



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS CONTAMINANTES NA
FLOTAÇÃO DE APATITA EM COLUNA**

Mariana Alves dos Santos

Uberlândia
2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS CONTAMINANTES NA FLOTAÇÃO DE
APATITA EM COLUNA**

Mariana Alves dos Santos

**Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química, da
Faculdade de Engenharia Química, área de
concentração em Pesquisa e Desenvolvimento
de Processos Químicos.**

Uberlândia - MG

2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S237e Santos, Mariana Alves dos, 1984-
Estudo da influência de íons contaminantes na flotação de apatita em coluna [manuscrito] / Mariana Alves dos Santos. - 2010.
149 f. : il.

Orientadores: Marcos Antonio de Souza Barrozo e Carlos Henrique Ataíde

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

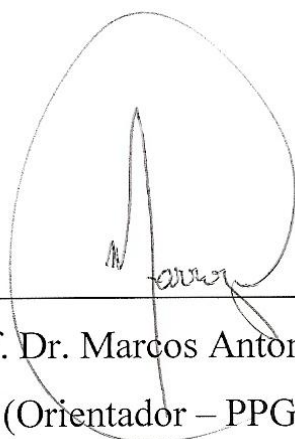
Inclui bibliografia.

1. Flotação - Teses. 2. Apatita - Teses. 3. Fertilizantes - Teses. I. Barrozo, Marcos Antônio de Souza. II. Ataíde, Carlos Henrique. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

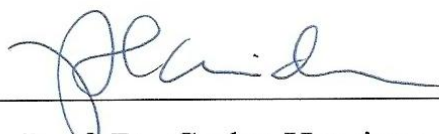
CDU: 622.765

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIANA ALVES DOS SANTOS SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 22/02/2010.

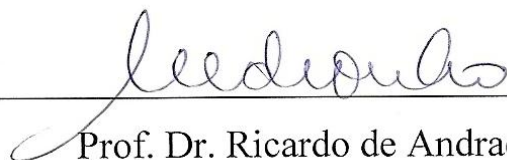
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo
(Orientador – PPG – FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
(Orientador – PPG – FEQUI/UFU)



Prof. Dr. Ricardo de Andrade Medronho
(Escola de Química/UFRJ)



Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
(FEQUI/UFU)

À minha família,
Maria da Conceição (mãe), Maurício (pai),
Breno e Fernando (irmãos)

E ao meu amor,
Fabiano Capponi

AGRADECIMENTOS

De início, agradeço a Deus por permitir minhas conquistas até o momento e não faltar nos períodos mais difíceis.

À minha amada família: minha querida mãe, Maria da Conceição Alves, que indiscutivelmente sempre contei com seu apoio, carinho e atenção; meu pai, Maurício José dos Santos, pelo exemplo de esforço e dedicação; aos meus irmãos, Breno e Fernando pelo constante incentivo.

Ao meu grande amor, Fabiano Capponi, sempre ao meu lado com seu forte apoio, carinho, compreensão e dedicação, cuja orientação contribuiu enormemente para a execução deste trabalho.

Ao Prof. Marcos Antônio de Souza Barrozo, pela confiança, paciência e empenho, fundamentais para o meu amadurecimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde pelo apoio e atenção dispensada.

Ao Prof. Luiz Gustavo Vieira Martins e Ubirajara Coutinho Filho, agradeço pela contribuição na correção e enriquecimento desta dissertação.

Ao amigo Ricardo Corrêa de Santana, que muito contribuiu para a realização deste trabalho com sua amizade e companheirismo e sua inquestionável disposição e cooperação durante todo o mestrado.

Aos alunos de IC: Larissa, Carol, Mariana, Rodrigo e Thiago que colaboraram diretamente na parte experimental, minha gratidão.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

À Bunge Fertilizantes, por ter cedido as amostras de minério e reagentes, necessários para a realização dos experimentos, e também por ter fornecido as análises químicas de caracterização das amostras.

À todos os meus amigos do curso de engenharia química: Ferraz, Giovana, Marina Fontes, Marina Seixas, Matheus, Nádia, Viviane, Stefânia, Stela Mara (*in memoriam*) e amigas companheiras de república Carina, Michele e Flaviane pela amizade, apoio e compreensão sempre presentes.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iv
Lista de Símbolos.....	v
Lista de Abreviaturas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	07
2.1 – Fósforo.....	07
2.1.1 – Minério de Fosfato.....	08
2.1.1.1 – Apatita.....	09
2.1.1.2 – Origem e Tipo de Depósitos Fosfáticos.....	10
2.1.1.3 – Beneficiamento de Minério Fosfático.....	12
2.2 – Caracterização Mineralógica.....	14
2.3 – Flotação no Tratamento de Minérios.....	15
2.3.1 – Perspectiva Histórica.....	17
2.3.2 – Princípios da Flotação.....	18
2.3.2.1 – Probabilidade de Flotação.....	20
2.3.3 – Reagentes da Flotação.....	23
2.3.3.1 – Coletores.....	24
2.3.3.2 – Espumantes.....	26
2.3.3.3 – Modificadores ou Reguladores.....	27
2.3.4 – Equipamentos de Flotação.....	28
2.3.4.1 – Máquinas Mecânicas.....	28
2.3.4.2 – Máquinas Pneumáticas.....	29
2.3.4.3 – Colunas de Flotação.....	30
2.4 – Tópicos em Química de Superfície na Flotação.....	37
2.4.1 – Tensão Superficial.....	39
2.4.2 – Hidrofobicidade e a Flotação.....	41
2.4.3 – A Dupla Camada Elétrica e o Potencial Zeta.....	42
2.4.4 – Flotação de Minerais Levemente Solúveis.....	46
2.4.4.1 – Influência de Espécies Iônicas na Flotação de Apatita.....	50

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 – Materiais.....	59
3.1.1 – Minério.....	59
3.1.2 – Reagentes.....	61
3.2 – Caracterização das Amostras da Alimentação e da Água Utilizada para a Realização dos Testes.....	61
3.2.1 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	61
3.2.2 – Análise Granulométrica.....	62
3.2.3 – Difração de Raios <i>Laser</i>	64
3.2.4 – Caracterização da Água Utilizada na Realização dos Testes.....	67
3.3 – Descrição do Equipamento e da Unidade Experimental	68
3.4 – Procedimentos Preliminares de Operação da Unidade de Flotação.....	70
3.5 – Procedimento de Condicionamento do Minério.....	70
3.6 – Operação da Coluna de Flotação.....	71
3.7 – Caracterização das Amostras dos Produtos da Flotação.....	71
3.8 – Planejamento Experimental.....	72
3.8.1 – Testes Preliminares.....	72
3.8.2 – Avaliação do Efeito Individual de Cada Espécie Iônica.....	73
3.8.2.1 – Partículas Grossas.....	74
3.8.2.2 – Partículas Finas.....	75
3.8.3 – Planejamento Composto Central.....	75
3.8.3.1 – Influência dos Íons a Baixas Concentrações de Contaminantes.....	76
3.8.3.2 – Influência dos Íons a Altas Concentrações de Contaminantes.....	77
3.8.4 – Avaliação dos Resultados de Flotação.....	78
 CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 81
4.1 – Resultados dos Ensaios de Flotação.....	81
4.1.1 – Resultados dos Testes Preliminares.....	81
4.1.2 – Resultados da Avaliação do Efeito Individual de Cada Espécie Iônica.....	82
4.1.2.1 – Partículas Grossas.....	82
4.1.2.2 – Partículas Finas.....	89
4.1.3 – Resultados do Planejamento Composto Central.....	98
4.1.3.1 – Influência dos íons a Baixas Concentrações de Contaminantes.....	98
4.1.3.2 – Influência dos íons a Altas Concentrações de Contaminantes.....	109

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....	113
5.1 – Conclusões.....	113
5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117
ANEXOS.....	123
Anexo I – Resultados da Caracterização Química das Amostras do Concentrado e do Rejeito.....	123
APÊNDICES.....	133
Apêndice I – Procedimentos para a Preparação dos Reagentes.....	133
Apêndice II – Superfícies de Resposta para a Recuperação de Apatita e para o Teor de P ₂ O ₅ em Função das Variáveis Independentes.....	139
Apêndice III – Tratamento Estatístico do Planejamento do Tipo Composto Central (PCC) a Baixas Concentrações de Contaminantes.....	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Balanço de oferta e demanda de fósforo no Brasil	8
Figura 2.2 – Mineral apatita	9
Figura 2.3 – Reservas mundiais de rocha fosfática	12
Figura 2.4 – Mecanismos de recuperação	19
Figura 2.5 – Fenômeno de “captura” (colisão + adesão) de partículas de diâmetro d_p por bolhas de diâmetro d_b dentro do raio crítico r_c . Comparação entre bolhas grandes (a) e bolhas pequenas (b).....	21
Figura 2.6 – Fenômeno de captura bolha-partícula. (a) aproximação (b) colisão (c) indução - tempo de adelgaçamento do filme líquido (d) ruptura do filme líquido e formação do ângulo de contato	23
Figura 2.7 – Atuação do coletor na etapa de colisão-adesão bolha-partícula.....	25
Figura 2.8 – Esquema de banco de células mecânicas	29
Figura 2.9 – Célula Jameson	30
Figura 2.10 – Esquema básico de uma coluna de flotação	32
Figura 2.11 – Representação esquemática da origem da tensão superficial	40
Figura 2.12 – Variação da tensão superficial em função da concentração do soluto	40
Figura 2.13 – Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa em equilíbrio	41
Figura 2.14 – Estrutura da dupla camada elétrica	43
Figura 2.15 – Modelo de Stern da dupla camada elétrica e distribuição do potencial eletrostático	44
Figura 2.16 – Comportamento da apatita e da calcita individualmente (a) e mistura de ambas na proporção de 1:1 (b)	47
Figura 2.17 – Diagrama de concentração logarítmica para 1×10^{-3} mol/L de cálcio	49
Figura 2.18 – Diagrama de concentração logarítmica para 1×10^{-4} mol/L de magnésio	49
Figura 2.19 – Diagrama de distribuição de espécie para 1×10^{-3} mol/L de fosfato	49
Figura 2.20 – Diagrama de concentração logarítmica para 1×10^{-4} mol/L de fluoreto	50
Figura 2.21 – Influência dos íons na recuperação da barita	52
Figura 2.22 – Influência dos íons na recuperação da apatita	53
Figura 2.23 – Efeito do tempo de residência e da concentração de sólidos sobre a concentração de íons cálcio (a) e de íons magnésio (b) em pH final médio de 7,87	54
Figura 2.24 – Diagrama de estabilidade da apatita-calcita-dolomita para o teste com 40% de sólidos e concentração de magnésio de 5×10^{-4} Kmol/m ³	55

Figura 2.25 – Flotabilidade da apatita, calcita e dolomita, em pH 8, para: (a) minério flogopitítico na presença de íons cálcio e magnésio na proporção de 1:1 para uma concentração de oleato de potássio fixa em 13,34 mg/L e (b) minério foscorítico na presença de íons cálcio e magnésio na proporção de 2:1 para uma concentração de oleato de potássio fixa em 10,67 mg/L	56
Figura 2.26 – Flotabilidade da apatita, calcita e dolomita do minério flogopitítico, em pH 8, para uma concentração fixa de oleato de potássio (13,34 mg/L) e íons cálcio e magnésio (30 mg/L) para (a) Renex e (b) Tergitol	56
Figura 3.1 – Fluxograma simplificado da Usina de Concentração da Bunge Fertilizantes com as posições de coleta das amostras	60
Figura 3.2 – Distribuição granulométrica para a alimentação ALG1	66
Figura 3.3 – Distribuição granulométrica para a alimentação ALG2	67
Figura 3.4 – Distribuição granulométrica para a alimentação ALF3	67
Figura 3.5 – Unidade experimental	68
Figura 3.6 – Representação esquemática da unidade experimental	69
Figura 4.1 – Influência dos íons contaminantes na recuperação de apatita - alimentação de grossos (ALG1)	84
Figura 4.2 – Concentrado de apatita onde a água utilizada no teste foi contaminada com 200 ppm de magnésio	85
Figura 4.3 – Consumo de NaOH a 10% durante o condicionamento da polpa - alimentação de grossos (ALG1)	86
Figura 4.4 – Influência dos íons contaminantes no teor de P_2O_5 - alimentação de grossos (ALG1)	87
Figura 4.5 – Influência dos íons contaminantes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação ao Fe_2O_3 - alimentação de grossos (ALG1)	88
Figura 4.6 – Influência dos íons contaminantes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação a SiO_2 - alimentação de grossos (ALG1)	89
Figura 4.7 – Influência dos íons contaminantes na recuperação de apatita - alimentação de finos naturais (ALF3)	92
Figura 4.8 – Consumo de NaOH a 10% durante o condicionamento da polpa - alimentação de finos naturais (ALF3)	93
Figura 4.9 – Influência dos íons contaminantes no teor de P_2O_5 - alimentação de finos naturais (ALF3)	94
Figura 4.10 – Influência dos íons contaminantes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação ao Fe_2O_3 - alimentação de finos naturais (ALF3)	95
Figura 4.11 – Influência dos íons contaminantes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação ao SiO_2 - alimentação de finos naturais (ALF3)	96
Figura 4.12 – Influência dos íons na qualidade da espuma (ALF3): (a) teste branco, (b) teste com 500 ppm de fluoreto, (c) teste com 500 ppm de cálcio e (d) teste com 500 ppm de magnésio	97

Figura 4.13 – Influência dos íons na sedimentação dos produtos da flotação (ALF3): (a) teste com 500 ppm de fósforo - concentrado, (b) teste com 200 ppm de magnésio - concentrado, (c) teste com 500 ppm de fósforo - rejeito e (d) teste com 200 ppm de magnésio - rejeito	98
Figura 4.14 – Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons magnésio e fosfato, para concentrações dos íons cálcio e fluoreto nos níveis centrais de 15 e 7,5 ppm, respectivamente	103
Figura 4.15 – Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons cálcio e fosfato, para concentrações dos íons fluoreto e magnésio nos níveis centrais de 7,5 e 22,5 ppm, respectivamente	104
Figura 4.16 – Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons fluoreto e fosfato, para concentrações dos íons cálcio e magnésio nos níveis centrais de 15 e 22,5 ppm, respectivamente .	105
Figura 4.17 – Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons magnésio e fluoreto, para concentrações dos íons cálcio e fosfato nos níveis centrais de 15 e 7,5 ppm, respectivamente	105
Figura 4.18 – Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons magnésio e fluoreto, para concentrações dos íons cálcio e fosfato nos níveis centrais de 15 e 7,5 ppm, respectivamente	106
Figura 4.19 – Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons fluoreto e fosfato (P), para concentrações dos íons cálcio e magnésio nos níveis centrais de 15 e 22,5 ppm, respectivamente	107
Figura 4.20 – Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons magnésio e cálcio, para concentrações dos íons fluoreto e fosfato no nível central de 7,5 ppm cada um	108
Figura 4.21 – Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons magnésio e fosfato, para concentrações dos íons cálcio e fluoreto nos níveis centrais de 15 e 7,5 ppm, respectivamente	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Minerais do grupo da apatita.....	10
Tabela 2.2 – Métodos de concentração em função da propriedade diferenciadora	16
Tabela 2.3 – Principais usinas de flotação em operação no Brasil	36
Tabela 2.4 – Concentração limite dos íons presente na água de processo.....	53
Tabela 3.1 – Composição química das amostras de alimentação	62
Tabela 3.2 – Análise Granulométrica da Alimentação 1 dos Grossos	63
Tabela 3.3 – Análise Granulométrica da Alimentação 2 dos Grossos	63
Tabela 3.4 – Análise Granulométrica da Alimentação 3 dos Finos Naturais	64
Tabela 3.5 – Resultados da regressão para o modelo RRB e diâmetro médio de Sauter	66
Tabela 3.6 – Análise química da água	68
Tabela 3.7 – Testes preliminares	73
Tabela 3.8 – Condições operacionais	73
Tabela 3.9 – Influência dos contaminantes no desempenho da flotação de partículas grossas	74
Tabela 3.10 – Parâmetros operacionais de flotação.....	74
Tabela 3.11 – Influência dos contaminantes no desempenho da flotação de partículas finas	75
Tabela 3.12 – Influência dos íons a baixas concentrações de contaminantes - PCC	76
Tabela 3.13 – Influência dos íons a altas concentrações de contaminantes - PCC	77
Tabela 4.1 – Resultados dos testes preliminares	81
Tabela 4.2 – Valores médios dos testes branco	82
Tabela 4.3 – Resultados da influência dos contaminantes no desempenho da flotação de partículas grossas	83
Tabela 4.4 – Resultados da influência dos contaminantes no desempenho da flotação de partículas finas	90
Tabela 4.5 – Resultados da influência dos íons a baixas concentrações - PCC	99
Tabela 4.6 – Faixa experimental e adimensionalização das variáveis estudadas.....	101
Tabela 4.7 – Variáveis significativas para recuperação de apatita	102
Tabela 4.8 – Variáveis significativas para teor de P ₂ O ₅	102
Tabela 4.9 – Resultados da influência dos íons a altas concentrações - PCC	110

LISTA DE SÍMBOLOS

\underline{B}	matriz das interações
\underline{b}	vetor dos termos isolados
D'	parâmetro estimado do modelo RRB
d_b	diâmetro da bolha de ar
d_p	diâmetro da partícula
d_{50}	diâmetro da partícula no qual 50 % das partículas alimentadas são separadas no underflow
\bar{d}	diâmetro médio de Sauter
M_A	massa do minério na alimentação
M_F	massa flotada
N	parâmetro estimado do modelo RRB
P	probabilidade de flotação
P_a	probabilidade de adesão bolha-partícula
P_{ah}	probabilidade de flotação por arraste hidrodinâmico (<i>entrainment</i>)
P_{arr}	probabilidade de flotação por arraste
P_c	probabilidade de colisão bolha-partícula
P_f	probabilidade de flotação real
P_o	probabilidade de flotação por oclusão em agregados (<i>entrapment</i>)
P_p	probabilidade de permanência do agregado bolha-partícula (resistência)
P_{sc}	probabilidade de flotação por arraste de lamas (<i>slime coating</i>)
P_t	probabilidade de transferência ao produto flotado
$RS_{Fe_2O_3}$	razão de seletividade da separação de P_2O_5 em relação a Fe_2O_3
RS_{SiO_2}	razão de seletividade da separação de P_2O_5 em relação a SiO_2
r_c	raio crítico
X	fração acumulativa
x	variáveis na forma quadrática
x_A	teor de CaO na alimentação
x_C	teor de CaO na massa flotada
\hat{y}	respostas estudadas

γ_{LG}	tensão superficial na interface líquido-gás
γ_{SG}	tensão superficial na interface sólido-gás
γ_{LG}	tensão superficial na interface líquido-gás
θ	ângulo de contato entre partícula e bolha
σ_d	carga superficial da fase dispersa
σ_0	carga superficial
ψ_0	potencial eletrostático da superfície
ψ_d	potencial eletrostático da camada difusa
ψ_δ	potencial eletrostático da camada de Stern
ψ_ξ	potencial zeta

LISTA DE ABREVIATURAS

PCC	Planejamento Composto Central
IDP	Íons Determinantes do Potencial
PIH	Plano Interno de Helmholtz
PEH	Plano Externo de Helmholtz
DCE	Dupla Camada Elétrica
PCZ	Ponto de Carga Zero
PIE	Ponto Isoelétrico
OV	Overflow
UD	Underflow
OCS	Overflow da Classificação
CFN	Concentrado de Finos Naturais
RFN	Rejeito de Finos Naturais
CFG	Concentrado de Finos Gerados
RFG	Rejeito de Finos Gerados
CAG	Concentrado Apatítico Grosso
RAG	Rejeito Apatítico Grosso
RR	Rejeito da Flotação Cleaner do Remoído
CA	Concentrado Apatítico
GCA	Grosso Concentrado Apatítico
FCA	Fino Concentrado Apatítico

RESUMO

Elemento insubstituível para a vida, o fósforo constitui o principal componente da apatita, mineral presente na rocha fosfática. O crescente aumento da produtividade na agricultura não seria possível sem o uso dos fertilizantes. Entretanto, por ser um recurso não-renovável, o fósforo está suscetível ao esgotamento. A exploração dos depósitos economicamente lavráveis de minério fosfático leva a grandes perdas de fósforo na etapa de beneficiamento. Contrariamente, a demanda por fertilizantes no país só aumenta. Atualmente, mais da metade da produção mundial de concentrado fosfático é produzido por flotação. A coluna de flotação tem se mostrado adequada ao beneficiamento de minérios complexos e de baixos teores, caso das reservas brasileiras, e também de granulometria mais fina. No entanto, a dificuldade em concentrar minérios de origem ígnea pode ser agravada quando em presença de íons dissolvidos na água de processo empregada na flotação, uma vez que a água recirculada aumenta a concentração iônica presente. De acordo com a literatura, o processo de concentração da apatita é fortemente afetado pela presença de espécies iônicas, uma vez que estas interagem com a superfície da partícula de apatita alterando a eficiência do processo de flotação. Sendo assim, este trabalho teve por objetivo avaliar a influência que a água contaminada com os íons F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} acarreta no desempenho da flotação em coluna de apatita, ou seja, na recuperação, teor de P_2O_5 e seletividade do processo, para minério de granulometria grossa e fina, e, por meio de planejamento do tipo composto central (PCC), a influência destes mesmos íons na recuperação e teor de P_2O_5 para baixas e altas concentrações de contaminantes. Os resultados obtidos permitem concluir que o efeito individual de cada íon estudado proporcionou uma substancial queda na recuperação, apresentando diferente sensibilidade em relação à faixa granulométrica empregada. Os resultados mais expressivos de queda na recuperação são referentes aos contaminantes cálcio e fosfato, onde o primeiro teve uma redução máxima na recuperação de 58 e 51% para o material grosso e fino, respectivamente, em virtude do cálcio consumir o coletor, reduzindo a quantidade disponível para a coleta de apatita. O fosfato confirma seu forte efeito depressor sobre as partículas de apatita, visto que, para os grossos, houve uma redução máxima na recuperação de 55% e de 59% para os finos. Para o contaminante magnésio, fica claro o efeito crítico na seletividade do processo, em relação aos minerais de ganga Fe_2O_3 e SiO_2 , uma vez que o teor de P_2O_5 , quando em presença deste íon, sofreu uma considerável queda (até 8 pontos percentuais), independente do tamanho de partícula. O magnésio, além de reagir também com o coletor, foi responsável pelo aumento acentuado no consumo de NaOH, utilizado para regular o pH da polpa, chegando a ser 4 vezes maior, comparado ao teste branco. A influência do íon fluoreto representou um aumento na razão de seletividade P_2O_5/SiO_2 , principalmente para o material fino, indicando possível efeito depressor sobre a ganga silicatada. Para o PCC realizado a baixas concentrações de contaminantes, fica evidenciado as interações entre os cátions cálcio e magnésio com fosfato, contribuindo para o aumento da resposta recuperação, e entre magnésio e fluoreto, onde colaborou para o aumento da resposta teor. Este comportamento, provavelmente, é devido ao fato destes íons formarem compostos insolúveis entre si, sequestrando estas espécies iônicas do sistema. Já para o PCC realizado a altas concentrações de contaminantes, todos os ensaios de flotação resultaram em valores extremamente baixos de recuperação e teor. Este fato pode estar associado à formação de precipitados coloidais em grande quantidade, levando a recobrir indiscriminadamente as partículas minerais presentes, inclusive a apatita, impedindo a ação dos reagentes.

Palavras-chave: flotação em coluna, apatita, íons contaminantes

ABSTRACT

Irreplaceable element for life, phosphorus is the main component of apatite, a mineral present in phosphate rock. The increasing in agriculture productivity would not be possible without the use of fertilizers. However, being a non-renewable resource, the phosphorus is susceptible to depletion. The exploitation of economically mineable deposits of phosphate ore leads to large losses of phosphorus in the stage of processing. In contrast, the demand for fertilizers in the country only increases. Currently, more than half of world production of phosphate concentrate is produced by flotation. The column flotation has been adequate to the processing of complex and low grades ores, that is the case of Brazilian deposits, and also fine size ranges. However, difficulty in concentrating ores of igneous origin may be aggravated in the presence of dissolved ions in process water used in flotation, since the recirculated water increases the ionic concentration. According to the literature, the process of concentration of apatite is strongly affected by the presence of ionic species, since they interact with the surface of apatite particles by changing the efficiency of the flotation process. Thus, the aim of this work was to evaluate the influence of water contaminated with ions F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} and PO_4^{3-} provides in the performance of apatite flotation or, in other words, in recovery, P_2O_5 content and selectivity of the process, to the coarse and fine ores carried out in a flotation column. And through central composite design (CCD), the influence of these ions in the apatite recovery and P_2O_5 content for low and high concentrations of contaminants. The results showed that the individual effect of each ion studied provided a substantial decrease in recovery, with different sensitivity to the size ranges studied. The most expressive decreases in apatite recovery are related to contaminants calcium and phosphate, where the first had a maximum reduction in the recovery of 58 and 51% for the coarse and fine, respectively, since the calcium consume the collector, reducing the amount available for the apatite collection. Phosphate confirms its strong depressant effect on the apatite particles, since for the coarse particles, there was a reduction in maximum recovery of 55% and 59% for the fines. For the contaminant magnesium, it is clear the critical effect on the process selectivity, related to the gangue minerals Fe_2O_3 and SiO_2 , since P_2O_5 content, in the presence of this ion, suffered a considerable decrease (up to 8 percentage points), independent of particle size. Magnesium, that also react with the collector, was responsible for the sharp increase in the consumption of NaOH, used to adjust the pulp pH, reaching up to 4 times higher compared to the standard test. The influence of fluoride ion represented an increase in the ratio of selectivity P_2O_5/SiO_2 , especially for the fine material, indicating a possible depressing effect on the silicate gangue. For the CCD, carried out at low contaminants concentrations, it is clear the interactions between calcium and magnesium with phosphate, contributing to the increase in the recovery, and between magnesium and fluoride, which contributed to the increase in the P_2O_5 content. This behavior is probably due to the fact that these ions form insoluble compounds among them, removing these ionic species from the system. As for the CCD performed to high contaminants concentrations, all the flotation tests resulted in very low values of recovery and grade. This fact may be associated with the formation of colloidal precipitates in large quantities, leading to indiscriminate coating of the mineral particles present, including apatite, preventing the reagents action.

Keywords: column flotation, apatite, contaminant ions

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O elemento químico fósforo não é encontrado livre na natureza e constitui cerca de 0,10 % da crosta terrestre sendo o décimo elemento mais abundante no planeta (LÁPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008). O fósforo, juntamente com o nitrogênio e o potássio, forma os macronutrientes necessários à vida das plantas. Enquanto o nitrogênio contribui para o crescimento das folhas e o potássio para a floração, o fósforo é essencial ao desenvolvimento das raízes das plantas e sua carência resulta em fraco desenvolvimento e atraso no seu respectivo crescimento.

O fósforo é também indispensável na realização das funções vitais dos seres vivos, uma vez que participa na formação do material genético (DNA), na divisão celular (RNA), na fotossíntese, nas moléculas que armazenam energia (ATP), nos tecidos ósseos e nos dentes. A carência de fósforo no homem é responsável pela falta de apetite, inibição do crescimento, menor fertilidade, entre outros. Desta forma, o fósforo constitui-se um elemento insubstituível para vida, não existindo substituto sintético, uma vez que é essencial à vida e sem ele não seria possível o rápido desenvolvimento da agricultura.

O minério de fósforo, conhecido por rocha fosfática ou fosfato natural, quando em quantidade e concentração suficientes, formam depósitos de valor econômico sendo os mais comuns os fosfatos de cálcio do grupo da apatita, que constituem minerais de minério (LÁPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008).

A apatita é um mineral do grupo dos fosfatos e inclui uma ampla família de minerais, onde os principais são a fluorapatita, a hidroxiapatita e a cloroapatita cuja fórmula geral é expressa por $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ e o teor de fósforo é , geralmente, expresso em termos de P_2O_5 .

Em 2007, a produção mundial de rocha fosfática foi de aproximadamente 147 milhões de toneladas, 3,6 % maior em relação ao ano anterior. A China liderou a produção com 23,7 % do total produzido seguida pelos Estados Unidos (20,9 %), Marrocos (19 %) Rússia (7,5 %). O Brasil produziu cerca de 6,2 milhões de toneladas, ocupando o sexto lugar com 4,2 %. O setor foi favorecido pela alta das *commodities* agrícolas ocorridas em 2007. Quanto às reservas mundiais, cerca de 80 % estão concentradas em quatro países: Marrocos com 21 bilhões de toneladas de P_2O_5 (42,3 %), China com 13 bilhões (26,2 %), Estados

Unidos com 3,4 bilhões (6,9 %) e África do Sul com 2,5 bilhões (5 %). No Brasil as reservas estão estimadas em aproximadamente 320 milhões de toneladas de P_2O_5 , ocupando a 11ª posição mundial com 0,6 % do total. A principal jazida se encontra em Tapira (MG), seguida pelas reservas de Patos de Minas (MG), Araxá (MG), Catalão (GO) e Cajati (SP) (DNPM, 2008; SAAB e PAULA, 2008).

O mercado nacional de fertilizantes, ainda que em fase de crescimento, não consegue abastecer toda a demanda do país. A produção de fertilizantes não acompanha o grande desenvolvimento da agropecuária e, por isso, ainda importa pouco mais de 50 % de concentrado fosfático vindos principalmente do Marrocos (46 %), Israel (26 %) e Argélia (14 %), tornando-se o quarto maior importador de fertilizantes do mundo (SAAB e PAULA, 2008).

O setor de fertilizantes foi o que mais consumiu fosfato beneficiado, totalizando 68 %, seguido pela indústria de sabões, detergentes e produtos de limpeza (10,39 %), ração animal (3,52 %), corretivo de solos (1,30 %) e condicionador de solos (0,34 %). Outros setores somaram 11,1 % (DNPM, 2008).

Os depósitos fosfáticos podem ser classificados, de acordo com a sua origem, em sedimentar, de fácil lavra, assim como o processo de beneficiamento e concentração; depósitos de origem ígnea, composto por minérios complexos devido à intensa atividade vulcânica, de difícil lavra e, conseqüentemente, processos de beneficiamento e concentração mais sofisticados devido ao elevado teor de carbonatos; e os depósitos de guanos, resultantes de acumulação de matéria orgânica.

O minério apatítico de origem ígnea, que é o caso da grande maioria dos depósitos fosfáticos brasileiros, exige difícil beneficiamento em razão da sua mineralogia complexa, baixo grau de uniformidade, baixo teor de apatita e elevado teor de carbonatos.

A obtenção de concentrados que atendam as especificações de mercado, especialmente o elevado teor, resulta em grandes perdas de fósforo durante o rigoroso processo de concentração. Desta forma, fatores como a grande demanda da indústria de fertilizantes e as perdas que ocorrem principalmente durante o beneficiamento imprimem a necessidade de um aproveitamento máximo nas explorações existentes.

A flotação é um dos processos de concentração mineral mais utilizado atualmente. Mais de 60% do fosfato comercial no mundo é produzido via flotação (ABOUZEID, 2008). A partícula mineral de interesse é separada da ganga devido às propriedades de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade. Assim aquelas partículas que são hidrofóbicas, ou seja, com forte caráter

apolar, ou que se tornaram hidrofóbicas, aderem-se às bolhas de ar e percorrem um caminho ascendente, ao contrário das partículas das demais espécies minerais (hidrofilicas) que permanecem na fase aquosa sendo retiradas pelo fundo do equipamento.

ARAÚJO e colaboradores (2006) destacam a importância do surgimento do processo de flotação na indústria mineral ressaltando que desde a descoberta da fusão dos metais nenhum outro processo foi tão importante para o aumento da produção dos minerais e, por conseguinte, para o desenvolvimento da sociedade atual.

No Brasil, o desenvolvimento das técnicas de flotação, principalmente no que se trata da flotação de fosfato, deve-se ao pioneirismo do professor Paulo Abib Andery que viabilizou o aproveitamento das reservas brasileiras carbonatíticas de baixo teor, desenvolvendo o processo de concentração de apatita com o uso de ácido graxo como coletor de apatita e amido de milho como depressor dos minerais de ganga (ALVES e CHAVES, 2006).

Os equipamentos usados na flotação são as células mecânicas, células pneumáticas e as colunas de flotação. Dentre estes, a coluna se sobressai em relação à célula convencional por ser mais apropriada na concentração de minérios complexos, de granulometria fina e em estágios de limpeza. Apresenta vantagens significativas quando comparadas às células mecânicas, sobretudo quando se trata de melhoramentos metalúrgicos, circuitos mais simples, menor custo operacional e de capital (FINCH e DOBBY, 1990).

A primeira patente sobre coluna de flotação foi registrada na década de 60 no Canadá por Pierre Boutin e Remy Tremblay. A partir de então, testes em escala de laboratório foram desenvolvidos por Wheeler e Boutin (1966/1967) e concepções alternativas por outros pesquisadores (Dell e Jenkins – 1976). Mas foi com base especialmente nos trabalhos de Wheeler e Boutin que esta nova tecnologia foi implantada industrialmente em 1981 em Les Mines Gaspé, Canadá, na flotação *cleaner* de concentração de molibdenita substituindo com êxito um banco de células. Estas colunas ainda foram utilizadas para diversos outros estudos contribuindo para desenvolvimento desta tecnologia (AQUINO *et al.*, 2002).

No Brasil, as primeiras colunas de flotação de grande porte entraram em operação em 1991 na flotação reversa de quartzo do minério de ferro na Samarco Mineração, Mina do Germano, Mariana (MG) com colunas de 3,66 m e 2,44 m de diâmetro. Já no beneficiamento de fosfatos, foi em 1993, na Bunge Fertilizantes (Unidade de Araxá), que entraram em operação seis colunas de seção retangular com dimensões de 3,0 x 4,5 x e altura de 14,5 m para a flotação de barita, apatita grossa, finos naturais e finos gerados substituindo as atuais 66 células mecânicas (GUIMARÃES e PERES, 1999; TAKATA, 2006).

Os minérios das Chaminés Alcalinas de Tapira e de Catalão apresentam problemas bastante complexos em razão das diversificadas composições mineralógicas, sendo que seus minerais de ganga possuem propriedades superficiais bastante similares às da apatita, prejudicando bastante a seletividade do processo (LEAL FILHO, 2002 *apud* BARROS, 2006).

A água é a fase onde acontecem os principais processos da flotação. Espécies minerais nela dissolvidas e adsorção de íons afetam as características superficiais das partículas determinando o comportamento e, conseqüentemente, o resultado da flotação. BARROS (2006) menciona que íons colocados pelas micas, como Fe, Al, Mg etc. podem ser adsorvidos especificamente pela apatita alterando seu comportamento quanto à flotabilidade.

Neste sentido, íons dissolvidos na polpa também representam um grande problema quando se deseja seletividade e recuperação. A presença de impurezas na água, sejam elas de natureza iônica ou até mesmo orgânica, influencia diretamente no desempenho da flotação. Diversos autores estudaram a dissociação iônica e seus efeitos na flotação (LANGSCH *et al.*, 2007; PAIVA *et al.*, 2007; WEEDON *et al.*, 2007, BARROS, 2006; LIU e ZHANG, 2000; GUIMARÃES e PERES, 1999; GUIMARÃES, 1997; OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985; OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAN, 1985; CHANDER e FUERSTENAU, 1979; HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

MATIS (1994) destaca a influência de íons como cloretos (Cl^-), sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), sulfato (SO_4^{2-}) etc. no processo de flotação. A dureza da água, causada por sais de cálcio e magnésio, e outros tipos de sais podem não só mudar a natureza da flotabilidade de alguns minerais como também aumentar o consumo de reagentes, com os quais formam sais insolúveis e influenciar no sistema de geração de bolhas. A contaminação orgânica também é crítica, visto que pode formar colóides que se aderem à superfície das partículas e alteram as características dos reagentes de flotação.

HANNA e SOMASUNDARAN (1976) verificaram que a apatita era deprimida em presença de calcita e apatita dissociada no meio aquoso. A separação destes dois minerais é extremamente complexa devido às similaridades em suas propriedades físico-químicas. Testes com K_3PO_4 e K_2CO_3 alteraram a flotação de apatita indicando que fosfatos e carbonatos possam estar adsorvidos ao cálcio da apatita competindo com o coletor, prejudicando a flotação.

Em solução existem íons que sempre interagem com a superfície mineral. Estes íons são chamados íons determinantes do potencial (IDP). Íons que não interagem com a superfície são chamados íons indiferentes. Entre estes extremos, existem íons que interagem de alguma maneira especial com a superfície, chamados íons de adsorção específica. Por exemplo, Ba^{2+} e SO_4^{2-} são íons determinantes do potencial para a barita e H^+ , OH^- para óxidos. Íons como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e NO_3^- são íons indiferentes para Fe_2O_3 (NGUYEN e SCHULZE, 2004). Para o caso do mineral apatita, os íons determinantes do potencial são: H^+ , OH^- , Ca^{2+} , CaOH^+ , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , F^- e etc. (MONTE e PERES, 2002).

Vale ressaltar que, nas indústrias, ainda existe o agravante da água recirculada, ou seja, a água que sai da usina de beneficiamento segue para a barragem de rejeitos e retorna novamente para planta em um circuito fechado. Entretanto, a água recirculada retorna ao processo com uma quantidade maior de íons comparada à água “nova”, prejudicando a recuperação metalúrgica na flotação.

Sendo assim, a partir das informações supracitadas, reconhecendo a importância do processo de beneficiamento da rocha fosfática no cenário mundial e levando em consideração que a maior perda de fósforo ocorre nesta etapa, e considerando ainda a importância dos íons no processo de concentração da apatita, o objetivo geral deste trabalho é avaliar experimentalmente a influência que a água contaminada com os íons F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} acarreta no desempenho da flotação deste minério, ou seja, na recuperação de apatita, teor de P_2O_5 e seletividade do processo.

Especificamente, os objetivos podem ser listados a seguir:

- Avaliar a influência dos íons contaminantes na recuperação de apatita, teor de P_2O_5 e razão de seletividade entre apatita principais minerais de ganga, Fe_2O_3 e SiO_2 para a flotação com partículas grossas e finas;
- Avaliar a influência dos íons contaminantes na recuperação de apatita grossa e teor de P_2O_5 para a faixa de baixa concentração iônica;
- Avaliar a influência dos íons contaminantes na recuperação de apatita grossa e teor de P_2O_5 para a faixa de alta concentração iônica;

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Fósforo

Fósforo elementar foi isolado pela primeira vez em 1669 por Henning Brand a partir de resíduos de urina evaporada. Seu nome tem origem grega (“*phós*”, luz e “*phóros*”, transportador) e significa “possui brilho” devido a sua propriedade de brilhar no escuro quando exposto ao ar.

O fósforo existe com certa abundância na natureza: é o décimo elemento mais comum. Entretanto, não se encontra livre na natureza. Seus minérios são rochas naturais que se formam em ambientes geológicos variados e usualmente contêm mais de um tipo de fosfato, sendo os mais comuns os fosfatos de cálcio do grupo da apatita. Estes, quando em quantidade e concentração suficientes, formam depósitos de valor econômico (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008).

Juntamente com o nitrogênio e o potássio, o fósforo constitui um dos três macronutrientes primários essenciais à vida vegetal e animal. O fósforo é fundamental no desenvolvimento das raízes das plantas e sua carência resulta em fraco desenvolvimento e atraso no crescimento das plantas. Está presente nos ossos e dentes na forma de fosfatos de cálcio, participa na transferência de material genético, no metabolismo de açúcares, no armazenamento e fornecimento de energia para os processos de respiração e fotossíntese (OLIVEIRA, 2007; LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008).

A indústria de fertilizantes detém a maior demanda de fósforo para a produção de ácido fosfórico, seguida pela indústria de detergentes e sabões, de ração animal, de alimentos e bebidas, entre outras (DNPM, 2008). O ritmo de produção necessário para abastecer de alimentos uma população que aumenta continuamente só fez crescer o emprego de fertilizantes na agricultura, uma vez que a aplicação destes nos solos é necessária para compensar a perda de fósforo e oligo-elementos que são constantemente removidos nos plantios e nas colheitas (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008).

Entretanto, a produção de fósforo nacional não acompanhou o grande desenvolvimento da agropecuária e, mesmo sendo comercializadas 22,8 Mt de fertilizantes em 2004, o país se tornou o quarto maior importador de fertilizantes em escala mundial. Apesar de o mercado ter triplicado seu volume entre 1991 e 2003, com uma taxa de

crescimento anual de 8,6%, a produção interna satisfaz parte do consumo nacional: 52% para o fósforo, 32% para o nitrogênio e 10% para o potássio (LÁPIDO-LOUREIRO e MELAMED, 2006). Investimentos para aumentar a produção de fósforo estão previstos entre 2009 e 2014 pelas multinacionais Bunge, Fosfértil e Copebrás.

A capacidade mundial de abastecimento de fertilizantes fosfatados espera um crescimento de 4,4 milhões de toneladas em 2008/09. Uma nova unidade de fosfato brasileira, quando em operação, acrescentará 0,3 milhões de toneladas de P_2O_5 (FAO, 2004).

A Figura 2.1 ilustra o balanço de oferta e demanda de fósforo no Brasil e a grande dependência do Brasil ao mercado externo.

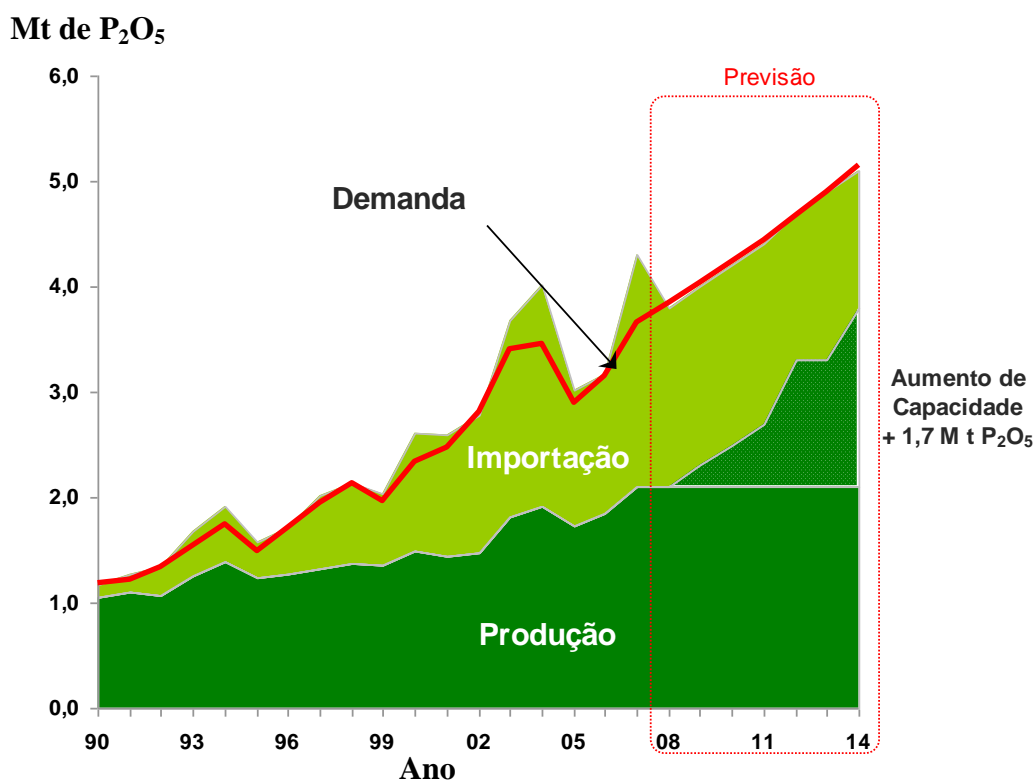


Figura 2.1: Balanço de oferta e demanda de fósforo no Brasil (LOBO, 2009).

2.1.1 - Minério de Fosfato

A matéria-prima da qual se extrai o fósforo é a rocha fosfática que representa um recurso não-renovável e insubstituível para a vida vegetal e animal (SIS e CHANDER, 2003 a). Segundo LAPIDO LOUREIRO e colaboradores (2008), rochas fosfáticas são designadas por rochas ricas em minerais do grupo da apatita. No Brasil, as rochas fosfáticas apresentam teores de P_2O_5 que oscilam entre 5 e 22%. Após o beneficiamento, o concentrado fosfático atinge teores de P_2O_5 que variam entre 32 e 38%.

2.1.1.1 - Apatita

O mineral apatita é a principal fonte de fósforo que ocorre na natureza e é essencial no desenvolvimento de tecnologia de produtos contendo fósforo, tais como fertilizantes, detergentes, pasta dental, inseticidas etc. (CHANDER e FUERSTENAU, 1979). Apesar de ser muito comum, é raro encontrar depósitos economicamente lavráveis. De mineralogia complexa, o nome apatita é um termo genérico que designa uma família de fosfatos: fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_3(\text{F}, \text{OH})]$, hidroxiapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})]$, cloroapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH})]$, carbonato-apatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})]$ e carbonato-fluorapatita (francolita) $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{OH})]$ (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008). Normalmente, o termo apatita refere-se à fluorapatita. Nas reservas brasileiras predominam uma mistura das fluorapatitas e hidroxiapatitas, entretanto as carbonato-apatita e as carbonato-fluorapatita são representativas.

A apatita, cuja densidade está entre 3,1 e 3,2 g/cm³, é reconhecida por seus cristais, sua cor e sua dureza. Seus cristais podem ser, prismáticos, tabulares, granulares ou compactos, conforme ilustrado na Figura 2.2.



Figura 2.2: Mineral apatita (Fonte: WEBMINERAL, 2009).

Pode ser representada pela fórmula geral $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Z}_2$, onde **M** é substituído por um cátion alcalino (Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Be, Cd, ETR, Sc, Mg, Mn), **X** por um átomo que gere um íon trivalente (P, Si, S, C, Cr, As, V) e **Z** por um ânion monovalente (F, Cl, OH, Br) (LAPIDO LOUREIRO, 2008; OLIVEIRA, 2004).

Segundo FUERSTENAU (1962) e HANNA e SOMASUNDARAN (1976), as propriedades de superfície variam muito de um minério para outro e de depósito para depósito devido à grande quantidade de substituições na composição química das apatitas e aos diversos meios de formação. Tais substituições iônicas de difícil análise, característica dos fosfatos, resultam em diferentes respostas à flotação de apatitas de diferentes localidades.

A Tabela 2.1 mostra a ampla família de minerais do grupo das apatitas.

Tabela 2.1 - Minerais do grupo da apatita (CHULA, 2004).

Mineral	Fórmula química
Fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Cloroapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Carbonatohidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$
Carbonatofluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$
Esvabita	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$
Turneureita	$\text{Ca}_5[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_3\text{Cl}$
Johnbaumita	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$
Fermorita	$(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Fluorcafita	$\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Estrôncioapatita	$(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Belovita - (Ce)	$\text{Sr}_3\text{Na}(\text{Ce}, \text{La})(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Belovita - (La)	$\text{Sr}_3\text{Na}(\text{La}, \text{Ce})(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Alforsita	$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Morelandita	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hedifana	$\text{Pb}_3\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Piromorfita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Mimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Clinomimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Vanadinita	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$

2.1.1.2 - Origem e Tipo de Depósitos Fosfáticos

Os processos geológicos ocorridos há aproximadamente 70 milhões de anos durante a formação dos depósitos fosfáticos determinam as associações mineralógicas e as concentrações de fósforo nas jazidas, o que resulta na facilidade ou dificuldade de lavra das minas, possibilitando ou não o processo de concentração industrial dos fosfatos ocorrentes ou até mesmo a aplicação direta na agricultura (SANTANA, 2007).

Os depósitos fosfáticos de cálcio são, usualmente, classificados em três tipos (GUIMARÃES, 1997):

- *Depósitos de origem sedimentar marinha*: caracterizam-se pela presença de fosforito, rocha sedimentar contendo apatita e/ou colofana e outros minerais fosfáticos associados à areia e argila. Ocorrem em forma de camadas e espalhados por grandes áreas devido a uma sedimentação lenta. São facilmente lavráveis, a céu aberto e cujo processo de beneficiamento e concentração mineral é pouco sofisticado. Como exemplo, os depósitos nos EUA (Flórida) e no norte da África (Marrocos e Tunísia). No Brasil,

encontram-se as jazidas de Olinda (PE) e as de Patos de Minas (MG), entretanto com dificuldades maiores de concentração de apatita.

- *Depósitos de origem ígnea*: localizados geralmente em áreas restritas, exigindo operações de lavra mais seletivas e sofisticados processos de separação e de concentração em virtude de sua mineralogia complexa que além da fluorapatita inclui fosfatos secundários, magnetita, goethita, limonita, micas, minerais de nióbio, titânio e bário. Os depósitos fosfáticos da Rússia e, no Brasil, os de Tapira (MG), Catalão (GO), Araxá (MG) e Jacupiranga (SP) derivam deste tipo de rocha.
- *Depósitos biogênicos*: de menor importância econômica, são depósitos orgânicos nitrogenados originados de dejetos de aves (guanós).

As reservas mundiais de fosfato estão distribuídas, aproximadamente, da seguinte forma: os depósitos de origem sedimentar representam 75% do total; os de origem ígnea representam de 15 a 20%, enquanto os depósitos biogênicos participam com cerca de 2 a 3% da oferta mundial de fosfato (ABOUZEID, 2008). No Brasil, a situação se inverte: cerca de 80% das jazidas de fosfato são de origem ígnea contra 18% de origem sedimentar e apenas 2% composta por depósitos de guano, bauxita fosforosa, apatita de veios, etc. (GUIMARÃES, 1997; GUIMARÃES *et al.*, 2005).

Quantitativamente, as reservas mundiais são concentradas, conforme apresentado na Figura 2.3: três países detêm 75% do total, sendo o Marrocos o detentor de 42,3% acompanhado pela China com 26,2% e os Estados Unidos com 6,9%. O Brasil, com apenas 0,6% do total das reservas mundiais de fosfato, ocupa o 11º lugar e suas jazidas estão localizadas principalmente em Minas Gerais (67%), Goiás (14%) e São Paulo (6%) (DNPM, 2008).

As peculiaridades de cada jazida de fosfato brasileira são fatores decisivos no desenvolvimento de novas tecnologias que processem e produzam concentrados com qualidade confrontável com os do mercado internacional. Isto porque, os depósitos ígneos, fortemente representados pelo Brasil, apresentam uma mineralogia bastante complexa, com baixo teor de P_2O_5 , elevado teor de carbonatos e pouca uniformidade. Desta forma, é imprescindível uma análise sobre a viabilidade técnica e econômica destes depósitos, a fim de garantir seu aproveitamento racional.

