



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE RECUPERAR POTÁSSIO DE SILTITOS  
VERDES POR FLOTAÇÃO EM CÉLULA**

**Laryssa Christina Batista Cordeiro**

**Uberlândia - MG**

**2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**ANÁLISE DA VIABILIDADE DE RECUPERAR POTÁSSIO DE SILTITOS  
VERDES POR FLOTAÇÃO EM CÉLULA**

**Laryssa Christina Batista Cordeiro**

**Orientador: Cícero Naves de Ávila  
Neto**

**Dissertação de mestrado  
apresentada ao Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal de  
Uberlândia como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química.**

**Uberlândia - MG**

**2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

A612a Cordeiro, Laryssa Christina Batista, 1992-  
2018 Análise da viabilidade de recuperar potássio de siltitos verdes por flotação em célula [recurso eletrônico] / Laryssa Christina Batista Cordeiro. - 2018.

Orientador: Cícero Naves de Ávila Neto.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1203>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Fertilizantes potássicos. 3. Flotação. 4. Minerais silicatados. I. Ávila Neto, Cícero Naves de, 1982- (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

---

CDU: 66.0

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE LARYSSA CHRISTINA BATISTA CORDEIRO APRESENTADA À  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 06 DE JULHO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto  
(Orientador – PPGEQ/UFU)

---

Prof. Dr. Marcos Antonio de Souza Barrozo  
(Coorientador – PPGEQ/UFU)

---

Prof. Dr. Ricardo Corrêa de Santana  
(PPGEQ/UFU)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michelly dos Santos Oliveira  
(CEFET/MG)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por guiar minha trajetória até aqui, pela sabedoria e inteligência a mim concedidas. Também pela oportunidade, capacidade e saúde fornecida, que permitiram com que eu chegasse até a conclusão de mais uma etapa da minha vida.

Com imensa gratidão, agradeço aos meus pais João Batista e Maria Juliana, meus exemplos de vida, pelos olhares de apoio, palavras de incentivo, gestos de compreensão e o amor incondicional sempre dedicados a mim. A minha irmã Aryne, por sempre estar ao meu lado, ser minha melhor amiga de toda vida e por me apoiar em cada decisão.

Agradeço a orientação do professor Cícero. Por acreditar na minha capacidade de realizar uma boa Dissertação de Mestrado, além do tempo dedicado a mim, a paciência e por todos os ensinamentos adquiridos até aqui. Ao professor Marquinhos, agradeço por todos os conselhos, pelo apoio e suporte nesta caminhada, iniciada na graduação.

Agradeço ao colega Matheus e a doutoranda Angélica pelos momentos de apoio e que foram fundamentais para execução do meu projeto.

Agradeço aos meus amigos, Jéssica, Marcus e Olga, pelos conselhos e por me apoiarem durante estes dois anos de Mestrado. O apoio de vocês foi fundamental.

Com coração grato, agradeço aos demais colegas de Mestrado, pelo companheirismo durante este período. Nunca vou me esquecer de vocês.

Em especial, agradeço ao apoio e toda ajuda oferecida para o desenvolvimento deste projeto da Professora Michelly, pela disponibilização do Laboratório de Mineração (CEFET-Araxá), pelo suporte e orientação. Ao João, pela total dedicação enquanto meu trabalho estava sendo desenvolvido.

Ao meu namorado Rafa, pela compreensão, paciência e carinho, que foram fundamentais para conclusão desta etapa.

À Universidade Federal de Uberlândia, em especial a Faculdade de Engenharia Química, pelos recursos oferecidos e à FAPEMIG pela viabilização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	i
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	iv
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	viii
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1. O Potássio.....	4
2.2. Mineralogia.....	6
2.3. Geologia .....	8
2.4. Reservas Brasileiras de Potássio .....	8
2.5. Processamento Tradicional de Potássio.....	9
2.5.1. <i>Flotação: Fundamentos e Mecanismos</i> .....	10
2.5.2. <i>Flotação do minério Silvinítico</i> .....	12
2.6. Pesquisas em potássio no Brasil .....	14
2.7. O Verdete de Cedro do Abaeté.....	15
2.8. Projetos com o Verdete .....	17
2.8.1. <i>Projeto Conceitual do Termopotássio (Verde Fertilizantes)</i> .....	17
2.8.2. <i>Projeto KCl (Verde Fertilizantes)</i> .....	19
<b>CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	21
3.1. Fluxograma do trabalho.....	21
3.2. Etapa 1: Obtenção e Caracterização do Verdete .....	21
3.2.1. <i>Obtenção do minério</i> .....	21
3.2.2. <i>Preparação da amostra para caracterização</i> .....	22
3.2.3. <i>Caracterização granulométrica do Verdete</i> .....	22
3.2.4. <i>Caracterização Química: Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva</i> .....	23
3.2.5. <i>Caracterização Mineralógica: Difração de Raios X</i> .....	24
3.2.6. <i>Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)</i> .....	25
3.3. Etapa 2: Flotação do minério <i>in natura</i> .....	25
3.3.1. <i>Preparação da amostra</i> .....	25
3.3.1.1. <i>Moagem</i> .....	25
3.3.1.2. <i>Peneiramento</i> .....	26

