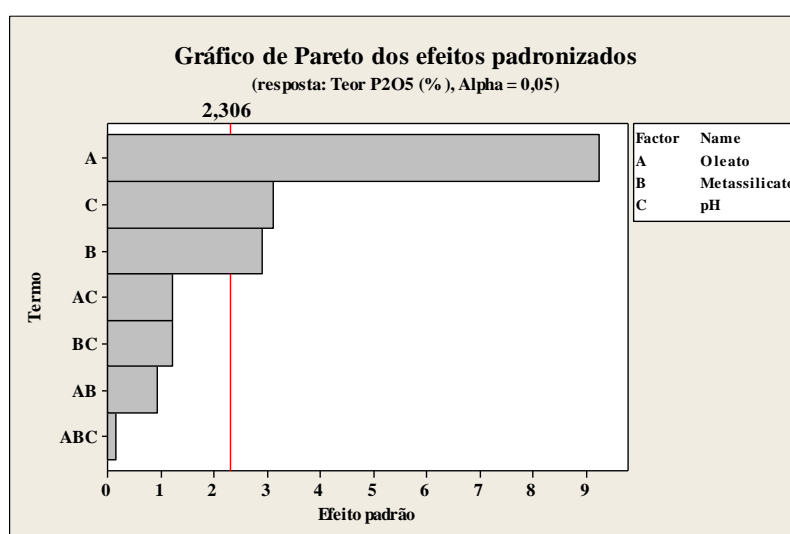
Pode se perceber que o coletor oleato foi mais efetivo do que a dodecilamina em aumentar o teor do concentrado em relação a alimentação. Enquanto o oleato conseguiu-se em média 5,63% de aumento, a dodecilamina levou a apenas 2,63% de aumento no teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mas nenhuma das condições testadas atingiu o teor de 26% e 80% de recuperação na flotação direta ou pelo menos 26% de teor na flotação reversa. Deste modo, justifica-se o planejamento de experimentos subsequente.

Assim, seguindo, realizou-se a 2ª Etapa (Planejamento fatorial de experimento; sem emulsão), sendo esta dividida em flotação *rougher* e *cleaner*, sendo analisado pelo software estatístico MiniTab 16.

Nesta etapa a flotação *rougher* teve como variáveis o coletor oleato (700 e 900 g/t), o depressor metassilicato (250 e 500 g/t) e os pHs (8,5 e 9,5), e como respostas o teor e a recuperação de  $P_2O_5$ .

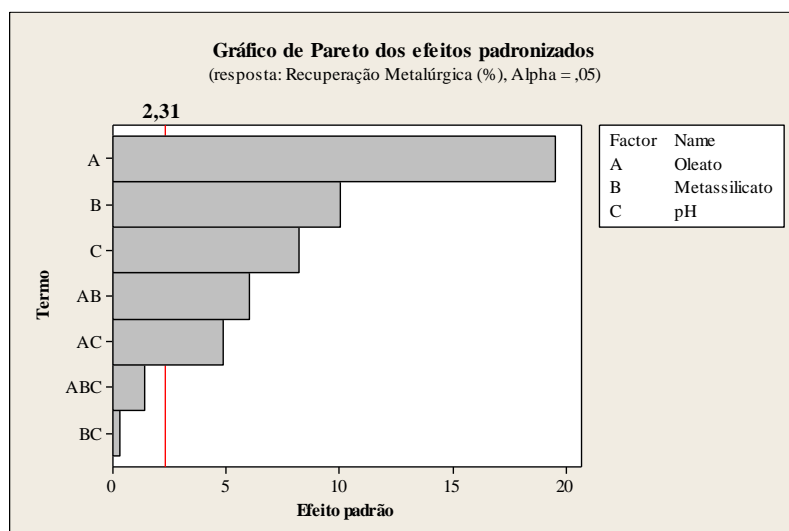
Como resultados o gráfico de Pareto, Figura 46, mostra que as variáveis oleato (coletor), metassilicato (depressor) e pH são relevantes para a resposta teor de  $P_2O_5$ , sendo que a variável oleato é a mais expressiva. Nota-se que a interação entre as variáveis é pouco significante para o teor.

Figura 46 - Influência do oleato, metassilicato e pH no teor



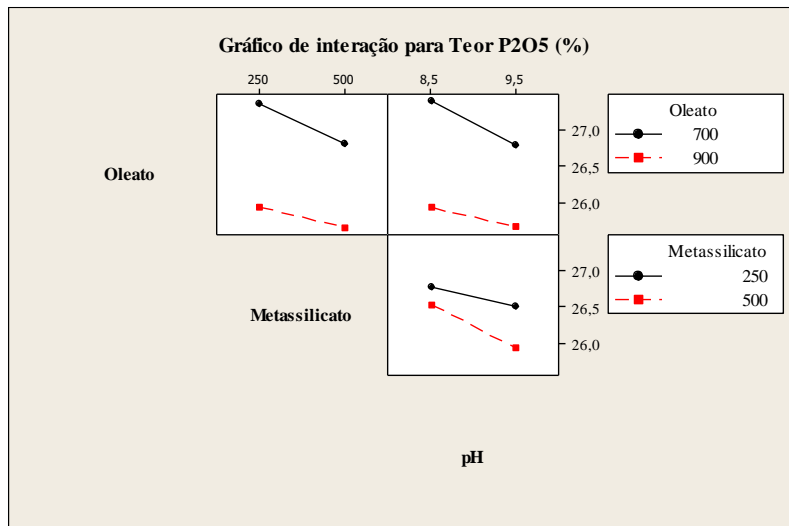
Para a recuperação o gráfico de Pareto, Figura 47, mostra que além das variáveis analisadas a interação entre (oleato e metassilicato) e (oleato e pH) foram relevantes. A interação entre oleato e metassilicato pode ser entendida devido a maior seletividade que o metassilicato promove, causando a depressão de partículas mistas que poderiam ser recuperadas pelo coletor oleato. Já a interação entre oleato e pH pode ser entendida pelo fato de o pH controlar a distribuição de espécies molecular e coletora, estas são capazes de formar hemimicelas mais estáveis na adsorção. Como ocorreu com o teor a variável oleato (coletor) foi a mais significante na recuperação.