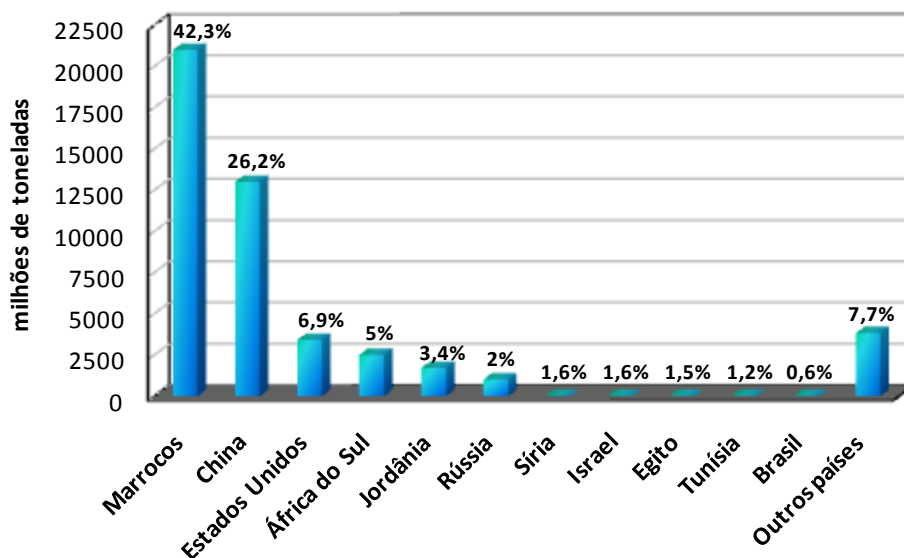


Figura 2.3: Reservas mundiais de rocha fosfática (Fonte: DNPM, 2008).

2.1.1.3 - Beneficiamento de Minério Fosfático

Os processos de concentração de minérios fosfáticos no Brasil compreendem, geralmente: britagem, estocagem e homogeneização, moagem primária e separação magnética de baixo campo, moagem secundária e classificação, deslamagem, concentração por flotação, separação magnética de alto campo e espessamento (LÁPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008; ABOUZEID, 2008).

O processamento da rocha fosfática é indispensável para reduzir o conteúdo de impurezas como quartzo, argilas, óxidos de ferro e óxidos de alumínio, mica, calcita e dolomita. Na etapa de acidulação, o carbonato, presente na calcita e na dolomita, causa um consumo excessivo de ácido sulfúrico requerido para a solubilização do fosfato, acarretando aumento nos custos de produção do ácido fosfórico para a produção de fertilizantes. Segundo PENG e GU (2005), altos teores de dolomita (magnésio) é crítico devido ao fato deste composto formar um material gelatinoso e apresentar efeito negativo na taxa de filtração e na capacidade do filtro de ácido fosfórico. Além de aumentar a viscosidade do ácido superfosfórico, a dolomita diminui a quantidade de P_2O_5 solúvel durante a acidulação.

Para a indústria de fertilizantes o minério de fosfato deve ter: teor de P_2O_5 acima de 30%, relação CaO/P_2O_5 menor que 1,6 e teor de MgO menor que 1%. Quando tais critérios não são obedecidos, o beneficiamento de minérios fosfáticos torna-se imprescindível, principalmente no que diz respeito ao processo de concentração por flotação, que vem sendo utilizado desde 1920. Hoje, mais de 2/3 do fosfato produzido na Flórida e mais da metade do

fosfato produzido no mundo é concentrado pelo método de flotação (SIS e CHANDER, 2003 a). Assim, independente da tipologia do minério, os critérios de qualidade para o concentrado fosfático devem ser rigorosamente obedecidos, a fim de garantir a produção de ácido fosfórico para a produção de fertilizantes.

O desempenho da flotação está diretamente ligado ao tipo de depósito. Depósitos de fosfato de origem sedimentar podem ser tratados por flotação quando a ganga for constituída essencialmente de minerais silicatados. Entretanto, quando a ganga for composta por alto conteúdo de carbonatos, o processo de flotação ainda é ineficiente, tornando-se um grande problema mundial, não existindo processo de concentração por flotação adequado a este tipo de minério em escala industrial, apenas estudos em escala de bancada e piloto. Estes tipos de depósitos são concentrados apenas por calcinação e apresenta sérias desvantagens, como o alto custo de plantas de calcinação, alto consumo de energia e qualidade inferior do produto calcinado (ABOUZEID, 2008, ELGILLANI e ABOUZEID, 1993; SIS e CHANDER, 2003 a).

O processo de flotação dominante no tratamento de minério de fosfato silicatado da Flórida é o “*Crago*” *Double Float* (ABOUZEID, 2008; SIS e CHANDER, 2003 a; ZHANG *et al.*, 1997). Depois da deslamagem e classificação, o minério é condicionado com ácidos graxos e óleo combustível em pH 9-9,5. A apatita é, então, flotada da sílica e dos carbonatos num estágio *rougher*. O concentrado *rougher* passa por uma etapa de acidificação com ácido sulfúrico para a remoção do coletor que recobre as partículas de apatita e segue para a etapa *cleaner*, onde será realizada a flotação reversa de apatita utilizado um coletor catiônico (amina) em pH 7 para a coleta da sílica. Na etapa *rougher* o concentrado atinge 18,5 a 25% de P₂O₅ e 30% na etapa *cleaner* (SIS e CHANDER, 2003 a).

Para a concentração de minério fosfático de origem ígnea, caso das reservas brasileiras, outro processo de flotação é utilizado devido à mineralogia mais complexa destes depósitos decorrente dos processos de intemperismo sofridos durante a formação geológica. As usinas de concentração brasileiras utilizavam *tall oil* saponificado como coletor de apatita, mas devido às flutuações de preço e à baixa qualidade do produto local, coletores alternativos foram adotados: óleo de arroz, óleo de soja, mistura de óleo de arroz com sulfossucinato ou sulfossucinamato e sarcosinato. Amido de milho é utilizado como depressor de ganga carbonática e de ferro (GUIMARÃES *et al.*, 2005). Entretanto a similaridade nas propriedades superficiais existente entre os minerais apatita, calcita e dolomita prejudicam muito a seletividade do processo.

Na unidade de concentração da Bunge Fertilizantes localizada na cidade de Araxá (MG), o minério é previamente deslamado e classificado em três frações granulométricas denominadas grossas ($d_{50}=150\ \mu\text{m}$), finos naturais ($d_{50}=24\ \mu\text{m}$) e finos gerados ($d_{50}=15\ \mu\text{m}$). Essas frações são condicionadas e concentradas separadamente em 5 colunas de flotação de seção retangular (3 x 4,5 x 14 m) e 2 de seção circular, assim distribuídas: uma coluna para a flotação prévia de barita na fração grossa, três colunas para operação em paralelo para a flotação de apatita no circuito de grossos, uma coluna para a flotação *scavenger* de apatita do afundado da flotação de grossos, uma coluna para a flotação de apatita dos finos naturais e uma coluna para a flotação de apatita dos finos gerados (MATIOLO, 2008; TAKATA, 2006).

2.2. Caracterização Mineralógica

Para o desenvolvimento de um processo de separação, a primeira etapa consta da identificação dos constituintes presentes no minério para que se possa analisar a viabilidade técnico-econômica de um depósito mineral a ser lavrado ou até mesmo otimizar o beneficiamento das explorações já existentes.

Assim, através da análise mineralógica, importantes informações qualitativas e quantitativas são obtidas como a identidade dos minerais presentes e suas associações, a composição química de várias espécies presentes, bem como a existência de minerais traços na estrutura cristalina de minerais valiosos.

Os equipamentos frequentemente usados na identificação dos minerais são (SAMPAIO e TAVARES, 2005):

- Microscópio estereoscópico: instrumento simples de baixo custo, que permite a análise de amostras contendo minerais de granulometria fina;
- Microscópio ótico polarizante de luz refletida: instrumento simples e de fácil preparação da amostra;
- Microscópio ótico polarizante de luz transmitida: que oferece mais informações que o anterior, entretanto de difícil preparação da amostra;
- Microscópio eletrônico de varredura: com detectores de natureza diversa e analisadores de raios-X por energia dispersiva (EDS), atualmente são as ferramentas mais poderosas na caracterização mineral.
- Difrátometro de raios-X: sofisticada aparelhagem que permite a identificação de minerais a partir da determinação do arranjo cristalino e compara com o difratograma

medido de minerais de referência. Todavia, não oferece nenhuma informação que permita determinar associações de minerais.

- Outras técnicas: análise termogravimétrica (ATG) e térmica diferencial (ATD).

Para complementar o estudo na identificação mineral, algumas técnicas são utilizadas para a quantificação dos elementos químicos constituintes da amostra (SANTANA, 2007):

- Técnicas de via úmida: gravimetria, titulometria e espectrometria de absorção gasosa (colorimetria);
- Fotometria de chama;
- Espectrografia ótica de emissão (EO);
- Espectrometria de absorção atômica (AAS);
- Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX);
- Espectrometria de emissão atômica por plasma induzido (ICP);
- Espectrometria de energia de raios-X por excitação de raios gama (KEVEX).

A caracterização mineralógica não deve se limitar à identificação de minerais de interesse, mas também com o objetivo de identificar os minerais de ganga, visto que eles são de grande importância no desenvolvimento do fluxograma do processo (SAMPAIO e TAVARES, 2005).

2.3. Flotação no Tratamento de Minérios

O tratamento de minérios consiste basicamente numa série de processos que tem por finalidade a separação das partículas minerais valiosas dos minerais de ganga para obtenção final de um concentrado com um teor elevado do mineral de interesse. Dentre estes processos, as seguintes operações unitárias estão presentes (LUZ e LINS, 2002):

- Cominuição: britagem e moagem;
- Separação por tamanho e classificação: peneiramento, ciclonação, classificador espiral e etc;
- Concentração: gravítica, magnética, eletrostática, por flotação etc;
- Desaguamento: espessamento, filtração
- Secagem: secador rotativo, *spray dryer*, secador de leito fluidizado;
- Disposição do rejeito.

A concentração de minerais depende da liberação física das espécies (obtida através de operações de fragmentação como moagem e britagem), da existência de uma propriedade

diferenciadora (que irá definir o tipo de processo a ser utilizado) e da separabilidade dinâmica (está relacionada com o tipo de equipamento empregado). A Tabela 2.2 apresenta as propriedades diferenciadoras e seus respectivos métodos de concentração (PERES e ARAUJO, 2006).

Tabela 2.2 - Métodos de concentração em função da propriedade diferenciadora (PERES e ARAUJO, 2006).

Propriedades	Métodos
ópticas (cor, brilho, fluorescência)	escolha óptica (manual ou automática)
densidade	líquido denso, meio denso, jiques, mesas, espirais, cones, ciclones de meio denso, DWP, bateias, calhas, calhas estranguladas, classificadores, hidrosseparadores, etc.
forma	idem métodos baseados na densidade
susceptibilidade magnética	separação magnética
condutividade elétrica	separação eletrostática ou de alta pressão
radioatividade	escolha com contador
textura/friabilidade	cominuição seguida de classificação ou hidrosseparação ou peneiramento
reatividade química	hidrometalurgia
reatividade de superfície	<i>flotação</i> , agregação ou dispersão seletiva, eletroforese, aglomeração esférica

Apesar dos progressivos desenvolvimentos na área de beneficiamento de minérios no fim do século XIX e início do século XX, nenhum processo de concentração mineral foi tão importante quanto o surgimento e desenvolvimento da flotação no cenário mundial.

ARAUJO *et al.* (2006) destaca a declaração de importantes pesquisadores da área mineral como Cases e Milliken, que afirmaram que a indústria mineral tal qual como a conhecemos hoje, não seria possível sem a pesquisa e o desenvolvimento no campo da flotação principalmente no que diz respeito ao suprimento de metais como cobre, chumbo, ferro, zinco, prata, molibdênio, cobalto etc., reconhecendo que desde a descoberta da fusão dos metais nenhum outro processo foi tão importante para a produção de minerais e, conseqüentemente, para o desenvolvimento da sociedade. Atualmente, a flotação é o principal método utilizado tanto na quantidade de material processado quanto na variabilidade da sua aplicação.

O processo de flotação explora as diferenças nas características de superfície das espécies minerais presentes no sistema. Assim, minerais de interesse presente em meio aquoso são separados da ganga por serem hidrofóbicos e se aderirem às bolhas de ar formando um agregado bolha-partícula de densidade aparente menor que o fluido, onde serão

conduzidos até a superfície formando uma espuma que será separada das demais espécies minerais presentes em suspensão que por sua vez, por serem hidrofílicas, serão coletadas no fundo do equipamento.

No Brasil, minérios de ferro e fosfato dominam o cenário das usinas de flotação tanto em quantidade processada quanto em número de usinas em operação. No entanto, a flotação é responsável pelo beneficiamento de diversos minerais como: grafita, magnesita, sulfetos de cobre, sulfeto de chumbo-zinco, talco, oxidado de zinco, níquel, ouro, nióbio, fluorita, carvão, feldspato, silvita e resíduo hidrometalúrgico contendo prata.

A flotação é incontestavelmente a mais importante e versátil técnica para o processamento mineral e, tanto o seu uso como sua aplicação, tem sido expandido para tratar minérios de baixo teor e minerais complexos que, a partir do aperfeiçoamento de novas tecnologias, passaram a ser depósitos economicamente lavráveis. (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

2.3.1. Perspectiva Histórica

Os primeiros conceitos de flotação foram introduzidos por Haynes em 1860 quando observou as diferenças de molhabilidade entre minerais de valor e aqueles de ganga. Foi Haynes o precursor da flotação em óleo. Entretanto em 1866, Everson descobriu que o método de Haynes poderia ser substancialmente melhorado pela adição de substâncias ácidas e sais neutros à água na célula de flotação. Em 1901-03, Froment, Delpratt e Potter aperfeiçoaram o procedimento de Everson introduzindo bolhas de gás à polpa, dando origem, então, à flotação por espuma propriamente dita. Em 1906, Sulman, Picard e Ballot aplicaram uma mudança considerável ao processo de flotação introduzindo intensa agitação para succionar e dispersar o ar empregando uma pequena quantidade de óleo para formação de espuma e coleta (WITT, 1940).

A flotação seletiva teve como precursores Lowry e Greenway que descobriram o uso de dicromatos como depressores de ganga na flotação de galena em 1912. Até então o único coletor utilizado era óleo. Entretanto, em 1924, Keller patenteou o uso de menos de 1% de um composto orgânico solúvel como reagente na flotação mineral. Surgiam, então, os xantatos, muito utilizados na flotação de sulfetos. Logo depois, em 1925, surgem as primeiras aplicações de surfatantes usado como reagente na flotação de minerais não-sulfetados (WITT, 1940).

No período de 1925-1950 o desenvolvimento da flotação caracterizou-se por contribuições empíricas e pelo uso de reagentes surfatantes convencionais como coletores. Já o período de 1950-1990 foi marcado por intensa pesquisa fundamental e aplicada voltada ao conhecimento e controle dos fenômenos da flotação. Poucas inovações tecnológicas surgiram neste período, mas uma delas foi de fundamental importância para o processamento mineral: as colunas de flotação surgiram na década de 60 e tiveram crescente aplicação industrial, dando uma nova direção às pesquisas sobre flotação (LUZ e LINS, 2002).

No Brasil, a primeira aplicação industrial da flotação data de 1941, na região de Camaquã no Rio Grande do Sul onde foi possível o aproveitamento de um minério de cobre. A flotação de minérios brasileiros desempenhou um importante papel para o crescimento da indústria mineral, principalmente para as indústrias de minério de ferro e de fosfato (FERRAN, 2007).

Na década de 60 surgiram as primeiras concepções sobre as colunas de flotação, introduzidas por Boutin e Tremblay no Canadá. E desde então, a tecnologia empregada nos projetos e construções das colunas evoluíram rapidamente.

E foi nos anos 70, que ocorreu no Brasil, uma significativa contribuição ao processo de concentração de fosfato quando Paulo Abib Andery desenvolveu o processo de separação de apatita da ganga carbonática utilizando sabão de óleo de soja como coletor e amido de milho gelatinizado como depressor. Essa tecnologia proporcionou o aproveitamento econômico do minério de Cajati (SP) e de depósitos similares como Araxá (MG) e Catalão (GO) (LUZ e LINS, 2002).

Desde então, os avanços no processo de flotação concentram-se no desenvolvimento de novos equipamentos, reagentes, condições operacionais e pesquisas de novas rotas industriais, uma vez que a combinação apropriada destas variáveis permite aplicar a flotação a um número extenso de minerais e depósitos de baixo teor.

2.3.2. Princípios da Flotação

Por ser um processo de separação físico-químico que utiliza as diferenças nas propriedades de superfície entre minerais de valor e minerais indesejados, a teoria da flotação é complexa, pois envolve três fases (sólido, líquido e gás) com muitos subprocessos e interações, ainda não completamente compreendidos. O processo de recuperação de partículas por flotação compreende três mecanismos básicos (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006):

- i. Colisão e adesão seletiva (*attachment*) de partículas com as bolhas de ar, conhecido por *true flotation* (flotação “real”);
- ii. Arraste hidrodinâmico (*entrainment*) de partículas à zona de espuma;
- iii. Aprisionamento físico (*entrapment*) de partículas entre os agregados bolha-partícula;

A adesão de partículas minerais às bolhas de ar é o mais importante mecanismo e é responsável pela maior quantidade de partículas recuperadas no concentrado. Embora a flotação “real” seja o mecanismo dominante na recuperação de minerais de valor da ganga, a eficiência da separação é também dependente do grau de *entrainment* (arraste hidrodinâmico) e *entrapment* (aprisionamento físico) do sistema. Ao contrário da flotação “real”, que é quimicamente seletiva às propriedades de superfície, tanto a ganga quanto os minerais de valor podem ser recuperados por arraste hidrodinâmico, oclusão em agregados ou ainda arraste por *slime coating*, fenômeno conhecido pelo recobrimento por ultrafinos ou lamas. Na prática industrial, *entrainment* de partículas indesejadas é comum, sendo necessários vários estágios de flotação, chamados circuitos, para alcançar uma qualidade economicamente aceitável do concentrado. A Figura 2.4 ilustra os mecanismos envolvidos na recuperação de partículas.

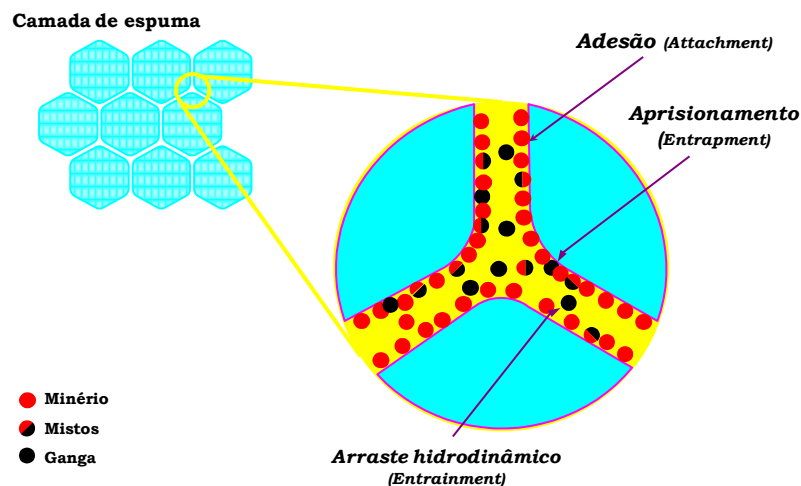


Figura 2.4: Mecanismos de recuperação (Fonte: CAPPONI, 2009).

Durante o processo de flotação, ocorrem fenômenos que envolvem a hidrodinâmica e a cinética do sistema como, por exemplo, o movimento de bolhas e partículas e a energia mínima de colisão para destruir a camada líquida de água, entre outros. Entretanto, mesmo que os critérios termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre bolhas e partículas sejam favoráveis, para que a flotação ocorra é necessário satisfazer outros critérios correlacionados a cinética e a hidrodinâmica do sistema (MONTE e PERES, 2002):

- As partículas devem colidir com as bolhas;
- O filme de separação na interface partícula/bolha deve ser o mais fino possível (camada hidratada residual que decresce com a hidrofobicidade da partícula) e romper durante o tempo de colisão, permitindo assim a adesão da partícula à bolha, formando o agregado;
- O agregado partícula/bolha deve ser resistente e estável o suficiente para permanecer intacto no equipamento de flotação, até a retirada da espuma.

A satisfação destes critérios é expressa pela probabilidade da flotação de ocorrer.

2.3.2.1. Probabilidade de Flotação

A flotação de partículas em suspensão é um fenômeno cinético composto por diferentes etapas ou microfenômenos. Um modelo probabilístico do processo de flotação pode ser expresso pela seguinte equação (TABOSA, 2007, CAPPONI, 2009):

$$P = P_f + P_{arr} \quad (2.1)$$

em que:

P_f = probabilidade de flotação (flotação real)

P_{arr} = probabilidade de flotação por arraste

A probabilidade de flotação real pode ser representada pela expressão abaixo:

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_p \cdot P_t \quad (2.2)$$

em que:

P_c = probabilidade de colisão bolha-partícula

P_a = probabilidade de adesão bolha-partícula

P_p = probabilidade de permanência do agregado bolha-partícula (resistência)

P_t = probabilidade de transferência ao produto flotado

Quando se trata da recuperação de partículas por arraste, os componentes que contribuem para a recuperação das partículas podem ser expressos através da Eq. 2.3:

$$P_{arr} = P_{ah} + P_o + P_{sc} \quad (2.3)$$

em que:

P_{ah} = probabilidade de flotação por arraste hidrodinâmico (*entrainment*)

P_o = probabilidade de flotação por oclusão em agregados (*entrapment*)

P_{sc} = probabilidade de flotação por arraste de lamas (*slime coating*)

A probabilidade de colisão, P_c , é definida como a razão entre a massa de partículas disponíveis para a colisão localizadas entre o raio “crítico”, r_c , (em relação ao centro da bolha) e a massa das partículas que realmente colidiram (TORTORELLI, 1997; GUO, 2001). P_c é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula (d_p) e inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro de bolha (d_b), conforme expresso na Eq. 2.4.

$$P_c = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{d_p}{d_b} \right)^2 \quad (2.4)$$

A probabilidade de colisão é especialmente influenciada por fatores físicos como tamanho de partícula e da bolha, densidade da partícula e do líquido, e em geral, por fatores hidrodinâmicos tais como viscosidade do líquido, força de cisalhamento (líquido/partícula), força de atração gravitacional, inércia, quantidade de movimento das partículas (partículas grossas), difusão ou movimento browniano (partículas finas e ultrafinas), turbulência, entre outros. É uma função do movimento relativo de partículas e bolhas, sendo independente da hidrofobicidade da partícula (SANTANA, 2007). O fenômeno de “captura” (colisão + adesão) das partículas com bolhas dentro de um raio crítico é mostrado na Figura 2.5.

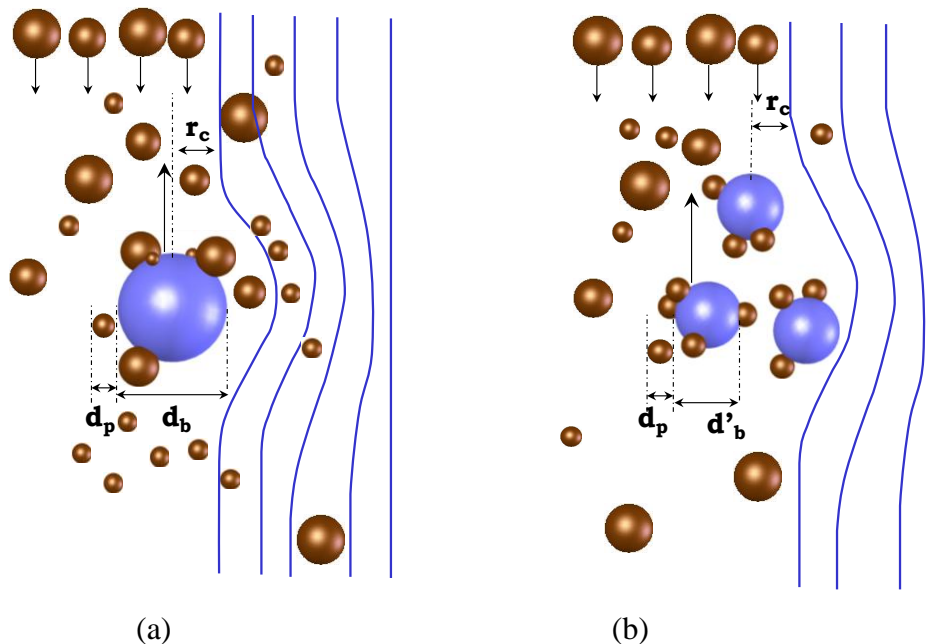


Figura 2.5: Fenômeno de “captura” (colisão + adesão) de partículas de diâmetro d_p por bolhas de diâmetro d_b dentro do raio crítico r_c . Comparação entre bolhas grandes (a) e bolhas pequenas (b) (Fonte: TABOSA, 2007).

A adesão bolha-partícula é a etapa mais importante da flotação. Para que a adesão ocorra é necessário o deslocamento do filme líquido da superfície mineral pela bolha de ar. Entretanto, tal fenômeno só ocorre se a força de interação resultante entre a superfície da

partícula e a bolha de ar for de caráter atrativo, condição determinada pela hidrofobicidade da superfície mineral. Assim, o processo de adesão é dependente do tamanho de bolha e da partícula, propriedades superficiais da fase dispersa, temperatura, propriedades físico-químicas da fase contínua e condições hidrodinâmicas (TABOSA, 2007).

Assim, pode-se dividir o processo de adesão em três etapas (SCHOENHALS, 2006):

- Indução: tempo que leva após a colisão, para a partícula localizar-se no ponto onde ocorre a adesão propriamente dita. Depende do ângulo de contato, das forças interfaciais, da energia de colisão e da hidratação da superfície da partícula. Inclui o afinamento inicial do filme ou película líquida;
- Ruptura do filme ou película líquida: depende basicamente do ângulo de contato;
- Deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio ou expansão da linha trifásica: corresponde à restauração do equilíbrio. Depende do ângulo de contato, do tipo de tensoativo e da rugosidade das partículas.

A eficiência da adesão é definida como a fração de partículas que colidiram e apresentaram um tempo de deslizamento ou de contato maior que o tempo de indução, tempo necessário para o afinamento e deslocamento do filme hidratado das interfaces sólido/líquido e líquido/ar (DOBBY e FINCH, 1987). A Figura 2.6 ilustra o fenômeno de captura bolha-partícula.

A probabilidade de permanência do agregado bolha-partícula (resistência), P_p , inclui os subprocessos de ascensão dos agregados bolha-partícula e sua recuperação com o produto flotado. Dois fatores são decisivos nesta etapa: o primeiro está relacionado ao cisalhamento na ascensão entre as próprias partículas e o segundo com o fenômeno de ruptura via colapso das unidades bolha-partícula (TABOSA, 2007).

Por fim, a probabilidade de transferência ao produto flotado, P_t , está relacionada com a capacidade de transporte das unidades bolha-partícula ao concentrado final via coleta mecânica e, no caso das colunas, drenagem da espuma. Esta, por sua vez, depende da estrutura da espuma (tipo de espumante), concentração de sólidos, diâmetro das partículas de ganga e largura dos canais de drenagem. Portanto, este fator é controlado pelo grau de hidrofobicidade (ângulo de contato), pelos diâmetros de partículas e bolhas e por parâmetros físicos como a viscosidade-rigidez (proporção de sólidos) da espuma e ação mecânica do raspador de espuma (TABOSA, 2007).

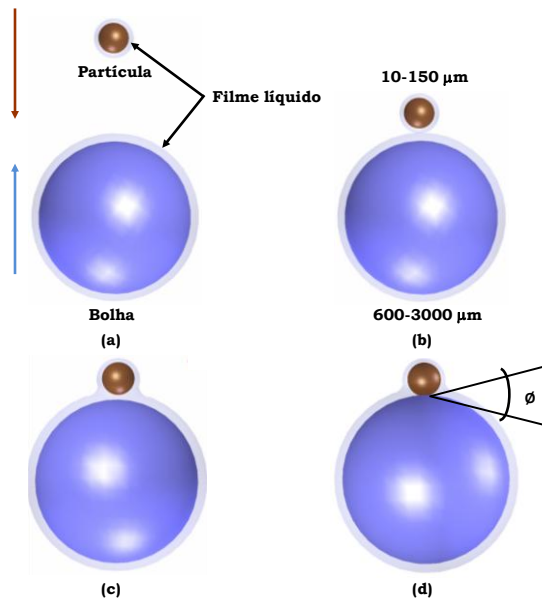


Figura 2.6: Fenômeno de captura bolha-partícula. (a) aproximação (b) colisão (c) indução - tempo de adelgaçamento do filme líquido (d) ruptura do filme líquido e formação do ângulo de contato (Fonte: CAPPONI, 2009).

Alguns fatores hidrodinâmicos podem levar ao desprendimento (*detachment*) da partícula da bolha, como a turbulência da polpa, a coalescência das bolhas, a capacidade de transporte e rotação das bolhas.

2.3.3. Reagentes da Flotação

A grande maioria dos minerais existentes são naturalmente hidrofílicos, assim são facilmente “molháveis” e, conseqüentemente, não flotáveis. Somente alguns minerais possuem uma hidrofobicidade natural como talco, grafita, molibdenita, alguns carvões entre outros. Por esse motivo, são usados na flotação reagentes que alteram as propriedades de superfícies de determinados componentes de uma mistura mineral (PERES e ARAUJO, 2006).

Os reagentes tornaram-se elementos indispensáveis do processo, afetando a característica superficial dos minerais abundantemente e com uma extraordinária sensibilidade. São variáveis do processo, sem as quais, a flotação moderna não existiria. Devido à importância da aplicação desses reagentes, estudos sobre a sua influência, dosagem e tempo de contato adequados, o uso de novos produtos (naturais ou sintéticos) e os fenômenos físico-químicos resultantes de sua adição, são amplamente citados na literatura. Além disso, para cada sistema de flotação existe um conjunto de reagentes que é mais adequado para se obter um melhor desempenho no processo. Por isso, a compreensão dos

fenômenos envolvidos e dos efeitos da adição destas substâncias na operação, bem como, a busca por produtos alternativos, tornam-se fundamentais na otimização dos processos já estabelecidos.

Os três principais grupos de reagentes de flotação, classificados segundo suas funções no processo são:

- Coletores, cuja função principal é proporcionar propriedades hidrofóbicas às superfícies dos minerais;
- Espumantes, que permitem a formação de uma espuma estável e o tamanho das bolhas apropriado para levar os minerais ao concentrado;
- Modificadores ou reguladores, que servem para adequar a ação efetiva do coletor e aumentar sua seletividade.

Além desses três grupos de reagentes, outras substâncias podem ser empregadas como dispersantes de lamas, “sequestradores” de íons (retiram da solução íons oriundos da dissolução de determinadas espécies minerais fornecendo compostos insolúveis do íon indesejado) e “dissolvedores” de coletor (CHAVES e LEAL FILHO, 2002).

2.3.3.1. Coletores

A eficiência da separação depende fortemente do grau de hidrofobicidade das partículas a serem flotadas. Nesse sentido, o principal reagente da flotação é o coletor, cuja função é tornar a superfície hidrofílica de um mineral em hidrofóbica e assim possibilitar a adesão seletiva da bolha na partícula.

Estas substâncias depositam-se seletivamente na superfície mineral, recobrando-a, sob a forma de um filme. Deste modo, quando são adicionadas bolhas de ar, a superfície que a partícula mineral apresenta não é mais a sua superfície própria, mas sim uma nova superfície, revestida desta substância hidrofóbica (CHAVES e LEAL FILHO, 2002). Seus íons adsorvem na superfície do mineral reduzindo a estabilidade da camada hidratada e tornando possível a formação do contato das três fases. Os coletores são compostos orgânicos heteropolares. Apresentam em sua estrutura molecular uma parte iônica, de caráter polar, que adsorve na superfície do mineral, e outra covalente, formada por uma cadeia orgânica que dá a hidrofobicidade ao mineral.

Em solução, os coletores têm a sua porção polar ionizada. A porção molecular (não-polar) não é ionizável e, devido às características elétricas das ligações covalentes, tem maior

afinidade pela fase gasosa do que pela líquida, ou seja, é hidrofóbica. Havendo no sistema uma interface sólido/gás, a molécula do coletor tenderá a se posicionar nessa interface, orientada do modo que a sua porção não-polar esteja em contato com o gás, conforme representado pela Figura 2.7.

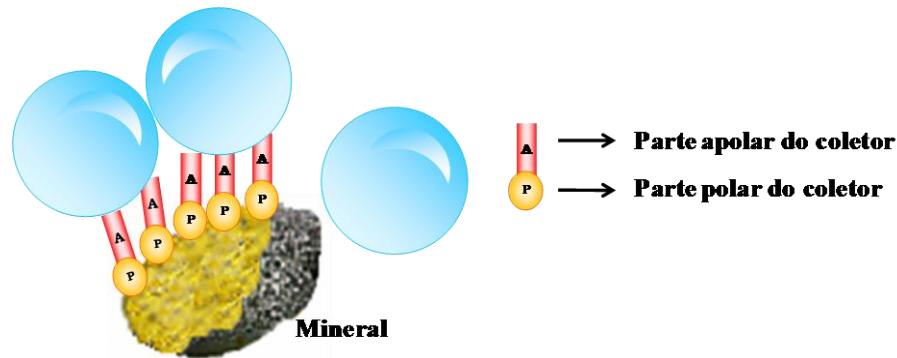


Figura 2.7: Atuação do coletor na etapa de colisão-adesão bolha-partícula

Uma característica importante na escolha do coletor é a compatibilidade entre seu preço e os custos de operação aceitáveis para um dado processo. Com base nisso, óleos e gorduras vegetais, provenientes de excedentes das indústrias alimentícias e de subprodutos da indústria de celulose, têm sido utilizados com sucesso como matéria-prima para coletores de minerais levemente solúveis, como a apatita. Estes óleos e gorduras são constituintes, principalmente, de triésteres de glicerina e ácidos graxos livres (OLIVEIRA, 2004).

De acordo com a sua carga iônica os coletores são classificados em:

- Catiônicos: corresponde ao grupo das aminas e seus acetatos. São adsorvidos e desorvidos fácil e rapidamente. São menos seletivos que os coletores aniônicos e mais afetados por modificadores de coleta. Sua aplicação típica é na flotação de não-metálicos, tais como o quartzo, silicatos, aluminosilicatos e vários óxidos, talcos, micas etc.
- Aniônicos: subdividem-se de acordo com a função química correspondente, em: ácidos graxos e seus sabões, tiocarbonatos ou xantatos, sulfatos de alcoila ou arila, tióis (álcoois de enxofre) ou mercaptanas, tiouréias, ditiofosfatos ou aerofloats, tiocarbamatos.

Ácidos Graxos e seus Sabões

Os ácidos graxos e seus derivados são coletores de minerais salinos, minerais oxidados e não metálicos. Devido ao grande comprimento da cadeia, os ácidos graxos podem

servir de coletor para uma extensa gama de minerais, tornando-o pouco seletivo. Esta seletividade tem que ser melhorada através de uma cuidadosa modulação da dosagem. No Brasil são amplamente utilizados na flotação de fosfatos e fluorita (CHAVES e LEAL FILHO, 2002).

Os óleos industriais podem ser obtidos de forma natural com origem vegetal ou animal. Os de origem vegetal são *tall oil*, soja, arroz, algodão, linhaça, girassol, milho, palma, mamona etc. Os de origem animal são: sebo, óleo de baleia, óleo de peixes em geral etc. Os óleos que apresentam cadeias com cerca de 18 átomos de carbono possuem potencial para utilização como coletor de apatita (OLIVEIRA, 2004).

Estes coletores trabalham em meio alcalino ou então, saponificados. A temperatura tem que ser elevada ou a solubilidade diminui muito. A reação principal de saponificação é a reação dos triglicerídeos das gorduras com um hidróxido, formando um glicerol e os sabões de ácidos graxos.

PEREIRA (1991) considerou dois pontos importantes sobre as reações de saponificação. Estas reações são aceleradas pelo aumento da temperatura e são autocatalíticas, ou seja, catalisadas pelo próprio produto da reação.

Os óleos apresentam ácidos graxos livres e combinados. Para os ácidos graxos livres é necessário apenas a soda do condicionamento do coletor e da flotação para ocorrer a saponificação. Para os ácidos graxos combinados é necessário uma pré-saponificação em condições especiais (tempo, temperatura e hidróxido de sódio). O óleo de soja apresenta no máximo 75 % de ácidos graxos livres, necessitando de pré-saponificação para melhor utilização de seu potencial como coletor.

As principais variáveis na saponificação do óleo de soja são tempo, temperatura, relação óleo/NaOH e concentração do óleo na mistura total (GUIMARÃES, 1997).

2.3.3.2. Espumantes

Espumantes são substâncias químicas tensoativas adicionados na flotação para formar uma camada de espuma estável sob a polpa de tal forma que as partículas flotadas possam ser removidas da superfície ou, ainda, para controlar o tamanho de bolhas em colunas de flotação.

Sua estrutura é parecida com os coletores, diferindo no caráter funcional do grupo polar. É importante destacar que para condições distintas, um mesmo reagente pode desempenhar funções distintas. Alguns reagentes utilizados como coletores têm também

poder espumante, como é o caso de ácidos graxos. Os ácidos graxos, em especial sua forma solúvel, os sabões de sódio, na faixa de pH em que são geralmente utilizados, em torno de 10, contam com grande predominância da forma iônica, prevalecendo dessa forma a ação coletora. Embora esta função possa ser desejável economicamente, devido a uma possível redução de um reagente, em muitos sistemas de flotação, esta característica prejudica a operação, pela impossibilidade de controle independente da espuma, o que leva, em certos casos, à adição de antiespumante ao processo (CHAVES e LEAL FILHO, 2002).

2.3.3.3. Modificadores ou Reguladores

Os modificadores são diferentes funções químicas como, ácidos, bases, sais e compostos orgânicos, adicionados em um sistema de flotação, visando a favorecer uma ação mais efetiva do coletor e conseqüentemente proporcionar uma separação mais seletiva.

De acordo com SUTULOV (1963) e CHAVES e LEAL FILHO (2002), os reguladores recebem diversas denominações, tais como:

- Reguladores de pH: o pH é uma das variáveis mais importantes que afetam a flotação devido a sua influência na dissociação dos demais reagentes e nas condições de adsorção ou hidratação na superfície das partículas. O critério de escolha desse reagente a ser utilizado é preponderantemente econômico. No caso da flotação de apatita é utilizada soda cáustica, pois o controle do pH com cal, mais barata, influencia negativamente no desempenho da flotação, pois íons Ca^{2+} consomem o coletor disponível para a coleta de apatita;
- Ativadores: sua função é promover a ação do coletor, ativando seletivamente a superfície da espécie mineral desejada, tornando-a atrativa para o coletor. São utilizados quando o coletor não adsorve em nenhuma das espécies minerais presentes. Entre os ativadores destacam-se os cátions metálicos;
- Depressores: modificam, seletivamente, a superfície de determinados minerais impedindo sua coleta, ou seja, deprimem a ação do coletor nas partículas indesejáveis, reagindo com a superfície do mineral de ganga, elevando seu caráter hidrofílico. Sua aplicação deve-se ao fato da ação do coletor não ser seletiva e ao mesmo recobrir indiferentemente todas as partículas minerais presentes no sistema, resultando numa coleta sem seletividade. São usados sais metálicos ou substâncias orgânicas.

Amido de Milho

Entre os depressores orgânicos destacam-se os polissacarídeos, em especial o amido de milho. Segundo MONTE e PERES (2002), o amido de milho é uma reserva energética vegetal formada, basicamente, pela condensação de moléculas de glicose geradas através do processo fotossintético. A interação por pontes de hidrogênio é um dos mecanismos propostos para explicar a adsorção de amidos.

O amido de milho é tradicional depressor de minerais de ganga na flotação de fosfatos. Suas aplicações industriais abrangem as principais operações de flotação do país. QUEIROZ (2003) verificou a importância de uma dosagem adequada na flotação da apatita. Uma quantidade excessiva deste reagente pode promover uma intensa inibição da flotação das partículas presentes, prejudicando também a flotação da apatita que é deprimida. Ao contrário, uma dosagem baixa do amido de milho pode não ser suficiente para inibir satisfatoriamente a coleta dos minerais indesejáveis.

O amido é insolúvel em água fria e seu emprego como reagente de flotação depende da utilização de um processo de gelatinização. Praticamente existem dois processos de gelatinização de amidos de milho: por efeito térmico e por adição de hidróxido de sódio. No processo de gelatinização por soda cáustica as principais variáveis são o nível de hidróxido de sódio e o tempo de gelatinização.

2.3.4. Equipamentos de Flotação

Para se alcançar bons resultados na flotação, além das propriedades e características do minério e dos reagentes, a escolha do tipo de equipamento utilizado também é muito importante, podendo ser decisivo de acordo com a granulometria mineral, a seletividade e a recuperação desejadas.

A eficiência de uma máquina de flotação é determinada pela qualidade dos produtos, recuperações, consumo de energia elétrica e reagentes, gastos com operação e manutenção necessários por tonelada do mineral.

2.3.4.1. Máquinas Mecânicas

As máquinas ou células mecânicas são tanques projetados para receber a polpa alimentada, continuamente, por uma das suas faces laterais e descarregá-la pelo lado oposto (CHAVES e LEAL FILHO, 2002). Cada unidade destes tanques é chamada célula. Numa extremidade do conjunto é instalado um compartimento de alimentação e na extremidade

oposta, um compartimento de descarga. Quando as máquinas de flotação convencionais utilizam o sistema de Flotação por Ar Induzido (FAI) são também chamadas de células FAI.

A máquina de flotação (Figura 2.8) é instalada dentro da célula e consiste em um rotor, no fundo da célula, suspenso por um eixo (coaxial) conectado a um acionamento, girando dentro de um tubo. O rotor agita a polpa e a mantém em suspensão. O próprio movimento do rotor é suficiente para aspirar o ar para dentro da célula. A peça chamada estator tem como função quebrar as bolhas de ar em um grande número de pequenas bolhas. Em geral, as bolhas produzidas por células mecânicas estão na faixa de 600 a 1500 μm (CAPPONI, 2009).

O rotor ou impelidor é parte fixa e integrante do equipamento. Conseqüentemente não é possível ajustar a velocidade, a fim de manipular uma das funções (suspensão de partículas, por exemplo) sem afetar outras (criação de bolha e sua posterior colisão/anexação com as partículas).

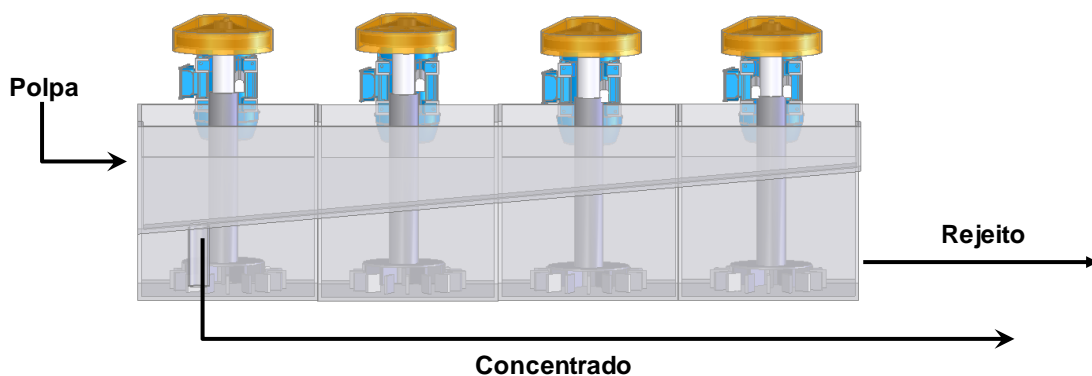


Figura 2.8: Esquema de banco de células mecânicas.

Embora as células mecânicas continuem dominando o mercado de maquinaria de flotação (uma situação inalterada durante quase um século (GUO, 2001)), nas últimas décadas estudos foram direcionados no desenvolvimento de novas máquinas de flotação alternativas às células convencionais.

2.3.4.2. Máquinas Pneumáticas

As células pneumáticas caracterizam-se por não possuírem impelidores para agitação e pela aeração da polpa ser feita por ar comprimido. Dentro deste contexto, há as máquinas de flotação com tela, sem tela, os separadores de espuma, dentre outros. O fato de não dispor de peças móveis é uma vantagem em relação às máquinas mecânicas.

Em consequência da injeção de ar, tem-se um maior consumo de energia, mas em contrapartida, as funções de aeração da polpa e separação de espuma não são afetadas pela agitação mecânica, havendo, portanto condições favoráveis (CHAVES e LEAL FILHO, 2002). Outra vantagem significativa é a possibilidade de operar melhor na flotação de minérios com distribuição granulométrica mais ampla.

Devido à inabilidade das células convencionais para flotar partículas em faixas de tamanho de finos, existe uma busca para o desenvolvimento de equipamentos novos ou aprimorados para a flotação desta granulometria. Dentre os novos equipamentos têm-se as colunas de flotação e as células Jameson, Contact e Centrifloat. Por exemplo, segundo COWBURN *et al.* (2005), as aplicações iniciais da célula de Jameson focalizaram na flotação de materiais finos (menores que 150 μm) que eram descartadas nos rejeitos do processo. Neste equipamento (Figura 2.9), o bombeamento da polpa, previamente condicionada, é feito em um tubo central (*downcomer*), na forma de um jato que possui uma constrição de fluxo do tipo venturi. Devido à perda de carga, o vácuo provocado aspira o ar por uma entrada lateral e a própria captura das partículas ocorre no *downcomer* (TABOSA, 2007).

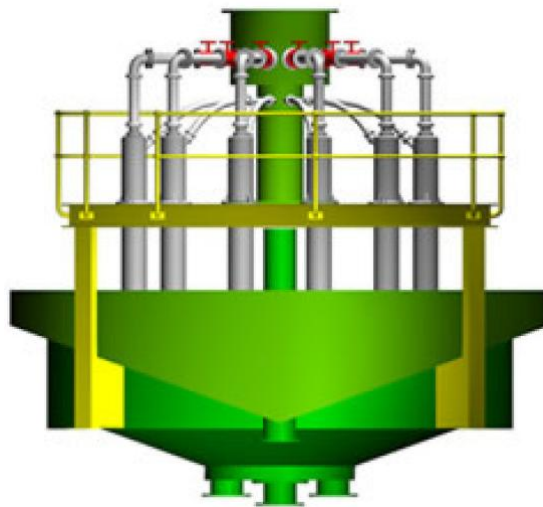


Figura 2.9: Célula Jameson (Fonte: TABOSA, 2007).

2.3.4.3. Colunas de Flotação

A concepção básica do processo de flotação em coluna foi desenvolvida no início da década de 60 por Boutin e Tremblay, que registraram no Canadá a primeira patente sobre essa tecnologia. A partir de então foram realizados os primeiros programas experimentais em escala de laboratório (Wheeler e Boutin – 1966/1967) e desenvolvidas concepções

alternativas por outros pesquisadores (Dell e Jenkis – 1976). Principalmente com base nos trabalhos de Wheeler e Boutin, a primeira implantação industrial usando essa nova tecnologia ocorreu em 1981 em Les Mines Gaspé, Canadá (AQUINO *et al.*, 2002).

As colunas de flotação tiveram um grande crescimento durante a década de 1980, tanto em termos de conhecimentos básicos, quanto em aplicações (FINCH e DOBBY, 1991). O rápido crescimento levou várias empresas, em todo o mundo, a se especializarem em projeto e engenharia de colunas e novas plantas de beneficiamento já incluem esta tecnologia como parte do fluxograma de flotação. Diversas pesquisas sobre concentração mineral utilizando colunas são realizadas em laboratórios de processamento mineral por todo o mundo (DOBBY e FINCH, 1991).

A importância deste tipo de equipamento pode ser constatada por meio das melhorias substanciais dos concentrados obtidos nas colunas em diversas unidades industriais, com aplicabilidade a diversos tipos de minérios. Soma-se, ainda, às melhorias no desempenho metalúrgico, uma economia nos custos de capital e de operação. Tais fatores têm sido decisivos para a aplicação das colunas em processos de flotação (AQUINO *et al.*, 2002).

Diferentes concepções foram desenvolvidas para as colunas de flotação, entretanto, o tipo mais comum é conhecido como “Coluna Canadense”. A alimentação da polpa - devidamente condicionada - é feita a aproximadamente $2/3$ da altura da coluna a partir da sua base. Na zona de coleta, as partículas provenientes da alimentação da polpa são contatadas em contracorrente com o fluxo de bolhas de ar produzido pelo aerador instalado na parte inferior da coluna. As partículas hidrofóbicas colidem e aderem às bolhas ascendentes, sendo então transportadas até a zona de limpeza, constituída por uma camada de espuma de aproximadamente 1 m de espessura. Por outro lado, partículas hidrofílicas ou pouco hidrofóbicas e, portanto, não aderidas às bolhas, são removidas na base da coluna, constituindo a fração não-flotada (AQUINO *et al.*, 2002).

No topo da coluna é adicionada a água de lavagem com o auxílio de dispersores, visando permitir uma adequada distribuição da água no interior da camada de espuma. A água de lavagem desempenha importante papel no processo de eliminação de partículas hidrofílicas arrastadas pelo fluxo ascendente (*entrainment*) e de estabilização da espuma.

O principal foco das pesquisas em colunas é a flotação de partículas finas. A ausência de agitação da polpa, o produto de limpeza situado acima da entrada da alimentação e a maior altura da camada de espuma permite a obtenção de concentrados com maiores teores comparados aos equipamentos convencionais (RUBINSTEIN, 1995).

De acordo com AQUINO e colaboradores (2002), a coluna de flotação difere da célula mecânica convencional principalmente em quatro aspectos básicos: geometria (maior relação altura/diâmetro), existência da água de lavagem, ausência de agitação mecânica e quanto ao sistema de geração de bolhas.

O modelo de dimensionamento de uma coluna de flotação baseia-se na divisão do equipamento em duas zonas bastante distintas: a zona de recuperação (também chamada de zona de coleta ou zona de concentração), localizada entre a interface polpa/espuma e o sistema de aeração e a zona de limpeza (também chamada de zona de espuma), localizada entre a interface polpa/espuma e o transbordo. Um desenho esquemático de uma coluna de flotação com os seus principais aspectos é apresentado na Figura 2.10.