3.3.1.3.	<i>Homogeneização e Quarteamento</i> .....	27
3.3.2.	<i>Testes de flotação</i> .....	28
3.3.2.1.	<i>Reagentes de Flotação</i> .....	28
3.3.2.2.	<i>Saponificação do Óleo de Arroz e do Ácido Oleico</i> .....	29
3.3.2.3.	<i>Diluição da Amina</i> .....	30
3.3.2.4.	<i>Gelatinização do Fubá de Milho</i> .....	30
3.3.2.5.	<i>Diluição do Silicato de Sódio</i> .....	30
3.3.2.6.	<i>Planejamento dos testes de flotação com Verdete in natura</i> .....	31
3.3.2.7.	<i>Condicionamento do minério</i> .....	31
3.3.2.8.	<i>Flotação</i> .....	32
3.4.	<i>Etapa 3: Flotação Verdete calcinado</i> .....	33
3.4.1.	<i>Calcinação do minério</i> .....	33
3.4.2.	<i>Flotação Verdete calcinado</i> .....	34
	<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
4.1.	<i>Resultados Etapa 1: Caracterização do Verdete in natura</i> .....	37
4.1.1.	<i>Análise Granulométrica</i> .....	37
4.1.2.	<i>Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva</i> .....	38
4.1.3.	<i>Difração de Raios X</i> .....	40
4.1.4.	<i>Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)</i> .....	42
4.2.	<i>Resultados Etapa 2: flotação do Verdete in natura</i> .....	43
4.3.	<i>Resultados Etapa 3: calcinação e flotação do Verdete calcinado</i> .....	48
4.3.1.	<i>Calcinação do Verdete in natura com MgCl<sub>2</sub></i> .....	48
4.3.2.	<i>Calcinação do Verdete in natura com CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</i> .....	52
4.3.3.	<i>Flotação das amostras de Verdete calcinadas com MgCl<sub>2</sub></i> .....	55
4.3.4.	<i>Flotação das amostras de Verdete calcinadas com CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</i> .....	61
	<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO</b> .....	65
5.1.	<i>Principais Conclusões</i> .....	65
5.2.	<i>Sugestões para trabalhos futuros</i> .....	67
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	68
	<b>APÊNDICE</b> .....	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Panorama mundial do mercado de KCl em 2012 (Produção x Demanda).....	6
Figura 2.2	Diagrama do processamento do potássio.....	10
Figura 2.3	Padrões de fluxo numa célula de flotação.....	11
Figura 2.4	Localização do empreendimento da empresa Verde Potash.....	15
Figura 2.5	Afloramento do Verdete de Cedro do Abaeté (MG).....	16
Figura 2.6	Fluxograma do processo produtivo do Termopotássio.....	18
Figura 2.7	Fluxograma do processo produtivo do cloreto de potássio a partir do Verdete.....	20
Figura 3.1	Mapa da localização dos pontos de coleta das amostras de Verdete, nos municípios de Cedro do Abaeté e Quartel de São João.....	21
Figura 3.2	Moinho de Bolas (CEFET-Araxá).....	26
Figura 3.3	Peneiramento a úmido.....	26
Figura 3.4	Pilha cônica de material sobre a lona.....	27
Figura 3.5	Formação de pilha horizontal com auxílio de empilhadeira.....	27
Figura 3.6	Comprimento da pilha medido.....	28
Figura 3.7	Quarteamento da pilha vertical.....	28
Figura 3.8	Célula de flotação Denver.....	32
Figura 3.9	Cuba de metal da célula de flotação (11x10x12) cm.....	32
Figura 3.10	Forno Mufla Magnus (CEFET- Araxá) .....	33
Figura 3.11	Produto da calcinação sinterizado.....	34
Figura 3.12	Condicionamento do minério calcinado.....	35
Figura 3.13	Remoção da camada de espuma durante a flotação.....	35