Figura 47 - Influência do oleato, metassilicato e pH na recuperação



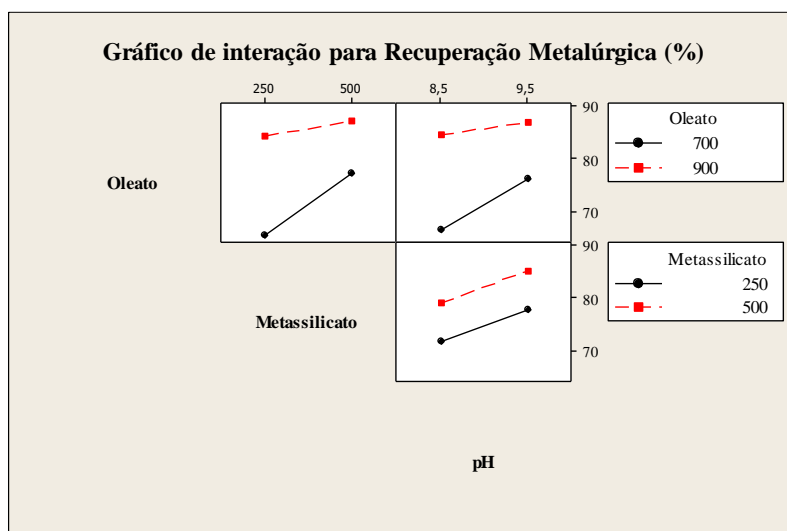
O aumento da dosagem de metassilicato, oleato e pH tiveram o efeito de redução do teor, Figura 48. Sendo que o aumento da dosagem de oleato de sódio a variável mais significativa para reduzir o teor.

Figura 48: Interação das variáveis oleato, metassilicato e pH com relação ao teor



Para a recuperação observa-se comportamento contrário ao ocorrido para o teor, ou seja, com o aumento do oleato, metassilicato e pH houve um acréscimo da recuperação. Também tendo a variável oleato o maior efeito para a melhoria da recuperação.

Figura 49 - Interação das variáveis oleato, metassilicato e pH com relação a recuperação



Os testes com 700g/t de oleato, 500g/t de metassilicato e pH=9,5 obtiveram média de recuperação de 82,61% e teor de 26,4%  $P_2O_5$ . Estes valores atendem ao objetivo do trabalho de alcançar teor de 26% e recuperação 80% de  $P_2O_5$ .

Assim, se realizou simulações através de gráficos de linha de contorno para identificar regiões que atenda ao objetivo de alcançar teor de 26% e recuperação de 80%. Para a simulação se utilizou o pH=9, devido a ensaio neste pH ter tido o melhor resultado, Figura 39.

Figura 50 - Gráfico de linha de contorno do teor (metassilicato; oleato)

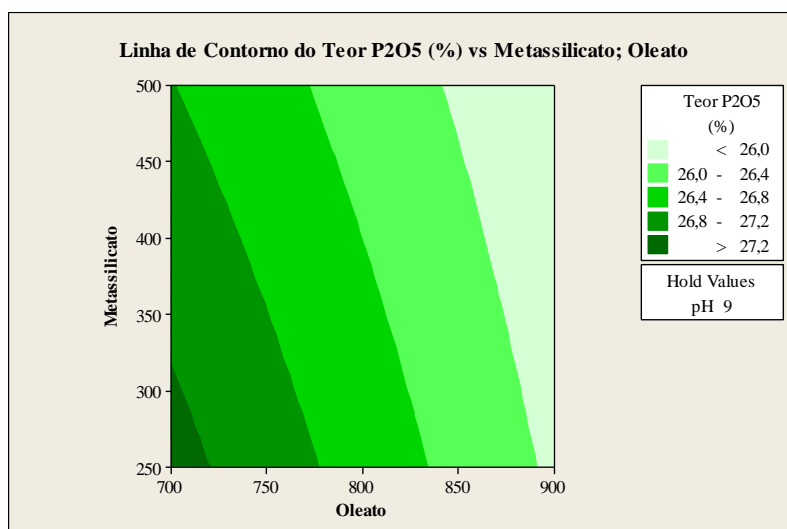
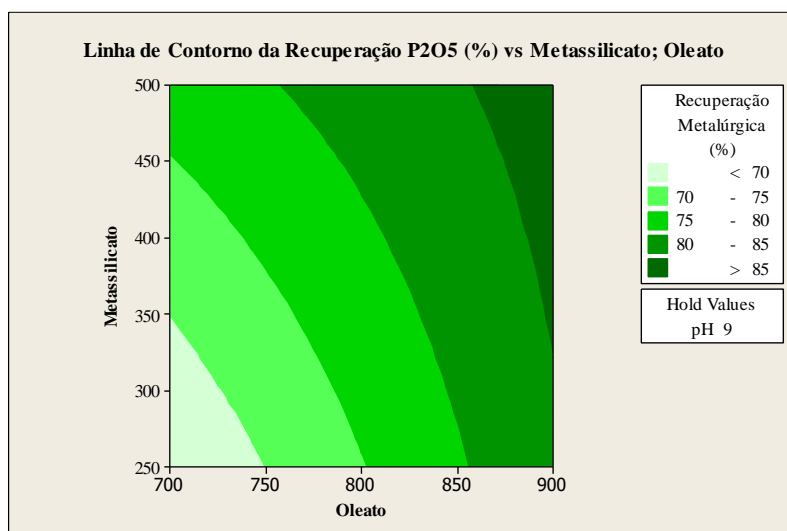




Figura 51 - Gráfico de linha de contorno da recuperação (metassilicato; oleato)

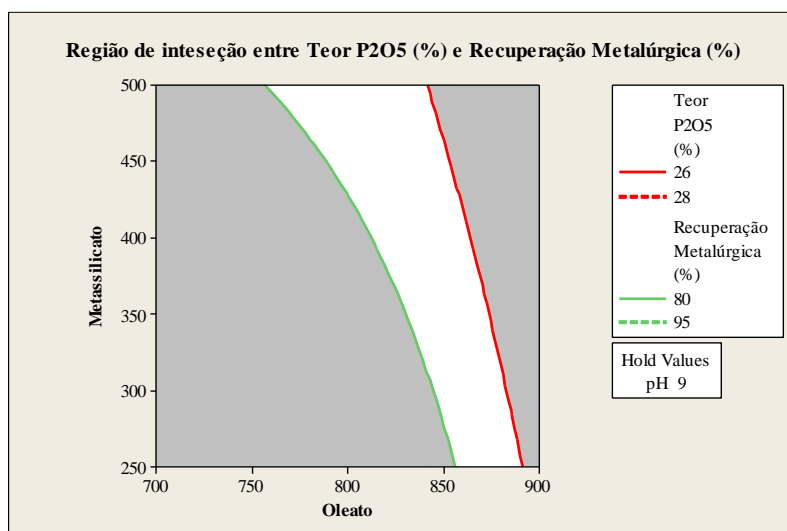


O gráfico de linha de contorno da Figura 50 estima um gradiente de teores para as variáveis metassilicato e oleato em pH=9, já a