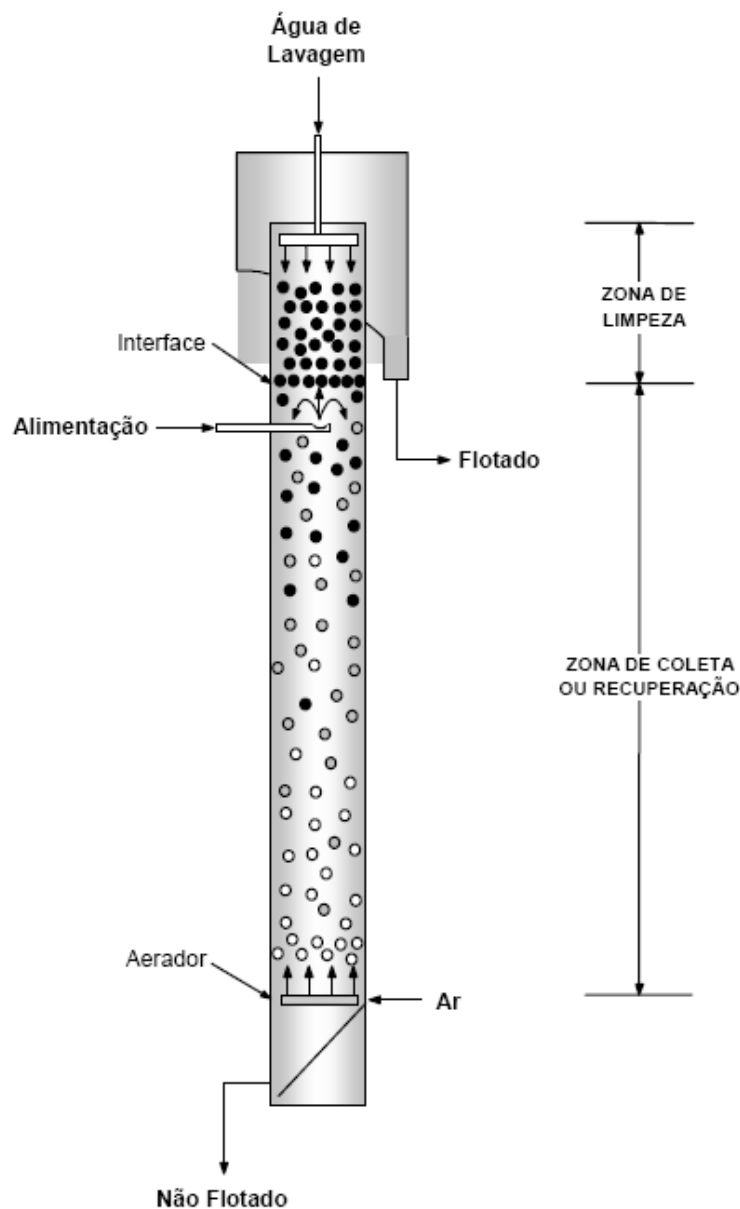


Figura 2.10: Esquema básico de uma coluna de flotação (Fonte: AQUINO *et al.*, 2007).

Na zona de recuperação, as partículas alimentadas entram em contato, em fluxo contracorrente, com as bolhas de ar geradas e distribuídas pelo aerador instalado na parte inferior do equipamento. As partículas hidrofóbicas aderidas às bolhas de ar são transportadas até a zona de limpeza ou espuma, enquanto as partículas hidrofílicas são retidas pela base da coluna.

As colunas industriais têm um diâmetro efetivo da seção transversal variando entre 0,3 e 5,5 metros, podendo ser adotadas seções retangulares ou circulares. Colunas com diâmetros efetivos superiores a 1,5 metros são normalmente compartimentadas através de *baffles* verticais, com o objetivo de minimizar os efeitos de “turbulência” interna. A altura total das colunas pode variar em função das características operacionais requeridas, notadamente dos tempos de residência exigidos, mas a maioria das colunas industriais tem uma altura variando entre 10 e 15 metros (OLIVEIRA e AQUINO, 2006; CAPPONI, 2009).

As principais variáveis da coluna no processo de concentração por flotação são (AQUINO *et al.*, 2002):

Vazão de ar

A vazão de ar é uma das variáveis mais importantes no controle do processo de flotação em coluna e tem um efeito significativo sobre a recuperação do mineral flotado. Dentro dos limites de estabilidade da coluna, a recuperação do mineral flotado é normalmente crescente com o aumento da vazão de ar até atingir o seu valor máximo. Este ganho na recuperação deve-se ao aumento do número e da área superficial total de bolhas introduzidas na coluna. Entretanto, um acréscimo significativo da vazão de ar pode prejudicar o processo de flotação devido à turbulência ou formação de espuma na zona de recuperação da coluna. Normalmente, utiliza-se velocidade superficial de ar entre 1 e 3 cm/s (AQUINO *et al.*, 2002).

Hold up de ar

O *hold up* do ar é definido como uma fração volumétrica de ar contida em uma determinada zona da coluna. Constitui um parâmetro que depende da vazão de ar, do tamanho das bolhas, da densidade da polpa, do carregamento dos sólidos nas bolhas e da velocidade descendente da polpa. Através de sua medida é possível estimar o diâmetro médio das bolhas utilizando modelos matemáticos. O *hold up* do ar pode ser medido utilizando manômetros de coluna de água, transdutores ou transmissores de pressão.

Água de lavagem

Uma das grandes alterações da coluna de flotação em relação às células mecânicas é a introdução da água de lavagem na camada de espuma. Basicamente, apresenta três funções: substituir a água de alimentação na fração flotada minimizando o arraste hidráulico de partículas hidrofílicas, aumentar a altura e a estabilidade da camada de espuma e reduzir a coalescência das bolhas através da formação de um *packed bubble bed*.

Com a adição de água de lavagem, a coluna de flotação tem possibilidade de aumentar a seletividade do processo. A eficiência da água de lavagem está diretamente relacionada com a sua distribuição que deve abranger toda a área da seção da camada de espuma sem prejudicar o transbordo do material flotado.

Altura da camada de espuma

A altura da camada de espuma é uma variável importante na seletividade do processo de flotação. As colunas de flotação industriais geralmente operam com camadas de espuma que variam de 0,5 a 1 m. Camadas maiores são usadas quando o processo requer alta seletividade entre as espécies. Quando se trabalha com elevadas camadas de espuma se o agregado partícula/bolha romper ou se partículas hidrofóbicas forem drenadas, estas partículas ainda poderão ser recuperadas, pois antes delas serem rejeitadas terão que percorrer toda a zona de espuma e zona de recuperação.

Bias

O *bias* representa a fração residual da água de lavagem que flui através da coluna e é o principal responsável pela ação de limpeza (rejeição de partículas hidráulicamente arrastadas). Convencionou-se que o *bias* será positivo, quando este fluxo residual se deslocar para baixo, ou seja, a vazão de água de lavagem será suficiente para substituir a água de alimentação na fração flotada e promover o deslocamento de uma fração de água nova para a base da coluna.

Tempo médio de residência

O tempo médio de residência da polpa é um parâmetro de informação limitada numa coluna de flotação. Isto é devido primeiramente ao fato da necessidade de se definir qual fluxo está sendo analisado: rejeito, concentrado ou interface polpa-espuma. Cada um destes

fluxos apresenta uma curva peculiar de distribuição do tempo de residência (WHEELER, 1988).

As partículas mais finas apresentam distribuição do tempo de residência bastante similar ao da água. As partículas mais grosseiras apresentam tempo médio de residência bastante inferior devido à sua maior velocidade de sedimentação.

Tamanho das bolhas de ar

Um dos avanços significativos na utilização das colunas de flotação é a possibilidade de controlar o tamanho das bolhas através de ajuste das condições operacionais do sistema de aeração e da adição de agentes tensoativos. O tamanho médio das bolhas e sua distribuição são importantes na flotação, devido ao seu efeito na eficiência de coleta e no transporte das partículas. Um sistema eficiente é capaz de gerar bolhas da ordem de 400 a 900 μm (CAPPONI, 2009). A utilização de bolhas pequenas, com elevada área superficial, permite a obtenção de níveis mais elevados da cinética de coleta e transporte dos sólidos por volume de ar. Entretanto, as bolhas de tamanho muito reduzido apresentam uma velocidade de ascensão baixa podendo ser inferior à velocidade descendente da polpa acarretando por consequência, perdas de partículas hidrofóbicas coletadas no fluxo de material não flotado.

Diante do exposto anteriormente, quando comparada a células convencionais, a coluna de flotação possui inúmeras vantagens, dentre as quais podem-se citar:

- Aumento da altura e da estabilidade da camada de espuma;
- Aumento da recuperação das partículas finas e grosseiras através da presença de pequenas bolhas de ar com dimensões controladas;
- Fluxo contracorrente que garante uma maior probabilidade de adesão partícula/bolha e condições hidrodinâmicas adequadas ao processo de flotação na zona de recuperação;
- Aumento da seletividade através da diminuição do arraste de materiais de ganga garantida pelo controle da altura da camada de espuma e do uso da água de lavagem;
- Possibilidade de projeto, fabricação e operação de unidades de grande porte;
- Confiabilidade nas equações de dimensionamento;
- Diminuição do custo de fabricação devido a sua simplicidade construtiva;
- Necessidade de espaço reduzido por ser uma unidade predominantemente vertical;
- Diminuição dos custos de manutenção devido à ausência de partes móveis;
- Simplicidade e baixo custo de instrumentação e controle;

- Minimização de custos com operadores pela possibilidade de controle centralizado;
- Redução do consumo de energia;
- Diminuição de peças de reposição.

Como desvantagens podem-se citar a menor eficiência na flotação de partículas grosseiras e menor capacidade de transbordo do concentrado principalmente quando comparamos um circuito de células mecânicas com uma só coluna. Em grandes colunas o comprimento das calhas para o transbordo da espuma deve ser aumentado, uma vez que o perímetro não cresce proporcionalmente ao aumento do volume da coluna. Em função disso a utilização de calhas internas é necessária, fundamentais para garantir o rendimento das colunas industriais.

A Tabela 2.3 sumariza as principais usinas de flotação em operação no país e o tipo de equipamento de flotação utilizado (PERES e ARAUJO, 2006).

Tabela 2.3 - Principais usinas de flotação em operação no Brasil (PERES e ARAUJO, 2006).

Mineral	Empresa	Usina/Mina	Tipo de células de flotação	Alimentação da flotação, t/h
Fosfato	Bunge Fertilizantes	Cajati (SP)	mecânica e coluna	1000
		Araxá (MG)	coluna	1500
	Fosfertil	Tapira (MG)	coluna	1500
		Catalão (GO)	mecânica e coluna	1000
	Copebrás	Catalão (GO)	mecânica	800
Minério de ferro	MBR	Pico (MG)	coluna	700
		Vargem Grande (MG)	coluna	500
	Samarco	Germano (MG)	mecânica e coluna	3200
	CSN	Casa de Pedra (MG)	coluna	800
	CVRD	Cauê (MG)	mecânica	1600
		Conceição (MG)	mecânica e coluna	1800
		Alegria (MG)	mecânica e coluna	800
		Timbopeba (MG)	mecânica	600
		Timbopeba-Capanema (MG)	mecânica e coluna	
Zinco	CMM	Vazante (MG)	mecânica e coluna	80
		Morro Agudo (MG)	mecânica	120
Níquel	CMM	Fortaleza de Minas (MG)	mecânica	100
Cobre	Mineração Caraíba S.A.	Jaguarari (BA)	mecânica	200
	MSS	Canaã dos Carajás (PA)	mecânica e coluna	4000
Ouro	Anglo Gold	Queiroz-Raposos (MG)	mecânica	200
	Eldorado	Santa Bárbara (MG)	mecânica e coluna	200
	RPM	Paracatu (MG)	mecânica	1000

(continuação)

Mineral	Empresa	Usina/Mina	Tipo de células de flotação	Alimentação da flotação, t/h
Nióbio	CBMM	Araxá (MG)	mecânica	200
	Mineração Catalão	Catalão (GO)	mecânica	50
Grafita	Companhia Nacional de Grafite	Itapeçerica (MG)	mecânica	50
		Pedra Azul (MG)	coluna	50
		Salto da Divisa (MG)	coluna	50
Fluorita	Mineração Nossa Senhora do Carmo	Cerro Azul (PR)	mecânica	100
	Cia. Nitro Química	Morro da Fumaça (SC)	mecânica	30
Carvão	Carbonífera Metropolitana S.A.	Criciúma (SC)	mecânica	150
	Ind. Carb. Rio Deserto	Siderópolis (SC)	mecânica	10
Magnesita	Magnesita S.A	Brumado (BA)	mecânica	50
Talco	Magnesita S.A.	Brumado (BA)	coluna	5
Feldspato	Fedspar Min. Ltda	Curitiba (PR)	coluna	50
Prata	Paraibuna Metais	Juiz de Fora (MG)	coluna	20
Potássio	CVRD	Taquari Vassouras (SE)	mecânica	250

2.4. Tópicos em Química de Superfície na Flotação

No início, os fenômenos físico-químicos que governam a flotação não eram bem entendidos. Os primeiros processos de flotação eram resultado de tentativa e erro apesar de fenômenos como molhabilidade, hidrofobicidade e hidrofiliabilidade serem bem conhecidos naquele tempo. Pesquisas nesta área só começaram no início do século XX no que diz respeito ao fenômeno de adsorção de reagentes nas interfaces (NGUYEN e SCHULZE, 2004).

A tecnologia mineral conta com o desenvolvimento nos estudos em química de superfície e os mecanismos envolvidos, como por exemplo, no processo de flotação por espuma. A flotação é um bom exemplo de aplicação dos fenômenos interfaciais, onde minerais podem ser separados de outros minerais, dispersos em solução aquosa, contendo, entre outros reagentes, agentes tensoativos, que controlam suas propriedades de superfície para uma separação efetiva (MONTE e PERES, 2002).

Considerando-se os três estados da matéria - sólido, líquido e gasoso - torna-se possível a identificação de cinco tipos de interfaces presentes no sistema de flotação: sólido/sólido (partícula mineral recoberta por lamelas de outra espécie, fenômeno conhecido

por *slime coating*), sólido/líquido (partícula mineral imersa em meio aquoso), sólido/gás (bolha de gás aderida a uma partícula mineral), líquido/líquido (importante quando se utilizam reagentes imiscíveis em água, sendo necessária a sua emulsificação) e líquido/gás (película líquida que envolve uma bolha) (PERES e ARAUJO, 2006).

A geometria de arranjo dos átomos, o tamanho dos mesmos e o tipo de ligação química que os mantêm unidos são responsáveis pela estrutura cristalina e a reatividade dos sólidos (MONTE e PERES, 2002). Dentre as ligações químicas existentes, a ligação covalente está associada à redução de energia causada pela superposição de orbitais semi-preenchidos de dois átomos. Podem ser polares ou apolares, sendo que as ligações apolares ocorrem entre átomos de mesma eletronegatividade, isto é, átomos iguais ou de simetria molecular que faz com que os centros de cargas negativas e positivas na molécula coincidam. Caso não exista simetria, a diferença de eletronegatividade entre os átomos definirá a polaridade da ligação. A ligação iônica ocorre entre átomos onde um deles doa elétrons e o outro recebe elétrons, caracterizando uma ligação fortemente polar. Existem ainda as ligações do tipo ponte de hidrogênio, onde o hidrogênio, ávido por elétrons, se liga a elementos altamente eletronegativos, como o flúor, o oxigênio e o nitrogênio (PERES e ARAUJO, 2006). Além das ligações citadas anteriormente, destacam-se as forças de van der Waals, também conhecidas por dipolo induzido ou dipolo instantâneo, que são forças intermoleculares formadas devido ao movimento da nuvem eletrônica em razão da polarização da molécula. São interações fracas e atuam apenas quando as moléculas estão bem próximas uma das outras.

GAUDIN *apud* MONTE e PERES (2002) defende que a ausência de flotabilidade natural de um sólido é decorrente de fraturas e superfícies de clivagem formadas com o rompimento das ligações interatômicas primárias. Assim, quando em um sólido as ligações residuais são dominantes, a quebra desta partícula gera uma superfície não-iônica, praticamente indiferente ao contato com água. Já compostos iônicos são decididamente hidrofílicos.

Em comparação com o interior do cristal, aqueles da camada mais externa apresentam forte tendência de interação com outras espécies químicas geralmente presentes na polpa. Esta interação é a causa principal dos fenômenos de adsorção que ocorrem na interface mineral-água (MONTE e PERES, 2002).

O processo no qual há a adesão de grandes números de moléculas na superfície de certos sólidos porosos é conhecido como adsorção. Tal processo serve não somente como um

processo de separação, mas também é vital em processos que envolvem reações catalíticas (SMITH *et al.*, 2000).

Embora a espessura de uma interface sólido-líquido seja muito pequena, da ordem de nanômetros, é nela que ocorrem diversas ligações químicas.

A adsorção pode ser classificada de acordo com a natureza das interações entre o adsorvente (aquele sobre o qual ocorre a adsorção) e o adsorvato (aquele que se adsorve) (GUIMARÃES, 1997; PERES e ARAUJO, 2006):

- adsorção física (fisiossorção): interações envolvendo ligações de van der Waals e forças coulômbicas, ocorrendo geralmente em multicamadas
- adsorção química (quimissorção): caracteriza-se por ligações do tipo iônica, covalente polares e ponte de hidrogênio, ocorrendo em monocamadas, uma vez que seu mecanismo envolve transferência ou compartilhamento de elétrons.

A adsorção na interface sólido/líquido é bem caracterizada pelo processo de hidrofobização artificial de minerais, alterando suas propriedades de molhabilidade. Cumpre ressaltar que fatores como a superfície do sólido e o meio líquido afetam diretamente a adsorção de surfatantes na interface sólido/líquido.

Nos tópicos a seguir, serão abordados os principais assuntos quando se trata de química de superfície na flotação.

2.4.1. Tensão Superficial

No estado de equilíbrio, a água tem certa quantidade de energia livre que se expressa por sua tensão superficial. Esta, por sua vez, caracteriza-se pela existência de uma força atrativa de coesão direcionada para o interior de um líquido e perpendicular à superfície. Assim, as moléculas situadas no interior de um líquido exercem entre si forças que se atraem em todas as direções. Essas forças se compensam entre si e, conseqüentemente, a resultante delas é nula. Como as moléculas da superfície só são compensadas por aquelas do interior do líquido, uma certa quantidade de energia livre é formada de tal forma que sua magnitude é medida através da tensão superficial. Segundo PERES e ARAUJO (2006), a denominação tensão superficial, rigorosamente, se refere à tensão interfacial no caso de um líquido em equilíbrio com seu vapor; entretanto, na prática se aplica a toda interface líquido-gás. Uma representação esquemática da origem tensão superficial é mostrada na Figura 2.11.

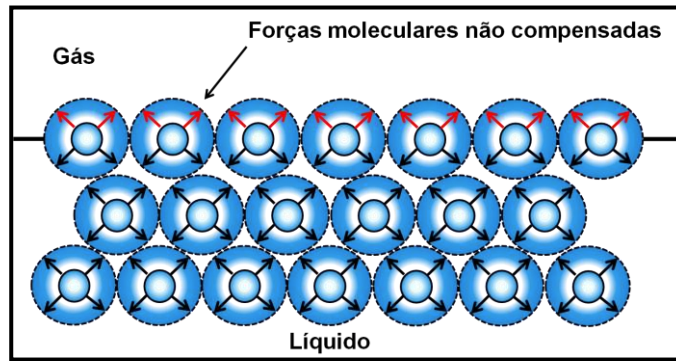


Figura 2.11: Representação esquemática da origem da tensão superficial (Adaptado: SUTULOV, 1963).

Vários métodos são utilizados para medir a tensão superficial, entre eles destacam-se: método do capilar (a medida é realizada através da subida ou queda de líquidos nos tubos capilares), método por pressão máxima das bolhas (considerando-se um bolha formada na extremidade de um pequeno tubo imerso em um líquido), método do anel ou tensiômetro de Du Noüy (mede-se a força necessária para desprender um anel de uma superfície ou interface), método da gota pendente (onde uma gota pendente de um líquido é fotografada ou projetada sobre um papel milimetrado e a tensão superficial é medida a partir das diferentes dimensões exibidas pela gota). A tensão superficial diminui de forma quase linear com o aumento da temperatura e se reduz a zero no ponto crítico, onde desaparece qualquer distinção entre o estado líquido e o estado vapor (GUIMARÃES, 1997).

Cabe ressaltar que a tensão superficial de uma solução também varia com a concentração do soluto, conforme ilustrado na Figura 2.12.

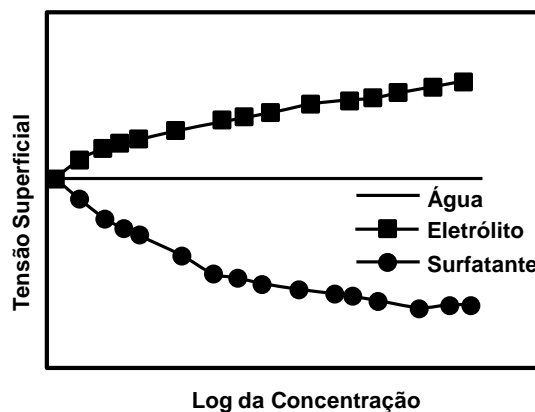


Figura 2.12: Variação da tensão superficial em função da concentração do soluto (MONTE e PERES, 2002).

Eletrólitos, como sais e bases (com exceção do hidróxido de amônio) provocam um aumento da tensão superficial em função do aumento de sua concentração. Já a grande maioria dos surfatantes (álcoois, carboxilatos, aminas, sulfatos, sulfonatos, sais quaternários de amônio, etc.) reduzem a tensão superficial. Os tio-compostos praticamente não alteram a tensão superficial (MONTE e PERES, 2002).

2.4.2. Hidrofobicidade e a Flotação

A hidrofobicidade de um sólido pode ser analisada diretamente através do ângulo de contato θ entre as fases sólida, líquida e gasosa. A medida deste ângulo, por convenção, é na fase líquida e quando o mesmo é estabelecido, admite-se que o equilíbrio foi atingido entre as interfaces sólido/líquido, sólido/gás e gás/líquido, estando as mesmas mutuamente saturadas. Se o ângulo θ apresentar valores elevados, as bolhas espalham-se sobre a superfície e, deste modo, o sólido que não foi molhado pelo líquido (meio aquoso) é considerado hidrofóbico (MONTE e PERES, 2002).

A Figura 2.13 ilustra a linha de contato entre as três fases, sólido, líquido e gasosa.

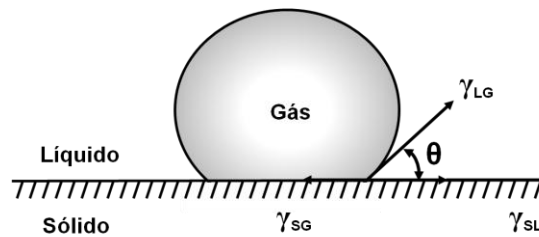


Figura 2.13: Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases líquida, sólida e gasosa em equilíbrio (MONTE e PERES, 2002).

A equação de Young (Eq. 2.5) estabelece a condição termodinâmica de equilíbrio entre as interfaces envolvidas, sendo o ângulo de contato dependente da tensão superficial ou energia livre superficial (γ) das três interfaces, entretanto só é válida para um sistema ideal, onde todos os efeitos gravitacionais estão ausentes e as três fases em equilíbrio:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.5)$$

em que:

γ_{SG} - tensão superficial na interface sólido-gás

γ_{SL} - tensão superficial na interface sólido-líquido

γ_{LG} - tensão superficial na interface líquido-gás

O conceito de flotabilidade de um sólido é controlado pela energia superficial, de tal maneira que o processo de flotação pode ser visto como a arte e a ciência de converter os sólidos de energia superficial alta em sólidos hidrofóbicos, ou seja, de baixa energia. Desta forma, as moléculas de surfatantes interagem com o sólido, além das demais interações interfaciais disponíveis, proporcionando uma diminuição da energia superficial do sólido (MONTE e PERES, 2002).

2.4.3. A Dupla Camada Elétrica e o Potencial Zeta

Os mecanismos mais importantes que dão origem a carga elétrica superficial nas partículas minerais quando em contato com um meio aquoso são: ionização da superfície, dissolução de íons, adsorção de íons provenientes da solução e falhas na rede cristalina dos minerais (MONTE e PERES, 2002). Casos típicos que geram carga elétrica na superfície são: sais de íons simples, óxidos, hidróxidos, sais de bases e ácidos fracos e silicatos (GUIMARÃES, 1997).

As propriedades elétricas das interfaces são estudadas através do modelo da dupla camada elétrica (DCE), onde a adsorção pode ser não-específica, caracterizada por mecanismos eletrostáticos, ou específica, quando íons apresentam afinidade especial pela superfície.

No início do século XX, Gouy e Chapman propuseram que a carga superficial do mineral seria anulada por uma camada difusa de íons de carga oposta, ao contrário do modelo de camada de cargas elétricas fixas, anteriormente proposto por Helmholtz. No modelo da dupla camada difusa, os íons em solução são atraídos eletrostaticamente para a superfície do sólido, onde esta atração será contrabalanceada pelo movimento dos contra-íons, imprescindíveis à equalização da concentração de cargas ao longo da interface (MONTE e PERES, 2002).

A Figura 2.14 ilustra um esquema da estrutura da dupla camada elétrica, onde estão representados os íons da camada difusa, os respectivos co-íons, íons não-hidratados em adsorção específica e íons hidratados em adsorção não-específica.

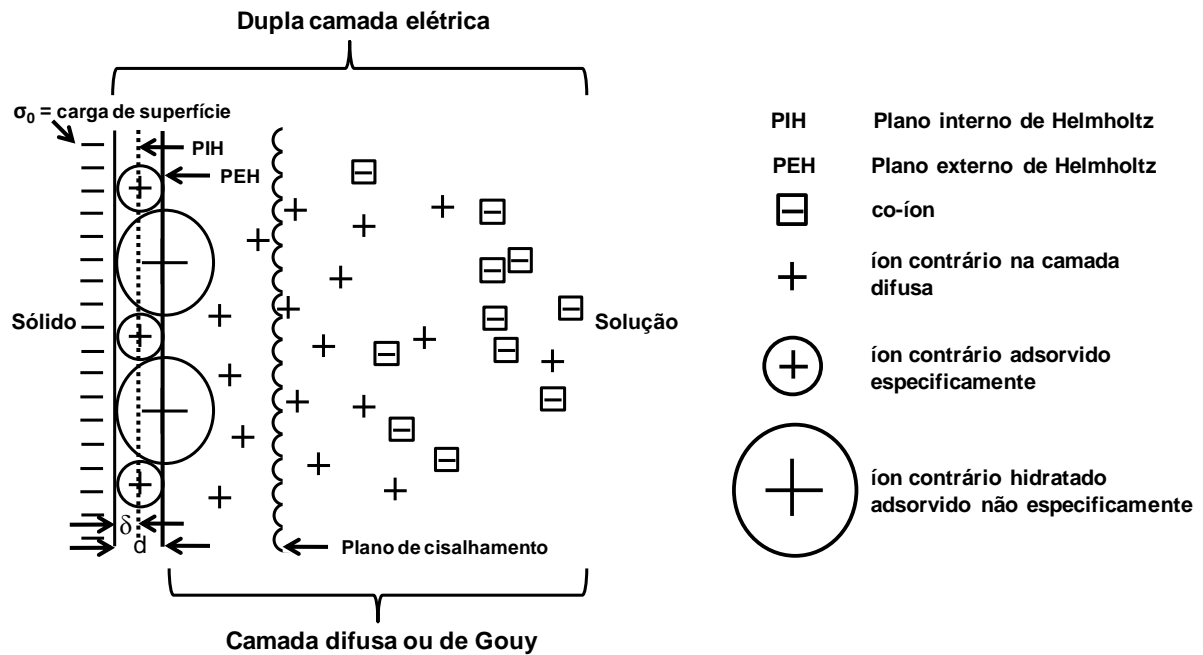


Figura 2.14: Estrutura da dupla camada elétrica (Adaptado: PERES e ARAUJO, 2006).

O Plano Interno de Helmholtz (PIH) é aquele que passa pelos centros dos íons não solvatados e especificamente adsorvidos na superfície do sólido e o Plano Externo de Helmholtz (PEH) passa pelo centro dos contra-íons solvatados e situados próximos à superfície do sólido.

Stern propôs a possibilidade da existência de cargas alinhadas além da camada difusa. Segundo MONTE e PERES (2002), uma das mais importantes contribuições da teoria de Stern foi considerar os efeitos da adsorção específica, isto é, os íons poderiam ser adsorvidos na superfície por forças de caráter não eletrostático. Ainda sobre o modelo de Stern, nas vizinhanças da superfície uma primeira camada estacionária seria formada por íons adsorvidos à superfície por adsorção específica ou forças eletrostáticas, enquanto o restante dos íons, de carga oposta àquela da superfície e necessários à neutralização, estariam espalhados por efeito da agitação térmica, decrescendo exponencialmente sua concentração, conforme a teoria de Gouy-Chapman. Assim, o modelo de Stern-Gouy-Chapman é o mais utilizado para descrever a estrutura da dupla camada elétrica em sistemas coloidais considerando a influência dos eletrólitos na carga superficial da partícula.

A Figura 2.15 a seguir ilustra o modelo de Stern da dupla camada elétrica e a distribuição do potencial eletrostático.

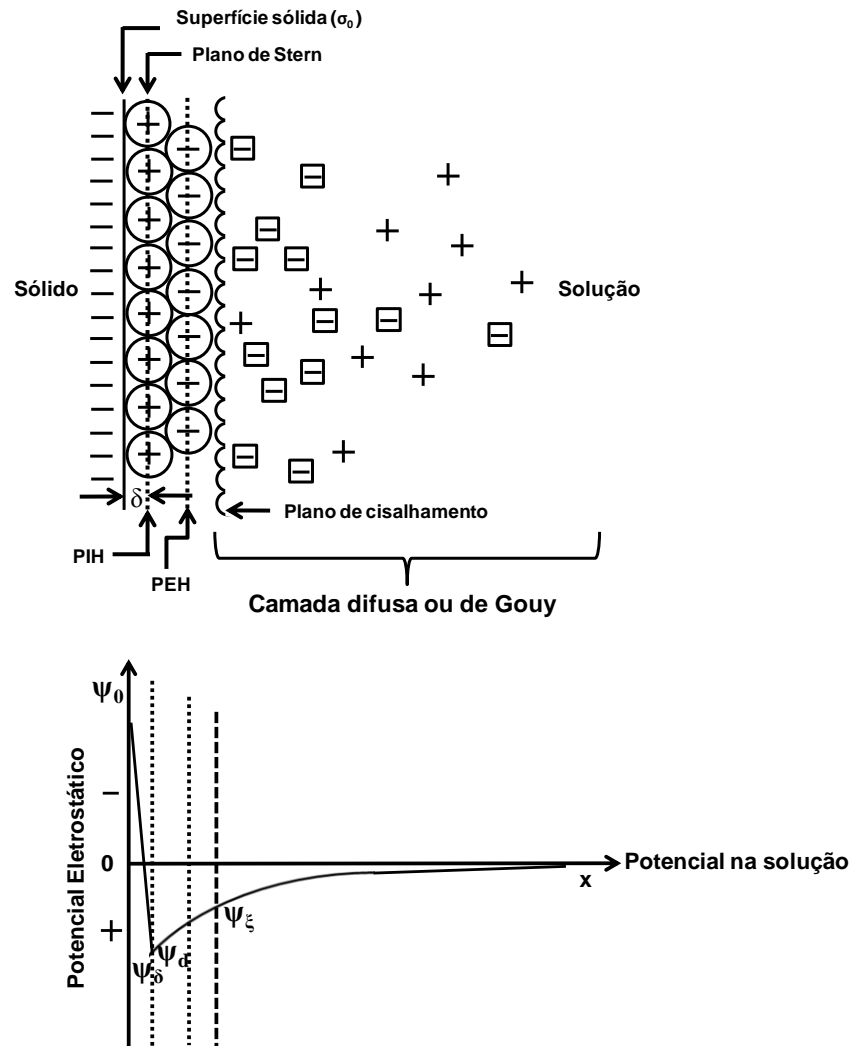


Figura 2.15: Modelo de Stern da dupla camada elétrica e distribuição do potencial eletrostático (Adaptado: PERES e ARAUJO, 2006).

O potencial eletrostático da superfície (ψ_0), da camada de Stern (ψ_δ) e da camada difusa (ψ_d) são hipotéticos. Na dupla camada elétrica, o único potencial eletrostático que pode ser medido experimentalmente é o potencial zeta (ψ_ζ). Este é o potencial medido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo, na presença de um campo elétrico. A determinação do potencial zeta das partículas minerais auxilia na compreensão, em seus aspectos fundamentais, dos mecanismos de adsorção de surfatantes na superfície dos minerais (MONTE e PERES, 2002).

Este deslocamento diferencial das partes da DCE acarreta o aparecimento de um potencial eletrocinético, cuja intensidade pode ser medida por quatro tipos de técnicas baseadas nos fenômenos eletrocinéticos (GUIMARÃES, 1997; PERES e ARAUJO, 2006):

- eletroforese: as partículas eletricamente carregadas, suspensas em uma polpa, movimentam-se sob a ação de um campo elétrico aplicado. Este é o método mais utilizado no tratamento de minérios;
- eletrosmose: devido à ação de um campo elétrico, a fase líquida se movimenta em relação às partículas minerais estacionárias com carga superficial;
- potencial de escoamento: corresponde ao campo elétrico estacionário obtido quando a fase líquida flui através de um leito poroso estacionário carregado;
- potencial de sedimentação: corresponde ao campo elétrico obtido quando partículas minerais com carga superficial se movimentam em relação ao meio aquoso.

Devido ao fato de que os íons do coletor funcionam como contra-íons da dupla camada, a sua densidade de adsorção depende da concorrência com outros contra-íons em solução. Portanto, a presença de quantidades excessivas de sais dissolvidos pode reduzir a flotabilidade de certos minerais, que é o caso onde íons inorgânicos podem atuar como depressores de certos minerais (BULATOVIC, 2007).

Espécies iônicas responsáveis pela geração de carga na superfície das partículas minerais são capazes de afetar o potencial zeta e a extensão da dupla camada elétrica. Estas espécies iônicas exercem um controle expressivo sobre a carga superficial (σ_0) e também sobre a carga superficial da fase dispersa (σ_d) e são denominados íons determinantes do potencial (IDP). No caso da fluorapatita, são IDP: Ca^{2+} , CaOH^+ , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , F^- , H^+ , OH^- .

SOMASUNDARAN (1968) estudou o efeito de cálcio, fosfato e fluoreto sobre o potencial zeta de apatita em diferentes valores de pH e em diferentes fases de condicionamento. Os resultados mostram que o fosfato, cálcio e íons fluoreto desempenham papel importante na determinação do potencial zeta de apatita. Tal mudança no potencial zeta pode ser devido à natureza determinante do potencial de superfície destes íons ou por causa de sua adsorção específica no plano de Stern como contra-íons e co-íons.

O ponto correspondente à atividade dos íons determinantes do potencial onde a carga superficial é zero é conhecido por ponto de carga zero (PCZ) sendo um importante parâmetro na flotação de minerais, pois indica o tipo de surfatante que deverá ser usado no processo e as condições químicas de dispersão da polpa (MONTE e PERES, 2002)

Íons que não interagem com a superfície mineral são chamados de íons indiferentes e são responsáveis por manter a eletro-neutralidade da solução. Neste caso, o ponto que corresponde à carga nula no plano de cisalhamento é chamado de ponto isoelétrico (PIE).

De outra maneira, o ponto isoelétrico pode ser definido como o valor do pH onde o potencial zeta (ψ_ξ) é nulo. Não necessariamente o potencial eletrostático na superfície (ψ_0) será nulo quando o potencial zeta é igual a zero. Entretanto, se ψ_0 for nulo, obrigatoriamente o potencial zeta será. Assim, na ausência de íons especificamente adsorvidos no PIH, o PZC será igual ao PIE. O PIE é importante quando a adsorção de surfatantes na dupla camada elétrica ocorre no plano de cisalhamento e, por conseguinte, o sinal e o valor do potencial zeta têm influência significativa no processo de adsorção. (MONTE e PERES, 2002).

Existe ainda a concentração de reversão de carga (CRC), cuja definição pode ser interpretada como a concentração de espécie correspondente ao potencial nulo numa situação onde a carga é determinada por IDP de segunda ordem (aqueles que reagem com os IDP de primeira ordem, determinando a carga da superfície). Este ponto onde o potencial nulo é chamado de ponto de reversão do potencial zeta (PRZ) (PERES e ARAUJO, 2006).

2.4.4. Flotação de Minerais Levemente Solúveis

Apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$], fluorita [CaF_2], calcita [CaCO_3], sheelita [CaWO_4], magnesita [MgCO_3], dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], barita [BaSO_4] são considerados minerais levemente solúveis por apresentarem solubilidade inferior à minerais como halita [NaCl] e silvita [KCl] e muito superior à minerais constituídos por óxidos e silicatos. Tais minerais são hidrofílicos e uma hidrofobização seletiva do mineral de interesse é determinante para a efetividade do processo, entretanto a separação desses minerais é difícil devido às similaridades nas suas propriedades físico-químicas, como adsorção e precipitação de espécies minerais dissolvidas nas partículas minerais (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976; OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985; SIS e CHANDER, 2003 a).

A seletividade de um processo, onde minerais levemente solúveis como a apatita estejam presentes, pode ser obtida através de depressão seletiva, ativação seletiva, dispersão seletiva, controle dos íons determinantes de potencial, modificação das características das espumas e/ou utilização de coletores específicos (GUIMARÃES, 1997).

Na flotação deste tipo de minerais, a concentração de íons solúveis e seus compostos é alta na polpa e sua adsorção é dependente do pH, que modifica as propriedades de superfície das partículas. Por esta razão, a flotação de minerais levemente solúveis é tão complexa, visto que os íons dissolvidos podem adsorver em outras partículas e, conseqüentemente, alterar suas propriedades.

Em sistemas tipo sal mineral, por apresentarem solubilidades apreciáveis, os íons presentes na rede cristalina, determinantes do potencial de superfície, sofrem várias reações em solução, bem como interações com coletores e depressores utilizados no processo (PAIVA *et al.*, 2007).

Estudos realizados por OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAN (1985) mostraram que calcita e apatita, individualmente, apresentam propriedades eletrocinéticas completamente diferentes. Entretanto, exibiam comportamento quase idêntico na presença um do outro (na proporção de 1:1), conforme ilustrado na Figura 2.16.

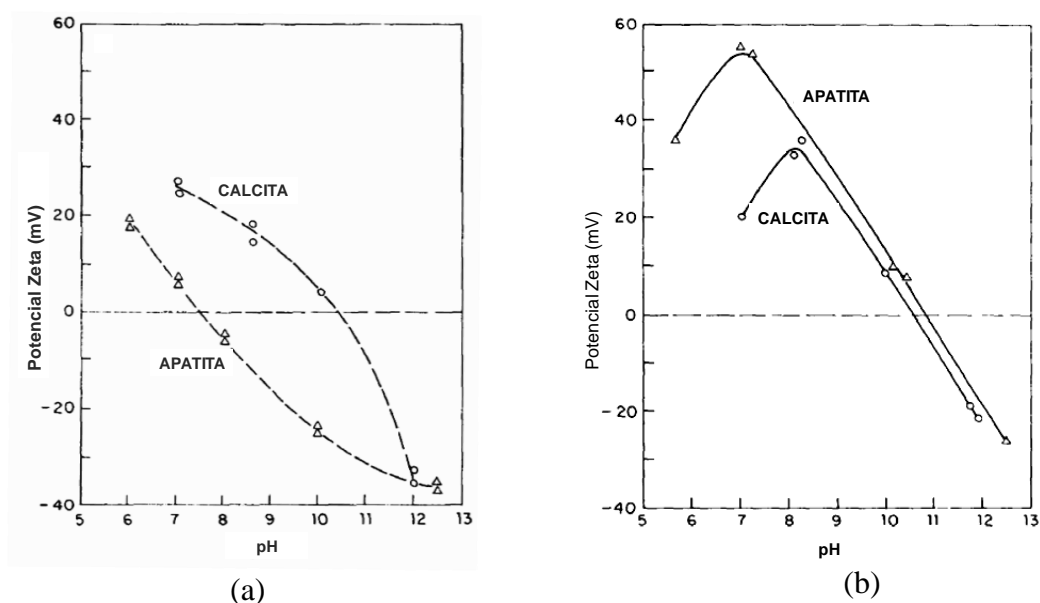


Figura 2.16: Comportamento da apatita e da calcita individualmente (a) e mistura de ambas na proporção de 1:1 (b) (OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAN, 1985).

Quando minerais semi-solúveis como a apatita, calcita e dolomita, entram em contato com uma solução aquosa, suas dissoluções são dependentes do valor do pH podendo ocorrer precipitação das espécies em solução e/ou sorção nas superfícies dos minerais, interferindo na adsorção seletiva dos reagentes de flotação na superfície da apatita (PAIVA *et al.*, 2007).

Além do tipo de mineral e do pH, a extensão da dissolução dependerá também da força iônica do meio, temperatura, tipo e concentração de outras espécies minerais na solução. Por sua vez, as espécies minerais dissolvidas podem sofrer reações como hidrólise, complexação, adsorção e precipitação *bulk* ou superficial. Desta maneira, o equilíbrio químico, que é dependente da estrutura cristalina do sólido, da presença de impurezas e da adição de eletrólitos, desempenha um importante papel na determinação das propriedades

interfaciais de sólidos em meio aquoso e, portanto, no desempenho da flotação (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976; OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985).

SOMASUNDARAN *et al.* (1985) estudaram o equilíbrio químico em sistemas heterogêneos de minerais levemente solúveis (apatita, calcita, dolomita) e suas principais conclusões são expostas a seguir:

- Se apatita é condicionada em sobrenadante de calcita, calcita pode precipitar sob certas condições de pH e converter a superfície da apatita em calcita. De maneira similar, sobrenadante de apatita pode precipitar quando em contato com calcita sob certas condições de pH;
- Quantidades relativas grandes de carbonatos são necessárias para a conversão de apatita à calcita. Todavia, para converter calcita em apatita são requeridas concentrações micromolares de fosfato;
- Fases sólidas como fluorita ou fluorapatita podem precipitar de sistemas apatita-fluoreto dependendo da concentração de fluoreto e faixa de pH;
- Na faixa de pH de 8,6, se a dolomita está em equilíbrio com excesso de Ca^{2+} , CaCO_3 pode precipitar no sistema. Na presença de excesso de Mg^{2+} , pode ser convertido em MgCO_3 ;
- Se apatita é posta em contato com soluções contendo $5 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ de Mg^{2+} em pH natural, a superfície da apatita pode ser convertida em dolomita em pH acima de 8,8 para sistema aberto para CO_2 atmosférico e acima de 9,2 para sistema fechado para CO_2 atmosférico;
- A conversão de calcita à dolomita é possível para pH acima de 8,2 tanto para sistema aberto quanto fechado para CO_2 atmosférico. O condicionamento de calcita e apatita para altas concentrações de solução de magnésio em sistema aberto para CO_2 atmosférico, deixa a calcita instável em toda a faixa de pH.

Os diagramas de equilíbrio de espécies iônicas presentes na fase líquida são muito úteis para o entendimento de fenômenos físico-químicos e, conseqüentemente, para a flotação já que todo o processo ocorre sob a forma de polpa onde diversas espécies minerais estão dissolvidas. Tais diagramas são importantes para explicar, por exemplo, mudanças no potencial zeta. Nas Figuras de 2.17 a 2.20 são apresentados os diagramas de equilíbrio para as espécies de grande interesse na flotação de apatita: cálcio, magnésio, fosfato e fluoreto.

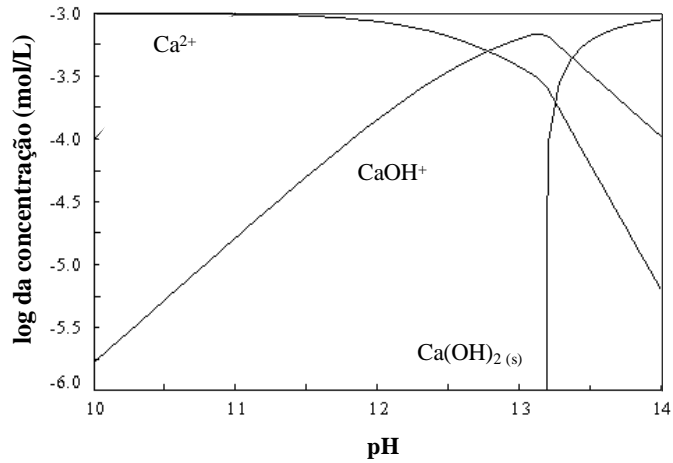


Figura 2.17: Diagrama de concentração logarítmica para 1×10^{-3} mol/L de cálcio.

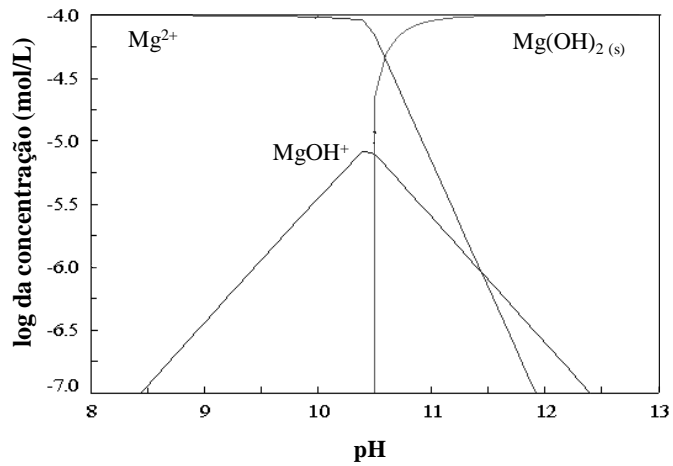


Figura 2.18: Diagrama de concentração logarítmica para 1×10^{-4} mol/L de magnésio.

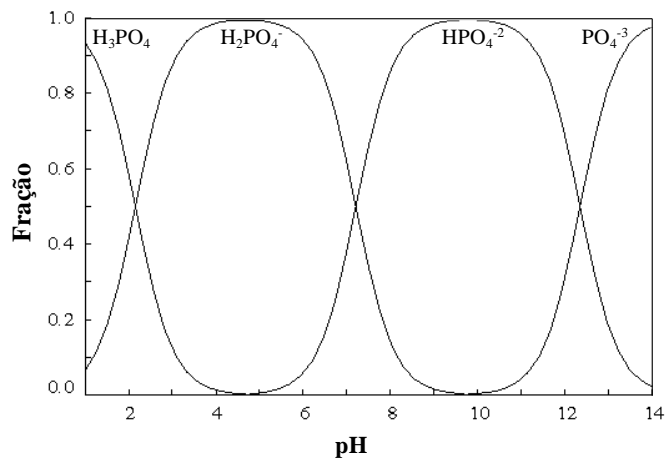


Figura 2.19: Diagrama de distribuição de espécie para 1×10^{-3} mol/L de fosfato.

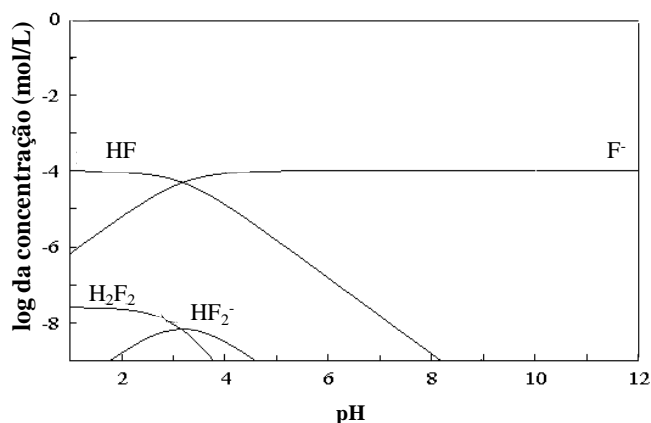


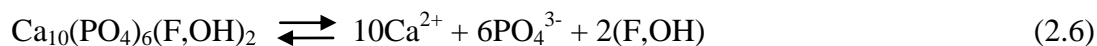
Figura 2.20: Diagrama de concentração logarítmica para 1×10^{-4} mol/L de fluoreto.

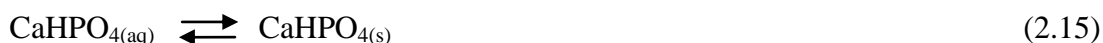
Para o pH de 11,5, de acordo com os diagramas de espécies apresentados anteriormente, as seguintes espécies iônicas estão presentes: Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$, Mg^{2+} , $\text{Mg}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} e F^- .

2.4.4.1. Influência de Espécies Iônicas na Flotação de Apatita

A eficiência das operações industriais do beneficiamento dos fosfatos, geralmente, é afetada pela presença de espécies iônicas, orgânicas ou inorgânicas, dissolvidas no sistema. Estas espécies, introduzidas intencionalmente ou não, e aquelas originadas da dissociação dos minerais presentes no minério ou do próprio meio aquoso, podem dar características ou até definir o funcionamento do processo (BARROS, 2006).

Os mecanismos de geração de carga são ionização da superfície, dissolução de íons, adsorção de íons provenientes da solução e falhas na rede cristalina dos minerais. No caso de sólidos tri-iônicos, como a fluorapatita (Ca^{2+} , F^- , PO_4^{3-}) o mecanismo de geração de carga envolve um grande número de reações de hidrólise e complexação, como as dispostas a seguir (OLIVEIRA, 2007; OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985, SOMASUNDARAN, 1968):





A extensão da hidrólise pode ser governada por três fatores básicos: pH, concentração de íons metálicos que envolvem a hidrólise e a presença de íons interferentes (BULATOVIC, 2007). Estas espécies iônicas geradas nas equações previamente citadas são íons determinantes do potencial para a fluorapatita. Além de prejudicarem a seletividade do processo, eles podem competir com o coletor de apatita, formando sais insolúveis na polpa que podem depositar-se não-seletivamente na superfície mineral e, conseqüentemente, prejudicar o desempenho da flotação. O problema se agrava quando, além de espécies iônicas provenientes da dissociação mineral, está associado à utilização da água recirculada na flotação, caracterizada pelo alto teor de sais dissolvidos e íons metálicos, afetando a recuperação metalúrgica de apatita. Esse comportamento foi relatado por diversos autores (BARROS, 2006; SIS e CHANDER, 2003 b; GUIMARÃES e PERES, 1999; MISHRA, 1978; HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Espécies dissolvidas no sistema podem causar efeito depressor na flotação ou, até mesmo, ativação significativa sob certas condições da solução. Por exemplo, o efeito ativador do ferro dissolvido e outras espécies metálicas na flotação de sílica usando ácido graxo como coletor (OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAN, 1985). Já o efeito de espécies dissolvidas no comportamento de sistemas contendo calcita e apatita pode ser grave, uma vez que tais minerais se dissolvem em grande extensão em presença de água.