Figura 4.1	Dados de distribuição granulométrica e ajuste pelo modelo RRB.....	38
Figura 4.2	Difratograma de raios X para a amostra de Verdete de Cedro do Abaeté (Região 3, -200#) e difratogramas padrão do feldspato potássico (F), moscovita (M), glauconita (G) e quartzo (Q) .....	41
Figura 4.3	Análise termogravimétrica e derivada primeira da análise termogravimétrica do Verdete <i>in natura</i> (Região 3, fração -200#).....	42
Figura 4.4	Difratogramas de raios X da alimentação (Verdete <i>in natura</i> ) e das frações flotado e não flotado, do teste 5 de flotação.....	47
Figura 4.5	Difratograma de raios X para a amostra de Verdete <i>in natura</i> (a), calcinada a 800°C (b), 1000°C (c) e 1200°C (d) (G=Glauconita e Q=Quartzo).....	50
Figura 4.6	Difratogramas de raios X para amostra do Verdete <i>in natura</i> calcinada a 1200°C.....	50
Figura 4.7	Difratogramas de raios X do Verdete <i>in natura</i> e calcinado com MgCl <sub>2</sub> a 900°C.....	51
Figura 4.8	Difratogramas de raios X para amostra Verdete <i>in natura</i> e Verdete calcinado com CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O. G: glauconita, Qz: quartzo, Fd: feldspato potássico, Sy: silvinita e An: anortita.....	53
Figura 4.9	Mudança de cor do Verdete <i>in natura</i> (a) e após ser calcinado com (CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O) a 900°C (b).....	54
Figura 4.10	Difratogramas de raios X do Verdete <i>in natura</i> e calcinado com CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O a 900°C.....	55
Figura 4.11	Características da solução de dodecilamina, 5x10 <sup>-5</sup> M.....	58
Figura 4.12	Difratogramas de raios X do Verdete calcinado com MgCl <sub>2</sub> a 900°C e dos seus produtos de flotação (testes 1, 2 e 3).....	59

- Figura 4.13 Difractogramas de raios X do Verdete *in natura* e calcinado com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $900^\circ\text{C}$  e das frações Flotado e Não Flotado do teste 1. Qz= quartzo.....63
- Figura A1 Análise termogravimétrica e derivada primeira da análise termogravimétrica do Verdete *in natura* (Região 1, fração -200#).....76
- Figura A2 Análise termogravimétrica e derivada primeira da análise termogravimétrica do Verdete *in natura* (Região 2, fração -200#).....76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Minerais de potássio e seus teores equiv.alentes em peso (%) (compilação dos dados de HARBEN, 1995). *Principais minerais de minérios **Minerais de minérios secundários .....7	7
Tabela 3.1	Coordenadas dos pontos de coleta das amostras de Verdete, nos municípios de Cedro do Abaeté e Quartel de São João, em Minas Gerais, Brasil.....22	22
Tabela 3.2	Condições de medição do difratômetro de raios X.....24	24
Tabela 3.3	Reagentes de flotação.....29	29
Tabela 3.4	Dosagem e massa de reagente para cada teste. Coletor: Óleo de arroz (*) e Amina FLOTIGAM EDA. Depressor: Fubá de Milho e Silicato de sódio (+).....31	31
Tabela 3.5	Planejamento dos testes de flotação com os produtos da calcinação do Verdete com $MgCl_2$ e $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ .....36	36
Tabela 4.1	Resultados da regressão para o modelo RRB.....37	37
Tabela 4.2	Resultados de FRX: distribuição em massa dos óxidos presentes no Verdete <i>in natura</i> (Região 3), em cinco frações granulométricas distintas.....39	39
Tabela 4.3	Comparação entre os resultados de fluorescência de raios X obtidos neste trabalho (óxidos com porcentagem acima de 1%) com a literatura.....40	40
Tabela 4.4	Resultados de recuperação em massa dos testes de flotação com Verdete <i>in natura</i> (Região 3, fração -100#).....44	44
Tabela 4.5	Composição química da alimentação e dos produtos de flotação do Verdete <i>in natura</i> (fração -100#) dos testes de flotação 3, 4 ,5 e 7.....45	45
Tabela 4.6	Composição química dos minerais portadores de potássio do Verdete.....47	47
Tabela 4.7	Resultados do ensaio de calcinação do Verdete <i>in natura</i> com $MgCl_2$ .....48	48
Tabela 4.8	Resultados do ensaio de calcinação com Verdete <i>in natura</i> , a 1000°C durante 90 min.....49	49