Figura 51 estima o gradiente de recuperação nas mesmas condições. A sobreposição destes dois gráficos permite se obter uma região que atinge os objetivos em conjunto da flotação, Figura 52. Este mostra as possíveis combinações de metassilicato e oleato em pH=9 que podem atingir a meta, gerando recuperação de pelo menos 80% e teor de 26%. Nota-se que para pH=9 os valores de reagentes: de 760,5 g/t de oleato e 500 g/t de metassilicato atingem a meta: teor 26,46% e recuperação de 80,15%. Também estima-se que para 856 g/t de oleato e 251 g/t de metassilicato obtenha-se o teor de 26,25% e recuperação 80% dentro da meta. A simulação demonstrou credibilidade, já que, em pH=9 com 800 g/t de oleato e 250 g/t de metassilicato supõem-se respostas insatisfatória à meta, sendo isto confirmado pelo teste, Figura 39, além de a recuperação medida estar na faixa da estimada pela

Figura 51 e o teor estar muito próximo do estimado Figura 50, com desvio de 0,1% da faixa estimada.

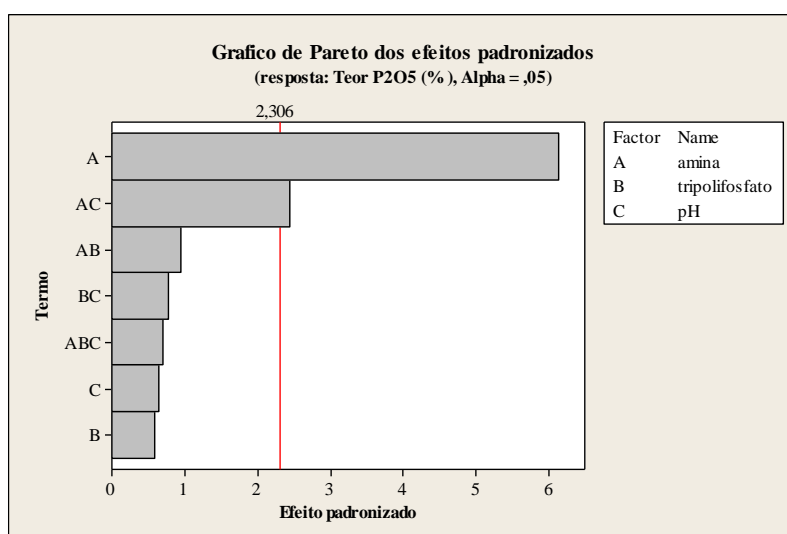
Figura 52 - Região de recuperação e teor objetivados (metassilicato, oleato e pH=9)



Posteriormente, na fase de flotação *cleaner*, o concentrado da *rougher* com 24,82% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, foi flotado variando a dosagem do coletor dodecilamina (250 e 500 g/t), o depressor tripolifosfato (250 e 500 g/t) e pH (8,5 e 9,5).

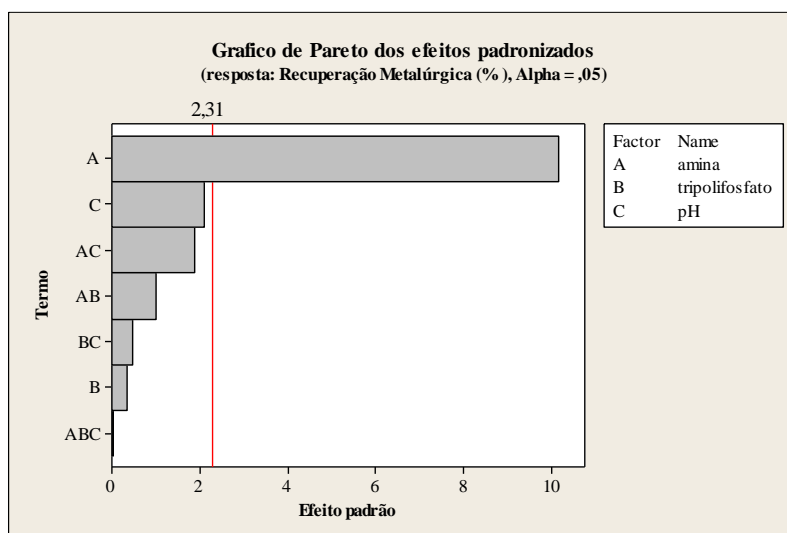
O gráfico de Pareto, Figura 53, mostra que apenas a variável coletor amina e sua interação com o pH foram significantes na flotação reversa. O efeito da interação, amina com pH, provavelmente, é devido a especiação da amina em função do pH, como mostra a Figura 5. Já o depressor tripolifosfato não foi efetivo na depressão da apatita, nem mesmo suas interações com pH e amina foi expressiva.

Figura 53 - Influência da amina, tripolifosfato e pH no teor



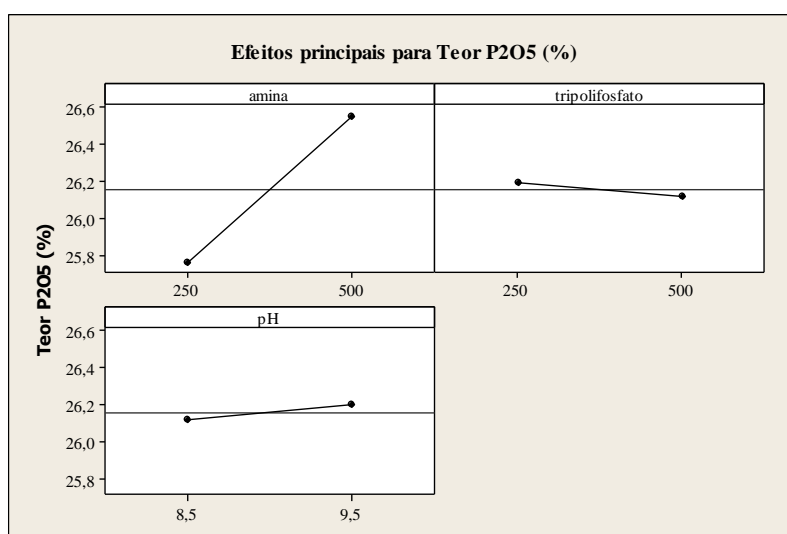
Já para a resposta, recuperação metalúrgica, a única variável significativa foi a do coletor amina, Figura 54. O tripolifosfato não foi significativo para a recuperação metalúrgica, assim como no gráfico do teor. E diferente do ocorrido com o teor a interação amina com pH não foi significativa para a recuperação.