Outro aspecto importante, do ponto de vista da química de superfície, é a transformação que a hidroxiapatita pode sofrer em soluções inorgânicas. Se os sistemas em equilíbrio com hidroxiapatita são levados em contato com uma concentração suficientemente elevada de íons fluoreto, a apatita poderá ser convertida em fluorita sob condições de pH ácido (OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985).

Segundo BARROS (2006), as micas, minerais do grupo dos filossilicatos (que incluem biotita, flogopita, moscovita, etc.) possuem grande capacidade de troca iônica, depositando no meio aquoso íons como Fe, Al, Mg, etc., que podem ser adsorvidos especificamente pela apatita alterando seu comportamento quanto à flotabilidade. De maneira

semelhante, vermiculitas (mineral composto por silicatos hidratados de alumínio e magnésio) quando em contato com o meio aquoso, liberam uma grande quantidade de argilo-minerais em estado coloidal que são facilmente adsorvidos pela apatita, impedindo sua coleta.

Trabalhos complementares estudando o efeito da presença de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} no meio, originados da dissociação de carbonatos (dolomita, calcita) presentes no minério fosfático mostraram a adsorção específica na apatita e alteração do comportamento do potencial zeta da mesma (BARROS, 2006).

Ânions inorgânicos adicionados numa polpa podem desempenhar duas funções básicas: podem atuar como agente dispersante das partículas muito finas, prejudiciais à flotação ou na superfície dos minerais presentes na polpa, tornando-a mais suscetível à adsorção do coletor no caso da flotação catiônica, ou menos suscetível quando o coletor é aniônico (BALTAR, 1980).

GUIMARÃES e PERES (1999) avaliaram a influência dos íons fluoreto, cálcio, magnésio, e fosfato na recuperação da barita e da apatita, utilizando uma coluna de flotação batelada de 2" de diâmetro e 3,75 m de altura total. Para os cátions, foram utilizados sais de cloreto e para os ânions, sais de sódio. O efeito isolado do cloreto de sódio também foi analisado, comprovando que mesmo em altas concentrações não afetava a recuperação da barita e apatita. Em ambos os casos, a recuperação diminuiu consideravelmente com o aumento da concentração dos íons, sendo o efeito mais significativo na flotação de apatita. Tal comportamento pode ser observado nas Figuras 2.21 e 2.22.

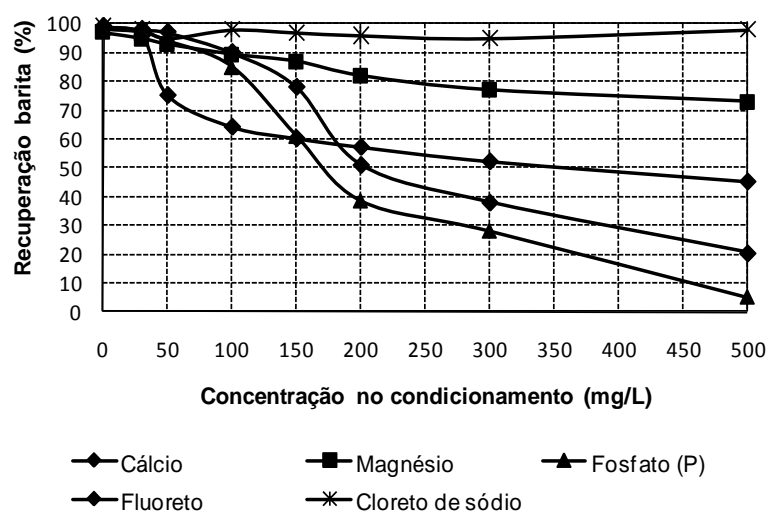


Figura 2.21: Influência dos íons na recuperação da barita (Adaptado: GUIMARÃES e PERES, 1999).

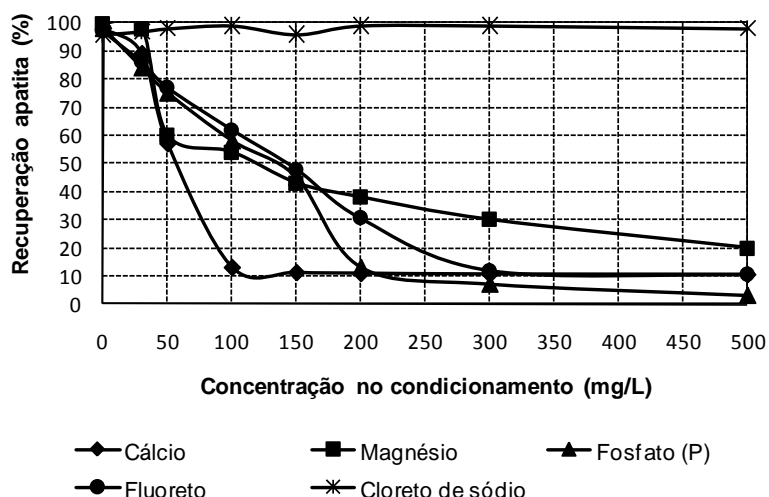


Figura 2.22: Influência dos íons na recuperação da apatita (Adaptado: GUIMARÃES e PERES, 1999).

Segundo GUIMARÃES e PERES (1999), íons cálcio e magnésio adicionados ao sistema reagem com o coletor formando sabões insolúveis de óleo de arroz, reduzindo a quantidade disponível para a coleta de apatita. Já os íons fluoreto e fosfato, por serem íons determinantes do potencial (IDP) da apatita atuam como depressoress da mesma.

Diante dos resultados obtidos, GUIMARÃES e PERES (1999) sugeriram limites de tolerância para a concentração destes íons (Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , PO_4^{3-}) na água de processo da usina de beneficiamento de tal forma que não compromettesse a recuperação metalúrgica da barita e da apatita nem o teor de P_2O_5 . A qualidade da água, proveniente de um circuito fechado, era controlada baseada nos limites de tolerância sugeridos para a apatita, menores que aqueles estabelecidos para a barita. A Tabela 2.4 ilustra os limites de concentração para os íons em questão.

Tabela 2.4: Concentração limite dos íons presente na água de processo (Fonte: GUIMARÃES e PERES, 1999).

Íon interferente	Concentração limite (mg/L)	
	Barita	Apatita
Fluoreto	50	10
Fosfato (P)	40	10
Cálcio	30	20
Magnésio	30	30

BARROS e colaboradores (2008) investigaram a flotabilidade em tubo de Hallimond modificado de apatitas primárias e secundárias que ocorrem em foscoritos e foscoritos intemperizados e piroxenitos na presença de gangas como quartzo, piroxênio, vermiculita,

calcita e dolomita. Nos experimentos realizados, utilizaram água destilada para evitar a contaminação por íons que não fossem adicionados intencionalmente ou por espécies dissolvidos pelo próprio minério.

Estudando o efeito do tempo de residência e do percentual de sólidos da polpa na dissolução de cálcio e magnésio presentes em minérios carbonatados, LANGSCH *et al.* (2007) observaram que, para um pH em torno de 8 e sob agitação constante de 600 rpm, tanto o aumento do tempo de residência quanto na porcentagem de sólidos contribuem para o aumento da taxa de dissolução de cálcio e magnésio do minério fosforítico contendo calcita e dolomita, conforme ilustrado na Figura 2.23.

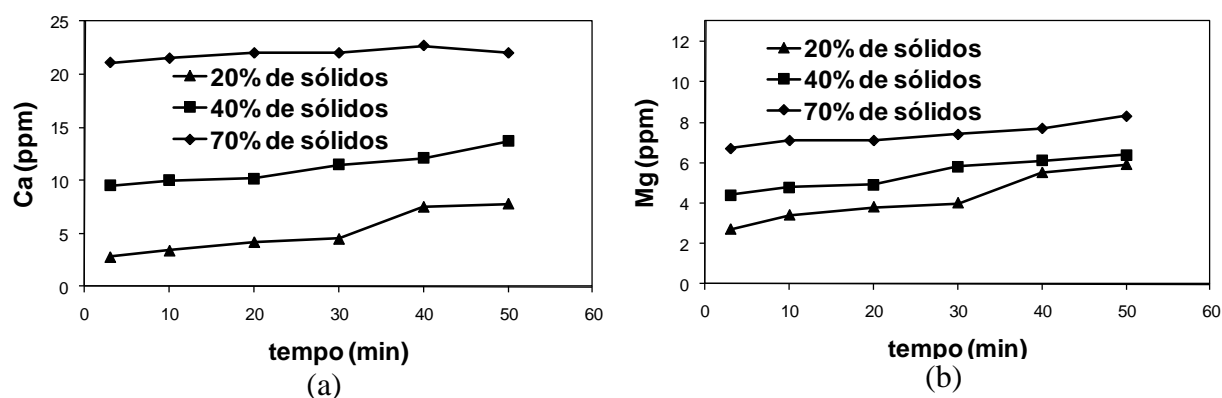


Figura 2.23: Efeito do tempo de residência e da concentração de sólidos sobre a concentração de íons cálcio (a) e de íons magnésio (b) em pH final médio de 7,87 (Adaptado: LANGSCH *et al.*, 2007).

Entretanto, com o auxílio do diagrama de estabilidade apatita-calcita-dolomita, apresentado por OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985, no pH estudado (em torno de 8), LANGSCH e colaboradores (2007) constataram que para as faixas de concentração de cálcio e magnésio obtidas em solução, o sistema encontrava-se no campo de estabilidade da apatita, o que indicava a não precipitação de calcita e/ou dolomita na superfície da apatita e, portanto não prejudicando o processo de flotação. A Figura 2.24 ilustra o diagrama de estabilidade para o sistema apatita-calcita-dolomita para 40% de sólidos. Nota-se, nesta figura, que o aumento do pH na faixa do log [Ca] monitorada (de -3,63 a 3,47) seria prejudicial ao processo, uma vez que os pontos estariam próximos ao campo de estabilidade dos carbonatos, podendo ocasionar precipitações dessas espécies, cálcio magnésio, na superfície da apatita interferindo negativamente na etapa de flotação.

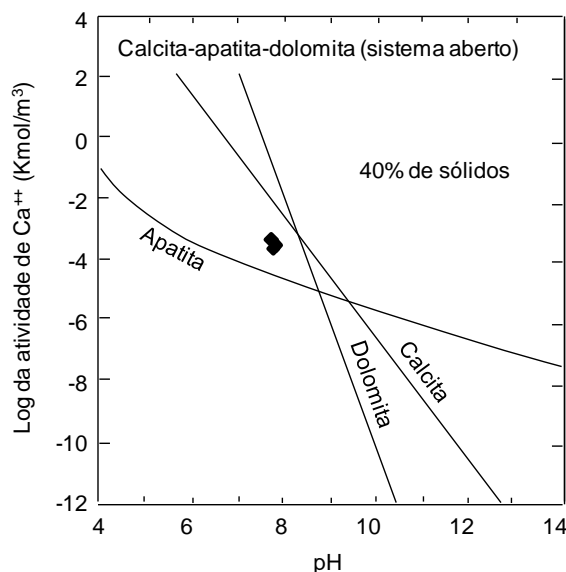


Figura 2.24: Diagrama de estabilidade da apatita-calcita-dolomita para o teste com 40% de sólidos e concentração de magnésio de 5×10^{-4} Kmol/m^3 (Adaptado: LANGSCH *et al.*, 2007).

PAIVA e colaboradores (2007) estudaram o efeito nocivo dos íons cálcio e magnésio sobre a flotabilidade de minerais semi-solúveis, como a apatita, calcita e dolomita e a ação inibidora deste efeito pelo uso de reagentes derivados de alquil etoxilados. Neste estudo, a flotabilidade do minério sílico carbonatado, flogopitítico e foscorítico, foi testada em ensaios de microflotação, em pH 8, e constatou-se que a mesma diminuiu significativamente, a partir de 20 mg/L desses íons em solução.

Nota-se, na Figura 2.25 (a), que a queda na flotabilidade, para esta concentração, foi maior nos carbonatos (66% para a dolomita e 68% para a calcita) do que para a apatita, que ficou em torno de 37%. Entretanto, a partir de 20 mg/L da solução de Ca+Mg, ocorreu um aumento na flotabilidade que se tornou constante a partir de 50 mg/L. O mesmo não foi verificado com a apatita onde o efeito nocivo da força iônica é mais evidente, chegando a uma redução máxima. Já na Figura 2.25 (b), para o minério foscorítico, na concentração de 20 mg/L de solução de Ca+Mg, observou uma redução na flotabilidade de 83% para a apatita, 78% para a calcita e 65% para a dolomita. A redução máxima observada na flotabilidade foi de 68% para a concentração de 60 mg/L da solução Ca+Mg. PAIVA e colaboradores (2007) afirma ainda que a precipitação do oleato de cálcio ocorre já para pequenas concentrações de íons cálcio (8,6 mg/L).

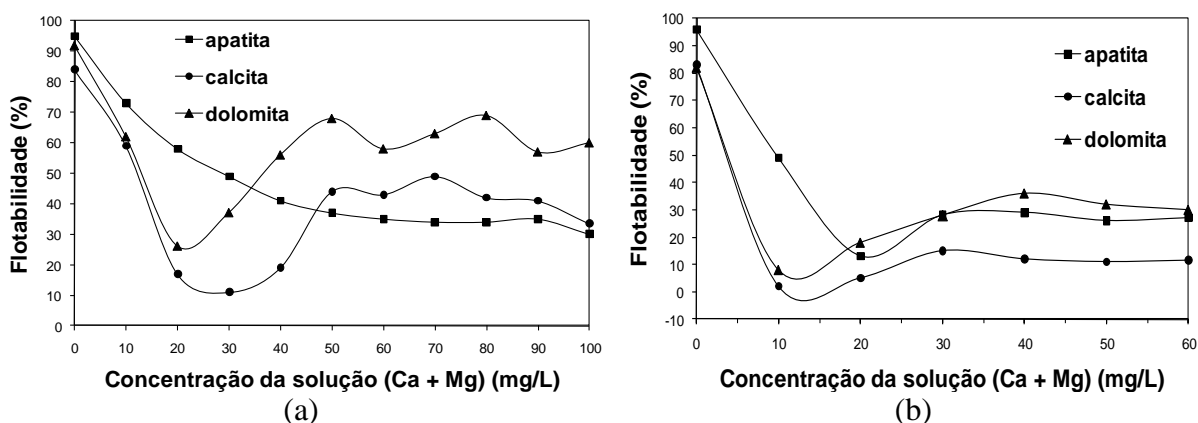


Figura 2.25: Flotabilidade da apatita, calcita e dolomita, em pH 8, para: (a) minério flogopitítico na presença de íons cálcio e magnésio na proporção de 1:1 para uma concentração de oleato de potássio fixa em 13,34 mg/L e (b) minério foscorítico na presença de íons cálcio e magnésio na proporção de 2:1 para uma concentração de oleato de potássio fixa em 10,67 mg/L (Adaptado: PAIVA *et al.*, 2007).

Ao testarem o efeito o desempenho dos reagentes Renex e Tergitol (derivados de alquil etoxilados), para uma concentração fixa de solução de Ca+Mg de 30 mg/L, PAIVA e colaboradores (2007) observaram que a flotabilidade dos minerais aumenta consideravelmente com a adição dos reagentes, como por exemplo, na concentração inicial de 28 mg/L de Renex e 23,33 mg/L de Tergitol e se manteve constante com o aumento da concentração desses reagentes, o que indica sua ação inibidora (Figura 2.26).

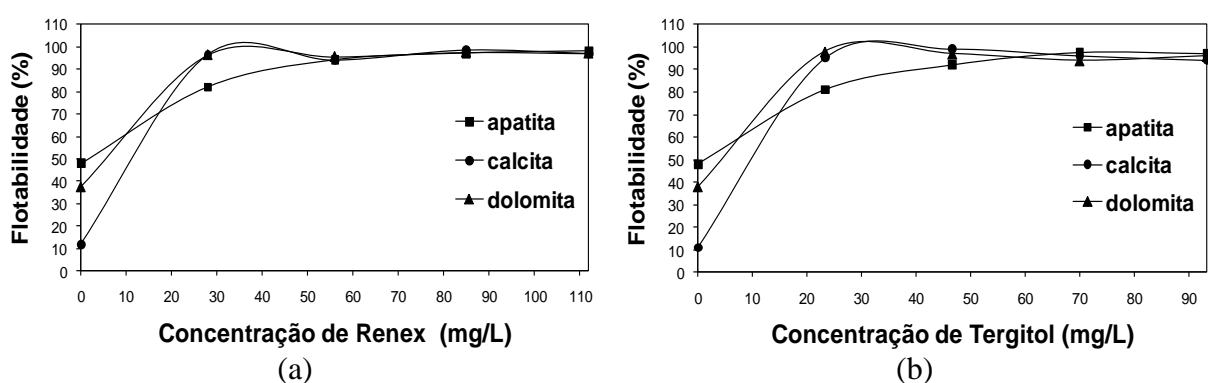


Figura 2.26: Flotabilidade da apatita, calcita e dolomita do minério flogopitítico, em pH 8, para uma concentração fixa de oleato de potássio (13,34 mg/L) e íons cálcio e magnésio (30 mg/L) para (a) Renex e (b) Tergitol (Adaptado: PAIVA *et al.*, 2007).

Outros autores relataram a influência de íons na flotação de diferentes minerais. LIU e ZHANG (2000) estudaram o efeito que os íons de cálcio e o ácido cítrico causam na

separação por flotação da calcopirita (minério de cobre) da galena (minério de chumbo) usando dextrina. A calcopirita era coletada com xantato, enquanto a galena era seletivamente deprimida pela dextrina, ajustando o pH com NaOH. Entretanto, quando o pH era ajustado com cal, ou então quando íons cálcio eram adicionados à polpa, a flotação da galena era restaurada enquanto a calcopirita era deprimida em pH alcalino, prejudicando a performance da flotação. Verificou-se que íons cálcio eram adsorvidos preferencialmente na superfície da calcopirita, mas não na galena, aumentando assim a adsorção da dextrina na calcopirita. Por esta razão, constatou-se que a adição de ácido cítrico eliminava o efeito prejudicial do cálcio restabelecendo a seletividade da separação calcopirita-galena usando dextrina.

No entanto, existe a situação inversa, onde íons adicionados à polpa podem atuar como ativadores, promovendo o processo de flotação. WANG e YU (2007) avaliaram a influência de íons metálicos, como Ca^{2+} e Fe^{3+} , na flotação de espodumênio (minério de lítio) e berilo (minério de berílio). Tais íons mostraram eficiente ativação destes minérios. A melhor ativação com Fe^{3+} ocorreu para a faixa de pH de 6 a 9, enquanto uma ativação eficiente para o Ca^{2+} ocorreu para um pH de 11,6. Fe^{3+} mostrou ativação adequada para ambos os minerais para concentrações abaixo de 35 mg/L. Já o Ca^{2+} não conseguiu ativar adequadamente os minerais para concentrações inferiores a 140 mg/L.

O efeito prejudicial do magnésio também foi relatado por WEEDON e colaboradores (2007). O desempenho da flotação da silvinita (minério de potássio e sódio), em Aracaju-SE, é constantemente afetado pela contaminação por carnalita, minério friável que gera quantidades significantes de finos que incluem MgCl_2 , KCl e CaCl_2 . À medida que a concentração de íons magnésio aumenta, a precipitação de cristais finos de NaCl e KCl começa a aumentar. Estes finos cristais consomem o coletor disponível para a coleta da fração grossa de KCl. Esta situação causa um efeito altamente deletério na flotação causando, frequentemente, a parada da usina para a limpeza.

Fosfato de sódio e outros fosfatos (ortofosfatos, ácido fosfórico, etc) são comumente usados como depressoires na flotação não-metálica e também na flotação reversa de apatita (ABOUZEID, 2008; BULATOVIC, 2007; PENG e GU, 2005; SIS e CHANDER, 2003 a). A ação depressora de íons ortofosfato sobre a apatita é devida à formação de fortes pontes de hidrogênio entre estes íons adsorvidos na superfície da apatita e moléculas de água em torno da partícula, o que torna o mineral mais hidrofílico, impossibilitando a coleta pelas bolhas de ar (SIS e CHANDER, 2003 a).

LIN e colaboradores (1981) ao estudarem a adsorção de íons fluoreto pela hidroxiapatita concluíram que tal processo é dependente do pH da solução sendo que a adsorção de fluoreto diminui com o aumento do pH. Este resultado estava de acordo com a solubilidade da hidroxiapatita que também diminui com o aumento do pH. A adsorção está relacionada à competição OH^-/F^- e à dissolução da hidroxiapatita, já que trata-se de um mineral semi-solúvel. O mecanismo mais provável da incorporação de fluoreto pela hidroxiapatita seria a formação de fluorapatita que ocorre pela troca OH^-/F^- à baixas concentrações de íons fluoreto e a formação de um precipitado superficial de CaF_2 sobre a hidroxiapatita, à altas concentrações de fluoreto.

Fluoretos sob a forma de NaF, HF, H_2SiF_6 e Na_2SiF_6 tem sido amplamente usados na flotação de silicatos e óxidos como agentes modificadores. Estes compostos têm tanto o efeito ativador como depressor em um vasto grupo de silicatos. Íons fluoreto (NaF, HF) tem efeito ativador do zircão (também conhecido por zirconita, silicato de zircônio), feldspato e berilo quando usados em pequenas quantidades. Entretanto, quando usados em grandes quantidades juntamente com ácidos orgânicos, fluoretos tem efeito depressor da zirconita e, por isso, são utilizados na separação da columbita/tantalita de zirconita. Seu efeito depressor também é observado na sílica, espodumênio e petalita em meio ácido. Entretanto, esta ação depressora não é bem entendida. Acredita-se que durante a flotação com ácidos graxos, os fluoretos formem precipitados coloidais com H_2SiO_3 na superfície mineral (BULATOVIC, 2007).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos de flotação do presente trabalho foram realizados no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU) utilizando minério de fosfato, fornecido pela Bunge Fertilizantes (Unidade Araxá). Os estudos incluem a caracterização do minério e flotação em escala de laboratório para avaliação dos parâmetros de separação: recuperação de apatita, teor de P_2O_5 e razão de seletividade P_2O_5/Fe_2O_3 e P_2O_5/SiO_2 .

3.1 - Materiais

3.1.1 - Minério

O minério utilizado para a realização deste trabalho foi fornecido pela Bunge Fertilizantes S.A., unidade de Araxá-MG, cuja jazida de fosfato faz parte da chaminé alcalina do Barreiro. O complexo industrial instalado junto à jazida tem como objetivo a lavra, o beneficiamento da rocha fosfática e a fabricação de alguns tipos de fertilizantes. O beneficiamento da rocha fosfática é realizado através dos processos de cominuição, separação magnética e flotação.

As amostras do minério fosfático coletadas correspondiam à alimentação do circuito de grossos da coluna de flotação de apatita, localizado após a flotação da barita (quando em funcionamento) e à alimentação do circuito de flotação de finos naturais. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma simplificado da usina de concentração da Bunge Fertilizantes e a posição da coleta dos minérios (grosso e fino natural). Para a realização deste estudo foram utilizadas duas diferentes alimentações do circuito de grossos (ALG1 e ALG2) e outra proveniente do circuito de finos naturais (ALF3).

A amostra coletada foi seca, homogeneizada, quarteada e transportada para a FEQUI/UFU, onde foi desenvolvido este trabalho.

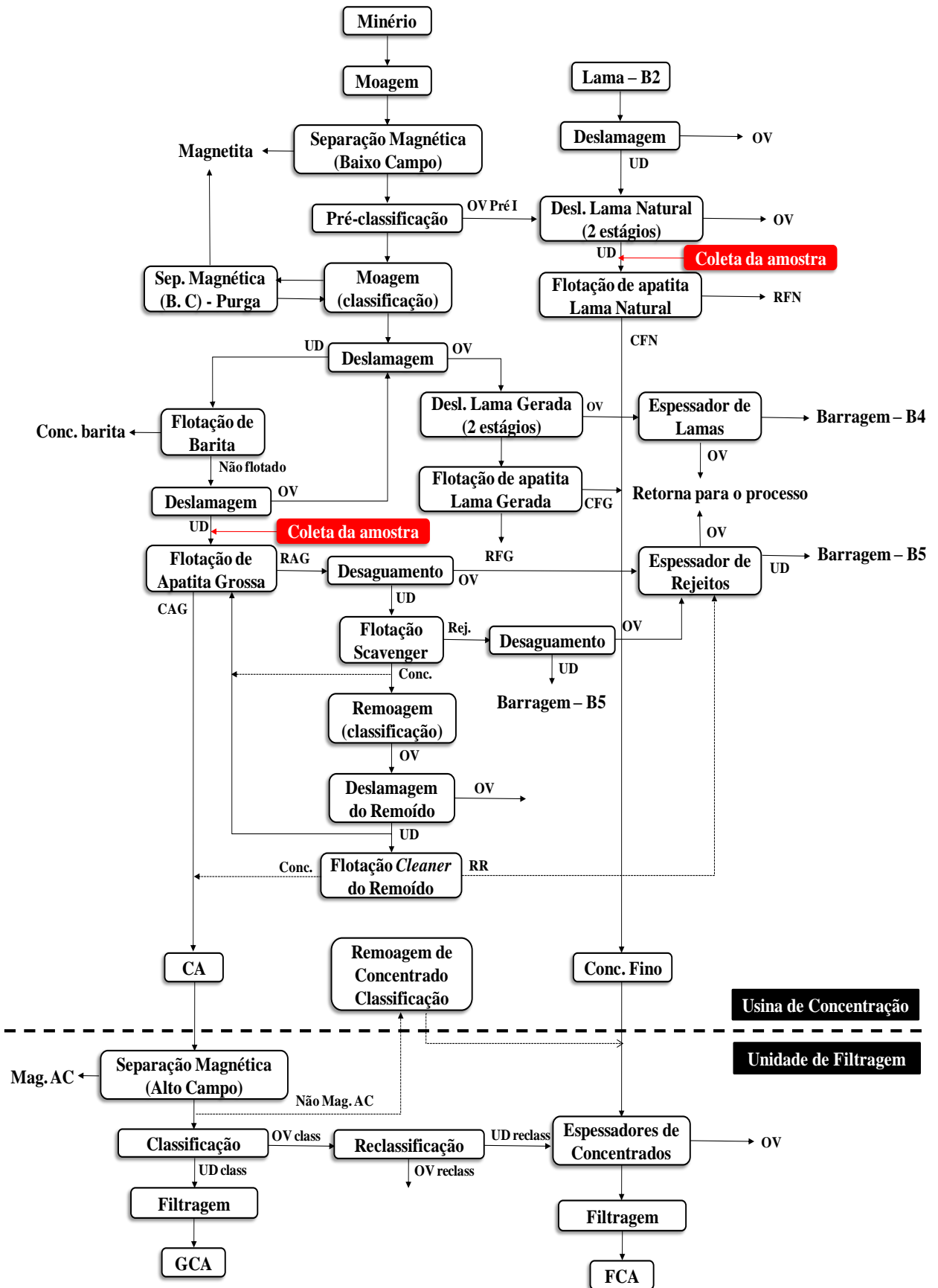


Figura 3.1: Fluxograma simplificado da Usina de Concentração da Bunge Fertilizantes com as posições de coleta das amostras.

3.1.2 - Reagentes

Os reagentes utilizados foram o fubá de milho gelatinizado, como depressor, sabão de óleo de soja, como coletor e solução de NaOH a 10 % como regulador de pH. Os reagentes utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Bunge Fertilizantes S.A. O coletor natural foi obtido por uma reação de saponificação do óleo de soja e o depressor foi preparado utilizando fubá de milho misturado a hidróxido de sódio a 10% e água numa reação de gelatinização. Os materiais e os procedimentos de preparação do coletor e do depressor são apresentados no APÊNDICE 1.

Os contaminantes utilizados foram: NaF (P.A.), CaCl₂ (P.A.), MgCl₂·6H₂O (P.A.) e Na₂HPO₄ (P.A) da Labsynth Produtos para Laboratórios LTDA. Conforme estudo realizado por GUIMARÃES e PERES (1999), os íons Na⁺ e Cl⁻ não influenciam no desempenho da flotação. Foram preparadas soluções-mãe (soluções de alta concentração preparadas para serem dosadas e então diluídas) a 5000 mg/L (ppm) de cada elemento estudado (F, Ca, Mg, P). Os materiais e o procedimento de preparação das soluções-mãe dos sais utilizados são também apresentados no APÊNDICE 1.

3.2 - Caracterização das Amostras da Alimentação e da Água Utilizada para a Realização dos Testes

A composição química das amostras de alimentação (ALG1, ALG2, ALF3) foi identificada por fluorescência de raios X no laboratório da Bunge Fertilizantes S.A. em Araxá (MG). Amostras da água de abastecimento público (AAP1, AAP2, AAP3) utilizada nos ensaios de flotação também foram analisadas pelo laboratório da Bunge para quantificação dos contaminantes estudados neste trabalho e verificação da possibilidade de utilização da mesma sem interferência direta nos resultados.

3.2.1 - Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

Na fluorescência de raios X, o processo de excitação da amostra é devido à irradiação por um feixe primário de raios X, que resulta na produção de uma radiação secundária conforme as características dos elementos químicos presentes. Através do ângulo de reflexão e das intensidades da radiação, é possível identificar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra.

A fonte de raios X é um tubo, geralmente de ródio, com uma janela por onde sai o feixe que incide na amostra. Os raios emitidos pela amostra são colimados e incidem em um ou mais cristais que apresentam espaçamento interplanar bem conhecidos. Os cristais giram fazendo com que os feixes difratados se espalhem, obtendo-se um espectro de varredura. O comprimento de onda (característico para cada elemento) é refletido nos picos de emissão de raios X, possibilitando a sua identificação (CHULA, 2004).

O espectrômetro de fluorescência de raios X é constituído basicamente de quatro sistemas distintos: produção de raios X, excitação da amostra, sistema óptico e sistema de detecção. As formas mais comuns de preparação de amostras são: polimento da superfície, prensagem de pós com aglomerados e fusão para eliminação de interferências e obtenção de pastilhas.

A análise quantitativa é realizada através da medida das intensidades das linhas do espectro característico dos elementos procurados e do relacionamento destas intensidades com sua concentração na matriz, onde se encontram dispersos, por meio de curvas de calibração (CHULA, 2004).

A composição química das amostras de alimentação (ALG1, ALG2 e ALF3) utilizadas para realização deste trabalho é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 3.1 - Composição química das amostras de alimentação.

FRX		Composição (%)						
		P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
Grosso	ALG1	17,47	24,26	20,47	12,40	0,50	1,27	0,87
	ALG2	21,62	25,48	22,12	12,09	1,17	0,46	0,04
Fino	ALF3	16,88	17,93	18,54	19,59	-	0,94	2,90

Nota-se que a amostra ALG2 tem um teor de P₂O₅ mais elevado que as outras amostras de alimentação, o que resulta em menor dificuldade de se obter concentrados mais ricos em apatita.

3.2.2 - Análise Granulométrica

A análise granulométrica das amostras de alimentação (grossos: ALG1 e ALG2 e finos naturais: ALF3) foi realizada na Planta Piloto da Bunge Fertilizantes S.A. onde foi feito um peneiramento por via úmida, empregando um conjunto de peneiras da série Tyler.

As Tabela de 3.2 a 3.4 apresentam, respectivamente, as análises granulométricas e as análises químicas por faixa, para a ALG1 (alimentação grossos 1), ALG2 (alimentação grossos 2) e ALF3 (alimentação finos naturais 3).

Tabela 3.2 - Análise Granulométrica da Alimentação 1 dos Grossos.

ALG1									
Malhas - Escala Tyler (Mesh)	Abertura da peneira (mm)	massa retida acumulada (%)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
+48 #	+0,297	0,53	10,98	13,13	17,46	46,95	2,05	5,19	0,20
+65 #	+0,210	5,36	18,16	21,59	13,79	26,55	1,01	2,16	0,18
+100 #	+0,149	15,76	22,91	28,40	13,34	17,25	0,74	1,23	0,23
+150 #	+0,105	35,31	23,33	28,94	14,84	12,81	0,75	1,11	0,30
+200 #	+0,074	55,09	22,03	26,65	20,54	9,84	0,83	1,07	0,58
+270 #	+0,053	72,15	19,62	23,26	24,13	9,62	0,88	1,10	0,69
+325 #	+0,044	80,19	18,16	21,68	26,54	8,08	0,88	0,93	0,93
-325 #	-0,044	100,00	15,19	17,14	32,32	8,65	1,08	0,89	1,17

Nota-se que, para a amostra ALG1, cerca de 80% das partículas são menores que 0,044 mm (325#).

Tabela 3.3 - Análise Granulométrica da Alimentação 2 dos Grossos.

ALG2									
Malhas - Escala Tyler (Mesh)	Abertura da peneira (mm)	massa retida acumulada (%)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
+48 #	+0,297	6,31	19,93	21,80	11,24	28,98	1,93	0,66	0,00
+65 #	+0,210	14,57	24,15	28,38	11,84	21,80	1,54	0,31	0,00
+100 #	+0,149	29,13	24,13	30,35	15,30	11,39	0,99	0,29	0,00
+150 #	+0,105	50,66	21,78	28,36	20,52	8,06	0,83	0,37	0,05
+200 #	+0,074	66,73	17,97	24,06	27,01	5,64	0,66	0,41	0,09
+270 #	+0,053	79,39	16,97	22,85	29,25	5,28	0,75	0,48	0,13
+325 #	+0,044	85,37	14,13	19,74	31,38	4,00	0,58	0,34	0,14
-325 #	-0,044	100,00	12,92	17,37	39,29	3,68	0,78	0,51	0,18

Já para a amostra ALG2, nota-se que cerca de 80% das partículas são menores que 0,053 mm (270#).

Tabela 3.4 - Análise Granulométrica da Alimentação 3 dos Finos Naturais.

ALF3									
Malhas - Escala Tyler (Mesh)	Abertura da peneira (mm)	massa retida acumulada (%)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
+48 #	+0,297	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00
+65 #	+0,210	0,78	12,06	13,51	11,04	37,53	-	2,78	0,25
+100 #	+0,149	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00
+150 #	+0,105	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00
+200 #	+0,074	1,80	15,34	16,76	11,16	30,92	-	1,74	0,36
+270 #	+0,053	4,25	16,27	17,53	12,38	28,05	-	1,47	0,56
+325 #	+0,044	5,89	15,92	17,37	13,73	28,33	-	1,65	0,78
+400 #	+0,037	9,63	15,75	17,10	13,92	27,32	-	1,40	1,10
-400 #	-0,037	100,0	16,91	17,81	18,54	18,71	-	0,90	3,09

Para a alimentação de finos naturais, ALF3, observa-se que cerca de 90% das partículas tem diâmetro menor que 0,037 mm (400#).

Foi considerado partículas grossas aquelas onde o passante na peneira de 325# (0,044 mm) correspondia a um valor entre 15 e 20% do total alimentado. Chamou-se de finos, partículas cujo passante na peneira de 325# correspondia à cerca de 95% do total alimentado.

3.2.3 - Difração de Raio Laser

As distribuições de tamanhos das partículas das alimentações (grosso e fino) foram realizadas através da técnica de difração de raios *laser*, utilizando o equipamento *Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001*[®] do Laboratório de Sistemas Particulados da FEQUI/UFU.

A fim de evitar a presença de aglomerados de partículas durante as análises, era feito a aplicação de um banho ultra-sônico e de um dispersante. Este procedimento prévio serviu para romper e evitar a formação de possíveis aglomerados de partículas presentes na amostra, os quais poderiam provocar distorções na medida.

Para cada análise, a amostra era diluída em um béquer (600 mL) com água e solução de hexametáfosfato de sódio (dispersante) em um volume aproximado de 500 mL. A concentração aproximada de dispersante foi de 1 g/L de suspensão.

Feito isto, realizava-se a aquisição da distribuição granulométrica do material particulado em suspensão, mediante o uso do *software* do equipamento *Malvern Mastersizer*[®]. Ao término de cada análise, o *software* fornecia o diâmetro médio de Sauter, assim como os dados da distribuição granulométrica na forma de diâmetros de partículas e

suas correspondentes frações volumétricas acumulativas. Além do valor fornecido pelo equipamento, o diâmetro médio de Sauter também foi calculado a partir da Equação 3.1.

$$\bar{d} \cong \frac{1}{\sum_i \frac{\Delta X_i}{d_{pi}}} \quad (3.1)$$

na qual:

\bar{d} é o diâmetro médio de Sauter da sub-faixa i ;

d_{pi} é o diâmetro da sub-faixa;

X é a fração acumulativa (fração de partículas com diâmetro menor que d_{pi}).

No intervalo entre duas medidas sempre era necessário fazer a limpeza do equipamento com água. Para cada faixa de tamanho foram feitas 10 análises, totalizando 70 medidas. O diâmetro médio de Sauter utilizado no trabalho foi o valor resultante da média aritmética dos 10 valores obtidos nos experimentos, para cada faixa.

Finalmente, com estas informações da distribuição granulométrica foi feita uma regressão não linear utilizando o *software* STATISTICA[®] 7.0, estimando assim os parâmetros do modelo RRB (cujo modelo melhor se ajustou aos dados experimentais) dado pela Equação 3.2. No modelo, d_p é o diâmetro das partículas, X é a fração acumulativa e D' e N os parâmetros estimados. A Tabela 3.5 apresenta os valores do quadrado do coeficiente de correlação, diâmetro médio de Sauter, parâmetros do modelo e desvio padrão.

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{D'} \right)^N \right] \quad (3.2)$$

O diâmetro médio de Sauter fornecido pelo equipamento e o calculado através da Equação 3.1 forneceram os mesmos resultados.

As Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 ilustram as distribuições do tamanho de partícula para as alimentações ALG1, ALG2 e ALF3, respectivamente.

Tabela 3.5 – Resultados da regressão para o modelo RRB e diâmetro médio de Sauter.

Distribuição Granulométrica			
ALG1	r^2	0,9991	
	d médio de Sauter (μm)	41,52	
		Parâmetros	
		D' (μm)	N
	Valor	109,87	1,59
	Desvio Padrão	0,80	0,02
ALG2	r^2	0,9997	
	d médio de Sauter (μm)	83,38	
		Parâmetros	
		D' (μm)	N
	Valor	163,87	1,88
	Desvio Padrão	0,57	0,01
ALF3	r^2	0,9991	
	d médio de Sauter (μm)	4,96	
		Parâmetros	
		D' (μm)	N
	Valor	21,35	1,19
	Desvio Padrão	0,18	0,01

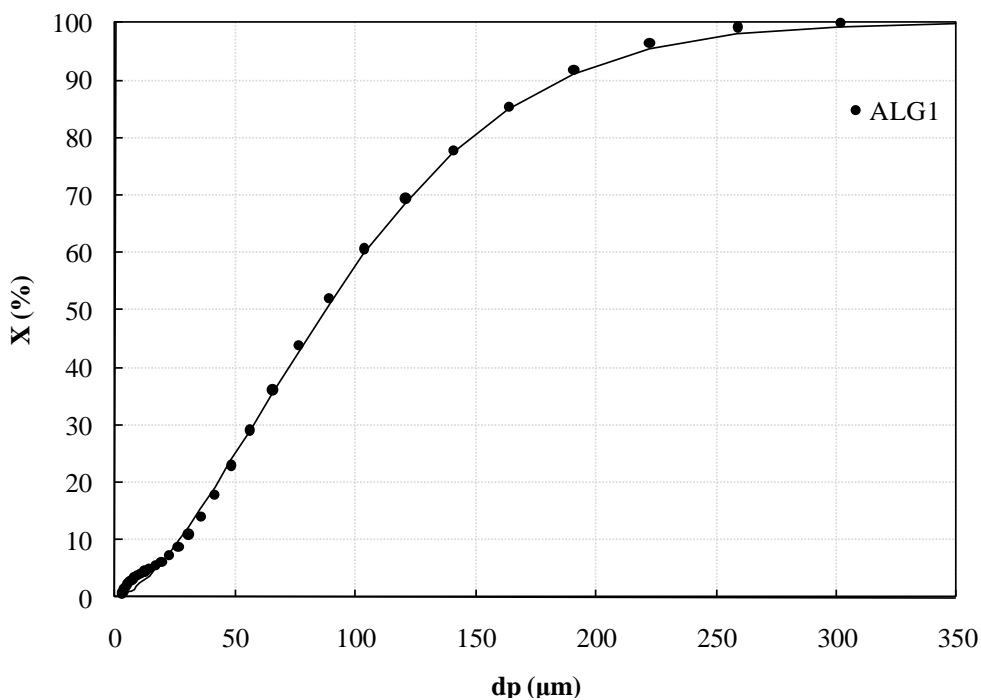


Figura 3.2: Distribuição granulométrica para a alimentação ALG1.

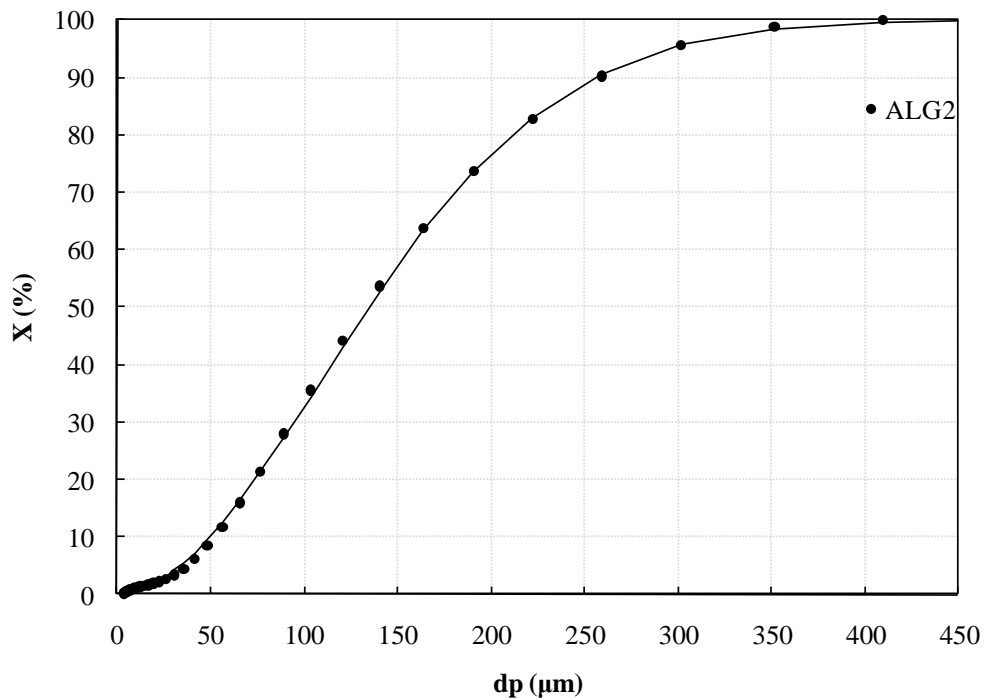


Figura 3.3: Distribuição granulométrica para a alimentação ALG2.

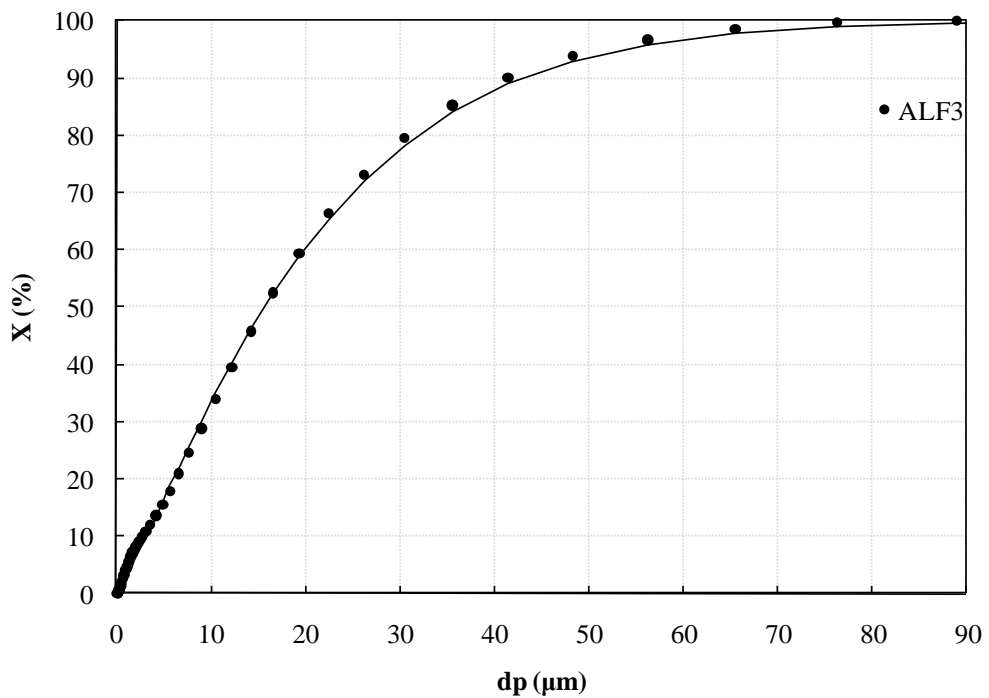


Figura 3.4: Distribuição granulométrica para a alimentação ALF3.

3.2.4 - Caracterização da Água Utilizada na Realização dos Testes

As amostras de água proveniente do abastecimento público da cidade de Uberlândia (MG) (AAP1, AAP2 e AAP3) enviadas ao laboratório da Bunge Fertilizantes S.A. forneceram os resultados apresentados na Tabela 3.6.

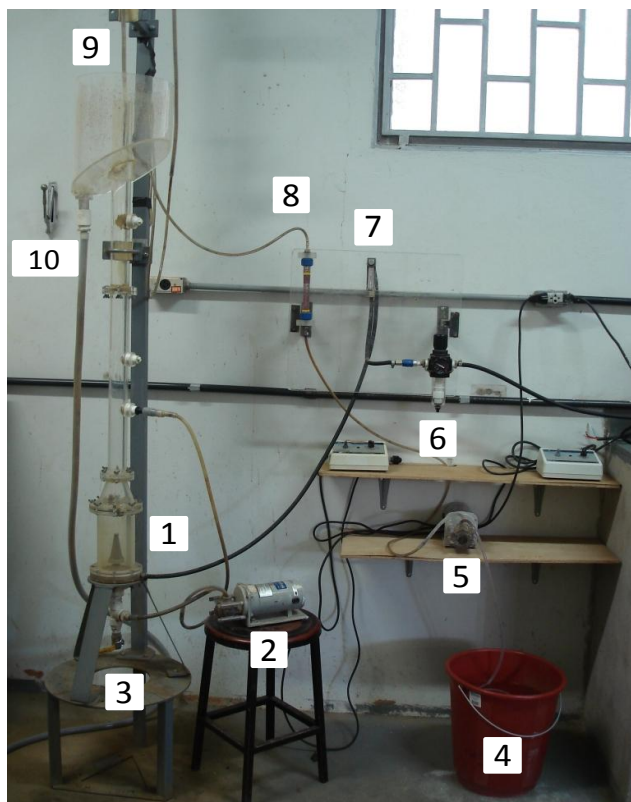
Tabela 3.6 - Análise química da água.

Amostras	Concentração na água (ppm)				
	F	Ca	Mg	P _{dissolvido}	P _{total}
AAP1	0,34	0,37	0,39	0,12	0,18
AAP2	0,55	0,38	0,35	0,10	0,10
AAP3	0,60	0,42	0,35	0,12	0,16
Média	0,50	0,39	0,36	0,11	0,15

A concentração dos elementos estudados (F, Ca, Mg, P) presentes na água utilizada nos ensaios de flotação foi negligenciável frente às concentrações avaliadas durante todo o planejamento experimental.

3.3 - Descrição do Equipamento e da Unidade Experimental

As Figuras 3.5 e 3.6 apresentam, respectivamente, uma foto e um esquema da unidade experimental, montada no Laboratório de Sistemas Particulados da FEQUI/UFU.



- 1 – Aerador
- 2 – Bomba de recirculação
- 3 – Descarga do rejeito
- 4 – Reservatório para a água de lavagem
- 5 – Bomba da água de lavagem
- 6 – Filtro do ar comprimido
- 7 – Rotâmetro do ar comprimido
- 8 – Rotâmetro da água de lavagem
- 9 – Distribuidor da água de lavagem
- 10 – Coleta do concentrado

Figura 3.5: Unidade Experimental

O equipamento de bancada utilizado na realização deste trabalho consiste numa coluna cilíndrica modular de 1,48 m de altura (podendo chegar a 3 m de altura) e diâmetro interno de 40 mm. A coluna foi construída em acrílico, o que facilita a observação visual da flotação. Estas dimensões foram escolhidas tendo em vista os bons resultados obtidos em

trabalhos anteriores (SANTANA, 2007; SILVA, 2005; OLIVEIRA, 2004; QUEIROZ, 2003) utilizando uma coluna similar, com as mesmas dimensões e mesmo aerador empregados neste trabalho.