Tabela 4.9	Resultados do ensaio de calcinação do Verdete <i>in natura</i> com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	52
Tabela 4.10	Resultados de recuperação em massa dos testes de flotação do Verdete calcinado com $\text{MgCl}_2$ (fração -100#).....	56
Tabela 4.11	Composição química da alimentação e dos produtos de flotação do Verdete calcinado com $\text{MgCl}_2$ dos testes de flotação 1, 2 (a) e 3 (b).....	57
Tabela 4.12	Resultados de recuperação em massa dos testes de flotação do Verdete calcinado com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fração -100#).....	61
Tabela 4.13	Composição química da alimentação e dos produtos de flotação do teste 1 de flotação do Verdete calcinado com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fração -100#).....	62
Tabela AT1	Resultados de FRX: distribuição em massa dos óxidos presentes no Verdete <i>in natura</i> (Região 1), em cinco frações granulométricas distintas.....	74
Tabela AT2	Resultados de FRX: distribuição em massa dos óxidos presentes no Verdete <i>in natura</i> (Região 2), em cinco frações granulométricas distintas.....	75

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$D$	diâmetro de partícula
$D_{32}$	diâmetro médio de Sauter
$\bar{D}_n$	diâmetro médio
$D_n$	diâmetro de abertura da peneira n
$D_{n-1}$	diâmetro de abertura da peneira n-1
$k$	parâmetro do modelo GGS
$m$	parâmetro do modelo GGS
$m_f$	massa de flotado
$m_{nf}$	massa de não flotado
$R$	recuperação em massa
$r^2$	Quadrado do coeficiente de correlação
$X$	fração acumulativa
$x_n$	fração de massa retida na peneira de abertura n

## RESUMO

O potássio (K) é um macronutriente essencial para a agricultura, pois atua nas plantas em atividades metabólicas e enzimáticas diretamente ligadas ao seu crescimento. O Brasil importa mais de 90% da demanda interna de potássio e a produção nacional é limitada a uma única mina atualmente operante no país, a mina de Taquari Vassouras, localizada no estado de Sergipe explorada pela empresa Vale Fertilizantes. Sendo assim, a economia brasileira, que tem o agronegócio como um dos seus principais pilares, enfrenta o déficit na produção interna de fertilizantes como um limitador para o aumento da produtividade agrícola do país. Neste contexto, o potássio torna-se um elemento estratégico e a busca por fontes alternativas e com potencial para produzi-lo é cada vez maior. Entre as fontes alternativas no país, destaca-se a rocha silicatada Verdete do Cedro de Abaeté, encontrada na Região do Alto Paranaíba no estado de Minas Gerais. Trata-se de uma reserva de grande porte e com teores médios de 10% de  $K_2O$  e próxima da maior região agrícola do país, o Cerrado. Neste trabalho propõe-se a caracterização e o beneficiamento do Verdete, avaliando o processo de flotação como um possível método de separação e concentração do minério, para obtenção de fertilizantes. O Verdete foi caracterizado por análise granulométrica, fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA). Comprovou-se que o Verdete é enriquecido em potássio (teor aproximadamente de 11%) e composto por quartzo, micas e feldspatos potássicos. Os testes de flotação foram realizados com amostras da rocha *in natura* e calcinada com  $MgCl_2$  e  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  em células de flotação em escala de bancada e os produtos de cada teste foram analisados por FRX e DRX. Os resultados mostraram que não houve separação significativa nos testes de flotação com as amostras de Verdete *in natura*, diferentemente dos testes realizados com amostras calcinadas em que ocorreu concentração de determinados elementos. Os produtos da flotação do calcinado com  $MgCl_2$  apresentaram elevada concentração de magnésio (Mg) na fração flotada, em especial no teste realizado com ácido oleico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) como coletor. Para os testes realizados com  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  a concentração dos elementos, apesar de ter ocorrido, mostrou-se irrelevante devido à baixa recuperação.