Figura 54 - Influência da amina, tripolifosfato e pH na recuperação



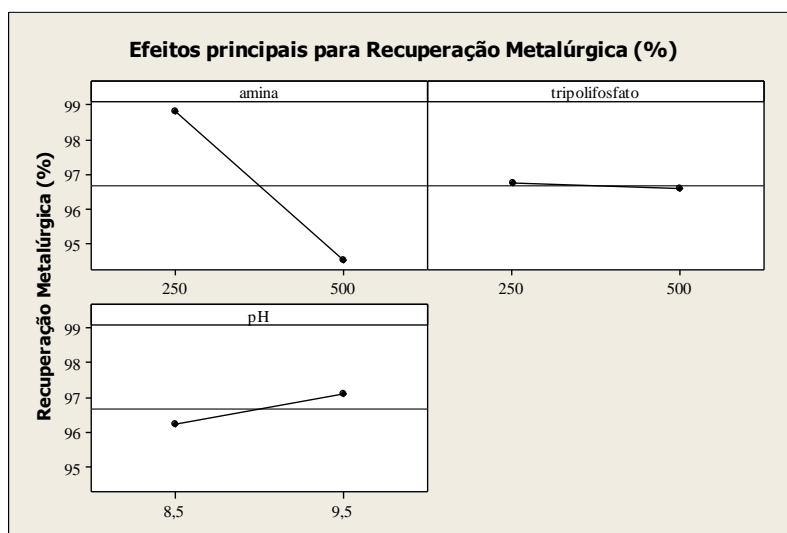
No gráfico de efeitos principais para teor, Figura 55, nota-se que a variação positiva de amina causa a melhora do teor, assim como a variação de pH, porém a variação da dosagem da amina é mais expressiva para variação do teor. Já o aumento da dosagem de tripolifosfato causa decréscimo do teor, pouco expressivo.

Figura 55 - Efeitos principais (teor) das variáveis amina, tripolifosfato e pH



Para a recuperação o aumento da dosagem de amina levou a diminuição da recuperação de  $P_2O_5$ , Figura 56, isto devido a coleta de partículas mistas de silicato com apatita. A amina também teve o efeito mais expressivo na recuperação. Mas a elevação do pH teve efeito positivo na recuperação. Já o tripolifosfato teve efeito desprezível na recuperação.

Figura 56 - Efeitos principais (recuperação) das variáveis amina, tripolifosfato e pH



Na terceira etapa realizou-se planejamento fatorial de experimento focando na interação dos coletores (oleato e dodecilamina) com o reforçador (emulsão de óleo diesel e nonilfenol etoxilado, 1:1). As flotações foram realizadas em fase *rougher* e fase *cleaner*.

Assim, se fixou o pH em 8,5, o depressor metassilicato em 250 g/t, as variáveis foram dosagem de oleato de 500 a 700 g/t e a de emulsão de 105 a 343 g/t, e as respostas foram teor e recuperação de  $P_2O_5$ . A fase *rougher* com emulsão e oleato, permitiu através do gráfico de Pareto, Figura 57, observa que tanto o oleato quanto a emulsão são significantes para melhoria da resposta teor. O oleato apresentou maior influência do que a emulsão para as dosagens estudadas. Sendo que não há interação significativa de um reagente no outro para melhorar a variável resposta.

Da mesma maneira oleato e emulsão são significantes para a recuperação, Figura 58, sendo que os efeitos destes reagentes são ainda mais acentuados na resposta recuperação do que no teor, podendo entender isto pelo aprimoramento que tanto o oleato, quanto a emulsão causam na coleta da apatita.

Figura 57 - Influência da emulsão e oleato no teor

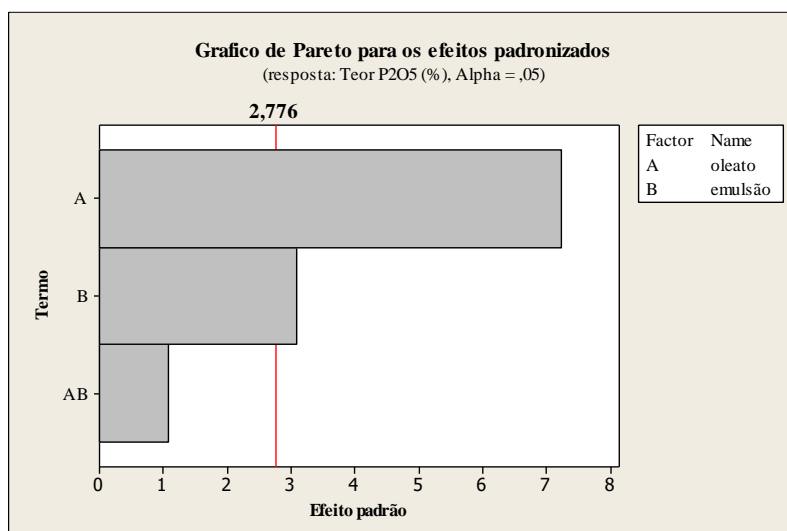
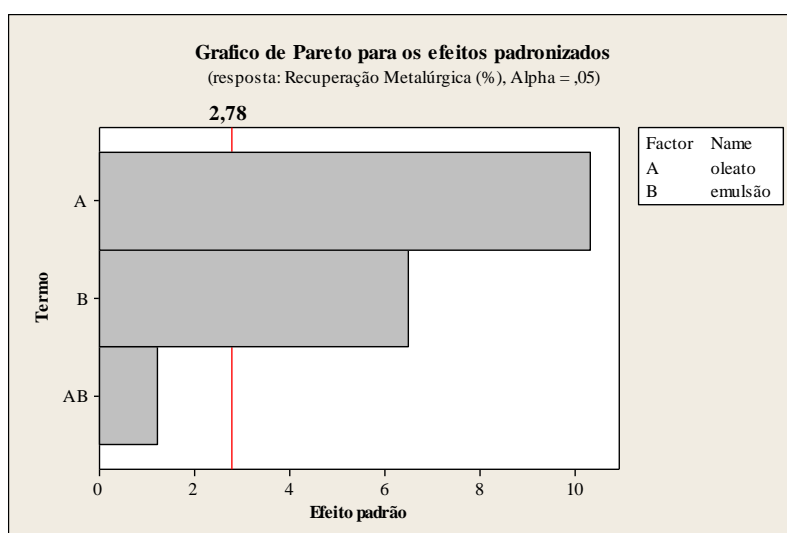