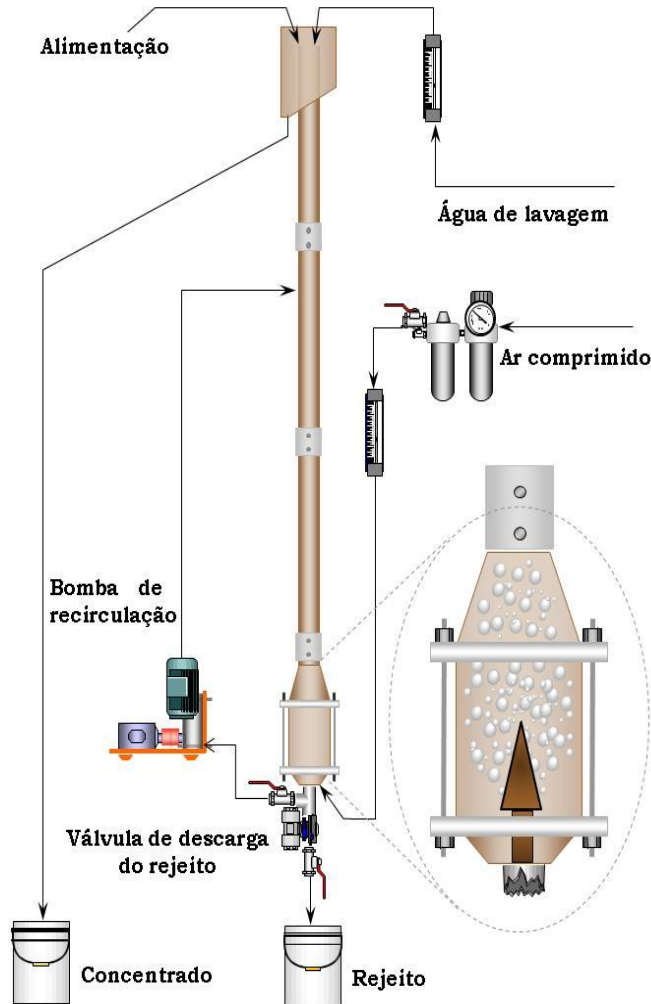


Figura 3.6: Representação esquemática da unidade experimental

A alimentação da polpa era realizada na parte superior da coluna com o auxílio de um funil. A vazão de ar era suprida por uma linha de ar comprimido e controlada por uma válvula tipo esfera. Na parte inferior da coluna foi acoplado um meio poroso cônico constituído de partículas finas de bronze sinterizadas, que promovia a distribuição do ar. O reciclo era realizado a 350 mm do topo da coluna, através de um tubo de silicone ligado a uma bomba peristáltica que fazia a captação do rejeito na base inferior da coluna, recirculando-o para a posição superior. O distribuidor de água de lavagem foi instalado no topo da coluna. A água de lavagem era alimentada neste lavador por meio de uma bomba peristáltica. As medidas da vazão do ar e da água de lavagem eram feitas, de forma contínua, com rotômetros previamente calibrados, enquanto a vazão da carga circulante era ajustada em teste específico.

3.4 - Procedimentos Preliminares de Operação da Unidade de Flotação

Antes da utilização da coluna, eram observados alguns requisitos de instalação para sua operação. Primeiramente, ligava-se o compressor para verificar através do rotâmetro o suprimento de ar. Em seguida, a bomba peristáltica da água de lavagem era ligada para verificar o seu funcionamento e eliminar o ar da mangueira de silicone. Variava-se a velocidade da bomba para verificar o funcionamento do rotâmetro. Então, a vazão de água era ajustada ao valor requerido.

Em seguida, a bomba peristáltica do reciclo era ligada e a sua vazão ajustada ao nível requerido pelo planejamento experimental. O rotâmetro era calibrado coletando a água do reciclo durante 1 minuto numa proveta de 1 L. Se houvesse algum desvio, era necessário a regulação da vazão.

Enfim, a água da coluna era descarregada e a válvula de descarga fechada. Os recipientes para a coleta do produto de fundo e do concentrado eram colocados nas posições adequadas.

3.5 - Procedimento de Condicionamento do Minério

O minério era condicionado com os reagentes de acordo com o procedimento citado a seguir.

Primeiramente, toda a água utilizada para cada teste era “contaminada” com o(s) respectivo(s) íon(s) a ser(em) avaliado(s) na quantidade pré-determinada em planejamento experimental, efetuado-se, para isso, a diluição da(s) respectiva(s) solução(ões)-mãe. Posteriormente, esta água era dividida em 225 mL em um béquer de vidro (250 mL) para a realização do condicionamento, 1725 mL em outro béquer de plástico (2L) para a diluição da polpa e, por fim, 200 mL em uma pisseta. Estudos anteriores mostraram que é na etapa de condicionamento que a interferência dos íons é maior, provavelmente devido ao melhor contato entre a fase líquida com as partículas sólidas (GUIMARÃES e PERES, 1999; TAKATA e GUIMARÃES, 1994).

As massas do depressor e do coletor eram pesadas nos respectivos béqueres de vidro (50 mL), bem como 340 g do minério em um béquer de plástico (500 mL).

Em seguida, uma hélice adequada era inserida no agitador e este era colocado no béquer de plástico (2L) juntamente com a referida massa do minério e 225 mL da água contaminada. Montou-se, então, o suporte universal com a bureta contendo a solução de

NaOH a 10 %. Após o início da mistura da suspensão a uma agitação de aproximadamente 1610 rpm, ajustava-se o pH em 11,5 por meio da adição da solução de NaOH contida na bureta, monitorando o pH neste valor durante 5 minutos.

Após 5 minutos, o depressor era adicionado à suspensão, de forma completa, enxaguando o béquer com água contida na pisseta. A agitação da suspensão era mantida durante 10 minutos, com o controle do pH em 11,5.

Decorrido este tempo, era feita a adição do coletor, enxaguando o béquer com água contida na pisseta. Continuou-se agitando a suspensão durante 10 minutos, mantendo-se o pH em 11,5.

Por fim, a água de diluição contida no béquer de plástico (2L) foi adicionada à polpa e aumentou-se a velocidade do agitador para 2000 rpm. O pH da polpa diluída foi ajustado novamente em 11,5. Após este procedimento a polpa estava pronta para ser alimentada na coluna de flotação.

3.6 - Operação da Coluna de Flotação

Alguns procedimentos preliminares eram feitos antes do início de cada teste, tais como: o ajuste da vazão de ar a 40 L/h e da vazão de reciclo a 1,3 L/min, para evitar entupimentos. A polpa previamente condicionada era alimentada no topo da coluna utilizando um funil. Uma vez que a polpa era transferida do béquer para a coluna, o funil e o béquer eram enxaguados com o restante da água contida na pisseta. Após a alimentação de todo minério, a velocidade das bombas peristálticas do reciclo e da vazão de ar eram levadas aos valores pré-estabelecidos. Quando a superfície da espuma atingia a posição de 25 cm do nível de transbordo a água de lavagem era ligada a fim de promover a lavagem da espuma.

O material flotado era coletado no balde reservado ao concentrado. Quando a interface polpa-espuma atingia o topo da coluna a válvula de descarga era aberta encerrando-se o teste. A polpa restante na coluna era coletada no balde destinado ao rejeito.

A coluna era lavada com água, coletando-se o material residual do concentrado e do rejeito nos seus respectivos baldes.

3.7 - Caracterização das Amostras dos Produtos da Flotação

Após sedimentação dos produtos da flotação por aproximadamente 12 horas, o excesso de água contida nos baldes era retirado cautelosamente e o sólido transferido a

cápsulas de evaporação de porcelana previamente identificadas. As cápsulas com o concentrado e o rejeito eram levadas para uma estufa numa temperatura de 115 °C durante 24 horas. Decorrido este tempo, as cápsulas, já secas, eram retiradas da estufa. Após o resfriamento até temperatura ambiente durante aproximadamente 30 minutos, determinava-se a quantidade em massa dos produtos. A determinação da massa de flotado e de rejeito era feita pela diferença entre o peso das cápsulas contendo os produtos já secos e o peso das cápsulas vazias. Em seguida, o material era transferido aos sacos de plástico e identificados.

A determinação do teor das espécies químicas presentes nas amostras foi realizada utilizando-se o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X do Laboratório de Análises da Bunge Fertilizantes S.A.

3.8 - Planejamento Experimental

O planejamento experimental deste trabalho buscou avaliar o comportamento das variáveis respostas recuperação, teor e razão de seletividade em função da concentração iônica de cada elemento (F, Ca, Mg, P) e, posteriormente, avaliar as possíveis interações entre as variáveis (íons). O planejamento experimental utilizado foi do tipo Composto Central (BOX *et al.*, 1978), tanto para baixas concentrações quanto para altas concentrações de contaminantes.

3.8.1 - Testes Preliminares

Alguns testes preliminares foram realizados com o minério ALG1 (à exceção dos testes em branco para os finos naturais - ALF3), a fim de fixar condições experimentais como a concentração de coletor e depressor, o pH da polpa e o tempo de condicionamento. As concentrações de coletor e depressor testadas foram baseadas na prática utilizada na Planta Piloto da Bunge Fertilizantes S.A. e em trabalhos anteriormente desenvolvidas no LSP/FEQUI/UFU. Definidas as variáveis supracitadas, foram realizados testes em branco (sem contaminação iônica) para fins comparativos àqueles ensaios adicionando íons intencionalmente. As variáveis estudadas nesta etapa preliminar estão dispostas na Tabela 3.7.

As demais condições experimentais utilizadas na realização destes ensaios podem ser observadas na Tabela 3.8. As vazões de ar e do reciclo foram fixadas baseadas nos bons resultados fornecidos por SANTANA (2007) e a vazão de água de lavagem foi mantida em razão dos resultados obtidos por QUEIROZ (2003). Ressalta-se, nos testes de 11 a 13, que o

aumento no tempo de condicionamento dos reagentes de 5 para 10 min foi avaliado em triplicata.

Tabela 3.7 - Testes preliminares.

Exp.	Variável	coletor (g/t)	depressor (g/t)	pH	tempo (min)
1	coletor	25	300	11,5	5
2		50	300	11,5	5
3		75	300	11,5	5
4		100	300	11,5	5
5	depressor	100	400	11,5	5
6		100	500	11,5	5
7	pH	100	300	11,5	5
8		100	300	11,6	5
9		100	300	11,7	5
10		100	300	11,8	5
11	tempo de cond.	100	300	11,5	10
12		100	300	11,5	10
13		100	300	11,5	10
14	Branco (sem contaminação iônica) - grossos -	100	300	11,5	10
15		100	300	11,5	10
16		100	300	11,5	10
17		100	300	11,5	10
18		100	300	11,5	10
19	Branco (sem contaminação iônica) - finos -	100	300	11,5	10
20		100	300	11,5	10
21		100	300	11,5	10
22		100	300	11,5	10

Tabela 3.8 - Condições operacionais.

Condição	Valor
% sólido na flotação	14%
% de sólido no condicionamento	60%
Vazão de ar	80 L/h
Vazão da água de lavagem	0,15 L/min
Vazão de reciclo	0,50 L/min

3.8.2 - Avaliação do Efeito Individual de Cada Espécie Iônica

A partir dos resultados dos testes preliminares foi possível definir as condições operacionais dos testes (concentração de coletor e depressor, pH da polpa e tempo de condicionamento). Desta forma, elaborou-se um conjunto de ensaios visando avaliar a performance da flotação (recuperação, teor e seletividade) em função da concentração de cada contaminante, ou seja, F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} . Os testes foram realizados para partículas grossas (ALG1) e, comparativamente, para partículas finas (ALF3).

3.8.2.1 - Partículas Grossas

Para a alimentação de grossos (ALG1) foram propostos 36 testes, conforme apresentado na Tabela 3.9, a fim de avaliar o comportamento individual de cada contaminante, citados anteriormente, no desempenho da flotação. Foram mantidas as condições operacionais e experimentais citadas na Tabela 3.10. Com os valores médios para recuperação, teor e razão de seletividade dos testes em branco (sem contaminação iônica) foi, então, possível efetuar uma comparação com os resultados fornecidos nesta etapa.

Tabela 3.9 - Influência dos contaminantes no desempenho da flotação de partículas grossas.

Exp.	Contaminante	Concentração (ppm)	Exp.	Contaminante	Concentração (ppm)
23	Fluoreto	10	41	Magnésio	10
24		20	42		20
25		30	43		30
26		40	44		40
27		50	45		50
28		100	46		100
29		200	47		200
30		300	48		300
31		500	49		500
32		Cálcio	10		50
33	20		51	20	
34	30		52	30	
35	40		53	40	
36	50		54	50	
37	100		55	100	
38	200		56	200	
39	300		57	300	
40	500		58	500	

Tabela 3.10 - Parâmetros operacionais de flotação.

Condição	Valor
% sólido na flotação	14%
% de sólido no condicionamento	60%
pH no condicionamento	11,5
Vazão de ar	80 L/h
Vazão da água de lavagem	0,15 L/min
Vazão de reciclo	0,50 L/min
concentração do coletor	100 g/t
concentração do depressor	300 g/t
tempo de condicionamento do depressor	10 min
tempo de condicionamento do coletor	10 min

3.8.2.2 - Partículas Finas

O comportamento das partículas finas (ALF3) frente aos contaminantes adicionados individualmente ao sistema também foi avaliado em procedimento análogo ao mencionado anteriormente, resultando num conjunto de 36 testes, de acordo com a Tabela 3.11 apresentada a seguir. As condições operacionais e experimentais citadas na Tabela 3.10 foram mantidas e, com os resultados dos testes em branco para finos foi possível estabelecer padrões comparativos.

Tabela 3.11 - Influência dos contaminantes no desempenho da flotação de partículas finas.

Exp.	Contaminante	Concentração (ppm)	Exp.	Contaminante	Concentração (ppm)
59	Fluoreto	10	77	Magnésio	10
60		20	78		20
61		30	79		30
62		40	80		40
63		50	81		50
64		100	82		100
65		200	83		200
66		300	84		300
67		500	85		500
68	Cálcio	10	86	Fosfato (P)	10
69		20	87		20
70		30	88		30
71		40	89		40
72		50	90		50
73		100	91		100
74		200	92		200
75		300	93		300
76		500	94		500

3.8.3 - Planejamento Composto Central

O planejamento das condições experimentais desta parte do estudo foi realizado utilizando a técnica do planejamento experimental do tipo composto central (BOX *et al.*, 1978).

Por meio do planejamento proposto foi possível quantificar os efeitos de cada variável, ou seja, os íons F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} , bem como as possíveis interações entre elas.

Esta etapa dos testes visou analisar o efeito destes íons no desempenho da flotação nos extremos: a baixas concentrações e a altas concentrações de contaminantes.

3.8.3.1 - Influência dos Íons a Baixas Concentrações de Contaminantes

Para avaliar os efeitos dos contaminantes e suas interações a baixas concentrações de contaminantes foi proposto o planejamento composto central (PCC), sendo utilizado o valor de α para ortogonalidade de 1,6072 (com a adição de mais 2 réplicas no centro), totalizando 28 experimentos. Desta maneira os parâmetros ficam independentes (não-correlacionados) e a matriz de planejamento ortogonal.

Para o nível +1, foi utilizado o limite de tolerância para as concentrações dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato proposto por GUIMARÃES e PERES (1999), conforme mencionado na Tabela 2.4. O planejamento experimental desta etapa é mostrado na Tabela 3.12, sendo que as demais condições utilizadas foram citadas na Tabela 3.10.

Tabela 3.12 - Influência dos íons a baixas concentrações de contaminantes - PCC.

Exp.	Concentração no condicionamento (ppm)				Variável codificada			
	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
95	5	10	15	5	-1	-1	-1	-1
96	5	10	15	10	-1	-1	-1	+1
97	5	10	30	5	-1	-1	+1	-1
98	5	10	30	10	-1	-1	+1	+1
99	5	20	15	5	-1	+1	-1	-1
100	5	20	15	10	-1	+1	-1	+1
101	5	20	30	5	-1	+1	+1	-1
102	5	20	30	10	-1	+1	+1	+1
103	10	10	15	5	+1	-1	-1	-1
104	10	10	15	10	+1	-1	-1	+1
105	10	10	30	5	+1	-1	+1	-1
106	10	10	30	10	+1	-1	+1	+1
107	10	20	15	5	+1	+1	-1	-1
108	10	20	15	10	+1	+1	-1	+1
109	10	20	30	5	+1	+1	+1	-1
110	10	20	30	10	+1	+1	+1	+1
111	3,48	15	22,5	7,5	- α	0	0	0
112	11,52	15	22,5	7,5	+ α	0	0	0
113	7,5	6,96	22,5	7,5	0	- α	0	0
114	7,5	23,04	22,5	7,5	0	+ α	0	0
115	7,5	15	10,45	7,5	0	0	- α	0
116	7,5	15	34,55	7,5	0	0	+ α	0
117	7,5	15	22,5	3,48	0	0	0	- α
118	7,5	15	22,5	11,52	0	0	0	+ α
119	7,5	15	22,5	7,5	0	0	0	0
120	7,5	15	22,5	7,5	0	0	0	0
121	7,5	15	22,5	7,5	0	0	0	0
122	7,5	15	22,5	7,5	0	0	0	0

3.8.3.2 - Influência dos Íons a Altas Concentrações de Contaminantes

A influência dos íons e suas interações na performance da flotação a altas concentrações de contaminantes também foi avaliada sob procedimento similar ao citado anteriormente. O valor de α para ortogonalidade foi de 1,4826 sendo realizado um conjunto de 26 testes. Para a realização desta etapa, foi utilizada a alimentação de grossos 2 (ALG2). As demais condições foram mantidas (Tabela 3.10) e o planejamento experimental proposto é apresentado na Tabela 3.13. Os testes numerados de 149 a 153 correspondem aos testes branco realizados com o minério ALG2.

Tabela 3.13 - Influência dos íons a altas concentrações de contaminantes - PCC.

Exp.	Concentração no condicionamento (ppm)				Variável codificada			
	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
123	75	75	75	75	-1	-1	-1	-1
124	75	75	75	265	-1	-1	-1	+1
125	75	75	265	75	-1	-1	+1	-1
126	75	75	265	265	-1	-1	+1	+1
127	75	265	75	75	-1	+1	-1	-1
128	75	265	75	265	-1	+1	-1	+1
129	75	265	265	75	-1	+1	+1	-1
130	75	265	265	265	-1	+1	+1	+1
131	265	75	75	75	+1	-1	-1	-1
132	265	75	75	265	+1	-1	-1	+1
133	265	75	265	75	+1	-1	+1	-1
134	265	75	265	265	+1	-1	+1	+1
135	265	265	75	75	+1	+1	-1	-1
136	265	265	75	265	+1	+1	-1	+1
137	265	265	265	75	+1	+1	+1	-1
138	265	265	265	265	+1	+1	+1	+1
139	29,15	170	170	170	- α	0	0	0
140	310,9	170	170	170	+ α	0	0	0
141	170	29,15	170	170	0	- α	0	0
142	170	310,9	170	170	0	+ α	0	0
143	170	170	29,15	170	0	0	- α	0
144	170	170	310,9	170	0	0	+ α	0
145	170	170	170	29,15	0	0	0	- α
146	170	170	170	310,9	0	0	0	+ α
147	170	170	170	170	0	0	0	0
148	170	170	170	170	0	0	0	0
149	0	0	0	0	-	-	-	-
150	0	0	0	0	-	-	-	-
151	0	0	0	0	-	-	-	-
152	0	0	0	0	-	-	-	-
153	0	0	0	0	-	-	-	-

3.8.4 - Avaliação dos Resultados de Flotação

A avaliação da qualidade dos concentrados foi realizada com base no teor de fósforo nos produtos da flotação, bem como pela seletividade da separação da apatita em relação aos principais minerais de ganga. Já a produtividade foi determinada pela recuperação de CaO na massa flotada. Esta alternativa ao cálculo da recuperação de apatita está de acordo com a prática industrial realizada pela Bunge Fertilizantes S.A. e se deve ao fato do coletor de apatita reagir com o cálcio presente na fórmula química da apatita.

A obtenção de fósforo se dá a partir do beneficiamento de rocha fosfática contendo apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) como principal mineral portador de fósforo, sendo possível estabelecer uma relação entre o teor de apatita do minério e a quantidade dos demais minerais de cálcio presentes no corpo mineral. Segundo estudos geológicos realizados na jazida do Barreiro em Araxá, esta relação é dada pela expressão (com análise do teor de cálcio feita baseada no teor de CaO):

$$\text{Teor de apatita} = \text{Teor de CaO}/1,356$$

Dessa forma a recuperação metalúrgica de apatita pode ser expressa de acordo com a Equação 3.3:

$$R(\%) = \frac{M_F \cdot x_C}{M_A \cdot x_A} \cdot 100 \quad (3.3)$$

onde:

M_F é a massa flotada (g)

M_A é a massa do minério na alimentação (g)

x_C é o teor de CaO na massa flotada (%)

x_A é o teor de CaO na alimentação (%)

A seletividade foi analisada para os minerais de ganga de ferro, hematita (Fe_2O_3) e de sílica (SiO_2) em relação ao P_2O_5 contido no concentrado. Foi calculada uma razão de seletividade como indicado nas Equações 3.4 e 3.5 para as espécies indesejáveis Fe_2O_3 e SiO_2 . A razão de seletividade indica quantas vezes o teor de P_2O_5 é maior que o teor das espécies

Fe₂O₃ e SiO₂. Quanto maior for a relação entre os teores, melhor será a seletividade do processo.

$$RS_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Teor}(\% \text{P}_2\text{O}_5)}{\text{Teor}(\% \text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (3.4)$$

$$RS_{\text{SiO}_2} = \frac{\text{Teor}(\% \text{P}_2\text{O}_5)}{\text{Teor}(\% \text{SiO}_2)} \quad (3.5)$$

A avaliação estatística das respostas obtidas do planejamento experimental do tipo composto central foi feita com suporte do *software* STATISTICA[®] 7.0.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Resultados dos Ensaio de Flotação

4.1.1 - Resultados dos Testes Preliminares

Os resultados dos testes preliminares, apresentados na Tabela 4.1, possibilitaram a definição das condições experimentais.

Tabela 4.1 - Resultados dos testes preliminares.

Exp.	Variável	coletor (g/t)	depressor (g/t)	pH	tempo (min)	P ₂ O ₅ (%)		Razão de Seletividade	
						Recup.	Teor	P ₂ O ₅ /Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ /SiO ₂
1	coletor	25	300	11,5	5	32,7	34,6	4,9	15,9
2		50	300	11,5	5	47,4	30,8	3,4	14,9
3		75	300	11,5	5	58,7	30,3	3,6	15,6
4		100	300	11,5	5	64,8	29,8	3,1	11,6
5	depressor	100	400	11,5	5	69,5	27,4	1,7	8,5
6		100	500	11,5	5	67,1	29,2	1,9	8,8
7	pH	100	300	11,5	5	62,6	30,9	3,1	16,8
8		100	300	11,6	5	62,0	30,4	3,1	16,3
9		100	300	11,7	5	54,1	31,8	4,1	20,7
10		100	300	11,8	5	60,5	31,3	3,7	17,7
11	tempo de cond.	100	300	11,5	10	65,7	34,6	2,7	38,4
12		100	300	11,5	10	62,5	30,3	1,8	17,0
13		100	300	11,5	10	64,6	31,2	1,9	21,1
14	Branco (sem contaminação iônica) - grossos -	100	300	11,5	10	64,9	30,8	3,4	18,1
15		100	300	11,5	10	72,5	29,0	2,1	13,7
16		100	300	11,5	10	63,1	28,2	1,8	9,0
17		100	300	11,5	10	60,7	29,0	2,0	10,1
18		100	300	11,5	10	62,6	29,3	2,1	10,7
19	Branco (sem contaminação iônica) - finos -	100	300	11,5	10	83,3	27,4	2,83	4,88
20		100	300	11,5	10	83,1	30,3	3,50	6,41
21		100	300	11,5	10	82,9	29,0	3,29	5,58
22		100	300	11,5	10	84,5	27,9	2,88	4,44

Melhores resultados para a recuperação de apatita e teor de P₂O₅, conjuntamente, foram obtidos para a concentração de 100 g/t de coletor e 300 g/t de depressor. Com o intuito de aumentar o teor do concentrado, foram testadas as concentrações de 400 e 500 g/t de depressor, sendo descartadas estas condições por não apresentarem resultados satisfatórios. O aumento no valor do pH foi testado também com a finalidade de melhorar a qualidade do

concentrado. Entretanto, como um aumento significativo no teor de P_2O_5 não foi notado, optou-se por manter o valor padrão de 11,5. O tempo de condicionamento padrão (5 min) foi alterado para 10 min para cada reagente, visto que tal incremento proporcionou melhores resultados tanto para a recuperação quanto para o teor de P_2O_5 .

Desta forma, as condições experimentais foram fixadas em 100 g/t de coletor, 300 g/t de depressor, valor do pH em 11,5 e tempo de condicionamento de cada reagente de 10 min.

Testes branco (sem contaminação iônica) foram realizados a fim de obter padrões comparativos aos testes realizados com a adição de íons, tanto para a alimentação de grossos (ALG1), quanto para finos (ALF3). Valores médios de recuperação de apatita, teor de P_2O_5 e razões de seletividade (P_2O_5/Fe_2O_3 e P_2O_5/SiO_2) destes testes são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores médios dos testes branco.

Amostra	P_2O_5 (%)		Razão de Seletividade	
	Recuperação	Teor	P_2O_5/Fe_2O_3	P_2O_5/SiO_2
ALG1	64,8	29,3	2,3	12,3
ALF3	83,4	28,7	3,1	5,3

Os valores médios para recuperação de apatita estão de acordo com o padrão de produtividade exigido pela usina de concentração (acima de 60 e 80%, para grosso e fino, respectivamente). Entretanto, apesar do teor de P_2O_5 estar abaixo do padrão de qualidade exigidos pelas indústrias de fertilizantes (acima de 33%), os resultados cumprem suas funções meramente comparativas.

4.1.2 - Resultados da Avaliação do Efeito Individual de Cada Espécie Iônica

4.1.2.1 - Partículas Grossas

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da avaliação do efeito individual de cada contaminante, onde são apresentados a recuperação e teor de P_2O_5 e as razões de seletividade da apatita em relação aos principais minerais de ganga encontrados nos concentrados.

Observa-se que os valores de recuperação de apatita para os concentrados analisados variaram de um valor crítico de 6,6% para o íon cálcio a um valor máximo de 75,6% para o magnésio. Já para o teor de P_2O_5 os valores ficaram entre 21,5% para o íon magnésio a 34,1% para o fosfato. A razão de seletividade entre a apatita e a hematita (P_2O_5/Fe_2O_3) variou de 1,0 para o contaminante magnésio a 4,9 para o fosfato. Enquanto que a razão de seletividade entre a apatita e a sílica (P_2O_5/SiO_2) ficou entre 3,9 para o magnésio e 23,6 para o fosfato.

Tabela 4.3 - Resultados da influência dos contaminantes no desempenho da flotação de partículas grossas.

Amostra: ALG1			P ₂ O ₅ (%)		Razão de Seletividade	
Exp.	Contaminante	Concentração (ppm)	Recup.	Teor	P ₂ O ₅ /Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ /SiO ₂
23	Fluoreto	10	55,9	30,1	2,1	13,8
24		20	57,3	28,5	1,8	11,8
25		30	64,5	29,3	1,8	10,9
26		40	62,8	28,9	1,8	10,4
27		50	63,3	29,4	2,0	13,7
28		100	61,3	29,1	2,0	12,5
29		200	54,8	29,4	1,9	10,8
30		300	50,8	29,3	1,9	13,0
31		500	34,1	29,5	3,5	13,8
32		Cálcio	10	72,3	28,1	1,7
33	20		69,5	30,2	2,0	15,7
34	30		60,8	27,0	1,6	11,3
35	40		62,9	28,5	1,8	11,2
36	50		65,4	28,4	1,8	14,1
37	100		47,5	28,4	1,9	6,0
38	200		11,9	24,2	1,4	4,3
39	300		6,9	27,8	2,0	7,3
40	500		6,6	27,5	4,3	14,9
41	Magnésio		10	67,0	28,0	1,8
42		20	66,1	27,0	1,5	8,1
43		30	75,6	25,5	1,4	6,0
44		40	72,6	25,3	1,4	5,4
45		50	69,9	25,9	1,5	5,9
46		100	56,3	26,5	1,5	5,3
47		200	55,2	21,9	1,1	3,9
48		300	45,4	23,1	1,1	4,6
49		500	36,7	21,5	1,0	3,9
50		Fosfato (P)	10	60,4	27,7	1,8
51	20		56,3	30,4	2,2	15,7
52	30		59,2	29,6	2,0	11,3
53	40		56,5	29,0	1,9	10,0
54	50		45,6	29,9	2,1	12,7
55	100		39,3	29,9	2,0	10,2
56	200		25,9	33,6	4,9	15,4
57	300		17,7	34,1	4,2	15,4
58	500		9,8	32,1	2,5	23,6

A Figura 4.1 ilustra a recuperação de apatita das partículas grossas em função da concentração de cada contaminante, F, Ca²⁺, Mg²⁺ e PO₄³⁻, no condicionamento e o valor da recuperação média dos testes branco (alimentação ALG1) para facilitar a comparação com os experimentos realizados com a adição de íons.

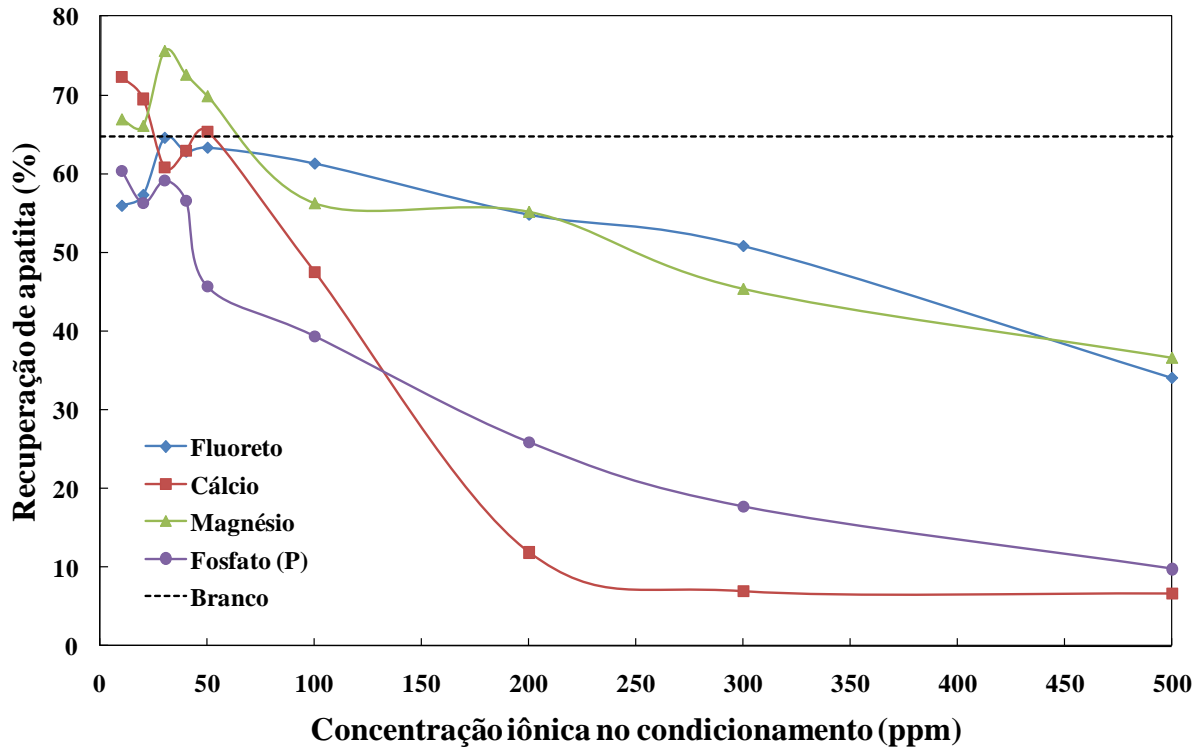


Figura 4.1: Influência dos íons contaminantes na recuperação de apatita - alimentação de grossos (ALG1).

Nota-se, de acordo com o ilustrado na Figura 4.1, que a recuperação da apatita diminui expressivamente com o aumento da concentração de cada íon, à exceção dos contaminantes cálcio e magnésio abaixo de 50 ppm. O comportamento ilustrado nesta figura mostra claramente a importância de se analisar o efeito dos íons na flotação de apatita.

O comportamento atípico apresentado para a recuperação de apatita e teor de P_2O_5 , para concentrações inferiores a 50 ppm, foi preponderante para o estudo dos íons F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} a baixas concentrações (PCC), além de proporcionar a verificação das possíveis interações entre estes íons. Tal estudo foi necessário visto que estes íons comportam-se de maneira distinta tanto a baixas quanto a altas concentrações de contaminantes.

Sabe-se que cálcio, fluoretos e fosfatos são íons determinantes do potencial para a fluorapatita (ABOUZEID, 2008; PENG e GU, 2005; MONTE e PERES, 2002; OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985, SOMASUNDARAN, 1968). Por esta razão, influenciam diretamente no desempenho da flotação.

Observa-se que o efeito deletério do fosfato é mais pronunciado que o do fluoreto, onde a redução máxima na recuperação de apatita chegou a 85% enquanto que para o fluoreto ficou em torno de 47%. A partir da concentração de 50 ppm de fosfato, a situação fica crítica. Por este motivo, fosfatos e seus derivados (como, por exemplo, ácido fosfórico) são muito

utilizados na flotação reversa de apatita (ABOUZEID, 2008; BULATOVIC, 2007; PENG e GU, 2005). A ação depressora de íons ortofosfato sobre a apatita é citada por SIS e CHANDER (2003 a) onde o efeito depressor é devido à formação de fortes pontes de hidrogênio entre estes íons adsorvidos na superfície da apatita e moléculas de água em torno da partícula, o que torna o mineral mais hidrofílico, impedindo sua coleta.

Nota-se a sensível queda da recuperação em presença de altas concentrações de íons fluoreto no sistema. Este fato pode estar relacionado à formação de um precipitado insolúvel de CaF_2 , conforme mencionado em LIN e colaboradores (1981), já que o fluoreto reage com o cálcio presente na fluorapatita, impedindo a ação do coletor.

A forte influência do íon cálcio na recuperação de apatita pode ser observada na Figura 4.1. Altas concentrações de cálcio são prejudiciais ao processo, visto que a recuperação de apatita pode chegar a valores inferiores a 10%, isto é, queda de 90% na recuperação. O coletor de apatita reage, na realidade, com o cálcio presente na molécula de apatita. Sendo assim, a adição de Ca^{2+} à polpa consome o coletor disponível para a coleta do mineral, resultando na queda significativa na recuperação de apatita. Esta situação já havia sido relatada por HANNA e SOMASUNDARAN (1976) em sua clássica publicação intitulada “*Flotation of Salt Type Minerals*”.

Situação crítica também ocorreu para o íon magnésio, que mesmo não sendo IDP da apatita, é considerado uma impureza indesejada, já que também reage com o coletor, reduzindo a quantidade disponível para a coleta de apatita. A queda na recuperação chegou a 43%. A partir de 30 ppm de magnésio, o concentrado apresentou grande quantidade de espuma (Figura 4.2), o que poderia ocasionar problemas no bombeamento do concentrado levando à adição de antiespumante ao produto flotado para possibilitar o seu transporte.



Figura 4.2: Concentrado de apatita onde a água utilizada no teste foi contaminada com 200 ppm de magnésio.

A presença de íons na polpa, notadamente cátions (como, por exemplo, Ca^{2+} e Mg^{2+}), além de prejudicar o desempenho da flotação, contribui para o aumento do consumo de reagentes: coletor, depressor e regulador de pH. A Figura 4.3 ilustra o consumo de NaOH (10%) para regular o pH durante o condicionamento quando comparados ao volume médio de soda cáustica gasto para os testes branco. Nota-se o nítido aumento do consumo de NaOH quando o elemento magnésio está presente. O consumo de NaOH chegou a ser 4 vezes superior na maior concentração dosada de magnésio, comparado aos testes branco, em virtude da formação de hidróxido de magnésio insolúvel ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). O aumento do consumo de NaOH com a adição de íons cálcio se deve também à insolubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

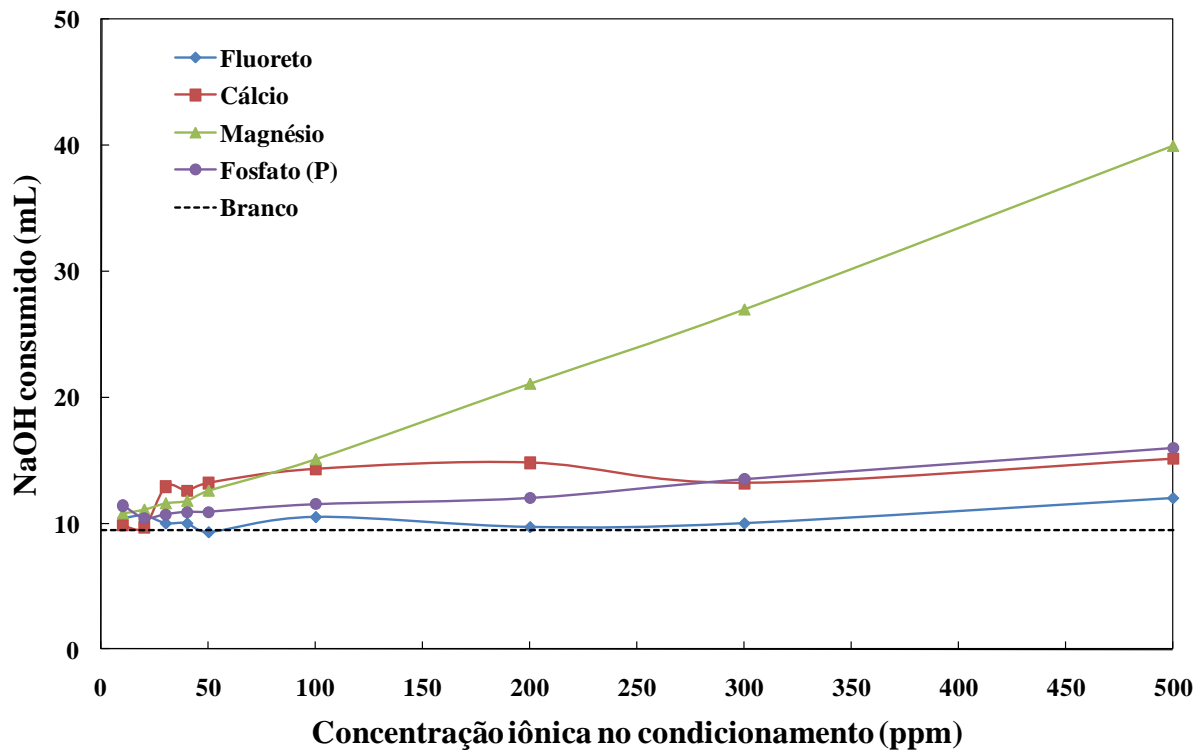


Figura 4.3: Consumo de NaOH a 10% durante o condicionamento da polpa- alimentação de grossos (ALG1).

A influência dos íons no teor de P_2O_5 em função da concentração iônica presente no condicionamento para alimentação de grossos (ALG1) é apresentado na Figura 4.4 juntamente com o teor médio de P_2O_5 dos testes branco. O teor de P_2O_5 praticamente não sofreu alteração em presença do íon fluoreto, mesmo em altas concentrações. Esse comportamento pode estar associado ao fato de fluoretos atuarem como forte depressores de sílica, ainda que em meio ácido, como foi relatado por BULATOVIC (2007). Com isso, uma melhora na seletividade pode ser esperada.

Para o cálcio, esperava-se um aumento no teor de P_2O_5 com o aumento da concentração deste íon, em razão da acentuada queda na recuperação. Entretanto, o teor de P_2O_5 teve apenas uma leve queda. Esse fato pode ser explicado pelo progressivo aumento do teor de P_2O_5 no rejeito, já que, com o consumo do coletor por parte dos íons cálcio, as partículas de apatita permaneceram hidrofílicas e, portanto, não foram coletadas pelas bolhas de ar. Enquanto para o teste branco o teor de P_2O_5 no rejeito ficava em torno de 11,5%, para a concentração de 300 ppm de cálcio, esse valor chegou a 17,7%. Os resultados das caracterizações químicas de todas as amostras, incluindo rejeitos, podem ser encontrados no ANEXO 1.

O aumento no teor de P_2O_5 para o íon fosfato está associado à significativa queda na recuperação de apatita ou ainda à adição progressiva do elemento fósforo ao sistema.

Observa-se, na Figura 4.4, quão acentuada foi a queda no teor de P_2O_5 quando íons magnésio eram adicionados à polpa, chegando a um mínimo de 21,5% no concentrado apatítico. Esta significativa queda de aproximadamente 8 pontos percentuais no teor se deve à perda de seletividade. O concentrado final obtido, quando se utilizou altas concentrações de magnésio, continha altos teores de Fe_2O_3 e SiO_2 . Nota-se que o magnésio tem influência direta na qualidade do produto flotado, já que afeta a seletividade do processo.

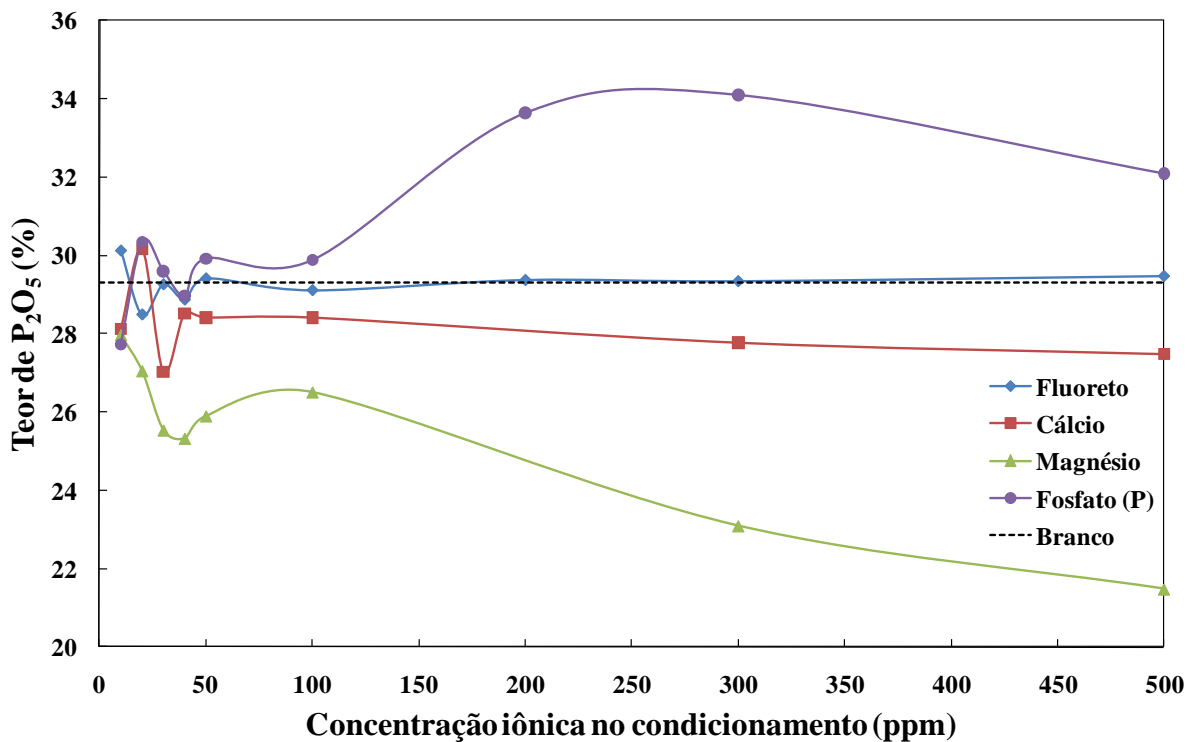


Figura 4.4: Influência dos íons contaminantes no teor de P_2O_5 - alimentação de grossos (ALG1).

Além das variáveis recuperação e teor, a seletividade é de grande importância para garantir o bom desempenho do processo de flotação (BARROS, 2006). Além da seletividade afetar diretamente a pureza do concentrado também é um indicador do grau de dificuldade da separação. Baixa seletividade resulta em concentrados com teor insatisfatório, enquanto alta seletividade conduz a concentrados ricos no mineral de valor.

O Fe_2O_3 é uma impureza indesejada, pois compromete a etapa de acidulação e a solubilidade do fertilizante final. Para o concentrado que deixa a usina (antes da separação de alto campo) é desejável teores abaixo de 7%. A razão de seletividade entre o teor de P_2O_5 e o teor de Fe_2O_3 em função da concentração iônica do meio é ilustrada na Figura 4.5. Nota-se a nítida influência dos íons F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} na razão de seletividade entre apatita e hematita, mesmo para baixas concentrações de contaminantes. Praticamente todo o conjunto de experimentos realizados resultou em separações menos seletivas. Vale ressaltar a considerável redução da seletividade para o magnésio, indicando sérios problemas para atingir níveis de qualidade para o concentrado. Para os contaminantes cálcio e fluoreto observa-se que, apesar da razão de seletividade $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ estar abaixo da média, não houve grande variação em função da concentração iônica. Para o fosfato, houve um aumento da seletividade em razão do incremento no teor de P_2O_5 .

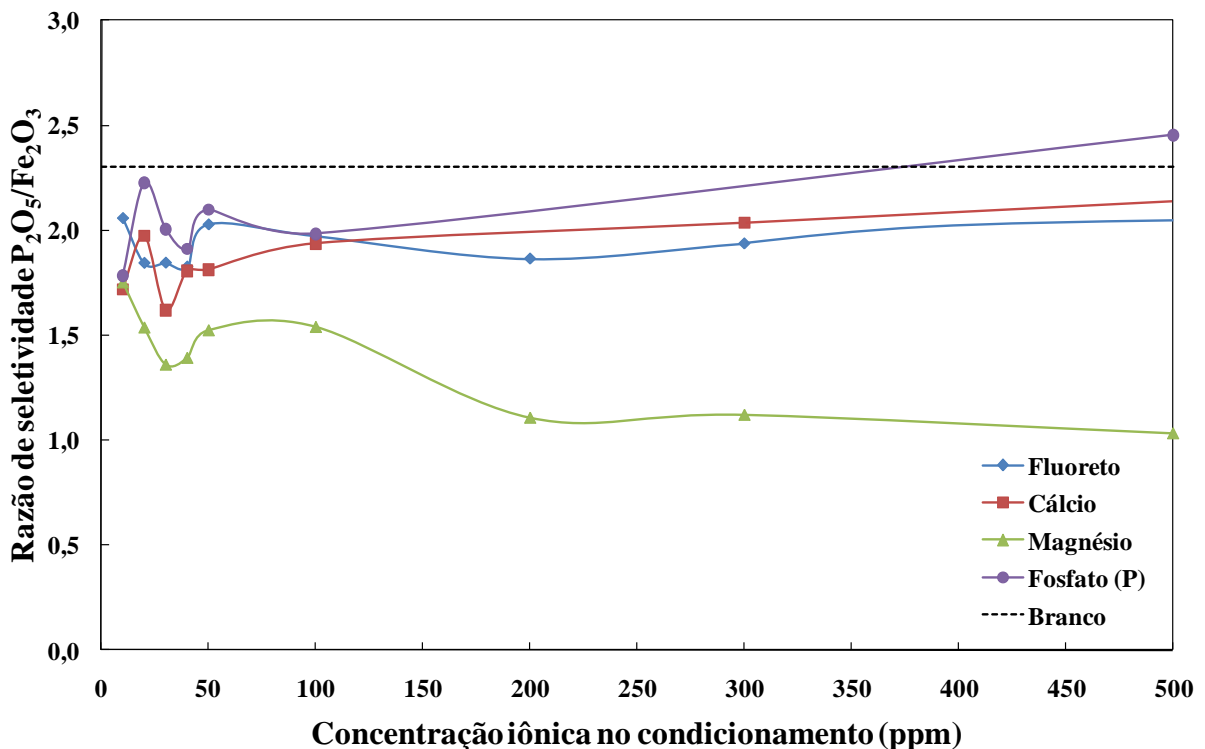


Figura 4.5: Influência dos íons contaminantes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação ao Fe_2O_3 - alimentação de grossos (ALG1).

Apesar do coletor de apatita ser bem seletivo à sílica, ou quartzo, é desejável que o produto flotado apresente teores de SiO_2 abaixo de 3%. A Figura 4.6 mostra a influência dos íons na razão de seletividade entre a apatita e sílica. Nota-se que para os contaminantes cálcio e magnésio há uma significativa redução da seletividade do processo, prejudicando a qualidade do concentrado apatítico. O SiO_2 forma complexos com o magnésio (LAPIDO LOUREIRO *et al.*, 2008) e este fato pode estar associado à baixa seletividade apresentada quando em presença deste contaminante. Para o fluoreto, observa-se um discreto aumento na razão de seletividade em relação ao teste branco, indicando possível efeito depressor sobre a sílica (BULATOVIC, 2007). O crescente aumento na seletividade em função da concentração iônica de fosfato está relacionado ao aumento do teor de P_2O_5 . Entretanto, observa-se que, exceto para maior concentração deste íon, a seletividade foi inferior à do teste em branco.

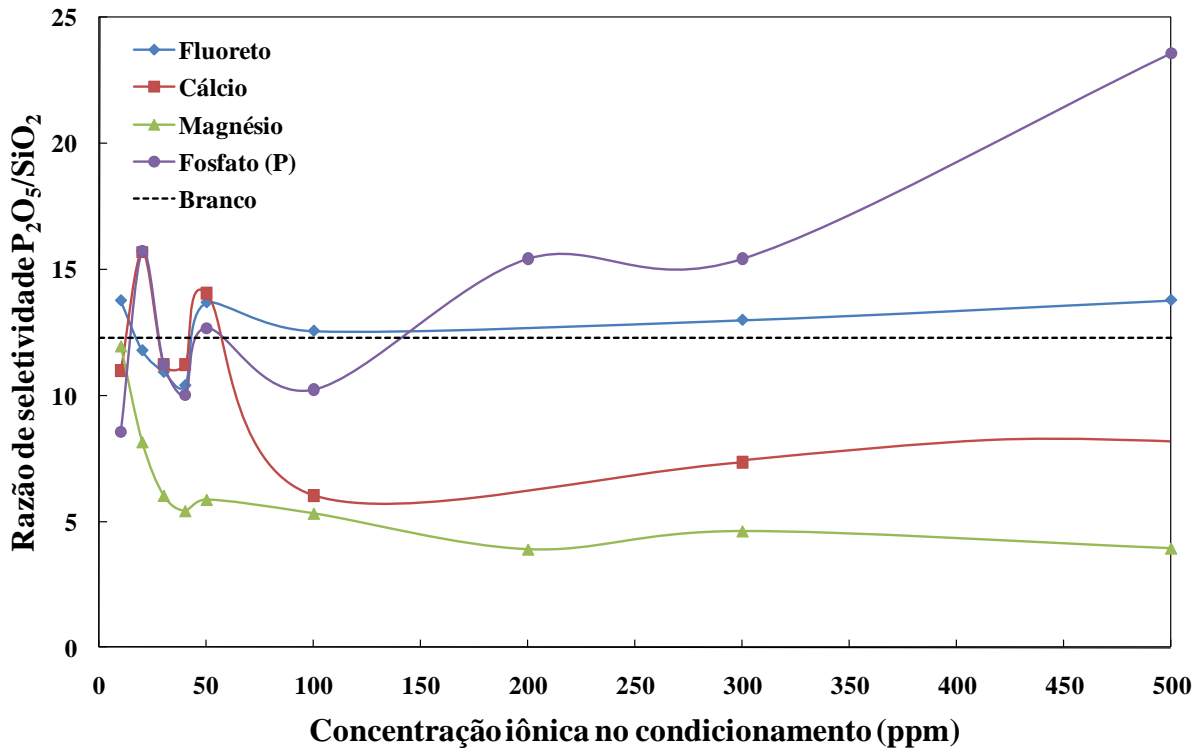


Figura 4.6: Influência dos íons contaminantes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação a SiO_2 - alimentação de grossos (ALG1).