**Palavras-chave:** Potássio, Verdete, Feldspato, Mica, Flotação, Célula de Flotação.

## ABSTRACT

Potassium is a macronutrient essential for agriculture, as it acts in plants in metabolic and enzymatic activities directly linked to its growth. Brazil has a significant dependence on potassium imports to supply more than 90% of the domestic consumption. The internal production is limited to one single mine currently in operation, the Taquari Vassouras Mine, located in the state of Sergipe and explored by the Vale Fertilizers company. Since agribusiness is a pillar of Brazil economy, the country faces deficit in its domestic production of fertilizers as a limiter for increasing agricultural productivity. In this context, the search for new alternatives and potential sources of potassium has significantly increased. The silicate rock “Verdete”, found in the surroundings of Cedro do Abaeté city (MG), in the region of Alto Paranaíba, is a potential source of potassium. It is a large reserve with average grades of 10%  $K_2O$  and near the country's largest agricultural region, the “Cerrado”. The present work aims to characterize and process the “Verdete” rock, evaluating the flotation process as a possible method of ore separation and concentration. Samples of “Verdete” were characterized by Granulometric analysis, X-Ray Fluorescence (XRF) and X-Ray Diffraction (XRD). It has been proven that the “Verdete” rock is enriched in potassium (above 11%) and composed of quartz, micas and potassium feldspars. Flotation tests were carried out with freshly extracted rocks, and with rocks calcined with  $MgCl_2$  and  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , in bench scale flotation cells. The product of each test was analyzed by XRF and XRD. The results showed no significant separation in flotation tests carried out with freshly extracted rocks, different from the tests performed with calcined rocks, where some elements were concentrated. The flotation products of testes carried out with rocks calcined with  $MgCl_2$  showed high concentration of Mg in the flotation fraction, especially in the test conducted using oleic acid as collector. For tests performed with rocks calcined with  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , some elements were concentrated, but the results were considered irrelevant due to the low recovery efficiency.

**Keywords:** Potassium, “Verdete”, Feldspar, Mica, Flotation, Cell Flotation.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

No cenário de demanda mundial por consumo de alimentos agrícolas, o Brasil aparece como um dos principais países produtores e fornecedores. O grande potencial econômico agrícola e o sucesso da produção no país estão diretamente relacionados a extensão do território brasileiro, a disponibilidade de água, ao clima, aos investimentos em pesquisa, tecnologia e biotecnologia. Assim como, ao comprometimento dos produtores rurais e políticas agrícolas apropriadas que possibilitam o aumento da produtividade, com perspectiva de vir a ser o grande celeiro mundial na produção e fornecimento de alimentos de forma sustentável (LAPIDO-LOUREIRO e NASCIMENTO, 2009).

Um limitador ao crescimento da produção agrícola brasileira é o fato de que seus solos possuem baixa disponibilidade de nutrientes e elevada acidez em virtude das suas condições climáticas. Assim, a agricultura no país consome grande quantidade de fertilizantes para compensar a falta de nutrientes do solo, o que representa cerca de 40% dos custos variáveis de produção de alimentos (FYFE *et al.*, 2006). Como consequência, percebe-se um déficit na balança comercial do setor de minerais, devida às volumosas importações de fertilizantes, já que a produção interna é insatisfatória (SILVA, 2009).

Existem três grupos principais de fertilizantes, divididos de acordo com seu macro nutriente: N (Nitrogênio), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Fósforo) e Potássio (K<sub>2</sub>O). Os três possuem igual importância na função de promover o crescimento das plantas, sendo assim a deficiência de apenas um deles compromete o crescimento máximo da planta. Do total de fertilizantes consumido no Brasil, 60% vem das importações e o caso mais grave de dependência de importação é em relação ao potássio, tendo em vista que o país importa, aproximadamente, 90% do potássio consumido internamente (SILVA, 2013).

Além de ser um macro nutriente essencial para o crescimento das plantas, o potássio atua em diversas outras atividades metabólicas das plantas, como na respiração, ativação de sistemas enzimáticos, muitos deles participantes do processo de fotossíntese e na regulação osmótica (SILVA *et al.*, 2012). Usualmente, este nutriente é

disponibilizado em larga escala na forma cloretada (KCl) e sulfatada ( $K_2SO_4$ ), sendo o primeiro o mais consumido como fertilizante. Sua correta aplicação, em tipo e quantidade, depende de fatores como o clima, tipo de cultura, solo e do método de manejo da lavoura. Entretanto, sabe-se que algumas culturas são sensíveis à presença de íons cloreto ou necessitam de íons portadores de enxofre, mantendo, assim, o interesse da indústria também por fertilizantes na forma sulfatada (LUZ e LINS, 2008).

A produção de potássio no Brasil é limitada a uma única mina operante, atualmente, a mina de Taquari-Vassouras, localizada no estado do Sergipe e com produção capaz de suprir apenas 10% da demanda interna. Além disso, o consumo interno de potássio apresenta taxa de crescimento maior que os demais nutrientes, pois no país as culturas que mais vem crescendo, são aquelas que demandam uma maior proporção de potássio nas misturas de fertilizantes, como por exemplo a cultura de soja.