Figura 58 - Influência da emulsão e oleato na recuperação



O gráfico de cubo da resposta teor, Figura 59 mostra que com o aumento de oleato, emulsão ou de ambos a uma diminuição do teor. Sendo que a maior diminuição ocorre quando ambos, emulsão e oleato aumentam, isto sendo justificado pela coleta de partículas mistas. Nota-se, Figura 60, que para a resposta recuperação metalúrgica ocorre o contrário, já que a recuperação aumenta com o aumento das variáveis e tem-se o maior aumento para quando ambas as variáveis são acrescidas. Percebe-se que a flotação com 343 g/t de emulsão e 500 g/t de oleato obtém teor de 26% e recuperação de 84% alcançando novamente a meta do trabalho.

Figura 59 - Variação de teor para variação de oleato e emulsão

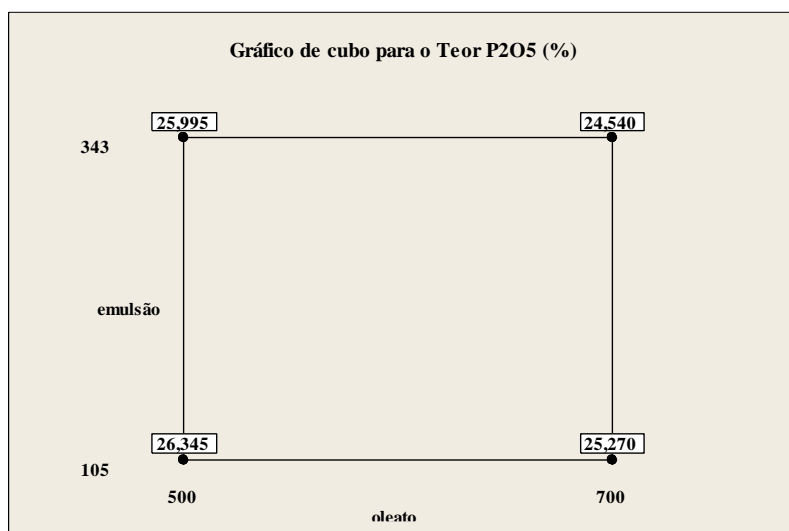


Figura 60 - Variação de recuperação metalúrgica para variação de oleato e emulsão



Os gráficos, Figura 61 e Figura 62, mostraram gradiente de teor e recuperação, respectivamente, entre as dosagens testadas de emulsão e oleato. Sendo percebido zonas favoráveis a recuperação e/ou ao teor objetivado pelo trabalho.

Figura 61 - Gráfico de linha de contorno do teor (oleato; emulsão)

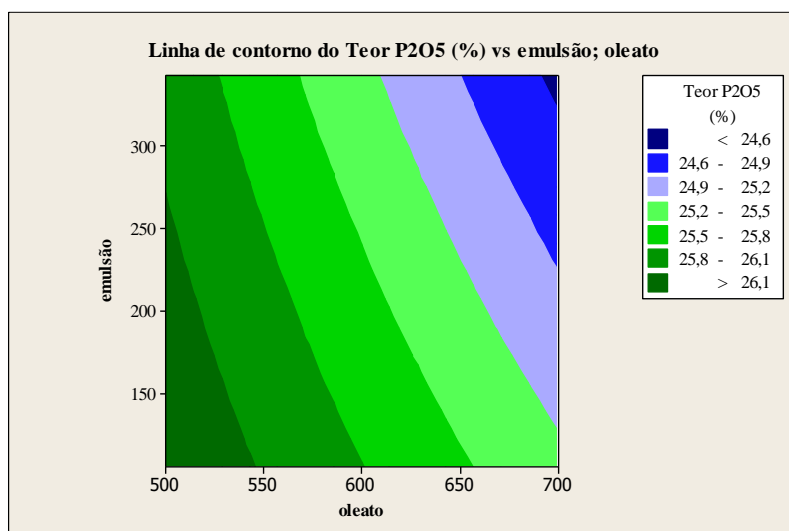
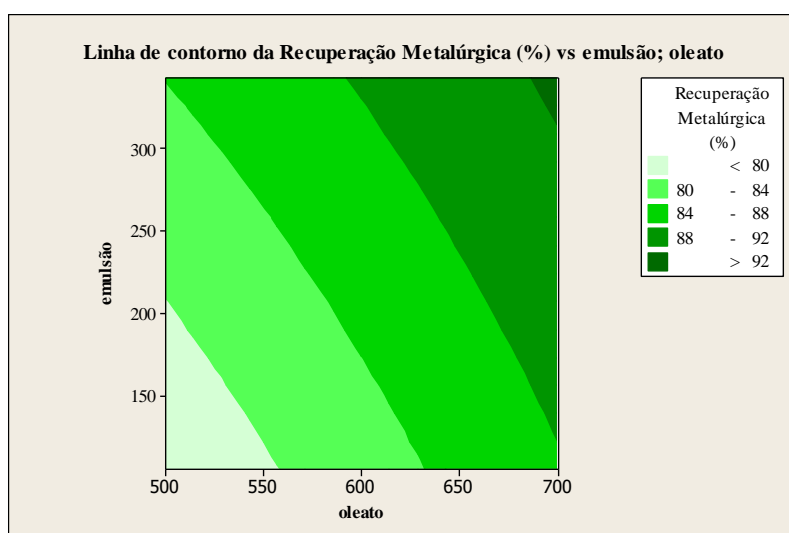
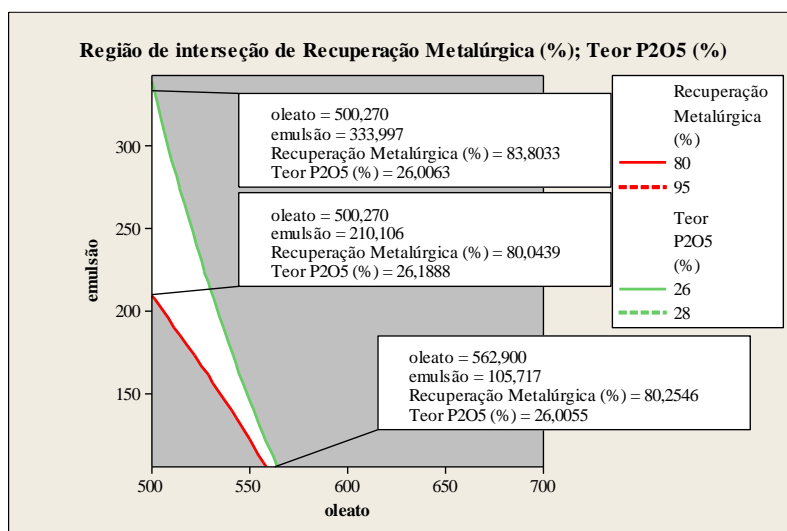