4.1.2.2 - Partículas Finas

O processamento de partículas finas é um grande desafio na indústria mineral. Grande quantidade deste tipo de material vem sendo beneficiado em razão da crescente demanda por minérios e da contínua diminuição dos teores dos minerais de interesse. As principais características das partículas finas na flotação são: maior área superficial por

unidade de massa, menor quantidade de movimento, maior tendência ao *entrainment*, taxas de flotação mais lentas, alta energia superficial, tendem a ser mais afetados pela química da água e íons em solução (PEASE *et al.*, 2006).

Os resultados da avaliação do efeito individual de cada contaminante, para a alimentação de finos (ALF3), são apresentados na Tabela 4.4. O desempenho da flotação foi avaliado através dos resultados de recuperação de apatita, teor de P₂O₅ e as razões de seletividade da apatita em relação aos principais minerais de ganga encontrados nos concentrados.

Tabela 4.4 - Resultados da influência dos contaminantes no desempenho da flotação de partículas finas.

Amostra: ALF3			P ₂ O ₅ (%)		Razão de Seletividade	
Exp.	Contaminante	Concentração (ppm)	Recup.	Teor	P ₂ O ₅ /Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ /SiO ₂
59	Fluoreto	10	84,1	28,0	3,3	15,7
60		20	83,9	27,4	3,1	14,7
61		30	83,5	27,2	2,8	4,1
62		40	84,3	28,3	3,3	15,6
63		50	80,7	28,4	3,4	16,8
64		100	82,2	28,6	3,6	16,7
65		200	78,9	28,2	3,7	17,0
66		300	78,8	28,7	3,5	17,7
67		500	77,6	28,6	3,2	4,6
68		Cálcio	10	82,2	28,4	3,1
69	20		82,1	28,5	2,9	7,3
70	30		84,0	28,1	2,7	6,0
71	40		82,2	26,5	2,4	6,1
72	50		80,7	26,8	2,3	7,2
73	100		76,2	25,8	2,3	3,5
74	200		44,1	22,6	1,8	1,8
75	300		32,5	25,0	2,1	3,7
76	500		32,5	26,6	2,6	4,4
77	Magnésio		10	82,9	27,8	2,7
78		20	82,1	27,8	2,8	5,4
79		30	84,7	27,3	2,6	4,3
80		40	88,0	26,6	2,5	4,3
81		50	87,5	24,7	2,1	2,8
82		100	86,6	24,6	2,0	3,1
83		200	66,0	23,8	1,9	2,6
84		300	59,8	23,8	1,8	2,6
85		500	40,1	22,1	1,5	2,1
86		Fosfato (P)	10	79,2	29,7	3,6
87	20		76,5	28,9	3,4	4,6
88	30		80,1	29,8	3,6	4,6
89	40		72,7	29,0	3,5	4,3
90	50		76,6	29,0	3,3	4,0
91	100		67,1	30,8	3,9	4,9
92	200		53,3	30,4	4,3	5,4
93	300		39,9	29,9	3,6	3,9
94	500		24,4	29,7	3,6	4,2

Critérios de qualidade estabelecidos pela indústria classificados como economicamente viáveis para a concentração de finos (naturais e gerados) são da ordem de 80 e 33% para a recuperação de apatita e teor de P_2O_5 , respectivamente. Entretanto, a flotação de finos exige condições operacionais diferentes das partículas grossas como, por exemplo, menor vazão de ar e maior dosagem de depressor.

Optou-se, no presente trabalho, por manter as mesmas condições operacionais e experimentais tanto para partículas grossas quanto para partículas finas, já que o objetivo não é produzir concentrados com recuperações e teores aceitáveis e sim comparar o efeito dos íons frente a experimentos sem a adição destes. Por esse motivo, os valores médios dos testes branco da recuperação de apatita e teor de P_2O_5 resultaram em 83,4 e 28,7%, respectivamente. O baixo teor também está associado ao fato da amostra ALF3 conter um teor mais elevado de barita que as demais (Tabela 3.1). O coletor utilizado não é seletivo à barita.

Observa-se, de acordo com os dados da Tabela 4.4, que o valor da maior recuperação de apatita foi de 88% para o íon magnésio e o menor valor de 24,4% para o fosfato. O menor valor para o teor de P_2O_5 foi registrado para o magnésio (22,1%) e para este mesmo íon foram apontados as menores razões de seletividade entre P_2O_5 e Fe_2O_3 e entre P_2O_5 e SiO_2 que foram 1,5 e 2,1, respectivamente.

A Figura 4.7 ilustra os resultados obtidos da influência das espécies iônicas F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} na recuperação de apatita.

Observa-se que os ânions, fluoreto e fosfato, possuem comportamentos bem distintos: a redução máxima na recuperação de apatita para o fluoreto não chegou a 7%. Diferentemente, o efeito do íon fosfato foi mais acentuado, chegando a uma recuperação mínima de 24,4%, ou seja, uma queda de 71% em relação ao branco. Para concentrações acima de 40 ppm de fosfato, nota-se o forte efeito depressor sobre as partículas de apatita (ABOUZEID, 2008; BULATOVIC, 2007; PENG e GU, 2005; SIS e CHANDER, 2003). Comparativamente às partículas grossas (Figura 4.1), o fluoreto não afetou significativamente a flotação de partículas finas. Já para o fosfato, a queda na recuperação dos finos naturais foi menor que para os grossos.

Nota-se que o comportamento dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} na recuperação de apatita são semelhantes, sendo o efeito mais pronunciado para o cálcio, chegando a recuperações mínimas em torno de 32,5%, contra 40,1% para o magnésio. O efeito deletério dos cátions provocou uma redução máxima na recuperação de aproximadamente 61% e 52% para o cálcio e o magnésio, respectivamente. Este comportamento, conforme discutido anteriormente, é

atribuído ao consumo do coletor por estes íons, impedindo a coleta de apatita (GUIMARÃES e PERES, 1999).

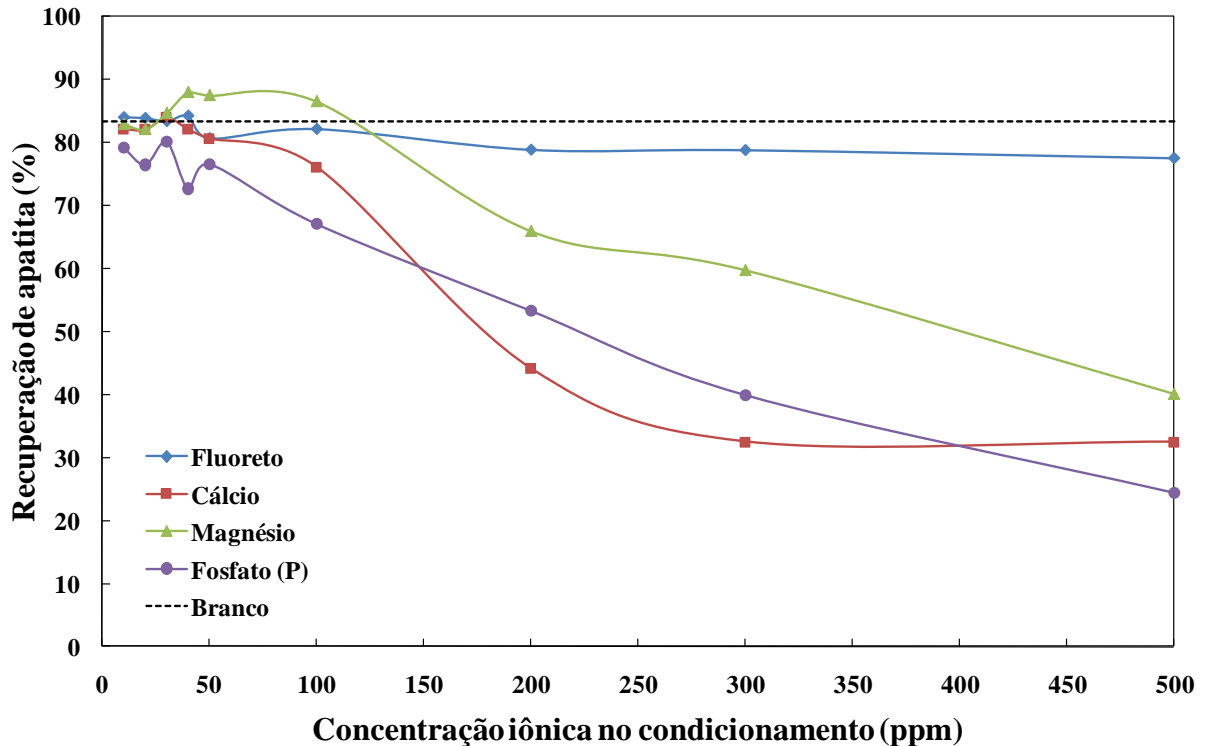


Figura 4.7: Influência dos íons contaminantes na recuperação de apatita - alimentação de finos naturais (ALF3).

Vale ressaltar que a influência do cálcio na recuperação de apatita foi mais pronunciada nas partículas grossas, que sofreu uma redução máxima de 90% (Figura 4.1). Já para o contaminante magnésio, a força iônica foi mais sentida para o material de granulometria mais fina.

A Figura 4.8 apresenta o consumo de soda cáustica em função da concentração dos contaminantes estudados.

Nota-se, de acordo com o ilustrado na Figura 4.8, que o consumo do reagente regulador de pH, NaOH (10%), para as partículas finas não sofreu significativa alteração para os íons fluoreto, cálcio e fosfato comparados à média dos testes branco. A variação de consumo de NaOH para estes íons foi menor para partículas finas do que para as grossas. Entretanto, para o magnésio percebe-se o nítido aumento do consumo de soda cáustica, cerca de 3 vezes maior. Cumpre ressaltar que o uso de NaOH para o controle do pH é uma alternativa mais cara do que a cal, por exemplo. No entanto, a cal, ou óxido de cálcio, é

prejudicial ao processo de flotação de apatita por conter liberar grandes quantidades de íons cálcio na polpa.

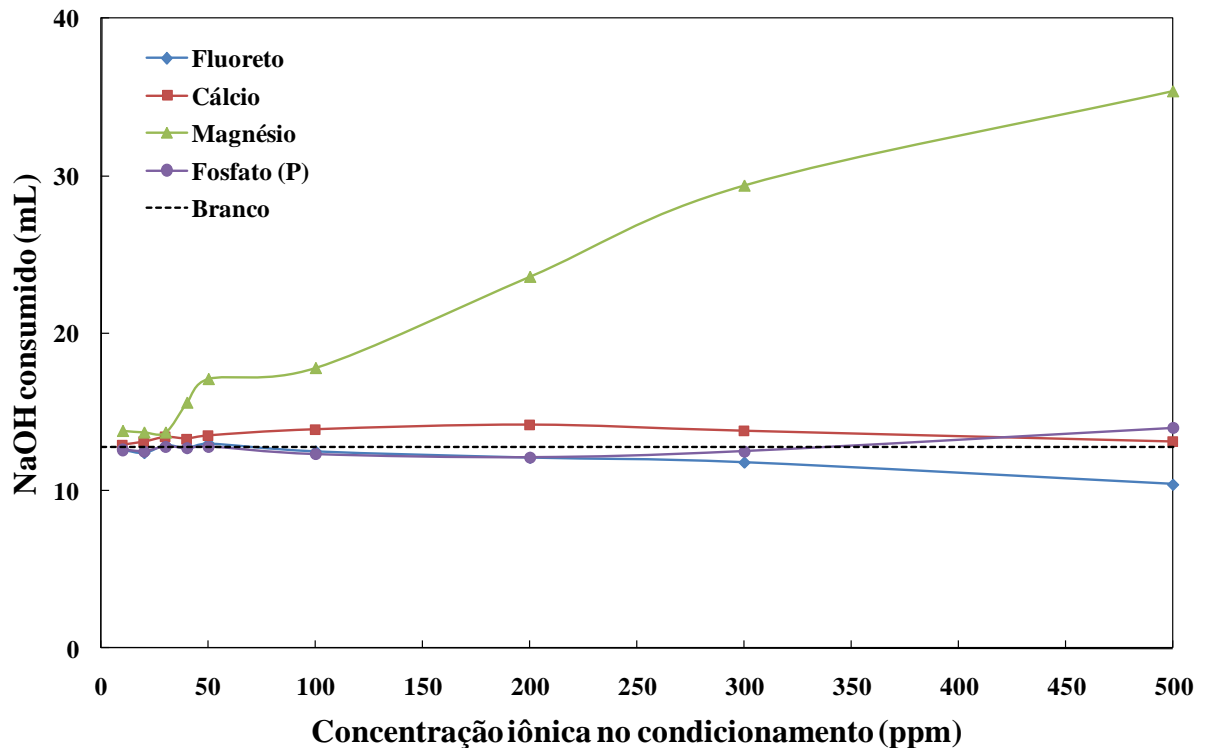


Figura 4.8: Consumo de NaOH a 10% durante o condicionamento da polpa - alimentação de finos naturais (ALF3).

O comportamento do teor de P_2O_5 em função da concentração iônica dos contaminantes estudados para partículas finas é ilustrado na Figura 4.9.

Analogamente ao ocorrido para o teor de P_2O_5 para o material de granulometria mais grossa (Figura 4.4), observa-se que o teor praticamente não sofreu alteração em função da concentração de íons fluoreto do meio. Tal comportamento está de acordo com os resultados para a recuperação de apatita (Figura 4.7), que também pouco sofreu com adição deste contaminante, mesmo em altas concentrações.

O relativo aumento no teor de P_2O_5 para o ânion fosfato está associado à expressiva queda na recuperação de apatita ou ainda à adição contínua do elemento fósforo ao sistema.

Observa-se que a influência dos cátions no teor de P_2O_5 , foi significativa, sendo mais acentuada para o íon magnésio. Em razão da grande perda na recuperação de apatita na presença dos cátions em questão, esperava-se um incremento no teor. Entretanto, essa queda no teor P_2O_5 se deve à progressiva perda de seletividade, pois os concentrados destes ensaios (68 ao 85) apresentaram-se com consideráveis teores de hematita (Fe_2O_3) e sílica (SiO_2).

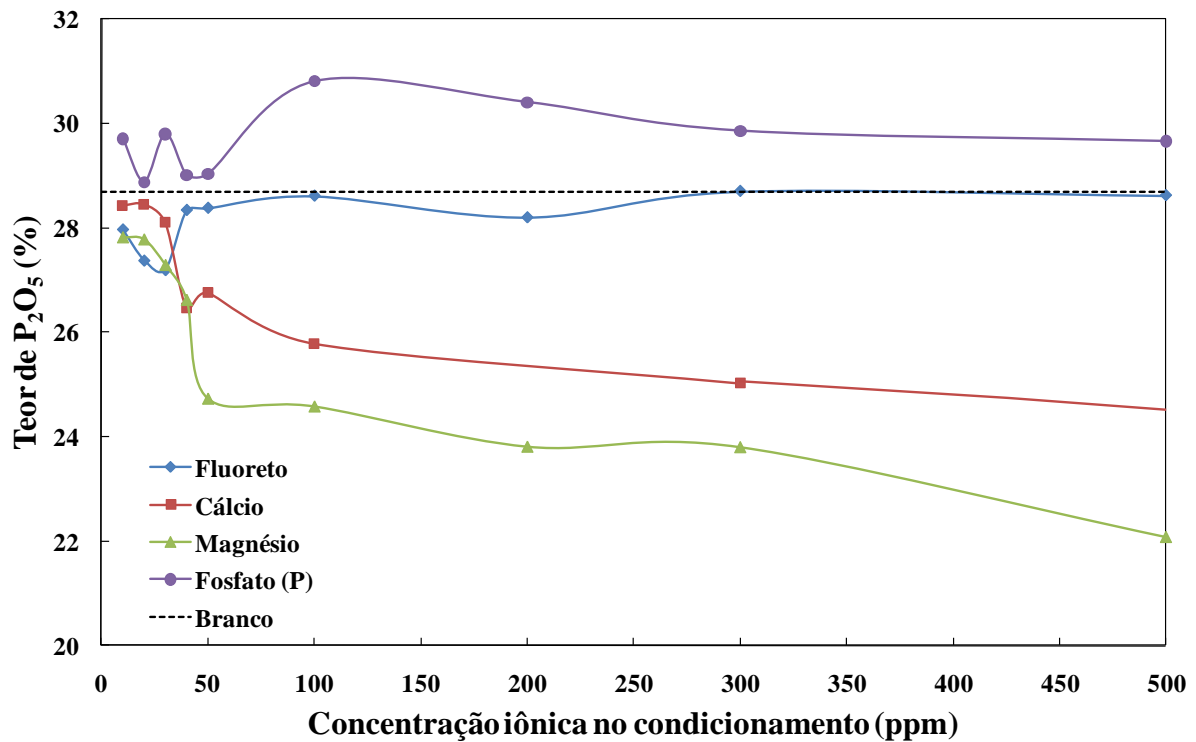


Figura 4.9: Influência dos íons contaminantes no teor de P_2O_5 - alimentação de finos naturais (ALF3).

A razão de seletividade entre o teor de P_2O_5 e o teor de Fe_2O_3 em função da concentração iônica do meio é mostrada na Figura 4.10.

Para o concentrado fino é desejável que o teor de Fe_2O_3 seja menor que 7,5% para não atrapalhar a reação de acidulação e não prejudicar a solubilidade do fertilizante final. Nota-se que os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} influenciam negativamente na razão de seletividade P_2O_5/Fe_2O_3 , ou seja, à medida que a concentração iônica do meio aumenta, a concentração do minério torna-se menos seletiva (BARROS, 2006). Este comportamento é observado mesmo para baixas concentrações de contaminantes.

No entanto, para os ânions estudados, observa-se (Figura 4.10), que a seletividade aumentou para a flotação de partículas finas, ao contrário dos grossos (Figura 4.5). A adição de fosfato à polpa resultou num ganho de seletividade devido à dois fatores: o aumento do teor de P_2O_5 , já que para este íon houve uma significativa queda na recuperação e na ligeira redução do teor de Fe_2O_3 dos concentrados analisados em relação ao teor médio de Fe_2O_3 dos testes branco. Esta última situação também foi observada para a adição de fluoreto ao sistema.

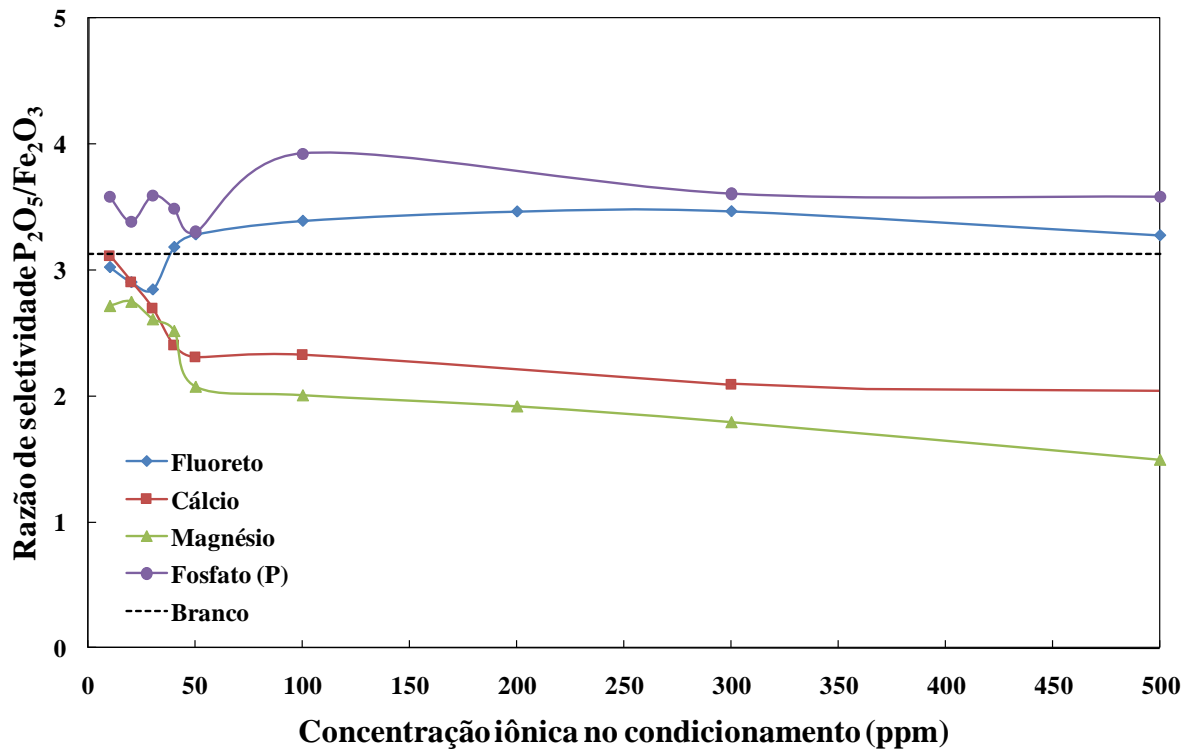


Figura 4.10: Influência dos íons contaminantes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação ao Fe_2O_3 - alimentação de finos naturais (ALF3).

A razão de seletividade entre a apatita e a sílica para partículas finas em função da concentração dos íons estudados, F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , é apresentado na Figura 4.11.

À exceção do cálcio a baixas concentrações (< 50 ppm) e do fluoreto, a interferência dos íons provocou uma queda na razão de seletividade P_2O_5/SiO_2 para todos os contaminantes analisados. Nota-se o efeito positivo do fluoreto na seletividade em relação à sílica, indicando provável efeito depressor sobre a ganga silicatada (BULATOVIC, 2007). Esta situação foi mais acentuada comparada aos grossos (Figura 4.6).

Observa-se que, para o íon fosfato, o próprio aumento no teor de P_2O_5 não foi suficiente para compensar o aumento no teor de SiO_2 no concentrado. Para os cátions analisados, o efeito dos íons na seletividade foi mais pronunciado para o magnésio, que sofreu uma redução de cerca de 60% na razão de seletividade P_2O_5/SiO_2 . Cumpre ratificar o danoso efeito do magnésio na seletividade do processo de flotação de apatita e, conseqüentemente, na qualidade do concentrado final.

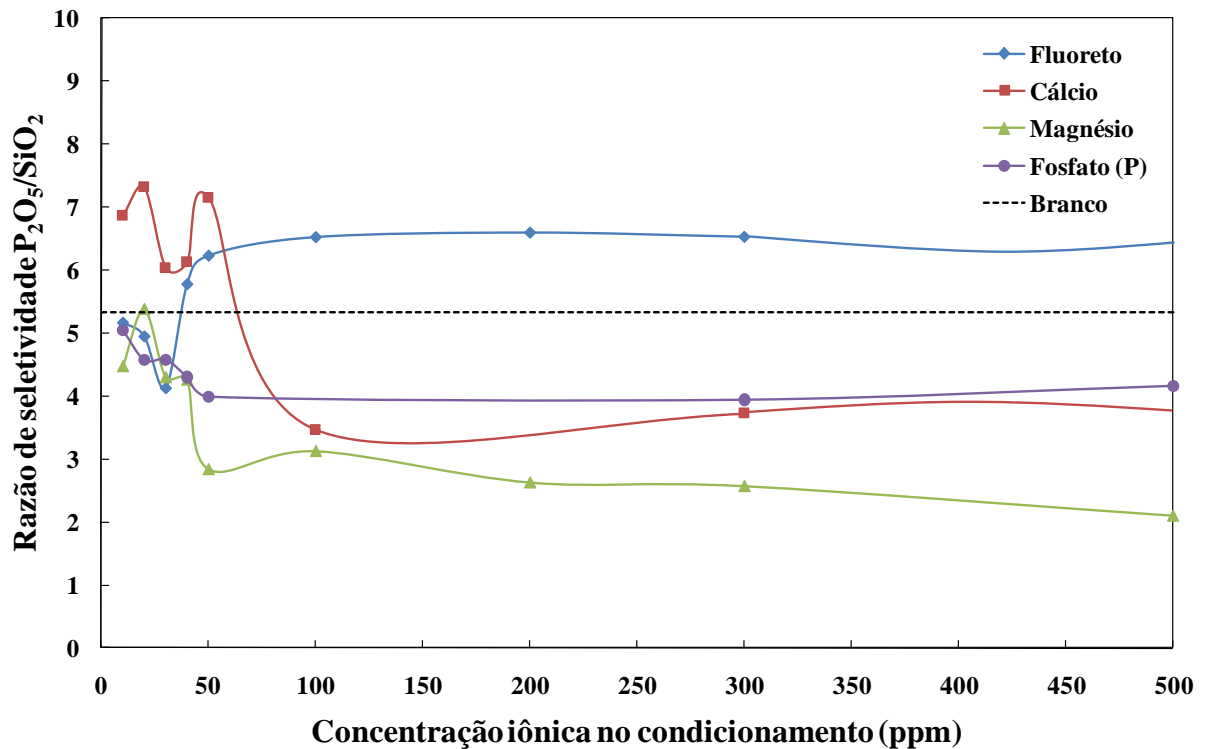


Figura 4.11: Influência dos íons contaminantes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação ao SiO_2 - alimentação de finos naturais (ALF3).

O efeito dos íons F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} não é percebido só na recuperação de apatita, teor de P_2O_5 e seletividade do processo. A Figura 4.12 ilustra a influência dos íons na qualidade da espuma gerada. Nota-se, para o teste branco (a) que espuma encontra-se bastante mineralizada. O mesmo não ocorre para o teste com 500 ppm de fluoreto (b). Para o teste com 500 ppm de cálcio (c) observa-se a formação de uma espuma pobre em razão da baixa recuperação nesta concentração.

Diferentemente de todos os testes com os outros íons, o magnésio confere uma característica muito particular à espuma que contenha este elemento. Nota-se, de acordo com a Figura 4.12 (d), a formação exagerada de espuma, com grande coalescência de bolhas, prejudicando a recuperação de apatita. Tal comportamento pode estar relacionado ao fato do magnésio formar fosfatos coloidais complexos (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2008). A grande formação de espuma justifica a baixa razão de seletividade e baixo teor de P_2O_5 no concentrado encontrada para todos os ensaios contendo este elemento. Apesar das fotos dos ensaios estarem associadas com a flotação de finos, o comportamento é bastante semelhante para os grossos.

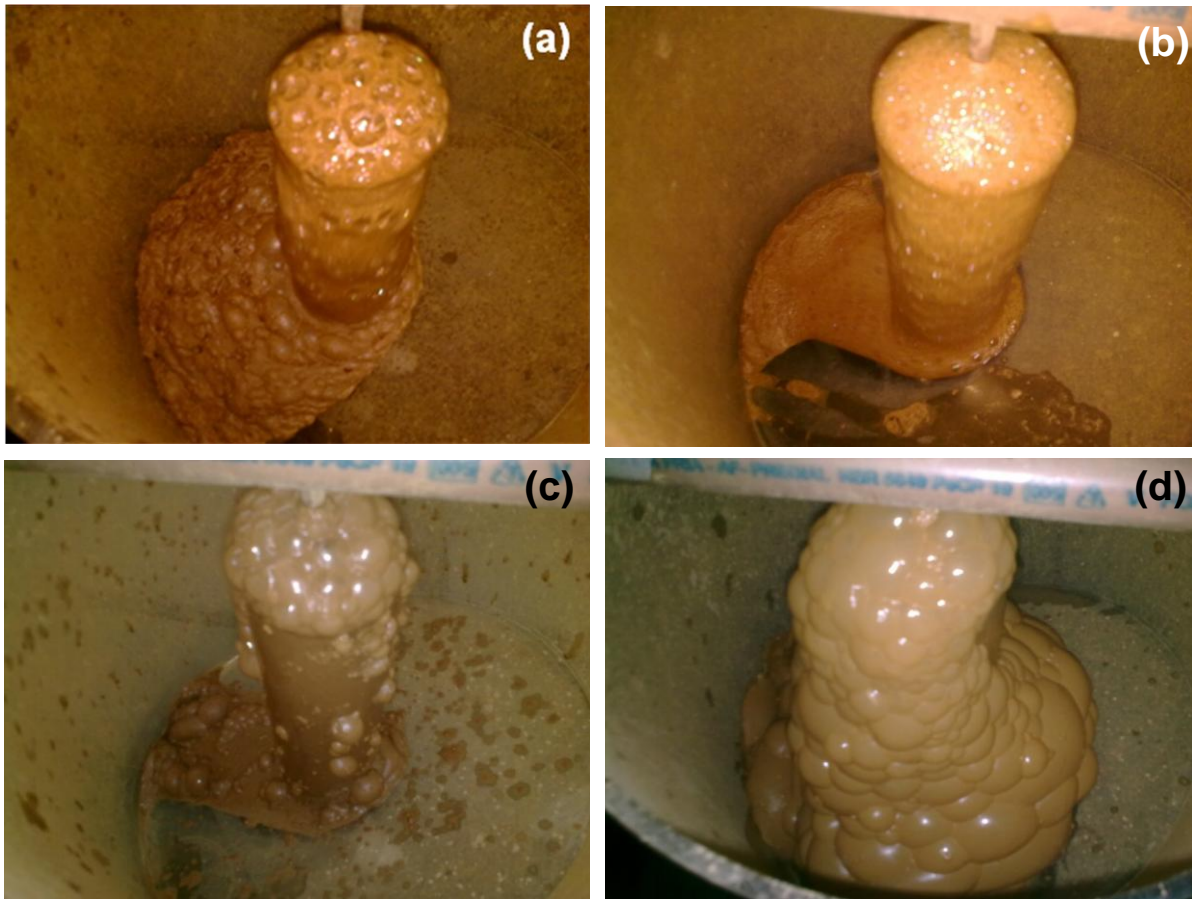


Figura 4.12: Influência dos íons na qualidade da espuma (ALF3): (a) teste branco, (b) teste com 500 ppm de fluoreto, (c) teste com 500 ppm de cálcio e (d) teste com 500 ppm de magnésio.

A influência dos cátions, Ca^{2+} e Mg^{2+} , também é percebida na sedimentação dos produtos da flotação, conforme ilustrado na Figura 4.13.

A diferença na sedimentação pode ser observada tanto para concentrado quanto para rejeito, entre os testes com fosfato a 500 ppm de fósforo e o magnésio a 200 ppm. O sobrenadante apresentava-se bem clarificado (b) e (d) quando se utilizou magnésio nos experimentos. O mesmo efeito foi notado quando íons cálcio estava presente no sistema. Entretanto, tal comportamento não ocorreu para os ânions fluoreto e fosfato. Quando trabalhou-se com partículas grossas, a partir de 30 ppm de magnésio e 50 ppm de cálcio já era possível notar o efeito na sedimentação dos produtos da flotação. O mesmo efeito, quando trabalhou-se com finos, só foi sentido a partir de 40 e 200 ppm de magnésio e cálcio, respectivamente.

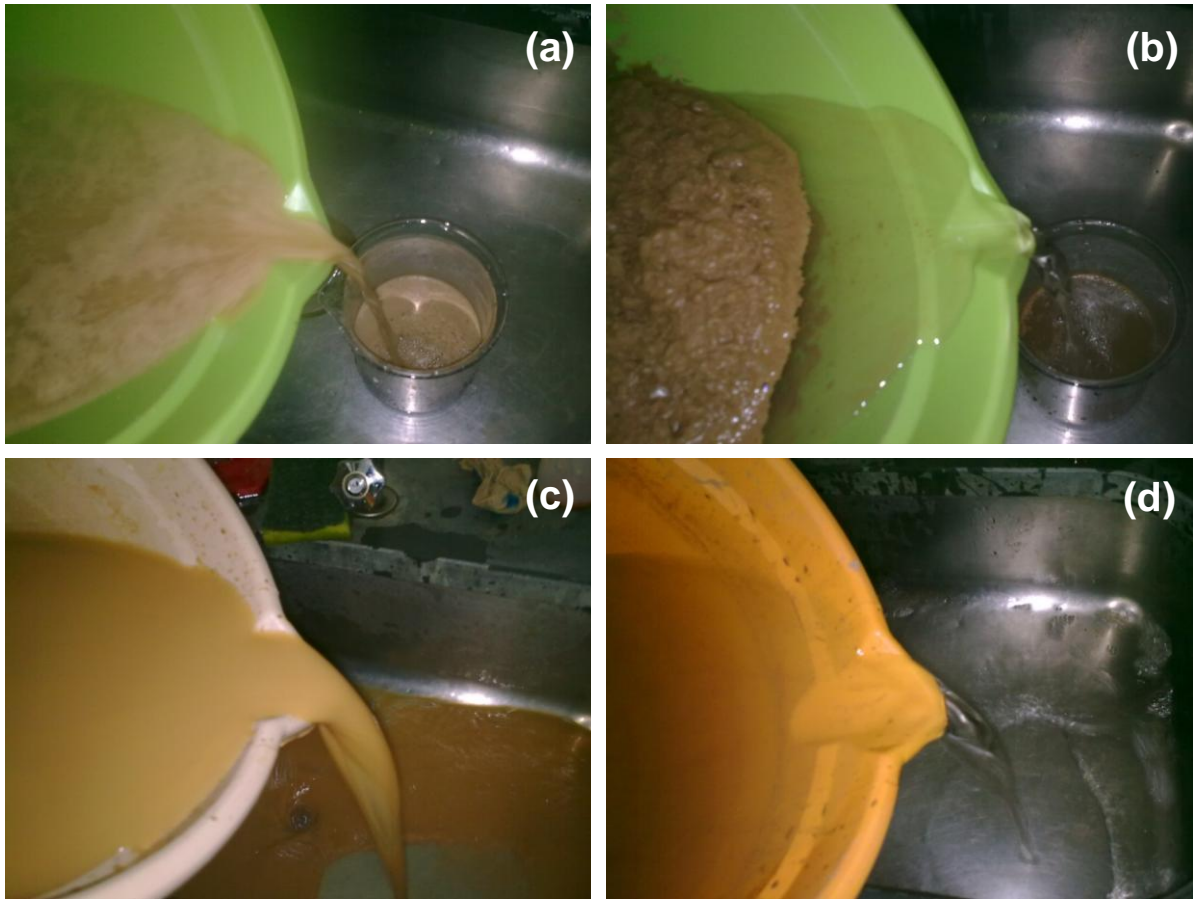


Figura 4.13: Influência dos íons na sedimentação dos produtos da flotação (ALF3): (a) teste com 500 ppm de fósforo - concentrado, (b) teste com 200 ppm de magnésio - concentrado, (c) teste com 500 ppm de fósforo - rejeito e (d) teste com 200 ppm de magnésio - rejeito.

4.1.3 - Resultados do Planejamento Composto Central

4.1.3.1 - Influência dos íons a Baixas Concentrações de Contaminantes

A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos de recuperação de apatita e do teor de P_2O_5 , em função das quatro variáveis analisadas (F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-}) para os ensaios realizados segundo o Planejamento experimental do tipo Composto Central (PCC), realizado na segunda etapa deste trabalho. Esta etapa teve como objetivo avaliar os efeitos dos contaminantes e suas interações a baixas concentrações. Cumpre salientar que esta etapa foi realizada com a mesma amostra de alimentação de grossos (ALG1) utilizada na avaliação do efeito individual para cada íon.

Tabela 4.5 - Resultados da influência dos íons a baixas concentrações - PCC.

Amostra ALG1						
Exp.	Concentração no condicionamento (ppm)				P ₂ O ₅ (%)	
	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻ (P)	Recuperação	Teor
95	5	10	15	5	69,6	32,3
96	5	10	15	10	55,2	30,8
97	5	10	30	5	72,0	28,8
98	5	10	30	10	62,8	29,9
99	5	20	15	5	61,2	31,2
100	5	20	15	10	61,1	27,6
101	5	20	30	5	67,9	26,9
102	5	20	30	10	73,2	26,9
103	10	10	15	5	63,9	30,0
104	10	10	15	10	60,4	27,3
105	10	10	30	5	76,3	29,3
106	10	10	30	10	70,3	30,1
107	10	20	15	5	65,0	26,3
108	10	20	15	10	64,9	27,9
109	10	20	30	5	70,4	26,4
110	10	20	30	10	74,7	25,6
111	3,48	15	22,5	7,5	62,2	31,6
112	11,52	15	22,5	7,5	68,9	28,7
113	7,5	6,96	22,5	7,5	71,3	28,7
114	7,5	23,04	22,5	7,5	72,4	27,2
115	7,5	15	10,45	7,5	60,4	30,7
116	7,5	15	34,55	7,5	69,9	29,7
117	7,5	15	22,5	3,48	68,8	27,7
118	7,5	15	22,5	11,52	65,2	31,6
119	7,5	15	22,5	7,5	68,3	31,3
120	7,5	15	22,5	7,5	69,4	29,3
121	7,5	15	22,5	7,5	66,6	30,3
122	7,5	15	22,5	7,5	66,5	30,7

Geralmente, a água recirculada utilizada nas usinas de concentração de apatita não ultrapassa a concentração total de 50 ppm para os contaminantes fluoreto, cálcio, magnésio e fósforo.

Vale relembrar que, de acordo com os diagramas de fase apresentados nas Figuras de 2.16 a 2.19, para o pH de 11,5, diversas espécies iônicas estão presentes: F⁻, Ca²⁺, Ca(OH)⁺, Mg(OH)₂, Mg²⁺, Mg(OH)⁺, HPO₄²⁻ e PO₄³⁻. Fluoretos e fosfatos formam compostos insolúveis com cálcio e magnésio.

Nota-se que, de acordo com os resultados da Tabela 4.5, para a maioria dos resultados, os íons fluoreto, cálcio e magnésio tiveram um efeito positivo na recuperação de apatita com o aumento da concentração destes íons. Em contrapartida, o teor de P₂O₅

diminuiu com o aumento da concentração destes íons. Já para o fosfato, o aumento da concentração deste íon contribuiu para a diminuição da recuperação de apatita, sendo que o teor de P₂O₅ oscilou com o aumento da concentração de fosfato.

O tratamento dos dados foi realizado com o auxílio do software Statística 7.0 ®. Foi efetuada uma regressão múltipla, obtendo-se os parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos. A determinação dos parâmetros estatísticos da regressão foi realizada através de um teste de hipótese utilizando um *t* de Student com nível de significância de 10%.

O resultado de F calculado (F_c) foi superior ao tabelado (F_T), considerando um nível de significância de 10% para as respostas recuperação de apatita e teor de P₂O₅ avaliadas. Esta informação pode ser interpretada através de um teste de hipótese. A hipótese de nulidade (H₀) diz que o modelo não é significativo, enquanto que a hipótese alternativa (H₁) afirma que o modelo é significativo. Os resultados do teste F permite dizer que pode-se rejeitar a H₀ ao nível de significância de 10%, ou seja, tem-se uma confiança de 90% que o modelo é significativo.

As equações empíricas obtidas por regressão múltipla para representar a variação da recuperação de apatita e teor de P₂O₅ no concentrado em função das variáveis independentes estudadas são apresentadas nas equações 4.1 e 4.2, respectivamente. Os parâmetros relacionados às variáveis isoladas e às interações juntamente com os termos quadráticos são apresentados na forma matricial como mostrado na sequência das equações. Nas equações a seguir, \hat{y}_1 é a resposta estimada para recuperação de apatita e \hat{y}_2 para o teor de P₂O₅.

$$y_1 = 66,859 + x'b_1 + x'B_1x \tag{4.1}$$

em que:

$$b_1 = \begin{bmatrix} 2,092 \\ -0,048 \\ 3,350 \\ -1,906 \end{bmatrix} \quad B_1 = \begin{bmatrix} -0,591 & -0,238 & 0,021 & 0,168 \\ -0,238 & 1,859 & 0,301 & 1,575 \\ 0,021 & 0,301 & -0,740 & 0,645 \\ 0,168 & 1,575 & 0,645 & -0,019 \end{bmatrix} \quad x = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix}$$

$$y_2 = 30,869 + x'b_2 + x'B_2x \tag{4.2}$$

em que:

$$b_1 = \begin{bmatrix} -0,890 \\ -0,920 \\ -0,403 \\ 0,176 \end{bmatrix} \quad B_1 = \begin{bmatrix} -0,378 & 0,136 & 0,458 & 0,260 \\ 0,136 & -1,228 & -0,322 & -0,191 \\ 0,458 & -0,322 & -0,359 & 0,055 \\ 0,260 & -0,191 & 0,055 & -0,581 \end{bmatrix} \quad x = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix}$$

As variáveis independentes avaliadas foram adimensionalizadas, conforme mostram as Equações 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 presentes na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Faixa experimental e adimensionalização das variáveis estudadas

Variável	Faixa Experimental	Adimensionalização
Concentração de fluoreto (ξ_1)	3,48 ppm a 11,52 ppm	$X_1 = \frac{(\xi_1 - 7,5\text{ppm})}{2,5\text{ppm}}$ (4.3)
Concentração de cálcio (ξ_2)	6,96 ppm a 23,04 ppm	$X_2 = \frac{(\xi_2 - 15\text{ppm})}{5\text{ppm}}$ (4.4)
Concentração de magnésio (ξ_3)	10,45 ppm a 34,55 ppm	$X_3 = \frac{(\xi_3 - 22,5\text{ppm})}{7,5\text{ppm}}$ (4.5)
Concentração de fosfato [P] (ξ_4)	3,48 ppm a 11,52 ppm	$X_4 = \frac{(\xi_4 - 7,5\text{ppm})}{2,5\text{ppm}}$ (4.6)

Para a equação que representa a recuperação de apatita, foi encontrado um valor de 0,98 para o quadrado do coeficiente de correlação da regressão (r^2). Tal valor adverte que 98% da variabilidade dos dados de recuperação de apatita foram explicados pela Equação 4.1. Os resíduos foram aleatórios e bem distribuídos.

Para a regressão referente ao teor de P_2O_5 no flotado, o valor de r^2 encontrado foi de 0,80, o que indica que 80% da variabilidade dos dados de teor de P_2O_5 no concentrado são explicados pela Equação 4.2, com distribuição normal e aleatória para os resíduos. As tabelas com os parâmetros significativos e os gráficos de resíduos para a recuperação e o teor são apresentados no APÊNDICE 3.

Com relação à análise dos parâmetros da equação de regressão para a recuperação de apatita, nota-se que, para as condições de baixa concentração dos contaminantes, a elevação na concentração dos íons fluoreto (X_1) e magnésio (X_3) provoca um aumento na recuperação (Tabela 4.7 e Equação 4.1). Estes resultados também podem ser observados na Figura 4.1 na região de baixa concentração destes íons. O íon fosfato (X_4) afeta negativamente a recuperação para baixas concentrações deste contaminante. Observa-se, ainda na Tabela 4.7, que existe uma interação significativa entre os efeitos dos íons cálcio e fosfato (X_2X_4), bem

como entre os íons magnésio e fosfato (X_3X_4). Os fosfatos formam compostos insolúveis com cálcio e magnésio. Os valores positivos destes parâmetros podem estar relacionados ao fato destas espécies iônicas serem “sequestradas” do sistema, favorecendo a recuperação de apatita.

Tabela 4.7 - Variáveis significativas para recuperação de apatita.

Variáveis	Coefficiente
Fluoreto (Linear)	2,09
Magnésio (Linear)	3,35
Fosfato (Linear)	-1,91
Cálcio x Fosfato	3,15
Magnésio x Fosfato	1,29
Cálcio (Quadrático)	1,86
Magnésio (Quadrático)	-0,74

A Tabela 4.8 apresenta as variáveis significativas para a variável resposta teor de P_2O_5 . Apenas os efeitos isolados dos íons fluoreto (X_1) e cálcio (X_2) afetaram significativamente o teor. Os valores negativos dos respectivos parâmetros denotam o efeito da diminuição do teor de P_2O_5 com o aumento da concentração destes contaminantes (Equação 4.2). Observa-se também que estes parâmetros foram muito próximos entre si, indicando uma similaridade no efeito destas variáveis no teor de P_2O_5 . A relação quadrática do cálcio (X_2) também foi significativa, isto evidencia um comportamento não linear do efeito deste contaminante no teor de P_2O_5 . Em relação à interação entre os efeitos dos íons estudados, apenas a interação entre o fluoreto e o magnésio (X_1X_3) foi significativa. O fluoreto também forma composto insolúvel com magnésio. Com a formação do fluoreto de magnésio, os íons F^- e Mg^{2+} são retirados do sistema favorecendo o teor de P_2O_5 .

Tabela 4.8 - Variáveis significativas para teor de P_2O_5 .

Variáveis	Coefficiente
Fluoreto (Linear)	-0,89
Cálcio (Linear)	-0,92
Fluoreto x Magnésio	0,92
Cálcio (Quadrático)	-1,23

A fim de facilitar a visualização do efeito das variáveis concentração de fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato na recuperação de apatita e no teor de P_2O_5 dos concentrados analisados foram feitas superfícies de resposta, as quais são apresentadas nas Figuras 4.14 a

4.21 e também no APÊNDICE 2. Estas superfícies de resposta foram obtidas a partir das equações de regressão (Equações 4.1 e 4.2).

A Figura 4.14 ilustra a superfície de resposta da recuperação de apatita evidenciando o efeito da interação magnésio-fosfato, sendo que as concentrações de fluoreto e cálcio foram mantidas nos níveis centrais de 7,5 e 22,5 ppm, respectivamente.

A interação magnésio-fosfato pode ser percebida, na Figura 4.14, onde o efeito negativo do fosfato na recuperação é mais acentuado para baixas concentrações de magnésio. E o efeito positivo do magnésio na recuperação é mais acentuado nas concentrações mais elevadas de fosfato, nesta faixa de baixas concentrações estudada.

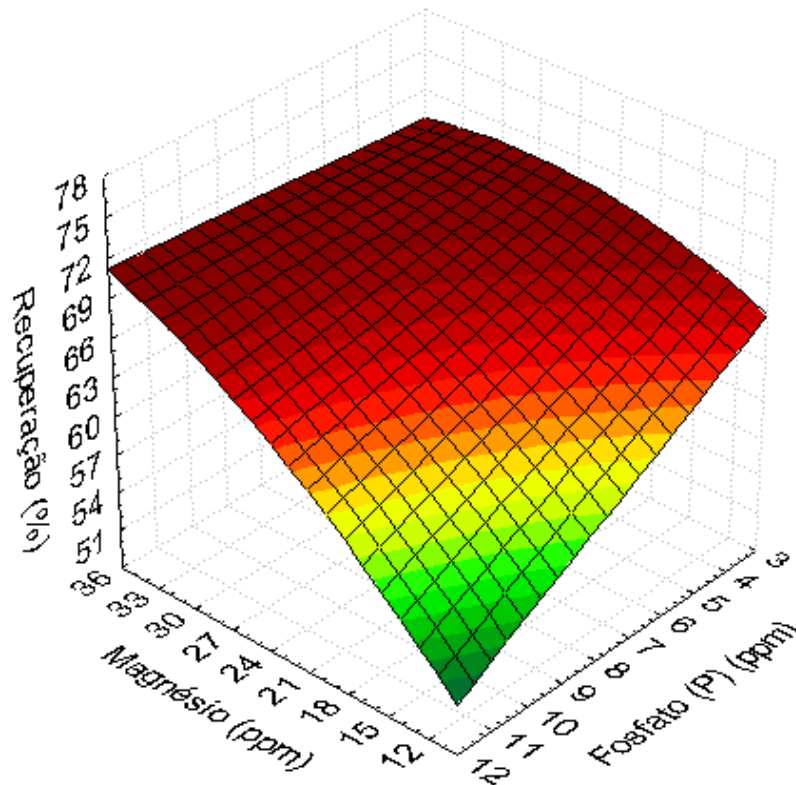


Figura 4.14: Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons magnésio e fosfato, para concentrações dos íons cálcio e fluoreto nos níveis centrais de 15 e 7,5 ppm, respectivamente.

A Figura 4.15 exibe a superfície de resposta para a recuperação de apatita em função dos íons cálcio e fosfato para os níveis centrais de concentração do fluoreto e do magnésio.

Nota-se que, para as condições de baixas concentrações de íons avaliadas neste planejamento experimental, em menores concentrações de fosfato, a queda na recuperação é função do aumento da concentração de cálcio. Analogamente, para baixas concentrações de cálcio, observa-se o efeito nocivo do fosfato na recuperação de apatita. Entretanto, fica

confirmada a interação significativa destes íons ao analisar, para maiores concentrações de cálcio, o efeito positivo do fosfato na recuperação. De forma semelhante, para maiores concentrações do ânion, nota-se o aumento da recuperação com o incremento na concentração do cátion.

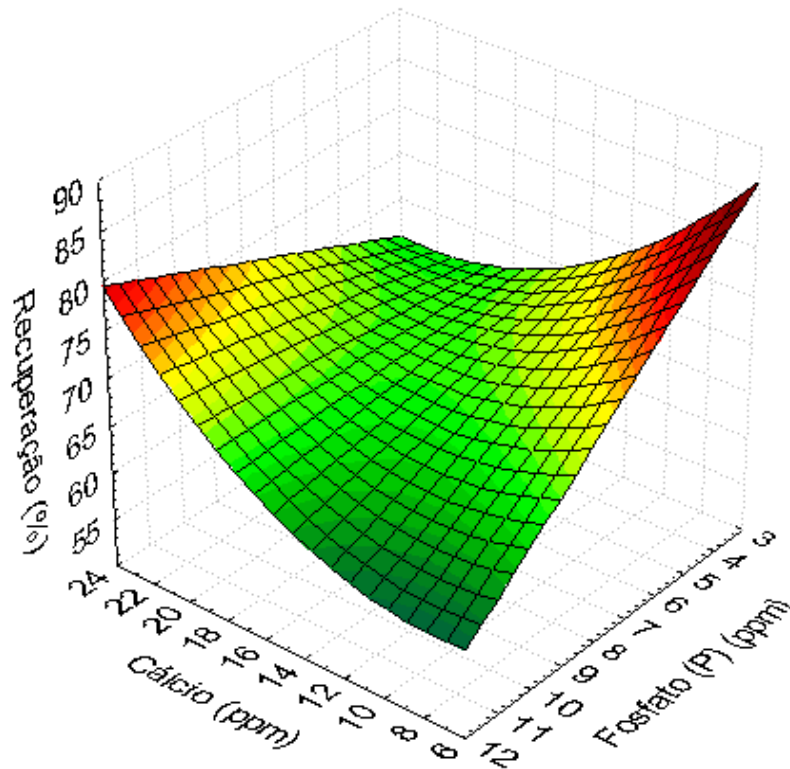


Figura 4.15: Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons cálcio e fosfato, para concentrações dos íons fluoreto e magnésio nos níveis centrais de 7,5 e 22,5 ppm, respectivamente.