De acordo com o Daily Fertilizer (2018), o consumo de potássio no Brasil foi de 64 milhões de toneladas em 2017 e em 2018 a expectativa é que este valor atinja os 66 milhões de toneladas. Aliado a questão da insuficiência da produção interna e ao aumento do consumo interno do potássio, está o preço do cloreto de potássio (KCl), que se mantém alto no mercado mundial e no primeiro trimestre de 2018, o custo por tonelada foi em média US\$225 (INDEX MUNDI, 2018).

Os principais minerais de potássio explorados são a silvita (KCl) e a carlinita ( $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ ). Porém outros minerais, são explorados em menor quantidade. Destacam-se a langbeinita ( $KMg_2(SO_4)_3$ ), polihalita ( $K_2MgCa_2(SO_4)_4H_2O$ ) e kainita ( $4KCl_4MgSO_4 \cdot 11H_2O$ ). O cloreto de potássio é responsável por 95% do potássio aplicado como fertilizantes, pois contém alta porcentagem de  $K_2O$  solúvel em água. Entretanto, outras culturas apresentam necessidades especiais que justificam o uso de outras fontes de potássio, incluindo sulfatos e nitratos de potássio (POTAFOS, 1996).

Neste contexto, surgem as rochas ou minerais industriais que apresentam elevado teor de potássio, que podem ser utilizados como fontes alternativas para a produção de sais de potássio ou aplicação direta no solo como fertilizantes de liberação lenta. Sendo assim, o desenvolvimento de um novo insumo agrícola, derivado de uma rocha existente no território nacional, beneficiaria tanto o setor agrícola quanto o setor mineral (RESENDE *et al.*, 2006).

Dentre estas rochas, o destaque é para a rocha encontrada na região de São Gotardo, centro-oeste de Minas Gerais, que apresenta teor de  $K_2O$  acima de 10%. Tratam-se de pelitos verdes, conhecidos tradicionalmente como “verdetes” associados à formação da Serra da Saudade, Grupo Bambuí, a unidade estratigráfica mais importante e de maior extensão em área que contém a mineralização de potássio (MOREIRA *et al.*, 2016).

Guimarães e Dutra (1969) calcularam que a extensão de ocorrência da rocha é de 200 km na região de Cedro do Abaeté, formando uma reserva superior a 16 bilhões de toneladas de rocha potássica, com espessura média de 20 m e a céu aberto. O Verdete de Cedro do Abaeté é uma rocha sedimentar, silicática, rica em potássio e constituída principalmente por glauconita, quartzo e outros minerais, sendo eles micas e feldspatos potássicos (PIZA *et al.*, 2011).

Os silicatos ricos em potássio, como a glauconita, a moscovita e o feldspato potássico, embora sejam abundantes na crosta terrestre, não constituem importantes fontes do elemento, pois não são solúveis em água e suas estruturas não são rompidas facilmente por meios artificiais. Sendo assim, é necessário desenvolver novas rotas tecnológicas para obtenção de potássio a partir dos minerais de baixa solubilidade.

Desta forma, este trabalho propõe-se a avaliar o processo de flotação como um possível método de separação e concentração do Verdete proveniente da região de Cedro do Abaeté, tornando-o uma possível fonte para a produção de fertilizantes eficientes e com preços competitivos. Além disso, promover a caracterização do Verdete, através de análise granulométrica, química e mineralógica, como também avaliar o comportamento do minério frente ao aumento de temperatura. Finalmente, contribuir com informações técnicas e dados experimentais para o processo de concentração do Verdete em célula de flotação.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. O Potássio

O Potássio, elemento de símbolo K, é o sétimo elemento mais comum na crosta terrestre e é encontrado de forma largamente distribuída, embora nunca em sua forma elementar, devido à sua alta afinidade e reatividade com outros elementos. Desta forma, encontra-se na natureza na forma de compostos. Sua ocorrência se dá em rochas, solos, oceanos, lagos e salinas residuais de lagos salgados, sendo que neles raramente são encontrados teores superior à 10%. Os teores mais elevados normalmente são encontrados nos minerais evaporíticos e nos silicatos de potássio.

Os compostos de potássio mais comuns são aqueles formados por cloretos e sulfatos, embora existam inúmeros outros, que distinguem-se entre si pelo teor de potássio presente neles. São encontrados compostos com teores acima de 10% e uma maioria com teores entre 2% e 10% (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004). Estes compostos, vão sendo modificados e transformados ao longo do tempo geológico em compostos de potássio solúveis em água, devido ao intemperismo. Uma vez solubilizados, estes compostos são transportados pelos rios até o mar e depositados em bacias.