Figura 62 - Gráfico de linha de contorno da recuperação (oleato; emulsão)



A Figura 63 apresenta a região onde a flotação tende a atingir conjuntamente as respostas desejadas (teor 26% e recuperação 80% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Figura 63 - Região de recuperação e teor objetivados (emulsão e oleato)



Na fase *cleaner* com emulsão e amina, através do gráfico de Pareto, Figura 64, observa-se que apenas a dosagem da dodecilamina foi significante para melhoria da resposta teor. Assim também ocorreu para a recuperação, Figura 65, sendo que para a recuperação o efeito da variação da dosagem de emulsão foi praticamente nulo. Com isso, a adição de emulsão não foi relevante para melhoria das respostas, possivelmente devido a dificuldade da emulsão de realizar a extensão da cadeia da dodecilamina.

Figura 64 - Influência da amina e emulsão no teor

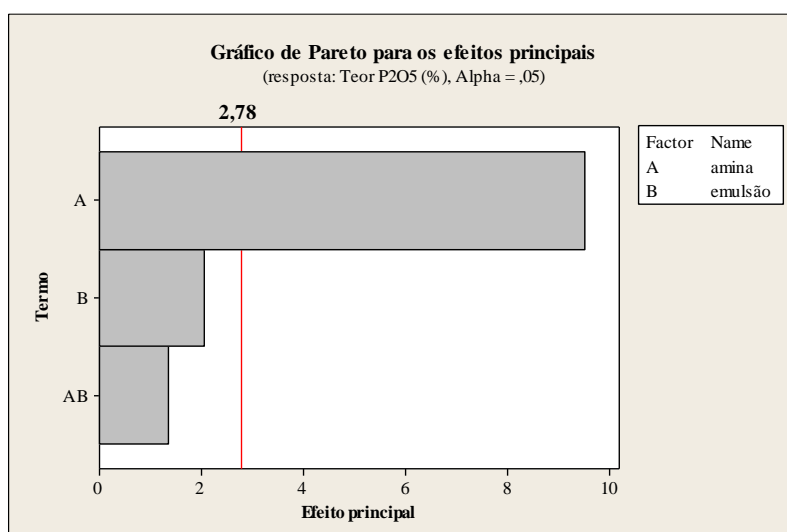
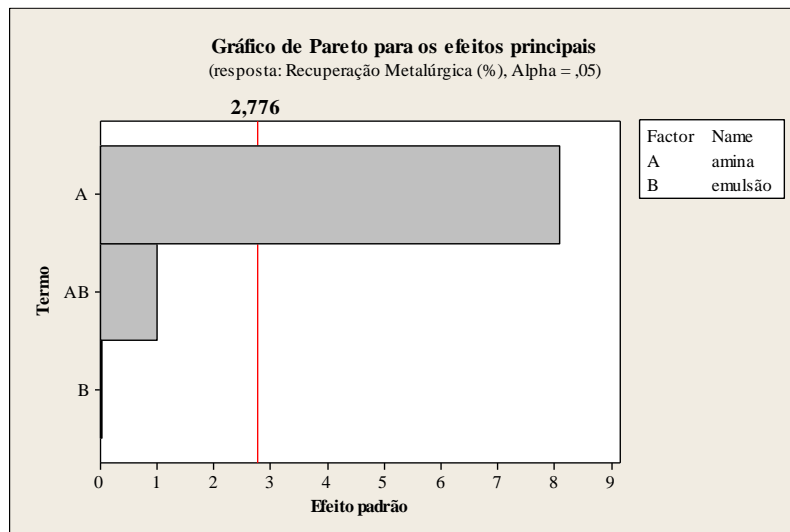




Figura 65 - Influência da amina e emulsão na recuperação



## 6. CONCLUSÃO

A deslamagem e escrubagem são etapas importantes para remoção da lama deletéria ao processo e causou enriquecimento de 5,35% no teor de  $P_2O_5$ .

A superfície da apatita é porosa e irregular o que pode elevar o consumo de reagentes e pode alojar lama.

A liberação da apatita é o principal problema para se obter elevação conjunta da recuperação e do teor.

O potencial zeta da apatita é muito baixo  $pH=2,27$ .

O metassilicato e tripolifosfato tiveram efeito dispersor pouco expressivo.

O oleato foi mais efetivo na recuperação que a amina. Mas necessita de metassilicato para aumentar a seletividade e do ajuste do pH para alcançar a meta.

O carbonato de sódio e a dextrina foram mais efetivos na depressão de apatita, mas ainda assim insatisfatórios. O tripolifosfato teve efeito negativo. A amina é seletiva mais possui alto consumo.

O processo *Crago Double Float* não foi efetivo. A flotação *rougher* com metassilicato e oleato obtiveram melhores respostas.

A adição de emulsão teve efeito reforçador no oleato uma vez que permitiu que se reduza a dosagem deste. Porém a emulsão não reforçou o efeito coletor da dodecilamina.

Conclui-se que foi possível atingir a meta de teor de 26% de  $P_2O_5$  e recuperação de 80% de  $P_2O_5$  com a adequação das dosagens de: oleato de sódio com e sem emulsão, metassilicato de sódio e ajuste do pH.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, R. O.; **Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de Itataia.** 2010. 200f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Metalurgia e Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2013.