Na Figura 4.16 observa-se a superfície de resposta da recuperação de apatita em função das concentrações de fluoreto e fosfato, sendo mantidos os níveis centrais para as concentrações de cálcio e magnésio.

Observa-se o comportamento já previsto para o contaminante fluoreto, onde seu efeito individual (linear) contribuiu para o aumento da recuperação de apatita, sendo mais acentuado para maiores concentrações de fosfato. Contrariamente, a influência do fosfato na queda da recuperação é também observada, sendo esta mais aguda para baixas concentrações de fluoreto.

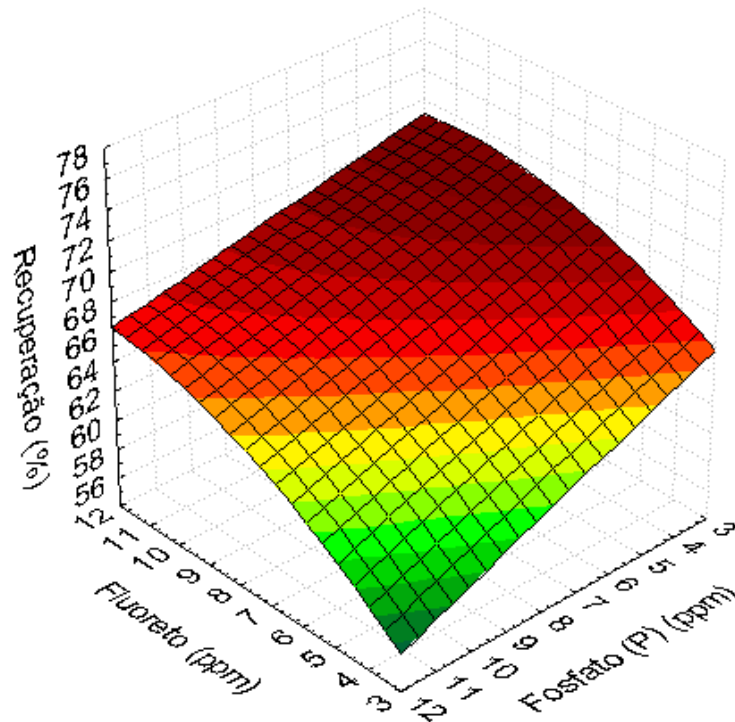


Figura 4.16: Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons fluoreto e fosfato, para concentrações dos íons cálcio e magnésio nos níveis centrais de 15 e 22,5 ppm, respectivamente.

A superfície de resposta para a recuperação de apatita em função dos contaminantes magnésio e fluoreto pode ser observada na Figura 4.17.

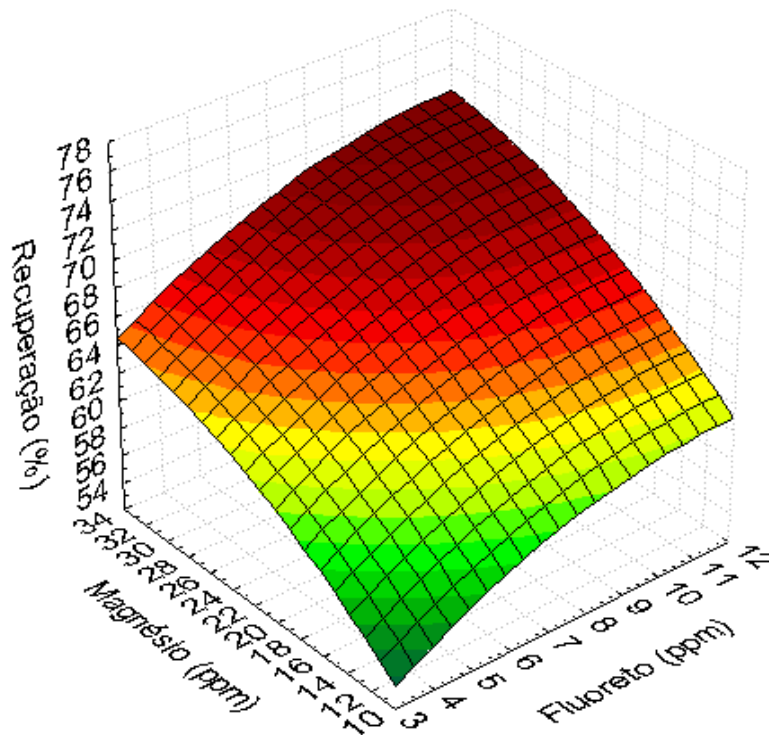


Figura 4.17: Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons magnésio e fluoreto, para concentrações dos íons cálcio e fosfato nos níveis centrais de 15 e 7,5 ppm, respectivamente.

Pode ser observado, na Figura 4.17, que para a região de baixa concentrações de íons avaliada, a recuperação é proporcional ao aumento da concentração iônica magnésio-fluoreto. Este resultado, caracteriza bem o comportamento das variáveis fluoreto e magnésio que apresentam parâmetros significativos e positivos, ou seja, o aumento da concentração destes íons favorece a recuperação de apatita. Cumpre salientar que, para a região de concentrações mais elevadas desses íons, este efeito é inverso, conforme analisado anteriormente.

A Figura 4.18 ilustra o comportamento da interação fluoreto-magnésio no teor de P_2O_5 para as concentrações de cálcio e fluoreto nos níveis centrais de 22,5 e 7,5 ppm, respectivamente. Nota-se que, o efeito negativo do fluoreto no teor é mais acentuado quando se utilizou concentrações mais baixas de magnésio. Analogamente, o efeito negativo do magnésio no teor é mais expressivo para baixas concentrações de fluoreto. Observa-se ainda que o teor de P_2O_5 é favorecido para baixas concentrações de ambos os contaminantes.

Cumpre relembrar, que a interação entre fluoreto e magnésio foi significativa para o teor. Tal comportamento pode ser analisado na Figura 4.18 onde, para maiores concentrações de fluoreto, o teor de P_2O_5 aumenta com o incremento da concentração de magnésio. Observa-se, ainda, um forte comportamento não linear relativo à concentração de fluoreto, para maiores concentrações de magnésio.

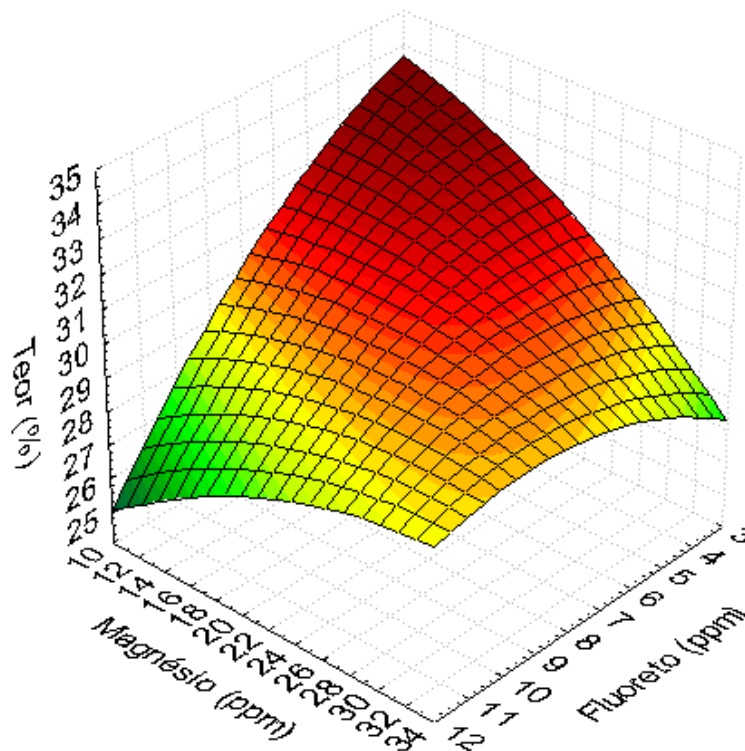


Figura 4.18: Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons magnésio e fluoreto, para concentrações dos íons cálcio e fosfato nos níveis centrais de 15 e 7,5 ppm, respectivamente.

A Figura 4.19 apresenta a superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração iônica dos ânions fluoreto e fosfato, sendo que as concentrações dos cátions estudados foram mantidas em seus respectivos níveis centrais.

Observa-se que a consequência negativa do fluoreto no teor de P_2O_5 é mais pronunciada para baixas concentrações de fosfato, ratificando seu efeito significativo na diminuição da resposta referente à qualidade do concentrado. Para baixas concentrações de fluoreto, nota-se um efeito não linear com tendência de queda no teor em função do aumento da concentração de fosfato. Entretanto, para maiores concentrações de fluoreto, nota-se o aumento da resposta teor com o aumento da concentração de fosfato devido à queda na recuperação sofrida com a presença deste contaminante conforme foi observado nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16.

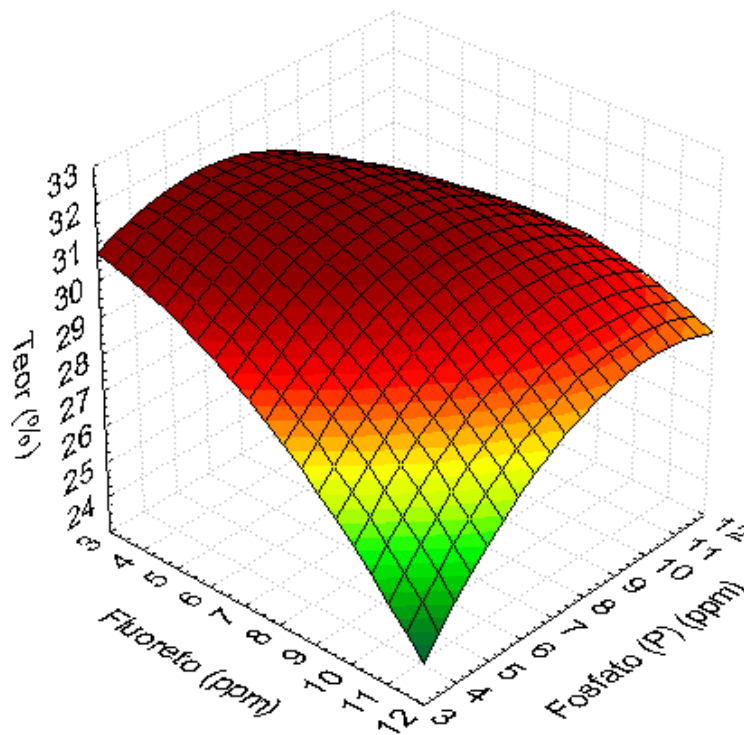


Figura 4.19: Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons fluoreto e fosfato (P), para concentrações dos íons cálcio e magnésio nos níveis centrais de 15 e 22,5 ppm, respectivamente.

A Figura 4.20 exibe a superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração iônica dos cátions cálcio e magnésio onde a concentração dos ânions fluoreto e fosfato foi mantida no nível central de 7,5 ppm para cada um.

Nota-se que maiores concentrações de ambos os contaminantes, cálcio e magnésio, contribuem para a diminuição do teor de P_2O_5 . Para a faixa de concentrações trabalhada, observa-se que melhores teores são obtidos para concentrações mínimas de magnésio e concentrações intermediárias de cálcio. Tal comportamento é satisfatório, visto que o íon magnésio prejudica bastante a seletividade do processo.

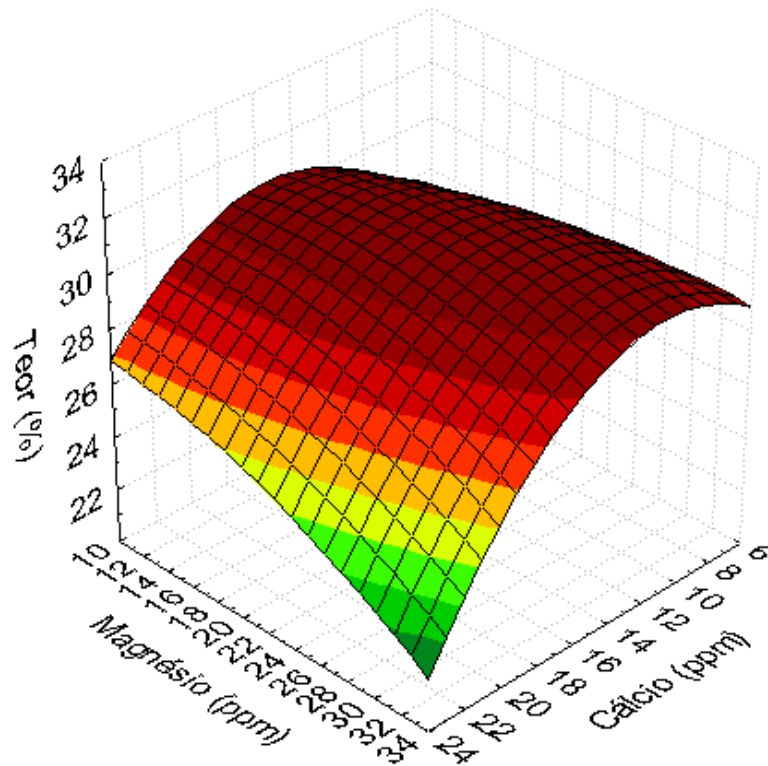


Figura 4.20: Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons magnésio e cálcio, para concentrações dos íons fluoreto e fosfato no nível central de 7,5 ppm cada um.

A superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons magnésio e fosfato é ilustrada na Figura 4.21, sendo que as concentrações de cálcio e fluoreto foram mantidas nos seus respectivos níveis centrais.

Observa-se que, para baixas concentrações de fosfato, o magnésio apresenta um efeito deletério no teor de apatita. Nota-se que o teor de P_2O_5 no concentrado é maximizado para menores concentrações de magnésio e concentrações intermediárias de fosfato, nesta faixa de baixa concentração de íons.

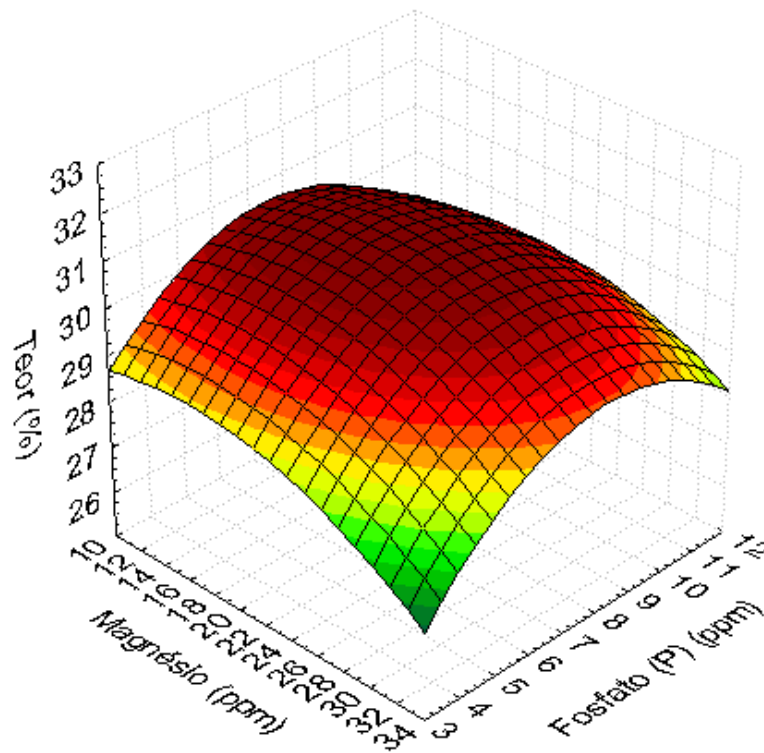


Figura 4.21: Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons magnésio e fosfato, para concentrações dos íons cálcio e fluoreto nos níveis centrais de 15 e 7,5 ppm, respectivamente.

4.1.3.2 - Influência dos íons a Altas Concentrações de Contaminantes

Os resultados para a recuperação de apatita e teor de P_2O_5 dos ensaios que avaliaram a influência dos íons F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} a altas concentrações são apresentados na Tabela 4.9. O conjunto de experimentos, realizados segundo o Planejamento experimental do tipo Composto Central (PCC), utilizou o minério correspondente à alimentação de grossos 2 (ALG2).

Os testes numerados de 149 a 153 correspondem aos testes branco realizados com o minério ALG2. Cumpre lembrar que o teor de P_2O_5 para a alimentação de grossos ALG2 foi de 21,62% (Tabela 3.1). A média da recuperação e do teor de apatita para os testes branco foram de 66 e 30,5%, respectivamente.

A concentração iônica total dosada para cada ensaio variou de 300 a 1060 ppm. As altas concentrações utilizadas para contaminar a água de cada teste resultaram na formação de precipitados em grande quantidade (compostos insolúveis de fluoretos e fosfatos de cálcio e magnésio) que resultaram em baixíssimos valores para recuperação de apatita e teor de P_2O_5 , conforme pode ser observado na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados da influência dos íons a altas concentrações - PCC.

Amostra ALG2							
Exp.	Concentração no condicionamento (ppm)				P ₂ O ₅ (%)		Rejeito (P ₂ O ₅ , %)
	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻ (P)	Recup.	Teor	Teor
123	75	75	75	75	9,0	23,4	21,3
124	75	75	75	265	12,8	21,1	21,0
125	75	75	265	75	5,5	20,5	21,6
126	75	75	265	265	21,9	27,3	20,0
127	75	265	75	75	1,0	20,8	21,4
128	75	265	75	265	7,0	20,4	21,3
129	75	265	265	75	0,7	20,7	21,3
130	75	265	265	265	5,1	20,3	21,9
131	265	75	75	75	16,2	23,2	21,5
132	265	75	75	265	15,7	21,4	20,6
133	265	75	265	75	5,6	20,0	22,3
134	265	75	265	265	8,3	20,0	20,5
135	265	265	75	75	10,3	21,3	19,9
136	265	265	75	265	22,4	22,8	20,5
137	265	265	265	75	7,1	19,6	20,8
138	265	265	265	265	10,4	20,8	20,7
139	29,15	170	170	170	7,0	20,7	21,3
140	310,9	170	170	170	7,8	19,6	19,5
141	170	29,15	170	170	11,3	20,5	21,3
142	170	310,9	170	170	3,3	20,3	20,9
143	170	170	29,15	170	29,3	31,5	19,0
144	170	170	310,9	170	14,1	22,5	20,0
145	170	170	170	29,15	20,4	25,7	20,9
146	170	170	170	310,9	10,4	20,1	20,3
147	170	170	170	170	6,9	19,5	19,8
148	170	170	170	170	5,4	20,8	22,4
149	0	0	0	0	63,5	30,2	14,2
150	0	0	0	0	64,8	30,1	14,2
151	0	0	0	0	66,1	29,9	14,5
152	0	0	0	0	68,5	31,7	13,3
153	0	0	0	0	66,9	30,6	13,0

A concentração iônica do meio estava tão elevada que praticamente inibiu a flotação de apatita, onde 14 testes dos 26 realizados segundo PCC resultaram em recuperações abaixo de 10%, sendo que o restante não ultrapassou 29,3% de recuperação de apatita. Dos ensaios realizados, 14 apresentaram teor de P₂O₅ do rejeito maior que o do próprio concentrado. O comportamento observado para este conjunto de testes deixa claro o efeito nocivo de altas concentrações de F⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ e PO₄³⁻ na flotação de apatita.

A explicação para tamanha influência da alta concentração iônica na flotação de apatita pode estar relacionada à formação da grande quantidade de precipitado coloidal que recobrem indiscriminadamente as partículas minerais presentes, incluindo a apatita impedindo assim a ação dos reagentes coletores e modificadores (PAIVA *et al.*, 2007).

O ajuste empírico das equações para esta faixa de concentração iônica analisada não será apresentado devido ao fato destes resultados de recuperação de apatita e teor de P_2O_5 estarem muito distante dos industrialmente aceitáveis.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

5.1 - Conclusões

De acordo com os resultados obtidos no estudo da influência de íons contaminantes no processo de flotação em coluna de apatita, pode-se concluir que:

- Os íons F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} interferem bastante no desempenho da flotação da apatita (recuperação, teor e seletividade), apresentando diferente sensibilidade em relação ao tamanho da partícula.
- Para o material de maior granulometria, ou seja, 80% maior que $44\ \mu m$ (80% +325 #), todos os contaminantes estudados contribuíram para a expressiva queda na recuperação de apatita. Enquanto que, para o minério fino, onde 90% das partículas tinham diâmetro inferior a $37\ \mu m$ (90% -400 #), perda significativa na recuperação foi observada apenas para Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} . Para os grossos, a adição de fluoreto provocou a redução máxima na recuperação de 47%, para os finos, este valor não chegou 7%.
- A considerável queda na recuperação de apatita quando se adiciona cálcio ao sistema, tanto para partículas grossas como para os finos, está relacionado ao fato de íons cálcio consumirem o coletor, reduzindo a quantidade disponível para a coleta de apatita. A influência deste contaminante chega a ser tão grande que houve uma redução máxima na recuperação de 90 e 61% para a flotação de grossos e finos, respectivamente.
- De maneira semelhante ao cálcio, o íon magnésio também reage com o coletor, impedindo a coleta de apatita. O aumento do consumo de NaOH é evidente quando o magnésio está presente na polpa. Este comportamento foi observado para o material grosso e fino. A redução máxima na recuperação chegou a 43% para as partículas grossas e de 52% para as finas.

- O fosfato apresentou significativa queda na recuperação de apatita, ratificando seu forte efeito depressor sobre as partículas de apatita. Para o material grosso, houve redução máxima na recuperação de 85% e de 71% para o fino.
- A adição de fluoreto também proporcionou sensível queda na recuperação. Este fato pode estar relacionado à formação CaF_2 , uma vez que o fluoreto reage com o cálcio presente na fluorapatita, formando precipitado insolúvel, impedindo a ação do coletor.
- A queda mais expressiva para o teor de P_2O_5 em presença do cálcio foi observada para o material fino devido à constante perda de seletividade.
- Os valores mais baixos para o teor de P_2O_5 foram registrados para os ensaios contendo íons magnésio, tanto para partículas grossas como finas. Este contaminante interfere na qualidade do produto flotado, visto que prejudica a seletividade do processo. Testes contendo este elemento caracterizaram-se por grande formação de espuma, o que poderia levar a problemas de bombeamento do concentrado.
- O aumento no teor de P_2O_5 se deve à significativa queda na recuperação e à constante adição de fósforo ao sistema.
- A adição dos íons F^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} ao sistema de flotação de grossos resultaram em separações menos seletivas em relação ao Fe_2O_3 . Quanto à razão de seletividade $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, os cátions cálcio e magnésio foram os responsáveis pelos menores valores. A adição de fluoreto proporcionou discreto aumento na razão de seletividade entre a apatita e a sílica para os grossos e um aumento mais acentuado para os finos, indicando possível efeito depressor sobre a ganga silicatada.
- Para os finos, as razões de seletividade $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ sofreram considerável queda em função dos contaminantes cálcio e magnésio.
- Para o PCC, realizado a baixas concentrações de contaminantes, ficam evidenciadas as interações entre os íons magnésio e fosfato e entre cálcio e fosfato para a recuperação de apatita e entre o magnésio e fluoreto para o teor de P_2O_5 . Estas interações contribuíram

para o aumento de ambas as respostas analisadas, o que pode estar associado ao fato destes íons formarem compostos insolúveis entre si (fluoretos e fosfatos coloidais de cálcio e magnésio), sequestrando estas espécies iônicas do sistema.

- Para o PCC, realizado a altas concentrações de contaminantes, os ensaios de flotação resultaram em baixíssimos valores para recuperação de apatita e teor de P_2O_5 em razão da formação de precipitados coloidais em grande quantidade que recobrem indiscriminadamente as partículas minerais presentes, incluindo a apatita, impedindo assim a ação dos reagentes coletores e modificadores.

5.2 - Sugestões para trabalhos futuros

Como trabalhos futuros sugerem-se:

- Avaliar o comportamento de reagentes (coletor e depressor) perante águas contaminadas com íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato;
- Avaliar o desempenho de reagentes sintéticos na flotação de apatita utilizando águas contaminadas;
- Definir parâmetros de qualidade da água para a flotação de apatita;
- Avaliar o potencial zeta de polpas minerais na presença dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato;
- Obter melhores resultados para o teor de P_2O_5 na flotação de finos, variando as condições operacionais, como a vazão de ar, concentração de coletor e depressor e trabalhar com tamanho de bolhas adequado a fim de promover uma colisão-adesão efetiva;
- Pesquisar novos processos para reaproveitamento de finos e ultrafinos, visando o máximo aproveitamento das reservas de rocha fosfática;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUZEID, A-Z. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview, *International Journal of Mineral Processing*, v.85, p. 59-84, 2008.
- ALVES, F.E; CHAVES, A.P. Paulo Abib - O grande mestre da flotação no Brasil. In: CHAVES, A.P.(Organizador). Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. Flotação - O Estado da Arte no Brasil. São Paulo, Ed. Signus, 2006. v.4, p. 73-82.
- AQUINO, J. A., OLIVEIRA, M. L. M., FERNANDES, M. D. Flotação em coluna. In: LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., MONTE, M. B. de M., ALMEIDA, S. L. M. Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro, CETEM/MCT. 3 ed. 2002. P. 409-455.
- ARAUJO, A.C; VIANA, P.R.M.; PERES, A.E.C. Pesquisa e Desenvolvimento em Flotação. In: CHAVES, A.P.(Organizador). Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. Flotação - O Estado da Arte no Brasil. São Paulo, Ed. Signus, 2006. v.4, p. 391-407.
- BALTAR, C.A.M. Flotação de minérios oxidados de zinco: uma revisão da literatura. Série Tecnologia Mineral, 13, Seção Beneficiamento, 9, DNPM, 1980.
- BARROS, L. A. F. Concentração de minérios fosfáticos. In: CHAVES, A.P.(Organizador). Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. Flotação - O estado da arte no Brasil. São Paulo, Ed. Signus, 2006. v.4, p. 83-122.
- BOX, M.J.; HUNTEL, W.G.; HUNTEL, J.S. Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis, and model building, John Wiley and Sons, New York, 1978.
- BULATOVIC, S.M. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores. Elsevier Science, 2007. 458 p.
- CAPPONI, F.N. O estado da arte da flotação. Mini-curso apresentado no VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (VIII COBEQ-IC), Uberlândia, MG. 2009.
- CHANDER, S.; FUERSTENAU, D.W. Interfacial properties and equilibria in the apatite-aqueous solution system, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.70, nº 3, p.506-516, 1979.
- CHAVES, A.P.; LEAL FILHO, L.S. Flotação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; MONTE, M.B.M.; ALMEIDA, S.L.M. Tratamento de Minérios. 3 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2002, p. 409-455.
- CHULA, A.M.D. Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina de Tapira-MG, Tese de Doutorado, Belo Horizonte, UFMG, 2004, 336p.
- COWBURN, J.; HARBORT, G.; MANLAPIG, E.; POKRAJCIC, Z. Improving the recovery of coarse coal particles in a Jameson cell, *Minerals Engineering*, 2005.
- DNPM, Anuário Mineral Brasileiro 2006 e Sumário Mineral Brasileiro 2008, páginas eletrônicas, <http://www.dnpm.com.br>, acessadas em 09/2008.

- DOBBY, G.S.; FINCH, J.A. Column Flotation: A selected review. Part II, Minerals Engineering, v.4, nº 7-11, p.911-923, 1991
- DOBBY, G.S., FINCH, J.A. Particle size dependence in flotation derived from a fundamental modelo f the capture process, International Journal of Mineral Processing, v. 21, p.241-260, 1987.
- ELGILLANI, D.A.; ABOUZEID, A-Z.M. Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media, International Journal of Mineral Processing, v.38, p. 235-256, 1993.
- FAO, Current world fertilizer trends and Outlook to 2008/09, 69 p, 2004, páginas eletrônicas, <http://www.fao.org>, acessada em 09/2008.
- FINCH, J, A.; DOBBY, G, S. Column flotation. Pergamon Press, Great Britain, 1 ed., 1990.
- FINCH, J.A.; DOBBY, G.S. Column Flotation: A selected review. Part I, International Journal of Mineral Processing, v.33, p.343-354, 1991
- FERRAN, A.P.N. A mineração e a flotação no Brasil - Uma abordagem histórica. Rio de Janeiro, Ministério de Minas e Enegia. Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPN), 2007. 128 p.
- FUERSTENAU, D.W. Froth flotation 50 th anniversary volume. New York, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962.
- GUIMARÃES, R.C. Aspectos Relevantes da Separação de Barita em Minérios Fosfáticos Através de Flotação, Tese de Doutorado, Belo Horizonte (MG), UFMG, 1997.
- GUIMARÃES, R.C.; ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C. Reagents in igneous phosphate ores flotation, Minerals Engineering, v.18, p. 199-204, 2005.
- GUIMARÃES, R. C.; PERES, A. E. C. Interfering Ions in the Flotation of a Phosphate Ore in a Batch Column, Minerals Engineering, v.12, nº 7, p. 757-768, 1999.
- GUO, J.X. Development and theory of centrifugal flotation cells, Tese de Doutorado, Queen's University, Kingston, Ontário, Canadá, 2001, 211p.
- HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of Salt-Type Minerals. In: FUERSTENAU, M.C. (Ed.). Flotation: Gaudin Memorial Volume. AIME, 1976. v.1. p. 197-272.
- LANGSCH, J.E.; PAIVA, P.R.P., MONTE, M.B.M.; GASPAR, J.C.; BARROS, L.A.F. Efeito do tempo de residência e do percentual de sólidos da polpa na dissolução de cálcio e magnésio presentes em minérios carbonatados. In: VII MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY e XXIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Ouro Preto, 2007, Anais... Ouro Preto, UFOP UFMG e CDTN, 2007, p.281-287.
- LÁPIDO-LOUREIRO, F.E.V.;MELAMED, R. O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica, Série Estudos e Documentos, 67, CETEM/MCT, 2006.

- LÁPIDO-LOUREIRO, F.E.V.; MONTE, M.B.M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais - Fosfato. In: _____. Rochas e Minerais Industriais. 2 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2008, p. 141-180.
- LIN, J.; RAGHAVAN, S.; FUERSTENAU, D.W. The adsorption of fluoride ions by hidroxyapatite from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces*, v. 3, p. 357-370, 1981.
- LIU, Q.; ZHANG, Y. Effect of calcium ions and citric acid on the flotation separation of chalcopyrite from galena using dextrin, *Minerals Engineering*, v.13, nº 13, p. 1405-1416, 2000.
- LOBO, V. Página eletrônica, <http://www.ibram.org.br/sites/700/784/00001762.pdf>, acessada em 04/2009.
- LUZ, A.B.; LINS, F.F. Introdução ao Tratamento de Minérios. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; MONTE, M.B.M.; ALMEIDA, S.L.M. Tratamento de Minérios. 3 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2002, p. 1-15.
- MATIOLO, E. Avanços no Desenvolvimento da Coluna de Três Produtos - C3P. Fundamentos e Aplicações, Tese de Doutorado, Porto Alegre (RS), UFRGS, 2008, 145p.
- MATIS, K.A. Flotation Science and engineering. Marcel Dekker, Sep, 1994.
- MISHRA, S.K. The electrokinetics of apatite and calcite in inorganic electrolyte environment, *International Journal of Mineral Processing*, v.5, p. 69-83, 1978.
- MONTE, M.B.M.; PERES, A.E.C. Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; MONTE, M.B.M.; ALMEIDA, S.L.M. Tratamento de Minérios. 3 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2002, p. 339-407.
- NGUYEN, A. V., SCHULZE, H. J. Colloidal Science of Flotation. Série: Surfactant Science. New York, Ed. Marcel Dekker. 2004. 840 p.
- OFORI AMANKONAH, J; SOMASUNDARAM, P. Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite, *Colloids and Surface*, v.15, p. 335-353, 1985.
- OFORI AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMABHAN, K.P. Effects of dissolved mineral species on the dissolution/precipitation characteristics of calcite and apatite, *Colloids and Surface*, v.15, p. 295-307, 1985.
- OLIVEIRA, M.S. Flotação em Coluna do Rejeito Remoído do Processo de Concentração da Apatita, Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), UFU, 2004.
- OLIVEIRA, M.S. Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental, Tese de Doutorado, Belo Horizonte (MG), UFMG, 2007.
- OLIVEIRA, M.L.M., AQUINO, J.A. Aspectos relevantes das colunas de flotação. In: XXI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Natal, 2005, Anais... Natal, 2006, p.44-52.

- PAIVA, P.R.P., GASPAR, J.C.; UGARTE, J.F.O.; MONTE, M.B.M.; LANGSCH, J.E.; BARROS, L.A.F. Efeito deletério dos íons cálcio e magnésio sobre a flotabilidade de minerais semi-solúveis. In: VII MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY e XXIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Ouro Preto, 2007, Anais... Ouro Preto, UFOP UFMG e CDTN, 2007, p.273-279.
- PEASE, J.D.; CURRY, D.C.; YOUNG, M.F. Designing flotation circuits for high fines recovery, *Minerals Engineering*, v. 19, p. 831-840, 2006.
- PENG, F.F.; GU, Z. Processing Florida dolomitic phosphate pebble in a double reverse fine flotation process, *Minerals & Metallurgical Processing*, v. 22, nº 1, p. 23-30, 2005.
- PEREIRA, A.M. T. Ácidos graxos insaturados (Isômeros cis/trans) e saturados como coletores seletivos na flotação de fluorita, calcita e apatita, Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, 1991, 188p.
- PERES, A.E.C.; ARAUJO, A.C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A.P. (Organizador). Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. Flotação - O estado da arte no Brasil. São Paulo, Ed. Signus, 2006. v.4, p. 1-29.
- QUEIROZ, G.M. Estudo da Cinética de Flotação da Apatita em Coluna, Dissertação de Mestrado, Uberlândia MG, UFU, 2003.
- RUBINSTEIN, J.B. Column Flotation: processes, designs and practices. Suíça, Ed. Gordon and Breach Science Publishers S.A., 1995. 296p.
- SAAB, A.A.; PAULA, R.A. O mercado de fertilizantes no Brasil: Diagnósticos e Propostas de Políticas. 2008, 26 p.
- SAMPAIO, C.H.; TAVARES, L.M.M. Beneficiamento Gravimétrico. Uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade. Porto Alegre, Ed. UFRGS, 2005. 603 p.
- SANTANA, R.C. Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna, Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), UFU, 2007, 166p.
- SCHOENALS, M. Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola, Dissertação de Mestrado, Florianópolis, UFSC, 2006, 99p.
- SILVA, A.A.M. Estudo sobre a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração da apatita, Dissertação de Mestrado, Uberlândia (MG), UFU, 2005, 121p.
- SIS, H.; CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review, *Minerals Engineering*, v.16, p. 577-585, 2003 a.

- SIS, H.; CHANDER, S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants, *Minerals Engineering*, v.16, p. 587-595, 2003 b.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 5 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2000.
- SOMASUNDARAN, P. Zeta potentials of apatite in aqueous solutions and its change during equilibration, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.27, nº 4, p. 659-666, 1968.
- SUTULOV, A. Flotation de Minerales. Concepción, Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Universidad de Concepción, 1963, p. 62-66.
- TABOSA, E.O. Flotação com reciclo de concentrados (FRC) para recuperação de finos de minérios: fundamentos e aplicações, *Dissertação de Mestrado*, Porto Alegre (RS), UFRGS, 2008, 102p.
- TAKATA, L.A. Flotação em Coluna. In: CHAVES, A.P.(Organizador). Teoria e Prática do Tratamento de Minérios. Flotação - O Estado da Arte no Brasil. São Paulo, Ed. Signus, 2006. v.4, p. 45-71.
- TAKATA, L.A.; GUIMARÃES, R.C. Interferência dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} e F^- na Flotação de Apatita. Relatório Interno da Bunge Fertilizantes S.A., 1994, p.1-24.
- TORTORELLI, J.P. The effect of external gás/slurry contact on the flotation of fine particles, *Dissertação de Mestrado*, Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, Canadá, 1997. 130p.
- WANG, Y; YU, F. Effects of metallic ions on the flotation of spodumene and beryl, *Journal of China University of Mining & Technology*, v. 17, nº 1, p. 35-39, 2007.
- WEBMINERAL, Mineralogy Database. Página eletrônica, <http://webmineral.com/data/Apatite.shtml>, acessada em 08/2009.
- WEEDON, D.; GRANO, S.; AKROYD, T.; GONÇALVES, K.; MOURA, R. Effects of high magnesium ion concentration on KCl flotation: Part II - Plant Research, *Minerals Engineering*, v. 20, p. 716-721, 2007.
- WHEELER, D.A. Historical View of Column Flotation Development. In: *Column flotation 88 - International symposium on column flotation*, 1988, Phoenix, EUA. *Proceedings...* Phoenix, EUA: K.V.S. Sastry, 1988, p. 3-4.
- WILLS, B.A.; NAPIER-MUNN, T.J. Wills' Mineral Processing Technology. An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. Ed. Butterworth-Heinemann, 2006. 7 ed. 444 p.
- WITT, C. C. de. Froth Flotation Concentration. *Michigan College of Mining and Metallurgy*. 1940. p.652-658.
- ZHANG, P.; YU, Y.; BOGAN, M. Challenging the "Crago" Double Float process II. Amine-fatty acid flotation of siliceous phosphate, *Minerals Engineering*, v. 10, p. 983-994, 1997.

ANEXO I

RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS DO CONCENTRADO E DO REJEITO

Tabela AN1.1 - Teores das espécies químicas em ordem crescente dos experimentos.

Exp.	Amostras	Massa (g)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
1	Concentrado	62,48	34,60	43,79	7,02	2,18	0,31	0,57	0,85
	Rejeito	267,63	12,51	21,03	21,99	16,09	0,35	1,42	1,01
2	Concentrado	92,30	30,78	41,29	8,98	2,07	0,09	0,73	1,34
	Rejeito	236,46	10,94	17,86	22,63	17,81	0,35	1,57	0,99
3	Concentrado	114,56	30,31	40,20	8,47	1,94	0,09	0,58	1,34
	Rejeito	213,60	13,23	15,20	29,07	14,77	1,08	1,31	0,29
4	Concentrado	124,25	29,77	40,25	9,73	2,58	0,11	0,74	1,28
	Rejeito	203,60	12,03	13,35	31,95	17,03	1,28	1,69	0,25
5	Concentrado	143,42	29,20	40,23	15,08	3,32	0,61	0,51	0,67
	Rejeito	181,82	11,02	12,79	27,84	16,62	1,33	1,54	0,34
6	Concentrado	129,66	30,82	40,95	13,38	2,54	0,59	0,50	0,45
	Rejeito	200,16	12,53	15,90	29,07	15,95	1,24	1,70	0,63
7	Concentrado	118,73	30,87	41,47	9,97	1,84	0,1	0,86	1,38
	Rejeito	206,88	12,65	14,22	30,91	15,02	1,09	1,51	0,17
8	Concentrado	115,95	30,38	40,80	9,95	1,87	0,08	0,73	1,31
	Rejeito	215,21	12,38	13,48	33,21	14,90	1,17	1,57	0,21
9	Concentrado	98,87	31,80	41,93	7,67	1,54	0,06	0,69	1,23
	Rejeito	231,94	13,83	15,19	29,06	14,02	1,09	1,47	0,30
10	Concentrado	114,27	31,33	41,60	8,56	1,77	0,06	0,77	1,21
	Rejeito	215,45	12,69	14,39	33,00	13,57	1,13	1,36	0,31
11	Concentrado	120,02	34,56	41,62	12,94	0,90	0,23	0,37	1,03
	Rejeito	207,53	10,70	12,58	36,19	15,52	0,67	1,31	0,14
12	Concentrado	138,65	30,32	37,89	16,79	1,78	0,20	0,62	0,93
	Rejeito	211,70	12,54	14,88	33,11	14,25	0,66	1,19	0,22
13	Concentrado	117,03	31,23	38,54	16,69	1,48	0,27	0,56	0,96
	Rejeito	192,25	10,91	12,87	33,40	16,68	0,76	1,33	0,19
14	Concentrado	129,01	30,78	40,29	9,15	1,70	0,03	0,28	1,13
	Rejeito	201,88	11,55	13,91	30,10	18,18	1,45	3,43	0,19
15	Concentrado	153,84	29,02	33,86	13,66	2,11	0,67	0,61	0,87
	Rejeito	179,35	10,29	10,99	30,77	21,26	1,57	1,59	0,19
16	Concentrado	130,67	28,16	38,51	15,43	3,12	0,65	0,543	0,80
	Rejeito	204,13	11,72	14,39	27,76	17,45	1,43	1,71	0,25
17	Concentrado	123,77	28,99	38,66	14,80	2,86	0,63	0,65	0,75
	Rejeito	206,47	12,03	15,02	27,49	17,18	1,37	1,61	0,24
18	Concentrado	122,36	29,27	38,80	14,07	2,75	0,60	0,38	0,71
	Rejeito	210,42	11,79	13,49	27,47	15,95	1,33	1,60	0,33
19	Concentrado	147,66	27,37	33,05	9,66	5,61	-	0,48	3,69
	Rejeito	177,09	8,06	5,51	26,86	25,58	3,32	1,50	1,16
20	Concentrado	142,38	30,33	36,49	8,67	4,73	-	0,47	3,78
	Rejeito	185,32	8,19	5,71	26,06	25,61	3,26	1,51	1,01
21	Concentrado	142,44	29,02	34,14	8,82	5,20	-	0,43	4,03
	Rejeito	182,67	8,24	5,51	26,87	25,58	3,58	1,50	1,06
22	Concentrado	149,25	27,91	33,22	9,69	6,28	-	0,55	4,02
	Rejeito	174,12	7,96	5,24	26,45	25,83	3,21	1,46	0,95

continua

(Continuação)

Exp.	Amostras	Massa (g)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
23	Concentrado	113,32	30,12	40,90	14,63	2,19	0,64	0,38	1,06
	Rejeito	225,52	12,52	16,20	29,04	15,68	1,21	1,09	0,27
24	Concentrado	118,15	28,49	40,06	15,46	2,42	0,58	0,50	1,03
	Rejeito	217,06	12,37	16,25	30,04	14,01	1,07	1,14	0,23
25	Concentrado	129,88	29,26	40,95	15,87	2,68	0,63	0,41	0,98
	Rejeito	203,27	11,49	14,37	28,19	16,15	1,22	1,48	0,21
26	Concentrado	128,16	28,87	40,19	15,82	2,78	0,60	0,40	0,87
	Rejeito	203,42	11,92	15,01	29,42	16,05	1,26	1,53	0,26
27	Concentrado	124,68	29,41	41,76	14,50	2,15	0,58	0,14	1,00
	Rejeito	208,13	11,79	14,51	27,96	17,81	1,44	1,38	0,23
28	Concentrado	122,34	29,11	41,14	14,76	2,32	0,58	0,67	0,99
	Rejeito	210,95	11,85	15,08	29,24	15,73	1,25	1,58	0,23
29	Concentrado	109,05	29,37	40,97	15,76	2,71	0,63	0,40	1,14
	Rejeito	224,39	12,58	16,43	28,69	14,23	1,24	1,49	0,35
30	Concentrado	100,59	29,34	40,68	15,15	2,26	0,59	0,40	1,19
	Rejeito	230,88	13,25	17,16	28,41	14,78	1,33	1,35	0,23
31	Concentrado	66,82	29,47	40,65	8,39	2,14	0,29	0,44	1,56
	Rejeito	264,60	14,86	19,86	26,81	13,52	1,11	1,14	0,27
32	Concentrado	152,39	28,12	39,33	16,35	2,56	0,61	0,21	0,85
	Rejeito	179,39	10,51	12,83	29,52	19,05	1,42	1,62	0,15
33	Concentrado	138,01	30,15	41,80	15,29	1,92	0,53	0,33	0,95
	Rejeito	193,98	10,82	13,06	30,33	17,28	1,59	1,71	0,22
34	Concentrado	128,93	27,03	36,81	16,70	2,40	0,61	0,47	0,87
	Rejeito	203,93	12,12	15,02	28,45	15,61	1,22	1,53	0,26
35	Concentrado	133,03	28,52	39,23	15,79	2,54	0,58	0,43	0,84
	Rejeito	204,93	12,23	15,04	28,38	16,23	1,49	1,80	0,27
36	Concentrado	131,60	28,41	39,74	15,68	2,02	0,57	0,41	0,98
	Rejeito	200,42	11,48	13,83	28,96	16,70	1,33	1,69	0,15
37	Concentrado	98,85	28,41	39,46	14,67	4,71	0,66	0,38	1,09
	Rejeito	235,92	13,89	18,28	28,63	12,54	1,09	1,37	0,27
38	Concentrado	28,56	24,20	33,15	17,84	5,57	0,78	0,82	1,74
	Rejeito	306,35	17,56	22,94	23,13	12,51	1,16	1,26	0,37
39	Concentrado	15,06	27,77	35,84	13,65	3,78	0,78	0,42	2,77
	Rejeito	322,03	17,69	22,54	23,02	11,99	1,15	1,25	0,36
40	Concentrado	13,64	27,48	39,62	6,35	1,85	0,30	0,48	1,77
	Rejeito	322,52	17,47	23,60	24,46	11,29	1,00	1,21	0,42
41	Concentrado	136,80	27,96	39,30	15,94	2,34	0,58	0,32	0,88
	Rejeito	194,21	11,11	13,66	28,39	18,37	1,39	1,70	0,09
42	Concentrado	141,28	27,04	37,37	17,58	3,32	0,64	0,58	0,98
	Rejeito	187,00	11,61	14,46	28,95	17,52	1,43	1,57	0,13
43	Concentrado	172,56	25,53	34,49	18,77	4,24	0,68	0,77	0,78
	Rejeito	159,57	10,14	12,01	29,14	18,85	1,45	1,93	0,10
44	Concentrado	167,67	25,32	34,32	18,18	4,68	0,74	0,62	0,89
	Rejeito	165,79	10,63	13,08	30,48	16,30	1,25	1,59	0,10

continua

(Continuação)

Exp.	Amostras	Massa (g)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
45	Concentrado	162,18	25,89	34,55	16,98	4,42	0,80	0,78	0,80
	Rejeito	174,49	10,73	13,83	31,11	16,30	1,25	1,39	0,11
46	Concentrado	129,66	26,50	35,47	17,20	4,99	0,78	0,96	0,90
	Rejeito	206,47	13,61	17,29	27,76	14,61	1,22	1,27	0,14
47	Concentrado	149,16	21,85	28,00	19,76	5,62	0,79	0,87	0,76
	Rejeito	186,60	14,42	18,16	25,85	14,79	1,21	1,58	0,29
48	Concentrado	121,26	23,09	30,57	20,62	5,01	0,75	1,15	0,84
	Rejeito	218,32	15,56	20,40	25,27	14,70	1,16	1,57	0,24
49	Concentrado	104,86	21,48	28,04	20,83	5,47	0,88	1,50	1,22
	Rejeito	234,75	16,23	21,63	24,79	13,20	1,09	1,38	0,13
50	Concentrado	128,12	27,72	38,53	15,54	3,24	0,65	0,58	0,78
	Rejeito	205,91	12,01	15,74	30,49	15,22	1,26	1,49	0,30
51	Concentrado	107,71	30,35	41,69	13,64	1,93	0,52	0,33	0,93
	Rejeito	219,30	12,38	15,90	28,99	15,34	1,22	1,56	0,23
52	Concentrado	117,18	29,60	40,93	14,77	2,63	0,58	0,36	0,81
	Rejeito	213,76	11,94	15,49	29,21	15,60	1,20	1,76	0,27
53	Concentrado	113,10	28,97	40,03	15,17	2,89	0,60	0,39	0,74
	Rejeito	220,36	12,46	15,80	29,22	14,06	1,12	1,66	0,36
54	Concentrado	88,50	29,92	40,79	14,27	2,36	0,56	0,35	0,80
	Rejeito	241,92	13,94	17,78	27,26	13,82	1,18	1,22	0,34
55	Concentrado	77,16	29,88	41,37	15,07	2,92	0,58	0,54	0,83
	Rejeito	255,69	14,72	19,25	26,39	13,35	1,11	1,31	0,39
56	Concentrado	44,72	33,64	45,50	6,88	2,18	0,27	0,41	1,17
	Rejeito	286,90	15,65	20,33	25,33	12,19	1,14	1,36	0,48
57	Concentrado	31,23	34,10	45,53	8,11	2,21	0,28	0,41	1,23
	Rejeito	304,02	16,75	21,78	24,40	12,51	1,12	1,26	0,48
58	Concentrado	16,91	32,09	44,79	13,08	1,36	0,52	0,41	0,73
	Rejeito	317,77	17,26	22,00	23,19	11,97	1,00	1,16	0,48
59	Concentrado	146,39	27,97	34,94	9,26	5,42	0,33	0,58	3,95
	Rejeito	176,80	8,01	5,48	26,71	25,65	3,46	1,52	1,02
60	Concentrado	146,21	27,38	34,36	9,44	5,54	0,33	0,52	3,88
	Rejeito	182,98	7,92	5,25	26,77	25,61	3,34	1,41	1,02
61	Concentrado	151,39	27,20	31,86	9,57	6,60	1,31	0,57	3,73
	Rejeito	177,25	7,45	5,39	23,83	31,22	2,32	1,35	0,97
62	Concentrado	144,67	28,34	35,54	8,91	4,91	0,32	0,46	3,78
	Rejeito	187,14	7,83	5,11	26,97	25,13	3,91	1,34	1,05
63	Concentrado	137,11	28,38	35,67	8,65	4,56	0,33	0,57	4,08
	Rejeito	189,85	8,71	6,15	26,80	25,38	3,33	1,44	0,96
64	Concentrado	139,40	28,61	35,38	8,44	4,39	0,32	0,51	4,05
	Rejeito	188,25	8,26	5,67	26,31	25,02	3,26	1,38	0,88
65	Concentrado	134,57	28,20	34,92	8,14	4,28	0,43	0,45	4,26
	Rejeito	192,69	8,85	6,52	26,73	24,86	3,33	1,41	0,89
66	Concentrado	131,83	28,70	36,62	8,28	4,40	0,33	0,45	4,58
	Rejeito	197,10	8,74	6,57	25,98	24,23	3,20	1,37	0,84

continua

(Continuação)