Desde a antiguidade, sabe-se da importância do potássio para o metabolismo das plantas, sendo ele o responsável pelo desenvolvimento das mesmas, o que o torna um dos elementos chave para agricultura. Existem referências que comprovam a utilização do potássio como fertilizante desde o século III a.C., fase em que as cinzas de árvores que apresentavam expressiva concentração de potássio eram utilizadas para promover a agricultura (CANADIAN POTASH PRODUCER, 2001).

Anteriormente à descoberta e exploração dos depósitos salinos, o mineral carlinita, contendo cloreto de potássio começou a ser explorado na Alemanha. Porém, como eram produzidas pequenas quantidades, o produto era utilizado apenas na produção de sabão, vidros e explosivos. Alguns anos depois, ainda na Alemanha a

carlinita passou a ser utilizada para produção de sal de potássio, utilizado como fertilizante (LAPIDO-LOUREIRO e NASCIMENTO, 2009).

A Alemanha permaneceu como pioneira no mercado de fertilizantes de potássio até o início da década de 30 do século XX. O cenário de hegemonia Alemã alterou-se a partir do momento em que os Estados Unidos, impulsionados pela interrupção das exportações alemãs durante a 1ª Guerra Mundial, iniciaram a produção de sais de potássio. Tal fato não foi importante somente para a produção de potássio, mas também para o desenvolvimento de pesquisas por novas fontes do elemento. Neste contexto, foram descobertos extensos depósitos salinos próximos de Carlsbad, Novo México. Atualmente a produção advinda do Novo México abastece cerca de 77% do mercado interno americano, embora não sejam suficientes para suprir o consumo no país (SILVA, 2013).

Durante a 2ª Guerra Mundial o maior depósito de sais de potássio foi encontrado no Canadá, na região de Saskatchewan. Inicialmente, foram encontradas dificuldades para exploração da área devido à profundidade das jazidas e a presença de lençóis freáticos na região de jazimento. Superado o problema, várias minas entraram em operação a partir de 1960 no país, concretizando a supremacia canadense ao se tratar de produção de sais de potássio (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

Ao contrário do hemisfério norte, todo hemisfério sul é pobre em depósitos de potássio. Atualmente no Brasil apenas uma mina encontra-se em operação, a de Taquari-Vassouras (SE), capaz de atender apenas 10%, em média, da demanda interna por potássio. O custo brasileiro com importação do potássio produzido na região de Saskatchewan no Canadá é, em média, de US\$350,00 por tonelada (VERDE POTASH CORPORATE PRESENTATION, 2013).

O cenário mundial de produção de potássio encontra-se distribuído de forma que a produção está praticamente toda concentrada no hemisfério norte, com 67% da produção no Canadá, Rússia e Bielorrússia. Sendo que, apenas 26% do potássio produzido no mundo é destinado ao consumo interno e os outros 74% para exportação. A Figura 2.1 a seguir representa como a produção de potássio está distribuída no mundo.