AMARAL, A. J. R., **Principais depósitos minerais do Brasil. Rochas e minerais industriais**, vol. 4 parte C, BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Coordenação-geral de Carlos Schobbenhaus, Emanuel Texeira de Queiroz e Calos Eduardo Silva Coelho, Co-edição DNPM/CPRM, Brasília, 1997, p. 3-16.

ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C., **Flotação: o estado da arte no Brasil.** In: ARTHUR PINTO CHAVES. Coleção teoria e prática do tratamento de minério; vol. 4, Ed. Signus, São Paulo, 2006. p. 1- 30.

BALTAR, C. A. M., **Flotação no tratamento de minérios.** Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, Ed. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008. p. 1- 211.

BARROS, L. A. F., **Concentração de minérios fosfáticos.** In: CHAVES, A. P., **Flotação: o estado da arte no Brasil.** Coleção teoria e prática do tratamento de minérios; vol. 4, Ed. Signus Editora, São Paulo 2006. p. 83-122.

BRANDÃO, P. R. G.; PEREIRA, A. M. T., **Ácidos graxos insaturados (isômeros cis/trans) e saturados na flotação seletiva de minerais levemente solúveis.** In: SALUM, M. J. G. E CIMINELLI, V. S. T., **FLOTAÇÃO: fundamentos, prática e meio ambiente**, Publicado pela Associação Brasileira de Tecnologia Mineral, Belo Horizonte, 1992. p. 20-38.

BULATOVIC, S. M., **Handbook of flotation reagents. Chemistry Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores.** Oxford, Vol. 1, Ed. Elsevier Science & Technology Books, Oxford, UK, 2007. p. 5-122.

CAIRES, L. G.; BRANDÃO, P. R. G., **Óleos vegetais saponificados como coletores na flotação de um minério fosfático.** In: Salum, M. J. G. E CIMINELLI, V. S. T., **FLOTAÇÃO: fundamentos, prática e meio ambiente**, Publicado pela Associação Brasileira de Tecnologia Mineral, Belo Horizonte, 1992. p. 70

CASTRO, L. N.; MELGAR R. J., **Capítulo 3 - Fosfatos**, In: NIELSON H. E SARUDIANSKY, **Minerales para la agricultura en Latinoamérica**. Argentina, 2005, p. 39-60.

DANA, J. D.; HURLBUT, C. S. Jr. **Manual de mineralogia**. Livros Técnicos e Científicos Ed. 3ª Edição. 1981. p. 364-526.

DARDENNE, M. A.; FREITAS-SILVA, F. H., SANTOS, G. M., SOUZA, J. F. C.. **Principais depósitos minerais do Brasil: rochas e minerais industriais**, vol. 4 parte C, BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Coordenação-geral de Carlos Schobbenhaus, Emanuel Texeira de Queiroz e Calos Eduardo Silva Coelho, Co-edição DNPM/CPRM, Brasília, 1997, p. 113-121.

EL-SHALL, H.; WIEGEL, R.; ZHANG, P., **Phosphate Rock**. In: JESSICA ELZEA KOGAL, J. E. *et al.*, **Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses**. 7 Ed., Editora Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Colorado USA, 2006, p. 703-722.

FERNANDES, M. L. S., **Petrografia macroscópica das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas**. In: Geraldo Norberto Chaves Sgarbi, 2. ed. rev. e ampl., Editora UFMG, Belo Horizonte, 2012. p. 81-179.

FONSECA, D. S., **Fosfato**. In: BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Sumário Mineral 2014: DNPM, 2014. p. 70-71.

GOOGLE, Google Maps, **Lagamar, MG à Belo Horizonte, MG**. 2017. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps/dir/Belo+Horizonte+-+MG/Lagamar+-+MG/@18.3514533,-46.4681168,9z/data=!4m13!4m12!1m5!1m1!1s0xa690cacacf2c33:0x5b35795e3ad23997!2m2!1d-43.9344931!2d-19.9166813!1m5!1m1!1s0x94aed60b5b68de63:0x73863285101c27f9!2m2!1d-46.8067755!2d-18.1763834?hl=pt-BR>. Acessado em: 02/02/2017.

HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P., **Flotation of salt-type minerals**. In: FUERSTENAU, M. C., **Flotation: A. M. Gaudin memorial volume**, Vol. 1, Ed. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York, USA, 1976. p. 197-272.

KAWATRA, S. K.; CARLSON, J. T., **Beneficiation of phosphate ore**. Ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. Colorado, USA, 2014. p. 21-40.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**, Ed. 23ª, Bookman, 2012. p. 371 - 563

KLIMPEL, R. R., **A Review of Amine Chemicals Used in the Flotation of Silica**. In: ZHANG, P.; EL-SHALL, H.; WIEGEL, R., **Beneficiation of phosphates: advances in research and practice**. Ed.Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.Colorado, USA, 1999. p. 67.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; CASTRO, N. F.; SILVA, R. E. C., **Capítulo 3 - Fosfatos**. In: NIELSON H. E SARUDIANSKY, **Minerales para la agricultura en Latinoamérica**. Argentina, 2005, p. 83-127.

LASKOWSKI, J. S., **Frothing in Flotation II**. In: LASKOWSKI, J.S. E WOODBURN E. T., vol. 2, Ed. Gordon and Breach Science, Holanda, 1998. p. 43.

LEAL FILHO, L. S.,**Influence of Some Modifying Agents on the Separation of Apatite/Silicate by Froth Flotation**. In: ZHANG, P.; EL-SHALL, H., WIEGEL, R., **Beneficiation of phosphates: advances in research and practice**. Ed.Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc.Colorado, USA, 1999. p. 41-52.

LEAL FILHO, L. S.; CHAVES, A. P.; OLIVEIRA, R. N., **Influência da composição iônica da polpa no desempenho da flotação aniônica direta de um minério fosfatado**. In: SALUM, M. J. G.; CIMINELLI, V. S. T., **FLOTAÇÃO: fundamentos, prática e meio ambiente**, Publicado pela Associação Brasileira de Tecnologia Mineral, Belo Horizonte, 1992. p. 100- 115

LEJA, J., **Surface chemistry of froth flotation**. Editora: Plenum Press, New York, 1982. p.1-664.

LUZ. A. B.; FREITAS. F. A., **Agrominerais - Fosfato** . In: LUZ, A. B. e LINS, F. A. F.. **Rochas & Minerais Industriais**. 2 Ed. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 141-171.