Exp.	Amostras	Massa (g)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
67	Concentrado	133,75	28,62	34,06	8,74	6,00	1,22	0,55	4,36
	Rejeito	193,16	9,01	6,82	22,81	28,45	-	1,18	0,95
68	Concentrado	144,92	28,44	33,04	9,13	4,14	1,31	0,81	4,37
	Rejeito	183,27	7,44	5,67	23,72	31,64	2,21	1,38	1,06
69	Concentrado	148,40	28,46	32,58	9,78	3,89	1,27	0,79	4,41
	Rejeito	181,60	7,47	5,81	23,76	33,28	2,18	1,43	1,07
70	Concentrado	151,54	28,10	32,56	10,42	4,65	1,29	0,80	4,48
	Rejeito	177,41	7,27	5,31	23,20	32,66	2,27	1,43	0,97
71	Concentrado	154,21	26,47	30,95	11,02	4,32	1,58	0,81	4,16
	Rejeito	175,02	7,54	5,92	22,36	33,49	2,12	1,48	0,96
72	Concentrado	153,20	26,76	30,87	11,59	3,74	1,54	0,80	4,39
	Rejeito	176,43	7,64	6,41	22,22	33,18	1,99	1,39	0,89
73	Concentrado	149,36	25,79	29,57	11,08	7,43	1,34	0,79	3,72
	Rejeito	181,63	8,87	7,61	22,41	29,36	2,15	1,43	1,42
74	Concentrado	102,84	22,60	25,96	12,84	12,67	1,48	0,76	4,34
	Rejeito	234,39	13,90	14,43	20,16	23,01	2,08	1,31	1,54
75	Concentrado	67,36	25,03	29,26	11,98	6,72	1,36	0,76	5,13
	Rejeito	270,97	14,27	15,11	19,52	23,06	2,10	1,26	1,79
76	Concentrado	65,40	26,58	30,43	10,23	6,11	1,51	0,87	4,38
	Rejeito	272,07	14,45	15,22	19,42	22,63	-	1,12	1,91
77	Concentrado	148,67	27,82	32,26	10,24	6,22	2,79	0,85	4,22
	Rejeito	178,24	7,37	5,54	23,62	31,94	2,18	1,38	1,06
78	Concentrado	149,11	27,78	31,89	10,10	5,16	1,38	0,81	4,36
	Rejeito	177,89	7,53	5,82	23,34	32,5	2,14	1,46	0,92
79	Concentrado	163,36	27,29	31,03	10,45	6,35	1,47	0,82	4,23
	Rejeito	170,34	7,62	5,38	24,49	32,67	-	1,30	1,11
80	Concentrado	172,79	26,62	30,24	10,57	6,25	1,53	0,79	3,94
	Rejeito	160,77	6,03	4,43	24,76	33,50	2,10	1,58	0,96
81	Concentrado	182,96	24,73	27,99	11,91	8,72	1,68	0,95	3,80
	Rejeito	148,89	6,30	4,91	24,7	32,54	2,02	1,61	0,87
82	Concentrado	184,33	24,58	28,04	12,24	7,87	1,80	0,92	3,87
	Rejeito	150,94	6,51	5,32	24,77	33,72	2,02	1,63	0,70
83	Concentrado	144,13	23,81	27,21	12,40	9,07	1,62	1,11	4,42
	Rejeito	195,49	10,76	10,35	21,78	28,04	2,07	1,52	0,95
84	Concentrado	132,56	23,80	26,80	13,26	9,27	1,65	1,37	4,39
	Rejeito	205,42	11,86	11,64	20,83	26,60	1,97	1,50	1,22
85	Concentrado	96,31	22,08	24,81	14,75	10,53	1,61	1,66	4,44
	Rejeito	241,22	14,01	14,78	19,13	23,01	2,00	1,58	1,64
86	Concentrado	132,19	29,71	34,98	8,30	5,89	0,97	0,80	4,53
	Rejeito	197,79	8,23	6,15	23,33	29,07	2,44	1,43	1,20
87	Concentrado	129,76	28,88	34,38	8,53	6,32	0,95	0,84	4,57
	Rejeito	199,49	8,72	6,88	23,15	28,34	2,30	1,37	1,09
88	Concentrado	133,67	29,80	35,69	8,30	6,51	0,87	0,79	4,15
	Rejeito	194,40	8,92	6,09	23,26	29,44	-	1,21	1,48

continua

(Continuação)

Exp.	Amostras	Massa (g)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
89	Concentrado	123,02	29,01	34,10	8,32	6,75	0,86	0,80	4,60
	Rejeito	205,57	9,36	7,66	22,74	27,62	2,29	1,34	1,22
90	Concentrado	131,70	29,03	34,34	8,79	7,28	0,90	0,80	4,32
	Rejeito	197,61	9,55	7,01	22,52	27,45	-	1,07	1,70
91	Concentrado	108,24	30,81	37,45	7,85	6,24	0,84	0,82	4,35
	Rejeito	217,38	11,16	9,16	22,06	27,06	-	1,17	1,91
92	Concentrado	83,88	30,41	36,87	7,05	5,60	0,65	0,79	4,20
	Rejeito	243,13	11,89	11,16	21,01	24,83	2,19	1,32	1,84
93	Concentrado	64,52	29,86	36,01	8,28	7,58	1,35	0,81	3,39
	Rejeito	262,83	13,45	13,32	19,77	22,96	2,01	1,20	2,33
94	Concentrado	40,09	29,66	35,05	8,28	7,13	0,69	0,82	4,13
	Rejeito	287,23	15,18	15,18	18,14	21,32	-	0,99	2,47
95	Concentrado	138,53	32,30	40,54	10,75	1,89	0,42	0,44	0,12
	Rejeito	191,84	11,08	12,77	32,12	15,64	1,26	1,52	0
96	Concentrado	114,83	30,82	34,82	12,89	1,37	0,68	0,60	1,12
	Rejeito	215,86	13,37	15,06	27,60	18,71	1,50	1,60	0,19
97	Concentrado	160,37	28,78	39,16	13,36	1,87	0,03	0,30	1,25
	Rejeito	174,52	11,78	13,98	29,59	18,90	1,64	2,51	0,18
98	Concentrado	135,86	29,92	33,91	12,83	2,69	0,75	0,61	0,97
	Rejeito	200,52	12,24	13,61	29,84	18,36	1,45	1,68	0,19
99	Concentrado	127,21	31,19	40,55	9,97	1,26	0,01	0,36	1,24
	Rejeito	205,21	12,79	15,95	29,38	14,60	1,23	3,19	0,27
100	Concentrado	125,73	27,62	37,71	13,23	2,20	0,01	0,30	1,21
	Rejeito	207,45	11,78	14,57	30,70	15,16	1,32	7,76	0,23
101	Concentrado	149,34	26,93	34,49	13,61	2,74	0,06	0,47	1,16
	Rejeito	182,41	11,27	13,32	30,23	18,59	1,56	3,16	0,22
102	Concentrado	165,84	26,87	35,36	13,70	2,68	0,04	0,32	1,18
	Rejeito	165,92	10,80	12,93	30,37	17,78	1,51	6,57	0,20
103	Concentrado	137,81	29,97	36,80	12,12	1,83	0,02	0,47	1,16
	Rejeito	196,35	12,12	14,62	28,86	15,55	1,32	2,45	0,22
104	Concentrado	136,94	27,31	34,46	13,75	2,11	0,02	0,30	1,17
	Rejeito	193,32	12,92	16,01	29,28	16,07	1,34	4,02	0,27
105	Concentrado	184,94	29,25	36,84	12,78	2,39	0,06	0,85	1,15
	Rejeito	148,42	11,67	14,28	31,68	15,94	1,35	5,03	0,25
106	Concentrado	151,25	30,05	36,87	11,64	2,21	0,06	0,31	1,12
	Rejeito	182,61	10,57	12,88	33,67	15,55	1,31	3,59	0,24
107	Concentrado	139,09	26,34	36,62	16,12	3,00	0,71	0,51	1,13
	Rejeito	196,82	12,30	13,91	27,00	21,08	1,65	1,60	0,18
108	Concentrado	143,15	27,92	35,02	12,92	1,80	0,01	0,44	1,20
	Rejeito	190,24	11,62	14,27	31,00	15,27	1,35	3,53	0,23
109	Concentrado	161,97	26,42	34,63	13,30	2,28	0,05	0,37	1,18
	Rejeito	172,30	11,24	13,71	29,23	18,22	1,52	4,51	0,16
110	Concentrado	176,69	25,60	33,87	14,85	2,86	0,05	0,34	1,15
	Rejeito	156,07	10,75	12,97	28,95	19,74	1,52	4,07	0,13

continua

(Continuação)

Exp.	Amostras	Massa (g)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
111	Concentrado	129,26	31,60	39,90	13,11	2,44	0,44	0,52	0,11
	Rejeito	201,72	13,09	15,53	29,52	14,70	1,28	1,65	0
112	Concentrado	149,26	28,69	37,46	12,96	2,04	0,01	0,39	1,15
	Rejeito	183,59	11,11	13,77	29,02	15,80	1,38	5,9	0,18
113	Concentrado	156,01	28,74	37,58	12,62	2,29	0,04	0,58	1,17
	Rejeito	177,76	11,02	13,27	29,95	17,14	1,48	2,46	0,18
114	Concentrado	157,56	27,16	35,55	14,14	2,39	0,03	0,36	1,16
	Rejeito	171,05	10,42	12,47	31,25	16,87	1,38	2,70	0,16
115	Concentrado	127,60	30,65	38,12	13,74	2,03	0,42	0,57	0,11
	Rejeito	202,69	13,21	15,71	28,86	14,90	1,16	1,55	0
116	Concentrado	152,08	29,74	37,25	13,31	3,59	0,59	0,78	0,10
	Rejeito	180,01	11,43	13,57	32,23	14,79	1,25	1,57	0
117	Concentrado	153,88	27,69	37,11	13,77	2,67	0,06	0,41	1,17
	Rejeito	179,19	12,02	14,43	30,12	16,17	1,38	3,48	0,26
118	Concentrado	135,62	31,55	40,20	10,40	1,63	0,00	0,69	1,14
	Rejeito	197,95	11,96	14,70	29,82	17,24	1,48	3,26	0,24
119	Concentrado	143,00	31,33	41,35	10,57	1,61	0,01	0,37	1,22
	Rejeito	192,69	11,57	14,27	30,80	16,39	1,44	3,49	0,24
120	Concentrado	148,17	29,26	38,43	13,78	2,06	0,03	0,44	1,23
	Rejeito	185,36	11,13	13,54	30,26	15,07	1,28	2,74	0,32
121	Concentrado	134,63	30,34	35,72	13,94	1,95	0,69	0,60	1,03
	Rejeito	198,93	11,18	12,12	28,89	17,57	1,40	1,35	0,20
122	Concentrado	130,49	30,68	38,91	10,12	1,63	0,00	0,35	1,18
	Rejeito	202,92	10,77	12,59	32,18	16,10	1,45	3,01	0,15
123	Concentrado	26,30	23,43	29,50	20,52	5,99	0,92	0,81	0,25
	Rejeito	311,32	21,32	25,06	25,08	9,78	1,05	0,74	0,09
124	Concentrado	42,85	21,06	25,15	24,74	7,53	1,11	0,82	0,13
	Rejeito	294,77	20,99	24,88	25,39	8,92	1,08	0,65	0,08
125	Concentrado	19,54	20,47	23,69	24,81	8,80	1,09	1,02	0,13
	Rejeito	318,31	21,60	24,92	23,59	10,08	1,08	0,69	0,07
126	Concentrado	57,28	27,34	32,58	16,54	5,53	0,81	1,36	0,18
	Rejeito	280,77	20,01	23,75	25,48	10,93	1,19	0,78	0,05
127	Concentrado	3,65	20,82	23,45	24,84	26,63	1,81	0,98	0,09
	Rejeito	335,36	21,42	25,22	23,96	9,34	1,06	0,69	0,08
128	Concentrado	24,76	20,38	23,82	24,23	9,01	1,19	1,08	0,14
	Rejeito	316,80	21,26	24,87	22,89	10,19	1,02	0,67	0,07
129	Concentrado	3,19	20,68	19,28	21,52	31,71	1,88	1,82	0,07
	Rejeito	340,58	21,27	24,79	24,27	9,31	0,93	0,83	0,08
130	Concentrado	18,94	20,30	22,30	23,06	8,91	1,21	2,25	0,10
	Rejeito	319,54	21,92	24,57	21,63	11,6	1,12	0,60	0,05
131	Concentrado	47,04	23,18	29,67	21,31	6,65	0,97	0,85	0,20
	Rejeito	288,58	21,50	25,01	23,50	12,29	1,11	0,72	0,06
132	Concentrado	50,25	21,38	26,38	23,53	7,41	1,06	0,87	0,13
	Rejeito	285,76	20,62	24,86	24,98	10,23	1,00	0,69	0,07

continua

(Continuação)

Exp.	Amostras	Massa (g)	Composição (%)						
			P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BaSO ₄
133	Concentrado	20,47	19,96	24,42	25,33	7,73	1,07	1,58	0,17
	Rejeito	320,06	22,28	26,38	23,33	12,63	1,15	0,71	0,09
134	Concentrado	29,87	20,03	22,82	24,80	7,89	1,21	1,90	0,12
	Rejeito	308,79	20,51	24,27	25,61	8,11	0,95	0,72	0,08
135	Concentrado	32,26	21,33	26,70	21,66	7,65	1,12	0,84	0,19
	Rejeito	307,25	19,94	24,31	24,59	9,50	1,11	0,79	0,06
136	Concentrado	67,77	22,79	28,06	23,28	7,37	1,11	0,90	0,13
	Rejeito	268,88	20,52	24,46	21,31	13,49	1,19	0,63	0,04
137	Concentrado	24,76	19,63	24,27	23,24	8,26	1,43	1,94	0,13
	Rejeito	315,20	20,75	24,98	23,45	11,19	1,31	0,86	0,06
138	Concentrado	34,96	20,79	24,40	22,16	8,32	1,28	1,92	0,13
	Rejeito	303,62	20,70	24,20	21,51	16,49	1,51	0,82	0,04
139	Concentrado	24,64	20,66	23,62	24,11	8,89	1,18	1,21	0,10
	Rejeito	312,51	21,30	24,79	24,22	10,32	1,04	0,68	0,07
140	Concentrado	26,87	19,59	23,53	24,53	8,11	1,21	1,67	0,15
	Rejeito	311,42	19,49	24,09	25,64	8,81	1,31	0,80	0,08
141	Concentrado	39,36	20,47	24,09	25,93	7,10	1,03	1,20	0,17
	Rejeito	299,48	21,30	24,95	24,81	8,38	0,94	0,62	0,09
142	Concentrado	11,82	20,33	23,51	22,15	11,47	1,33	1,26	0,09
	Rejeito	327,05	20,93	24,61	24,55	8,44	0,95	0,66	0,09
143	Concentrado	63,67	31,46	38,97	12,43	2,75	0,59	0,47	0,13
	Rejeito	270,98	19,02	22,13	21,76	17,56	1,61	0,65	0,03
144	Concentrado	42,34	22,45	27,29	21,00	6,23	0,92	1,27	0,16
	Rejeito	289,12	20,02	24,31	24,78	10,01	1,13	0,74	0,06
145	Concentrado	55,02	25,69	30,86	17,64	6,55	0,78	0,84	0,14
	Rejeito	283,99	20,86	23,34	24,24	13,82	1,31	0,69	0,04
146	Concentrado	36,12	20,06	24,02	26,02	8,21	1,09	1,30	0,11
	Rejeito	301,78	20,25	24,73	24,13	9,48	1,21	0,90	0,07
147	Concentrado	49,95	22,28	27,30	22,27	7,00	1,09	1,26	0,16
	Rejeito	287,81	19,77	24,09	24,45	9,76	1,23	0,74	0,05
148	Concentrado	19,46	20,78	24,07	26,20	10,70	1,09	0,96	0,09
	Rejeito	312,51	22,41	26,48	22,04	14,82	1,27	0,74	0,06
149	Concentrado	134,04	30,22	38,28	13,53	2,57	0,67	0,57	0,14
	Rejeito	197,23	14,22	14,94	30,20	17,06	1,52	0,81	0
150	Concentrado	140,62	30,08	37,87	15,17	2,59	0,58	0,44	0,15
	Rejeito	188,30	14,24	15,33	31,56	14,83	1,40	0,82	0,02
151	Concentrado	136,30	29,87	37,50	13,06	2,42	0,59	0,43	0,14
	Rejeito	195,43	14,46	15,36	32,18	15,05	1,47	0,88	0,02
152	Concentrado	144,74	31,74	39,39	11,76	2,38	0,54	0,43	0,15
	Rejeito	186,24	13,25	12,61	30,64	23,06	1,64	0,79	0
153	Concentrado	138,81	30,59	38,06	13,75	2,08	0,55	0,44	0,17
	Rejeito	191,96	12,98	13,61	33,80	15,04	1,45	0,73	0,02

APÊNDICE I

PROCEDIMENTOS PARA A PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

AP1.1 – Procedimento de Saponificação do Óleo de Soja

A reação de saponificação do óleo de soja era realizada seguindo os procedimentos descritos a seguir.

Primeiramente, pesava-se 5 g de óleo de soja em um béquer de vidro de 250 mL e verificava a presença de sedimentos. Em caso positivo, o óleo era aquecido até a temperatura de 60 °C. Então, pesava-se 7,85 g de água de processo em um béquer de plástico de 100 mL e em outro béquer de plástico de 150 mL pesava-se a quantidade 180 g de água de processo. Em seguida, eram pesados 7,15 g de solução de NaOH a 10 % em um béquer de vidro de 100 mL. Depois os 7,85 g de água de processo eram acrescentados a solução de NaOH e o béquer era tampado com um vidro relógio.

Na seqüência, o béquer de vidro (250 mL) contendo o óleo de soja e o béquer de vidro (100 mL) contendo a água e a solução de NaOH eram colocados sobre um tripé com uma manta de amianto para posterior aquecimento com a chama de Bunsen. Então, ajustava-se a hélice do agitador mecânico dentro do béquer contendo o óleo e verificava-se o livre acionamento da hélice. Introduzia-se um termômetro dentro dos dois béqueres e ligava-se a chama, aquecendo, cautelosamente, até a temperatura de 65 °C. Atingindo esta temperatura a solução de NaOH era adicionada ao béquer contendo o óleo de soja e o líquido era aquecido rapidamente a temperatura de 70 °C com a chama de Bunsen, mantendo a solução nesta temperatura por 15 minutos sob agitação constante (1460 rpm).

Decorrido este tempo, a chama de Bunsen era desligada e a água de diluição (180 g) adicionada ao produto da reação. Enfim, a solução do coletor era misturada com o agitador mecânico durante 10 minutos de forma constante (1730 rpm). A concentração da solução de sabão de óleo de soja era de 2,5 %.

AP1.2 – Procedimento de Gelatinização do Fubá de Milho

O fubá de milho era gelatinizado através da adição de soda cáustica sob agitação. O procedimento utilizado nesta reação de gelatinização é mostrado a seguir.

Primeiramente, eram pesados 5 g de fubá de milho em um béquer de plástico de 250 mL, 45,0 g de água de processo em outro béquer de plástico de 100 mL e uma quantidade de 104,16 g de água de processo em um béquer de plástico de 150 mL. Depois, eram pesados 12,5 g de solução NaOH a 10% em um béquer de vidro de 100 mL.

Na seqüência, misturava-se a quantidade de 45 g de água de processo ao fubá de milho, promovendo a dissolução do milho na água utilizando o agitador mecânico em uma rotação mínima durante 3 minutos. Em seguida, era adicionada a quantidade de 12,5 g da solução de NaOH a 10% e a suspensão era agitada durante um tempo de 10 minutos, com agitador mecânico. Por fim, a quantidade de 104,16 g de água contida no béquer de plástico (150 mL) era adicionada à solução, mantendo a agitação durante mais 10 minutos. A concentração da suspensão do depressor era de 3 %.

AP1.3 – Procedimento de preparação das soluções-mãe dos contaminantes utilizados

AP1.3.1 – Preparação da solução-mãe de NaF

A solução-mãe de NaF foi preparada de forma a conter 5000 ppm, ou mg/L, do elemento químico flúor (F).

Em um béquer de vidro de 50 mL, pesou-se 2,21 g de NaF (P.A.) e em outro béquer de vidro 250 mL, pesou-se 200 mL de água. Com o auxílio de um funil, transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL todo o sal pesado lavando-se o béquer de vidro de 50 mL com os 200 mL de água pesado. O balão volumétrico utilizado apenas serviu para dissolução de todos os sais em estudo, não tendo a preocupação em completar com água até o menisco, e sim de alcançar a concentração requerida de 5000 ppm para cada elemento. Agitou-se, cautelosamente, o balão volumétrico até completa dissolução do NaF. Em seguida, a solução-mãe de NaF era acondicionada em frasco plástico de 200 mL e identificada.

AP1.3.2 – Preparação da solução-mãe de CaCl₂

A solução-mãe de CaCl₂ foi preparada de forma a conter 5000 ppm, ou mg/L, do elemento químico cálcio (Ca).

Em um béquer de vidro de 50 mL, pesou-se 2,78 g de CaCl₂ (P.A.) e em outro béquer de vidro 250 mL, pesou-se 200 mL de água. Com o auxílio de um funil, transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL todo o sal pesado lavando-se o béquer de vidro de 50 mL com os 200 mL de água pesado. Agitou-se, cautelosamente, o balão volumétrico até completa dissolução do CaCl₂. Posteriormente, a solução-mãe de CaCl₂ era transferida para um frasco plástico de 200 mL e identificada.

AP1.3.3 – Preparação da solução-mãe de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A solução-mãe de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi preparada de forma a conter 5000 ppm, ou mg/L, do elemento químico magnésio (Mg).

Em um béquer de vidro de 50 mL, pesou-se 8,37 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A.) e em outro béquer de vidro 250 mL, pesou-se 200 mL de água. Com o auxílio de um funil, transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL todo o sal pesado lavando-se o béquer de vidro de 50 mL com os 200 mL de água pesado. Agitou-se, cautelosamente, o balão volumétrico até completa dissolução do $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, a solução-mãe de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ era transferida para um frasco plástico de 200 mL e identificada.

AP1.3.1 – Preparação da solução-mãe de Na_2HPO_4

A solução-mãe de Na_2HPO_4 foi preparada de forma a conter 5000 ppm, ou mg/L, do elemento químico fósforo (P).

Em um béquer de vidro de 50 mL, pesou-se 4,58 g de Na_2HPO_4 (P.A.) e em outro béquer de vidro 250 mL, pesou-se 200 mL de água. Com o auxílio de um funil, transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL todo o sal pesado lavando-se o béquer de vidro de 50 mL com os 200 mL de água pesado. Agitou-se, cautelosamente, o balão volumétrico até completa dissolução do Na_2HPO_4 . Logo após a dissolução, a solução-mãe de Na_2HPO_4 era acondicionada em frasco plástico de 200 mL e identificada.

APÊNDICE II

**SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA A RECUPERAÇÃO DE APATITA E PARA O
TEOR DE P_2O_5 EM FUNÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES**

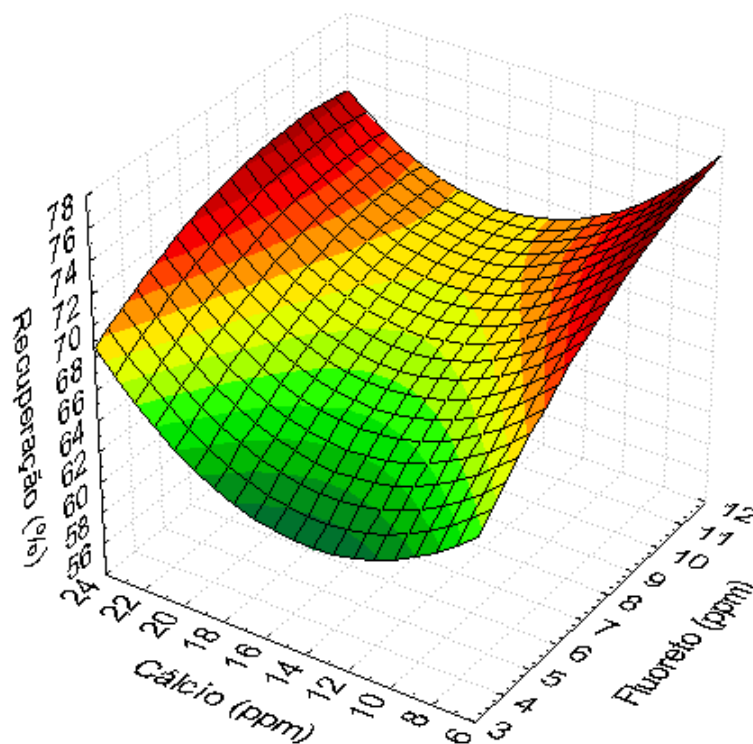


Figura AP2.1: Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons cálcio e fluoreto, para concentrações dos íons fosfato e magnésio nos níveis centrais de 7,5 e 22,5 ppm, respectivamente.

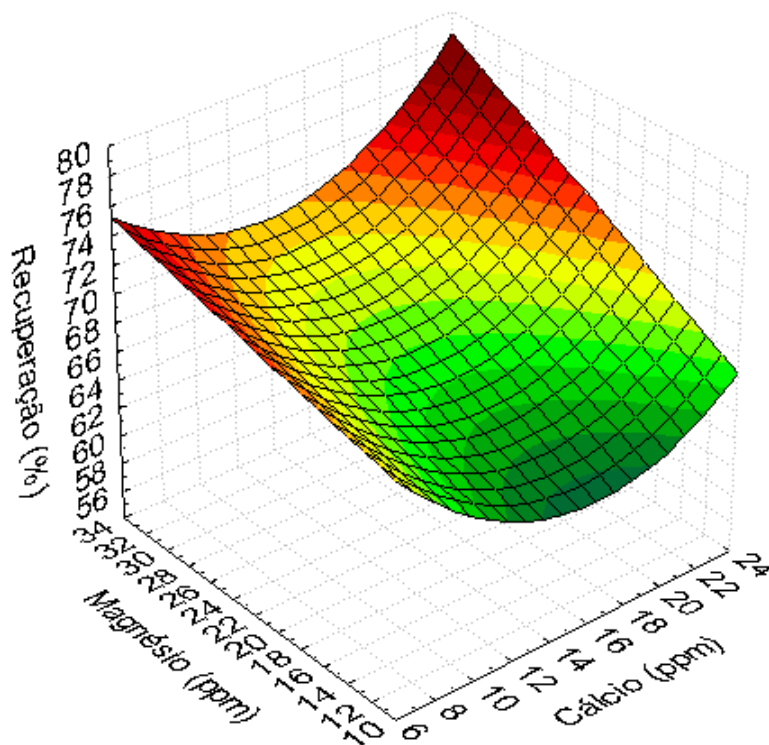


Figura AP2.2: Superfície de resposta para a recuperação de apatita em função da concentração dos íons magnésio e cálcio, para concentrações dos íons fluoreto e fosfato no nível central de 7,5 ppm cada um.

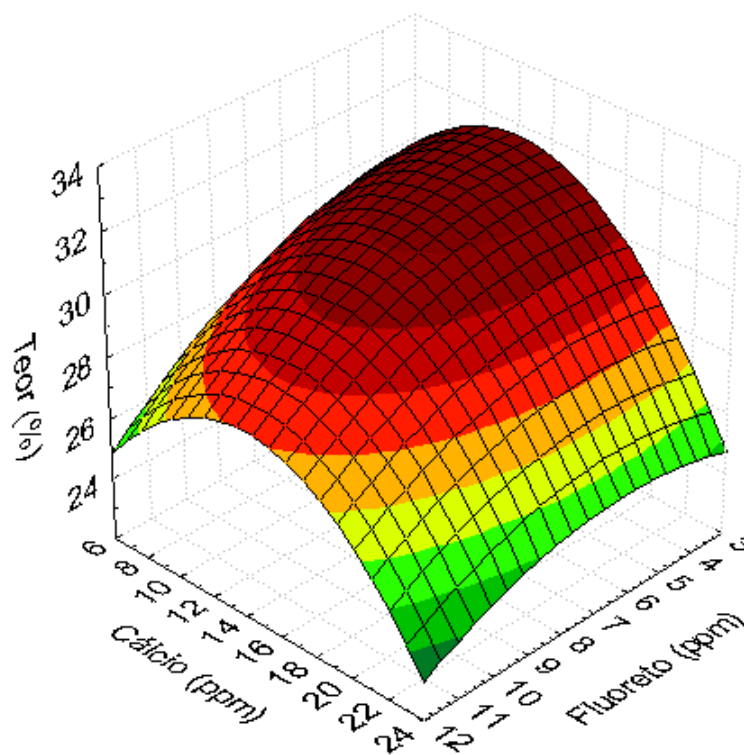


Figura AP2.3: Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons cálcio e fluoreto, para concentrações dos íons fosfato e magnésio nos níveis centrais de 7,5 e 22,5 ppm, respectivamente.

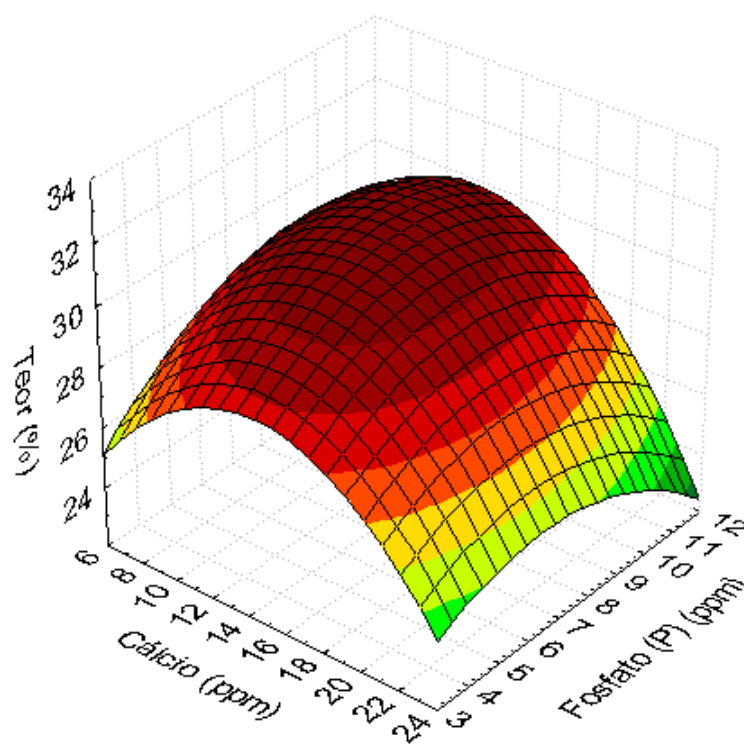


Figura AP2.4: Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da concentração dos íons cálcio e fosfato, para concentrações dos íons fluoreto e magnésio nos níveis centrais de 7,5 e 22,5 ppm, respectivamente.

APÊNDICE III

TRATAMENTO ESTATÍSTICO DO PLANEJAMENTO DO TIPO COMPOSTO CENTRAL (PCC) A BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE CONTAMINANTES

Para os resultados apresentados a seguir, foram eliminados os pontos correspondentes aos testes 8, 9, 25 e 26.

AP3.1 - Variável resposta: Recuperação de apatita

A Tabela AP3.1 apresenta os resultados dos parâmetros avaliados para a variável resposta recuperação de apatita obtidos por regressão múltipla com o auxílio do *software* STATISTICA 7.0, considerando uma probabilidade de erro máximo (p) de 10%. O quadrado do coeficiente de correlação (r^2) para a recuperação foi de 0,982 e obteve-se para o F calculado o valor de 34,644. Os valores em negrito na Tabela AP3.1 correspondem às variáveis significativas para a resposta avaliada.

Tabela AP3.1: Resultado da regressão múltipla para a variável resposta recuperação de apatita

Variáveis dependentes	Coefficiente	Desvio padrão do coeficiente	t de Student	p
Valor médio	66,859	0,676	98,844	0,000
Fluoreto (L)	2,092	0,260	8,057	0,000
Cálcio (L)	-0,048	0,260	-0,183	0,859
Magnésio (L)	3,350	0,260	12,900	0,000
Fosfato (L)	-1,906	0,260	-7,339	0,000
Fluoreto X Cálcio	-0,475	0,383	-1,241	0,246
Fluoreto X Magnésio	0,041	0,383	0,106	0,918
Fluoreto X Fosfato	0,336	0,383	0,879	0,402
Cálcio X Magnésio	0,602	0,383	1,573	0,150
Cálcio X Fosfato	3,149	0,383	8,227	0,000
Magnésio X Fosfato	1,289	0,383	3,368	0,008
Fluoreto (Q)	-0,591	0,339	-1,743	0,115
Cálcio (Q)	1,859	0,339	5,479	0,000
Magnésio (Q)	-0,740	0,339	-2,181	0,057
Fosfato (Q)	-0,019	0,339	-0,055	0,957

As Figuras AP3.1, AP3.2 e AP3.3 ilustram os valores preditos versus resíduos, valores observados versus resíduos e valores observados versus valores preditos, respectivamente, para a variável resposta recuperação de apatita. Nota-se, nas Figuras AP3.1 e AP3.2 a distribuição normal e aleatória dos resíduos dos dados obtidos. Na Figura AP3.3, observa-se que, de acordo com o r^2 obtido, 98,2% da variabilidade dos dados de recuperação de apatita foram explicados pela equação geral do modelo obtida pela combinação de todas as variáveis dependentes analisadas.

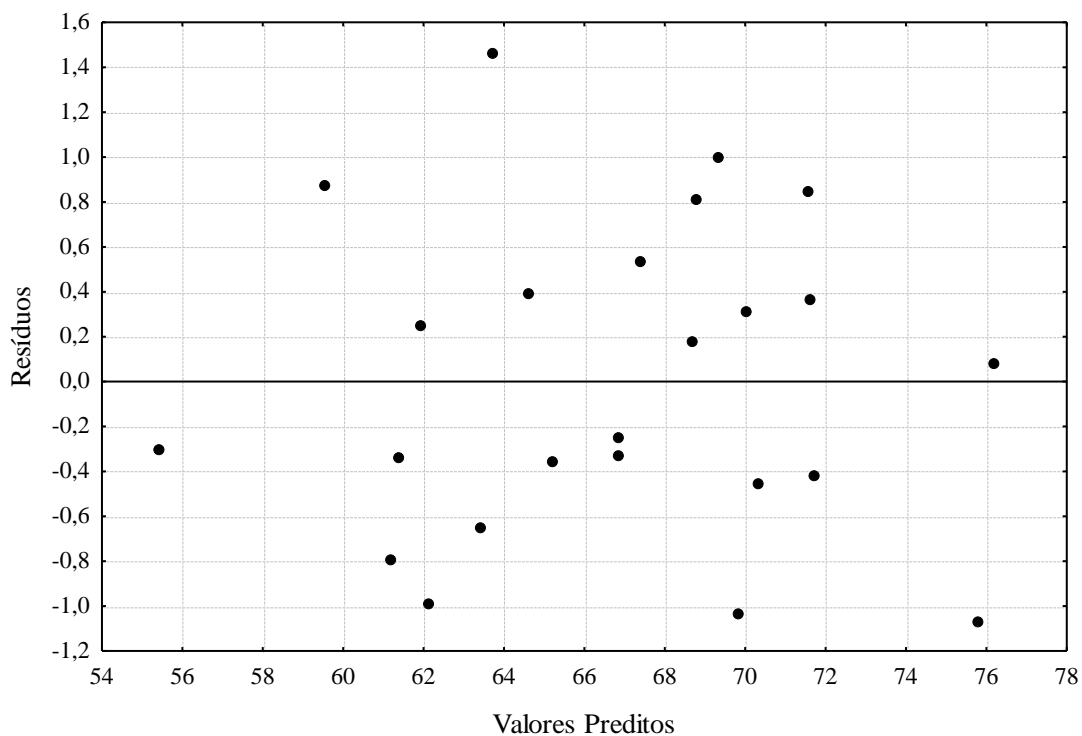


Figura AP3.1: Valores preditos vs resíduos para a variável independente recuperação de apatita.

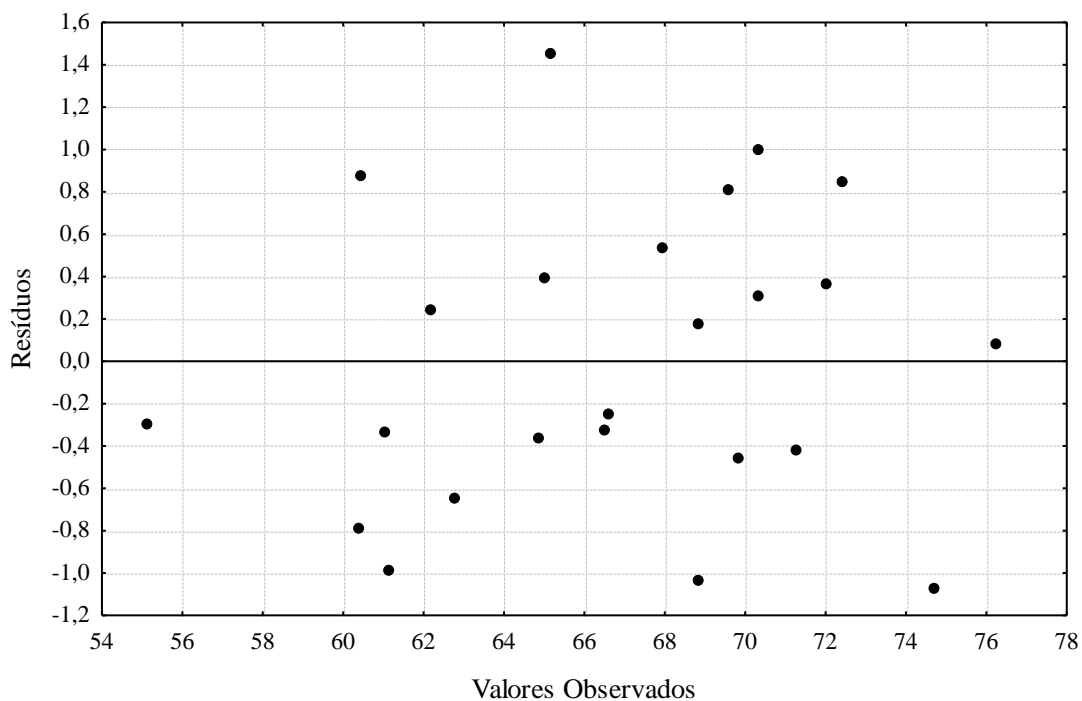


Figura AP3.2: Valores observados vs resíduos para a variável independente recuperação de apatita.

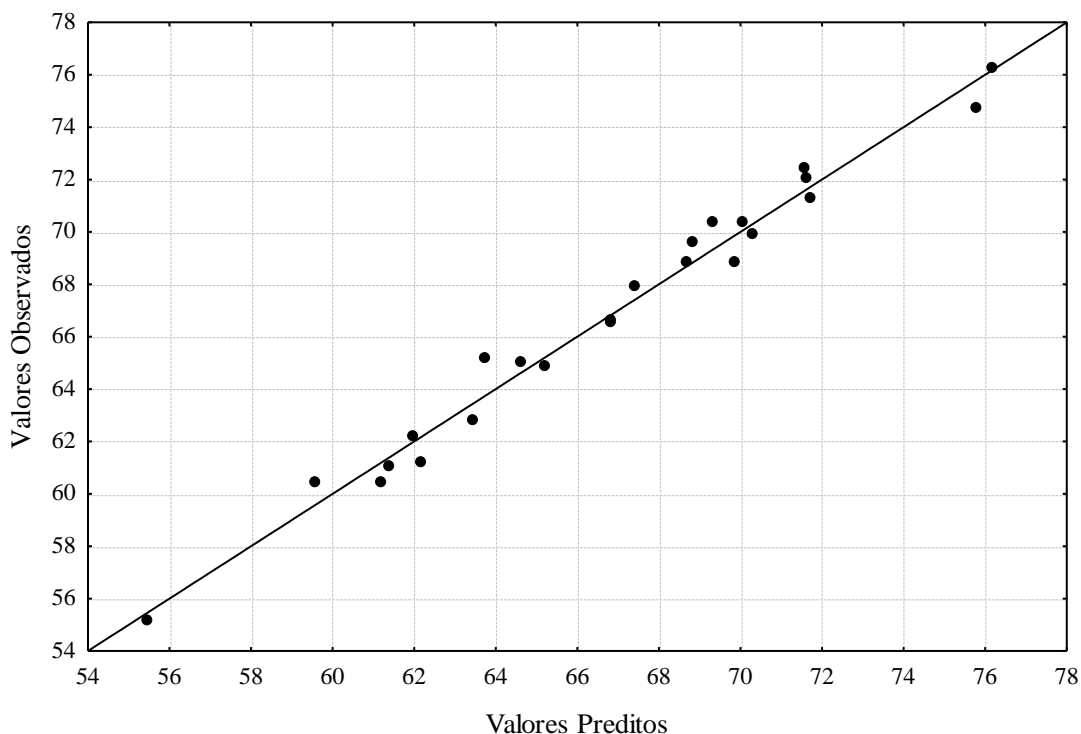


Figura AP3.2: Valores observados vs valores preditos para a variável independente recuperação de apatita.

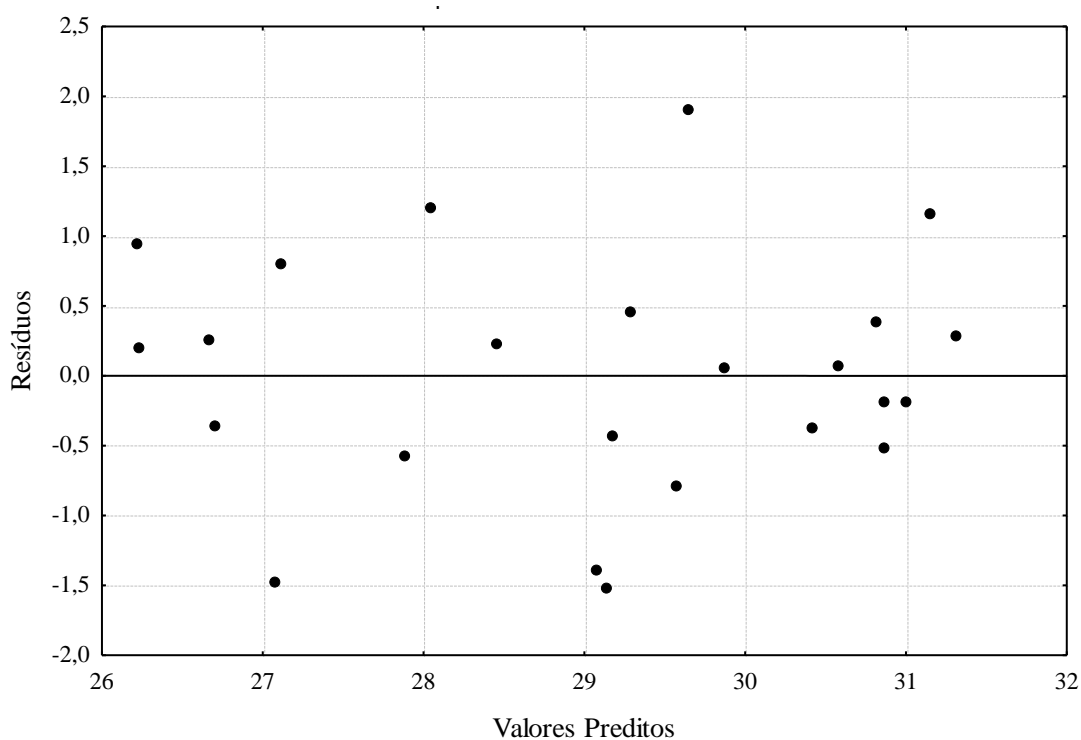
AP3.2 - Variável resposta: Teor de P_2O_5

A Tabela AP3.2 apresenta os resultados dos parâmetros avaliados para a variável resposta teor de P_2O_5 obtidos por regressão múltipla com o auxílio do *software* STATISTICA 7.0, considerando uma probabilidade de erro máximo (p) de 10%. O quadrado do coeficiente de correlação (r^2) para o teor de P_2O_5 foi de 0,798 e para o F calculado obteve-se o 2,543. Os valores em negrito na Tabela AP3.2 correspondem às variáveis significativas para a resposta avaliada.

As Figuras AP3.4, AP3.5 e AP3.6 ilustram os valores preditos versus resíduos, valores observados versus resíduos e valores observados versus valores preditos, respectivamente, para a variável resposta teor de P_2O_5 . Nota-se, nas Figuras AP3.4 e AP3.5 a distribuição normal e aleatória dos resíduos dos dados obtidos. Na Figura AP3.6, observa-se que, de acordo com o r^2 obtido, 79,8% da variabilidade dos dados para o teor de P_2O_5 foram explicados pela equação geral do modelo obtida pela combinação de todas as variáveis dependentes analisadas.

Tabela AP3.2: Resultado da regressão múltipla para a variável resposta teor de P_2O_5

Variáveis dependentes	Coefficiente	Desvio padrão do coeficiente	t de Student	p
Valor médio	30,869	0,828	37,261	0,000
Fluoreto (L)	-0,890	0,318	-2,797	0,021
Cálcio (L)	-0,920	0,318	-2,891	0,018
Magnésio (L)	-0,403	0,318	-1,266	0,237
Fosfato (L)	0,176	0,318	0,553	0,594
Fluoreto X Cálcio	0,272	0,469	0,580	0,576
Fluoreto X Magnésio	0,916	0,469	1,954	0,082
Fluoreto X Fosfato	0,520	0,469	1,108	0,296
Cálcio X Magnésio	-0,643	0,469	-1,372	0,203
Cálcio X Fosfato	-0,382	0,469	-0,815	0,436
Magnésio X Fosfato	0,109	0,469	0,233	0,821
Fluoreto (Q)	-0,378	0,415	-0,910	0,386
Cálcio (Q)	-1,228	0,415	-2,956	0,016
Magnésio (Q)	-0,359	0,415	-0,864	0,410
Fosfato (Q)	-0,581	0,415	-1,400	0,195

Figura AP3.4: Valores preditos vs resíduos para a variável independente teor de P_2O_5 .

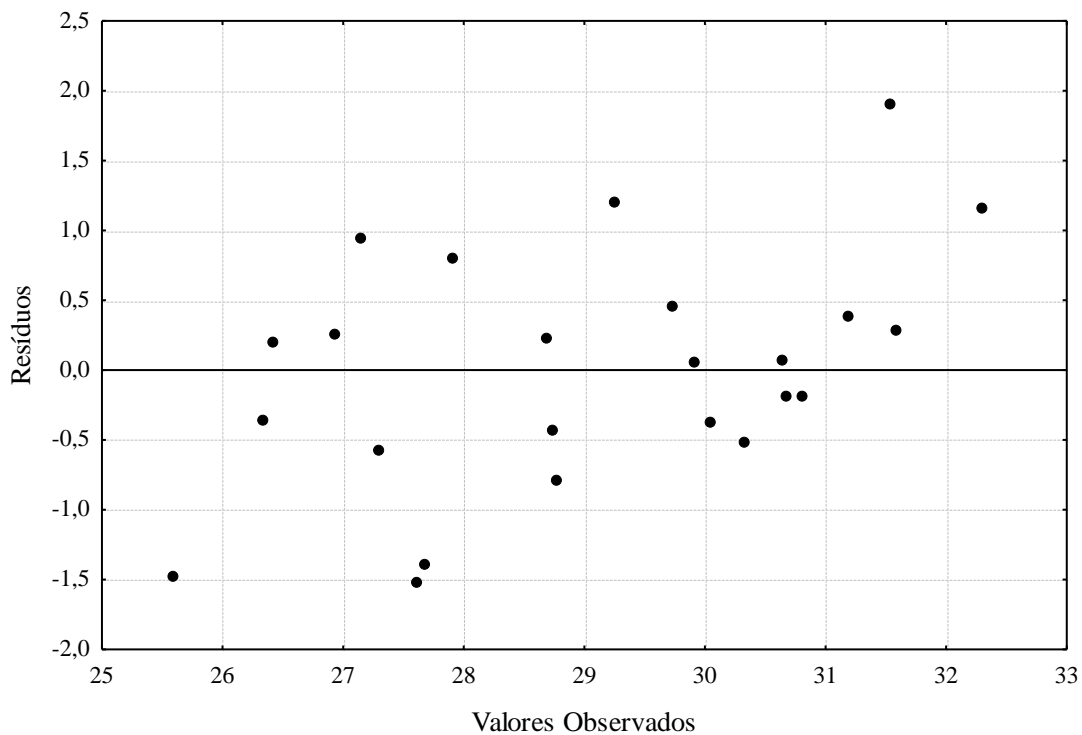


Figura AP3.5: Valores observados vs resíduos para a variável independente teor de P_2O_5 .

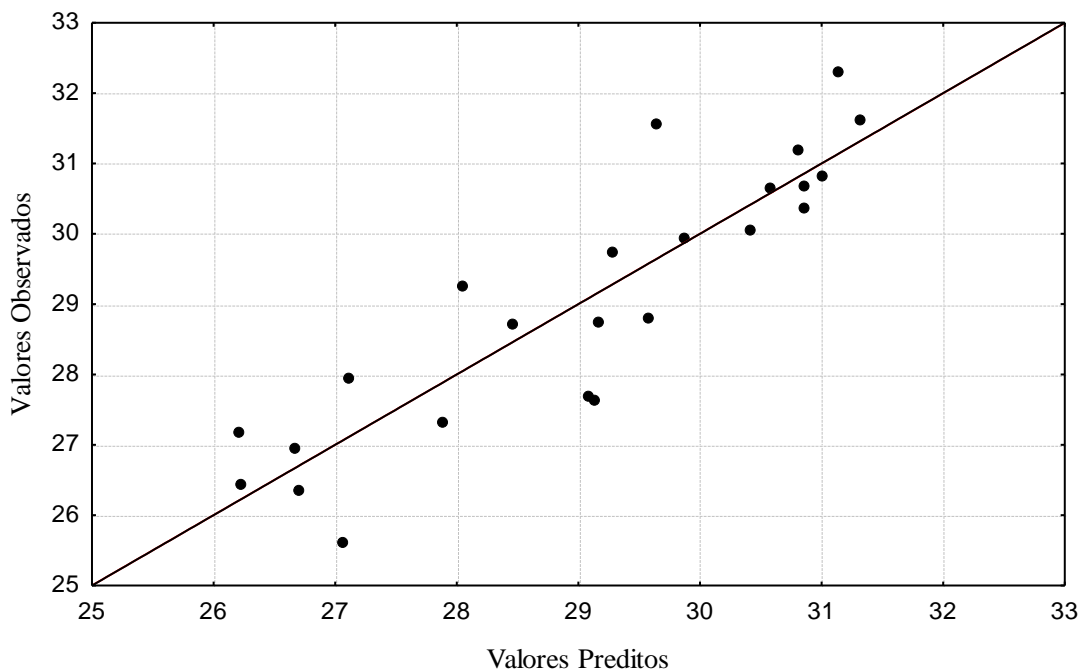


Figura AP3.6: Valores observados vs valores preditos para a variável independente teor de P_2O_5 .