MANNING D. A. C., **Introduction to Industrial Minerals** , Department of Geology, University of Manchesster, Ed. Chapman & Hall, London, UK, 1995. p.2-15.

McKELVEY. V. E., **Phosphate Deposits**. Geological Survey Bulletin 1252-D, Washington, USA, 1967.

MISHRA, S. K.,**“Anionic collectors in nonsulfide mineral flotation,” Reagents in Mineral Technology**, In: SOMASUNDARAN, P. E MOUDGIL, B. M., **Surfactant Science Series**, Vol. 27, Marcel Dekker, New York, 1988. p. 195-217.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C., **Química de superfície na flotação**. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; França, S. C. A., **Tratamento de Minérios**. 5ª edição, Ed. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2010, p. 399.

NEVES, I. D.; ASSIS, S. M.; PERES, A. E. C., **Aspectos da interação amido/ ácido graxos na formação de espumas aquosas e mineralizadas**. In: SALUM, M. J. G.; CIMINELLI, V. S. T., **FLOTAÇÃO: fundamentos, prática e meio ambiente**., Publicado pela Associação Brasileira de Tecnologia Mineral, Belo Horizonte, 1992. p. 306.

NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J.. **Colloidal Science of flotation**. In: NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J.. Surfactant Science Series. Vol. 118. Ed.: Marcel Dekker, Inc. New York USA, 2004. p. 3-27.

NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C., **Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão**. Série Tecnologia Mineral, Número 89, Ed. CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2011. p. 1- 42. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/series/serie-tecnologia-mineral>. Acessado: 15/09/2016.

OLIVEIRA, M. S.. **Minério fosfático sílico-carbonatado: estudo fundamental**. 2007. p. 207. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

PERES, A. E. C.; ARAUJO, A.C.; EL-SHALL, H.; ZHANG, P.; ABDEL-KHALEK, N. A., **Part 5- Plant Practice: Nonsulfite Minerals**. In: FUERSTENAU, M. C.; JAMESON, G.; YOON, R. H., **FROTH FLOTATION: A Century of Innovation**. Ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Colorado, USA, 2007. p.845-857.

PERES, A. E. C.; COELHO, E. M.; ARAUJO, A. C., **Capítulo 3 - Flotação, espessamento, filtragem, deslamagem e floculação seletiva. Tratamento de minério e hidrometalurgia. In Memória Professor Paulo Abid Andery**. Fundação Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco. Recife, 1980. p. 205.

RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation: Fundamentals**. 2. Ed. Montreal: Kluwer Academic Plenum Publishers, v.1, 2004a. p. 1-48.

RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation: Reagents and mechanisms**. 2. Ed. Montreal: Kluwer Academic Plenum Publishers, v.2, 2004b. p. 351-673.

RODRIGUES, A. J.; BRANDÃO, P. R. G., **Influência de propriedades cristaloquímicas na flotabilidade das apatitas com oleato de sódio**. In: SALUM, M. J. G.; CIMINELLI, V. S. T., **FLOTAÇÃO: fundamentos, prática e meio ambiente**, Publicado pela Associação Brasileira de Tecnologia Mineral, Belo Horizonte, 1992. p. 83.

SANCHES, A. L., **Fosforitos neoproterozóicos dos grupos Vazante (MG) e Una (BA): origem, idades e correlações**. 2012. p. 140. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Geologia. Universidade Federal da Bahia. Salvador.

SILVA, J.P.P.; BALTAR, C.A.M.; LEITE, J.Y.P.; PERES, A.E.C., **Elucidação da ação do silicato de sódio como depressor na flotação de calcita e quartzo**. XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiás, 2013.

SIS, H.; CHANDER, S., **Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review**. Minerals Engineering, v. 16, N<sup>o</sup>. 7, 2003, p. 575-577.

SP COMBUSTÍVEIS, **FISPQ - Ficha de informações de segurança de produto químico: óleo diesel B2 interior óleo diesel B2 metropolitano**. Rio de Janeiro/RJ, Disponível em: <http://spdistribuidora.com/administrador/docs/manual/6.pdf> , Acessado em: 29/11/2016.

TAGGART, A. F., **Handbook of Mineral Dressing: Ores and Industrial Minerals**, Sexta edição, Ed. CHAPMAN & HALL LIMITED, New York, USA, 1956. p. 12-12 à 12-124.

TANAKA, Y.; KATAYAMA, N.; ARAI, S.. **“Reagents in Phosphate Flotation,” Reagents in Mineral Technology**, In: SOMASUNDARAN, P. E MOUDGIL, B. M., Surfactant Science Series, Vol. 27, Marcel Dekker, New York, 1988. p. 645-660.

ULIANA, D., **Caracterização tecnológica do minério de fosfato do complexo alcalino de Serra do Salitre, MG - Área Fosfertil**. 2010. p.210, Dissertação de mestrado. Escola Politécnica de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, USP, São Paulo.

VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C.; ARAUJO, A.C., **Adsorção de coletores aniônico em silicatos**. Revista Escola de Minas, v. 58, n. 3, p. 207-212, 2005b.

VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C.; ARAUJO, A.C., **Princípios da flotação de silicatos**. In: ARTHUR PINTO CHAVES. Coleção teoria e prática do tratamento de minério; vol. 4, Ed. Signus, São Paulo, 2006. p. 246- 315.

WEBMINERAL, **Phosphorus (P) Element Properties**. Disponível em: [http://www.webmineral.com/chem/Chem-P.shtml#.WBseN\\_krLIU](http://www.webmineral.com/chem/Chem-P.shtml#.WBseN_krLIU), 2016. Acessado em: 12/09/2016.

WILLS, B. A.; NAPIER-MUNN, T.J., **Will's Mineral Processing Technology: an introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery**, 7<sup>a</sup> edição, Ed. Elsevier, Oxford, UK, 2006. p. 268-270.

ZAPATA, F.; ROY, R.N., **Use of phosphate rocks for sustainable agriculture**. In: ZAPATA, F. e ROY, R. N.. **AGP - Fertilizer and Plant Nutrition Bulletins**, ed. 13, FAO, Itália, 2004. p. 17-19.

ZHANG, P.; YU, Y.; HANSON, H.; SNOW, R., **Fundamentals and Practical Implications of the Role of Polymers in Separating Silica from Phosphate**. In: ZHANG, P.; EL-SHALL, H.; WIEGEL, R., **Beneficiation of phosphates: advances in research and practice**. Ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. Colorado, USA, 1999. p. 41-52.