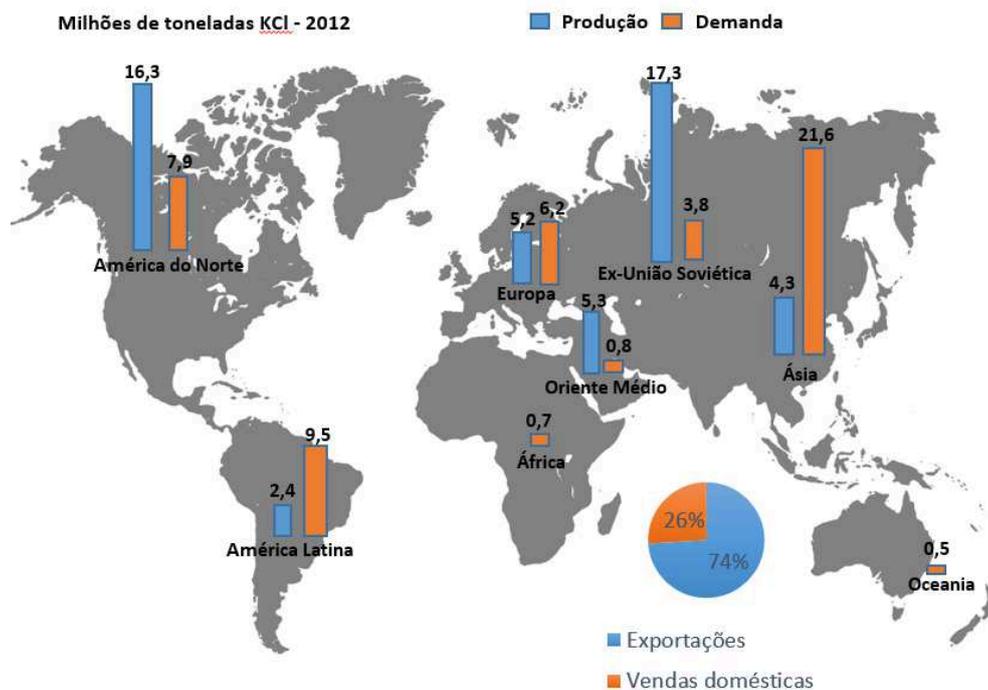


Figura 2.1 - Panorama mundial do mercado de KCl em 2012 (Produção x Demanda) (POTASHCORP, 2013 - modificado).

## 2.2. Mineralogia

Existem numerosos minerais portadores de potássio, os quais em sua grande maioria apresentam significativa presença do elemento em suas redes cristalinas. Apenas uma minoria destes minerais são constituídos por cloretos e/ou sulfetos, sendo eles os de maior interesse econômico, devido à sua fácil solubilização. Neste grupo de minerais, a silvita (KCl) e a carlinita ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) são largamente processados como minerais de potássio. Outros minerais explorados em menor quantidade são langbeinita ( $\text{KMg}_2(\text{SO}_4)_3$ ), polihalita ( $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e a cainita ( $4\text{KCl} \cdot 4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) (NASCIMENTO e LAPIDO-LOUREIRO, 2004).

A maior parte dos minerais que contém potássio são insolúveis, desta forma necessitam de um forte ataque químico e tratamento térmico para o processo de dissolução. São exemplos destes minerais o feldspato potássico, a moscovita e a leucita, os quais são ricos em potássio (teor entre 10% e 20% de  $\text{K}_2\text{O}$  equivalente) e ocorrem em abundância na crosta terrestre.

As rochas ígneas são as principais fontes dos minerais de baixa solubilidade, nelas o potássio é obtido como subproduto das áreas de exploração de outras substâncias. Já os minerais evaporíticos representam as mais importantes fontes de potássio, pois os sais obtidos destes depósitos apresentam alta solubilidade em água, sendo explorados e processados mais facilmente. A silvita (KCl), contendo 63% de  $K_2O$ ; a carlinita ( $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ ), contendo 17% de  $K_2O$ ; a cainita ( $4KCl \cdot 4MgSO_4 \cdot 11H_2O$ ), contendo 19% de  $K_2O$  e a langbeinita ( $KMg_2(SO_4)_3$ ), contendo 23% de  $K_2O$  são exemplos de minerais provenientes dos depósitos evaporíticos (OLIVEIRA e SOUZA, 2001).

Os cloretos e sulfatos de potássio mais comuns formam-se principalmente em antigos lagos e extensos depósitos de origem marinha e apresentam diferentes teores de potássio, como pode ser visto na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Minerais de potássio e seus teores equivalentes em peso (%) (compilação dos dados de HARBEN, 1995). \*Principais minerais de minérios \*\*Minerais de minérios secundários.

Minerais	Fórmula	Teores Equivalentes (%)			
		K	KCl	$K_2O$	$K_2SO_4$
Silvita*	KCl	54,44	100,00	63,17	-
Carnalita*	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$	14,07	26,83	16,95	-
Silvinita*	KCl + NaCl	-	-	10-35	-
Kaianita**	$4 KCl \cdot 4MgSO_4 \cdot H_2O$	15,71	29,94	19,26	-
Arcanita	$K_2SO_4$	44,88	-	54,06	100,00
Glaserita	$3 K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$	35,29	-	42,51	78,63
Langbeinita**	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	18,84	-	22,69	41,99
Leonita	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot 4H_2O$	21,33	-	25,69	47,52
Polyhalita	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	12,97	-	15,62	28,90

### 2.3. Geologia

Os depósitos minerais de halita (NaCl), ricos em silvita (KCl) e carlinita ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) formaram-se por evaporação gradual de águas salinas em bacias fechadas e pouco profundas. Suas capas de “sal” formadas ao longo do tempo geológico, foram aos poucos sendo recobertas por outros depósitos sedimentares.

As camadas de sais alternam-se entre camadas ricas em KCl e NaCl, com camadas de argilas estéreis. Isso ocorre porque as águas dos rios transportam, em solução, diversos sais solúveis e quando deságuam em mares fechados, cuja evaporação seja igual ou superior ao aporte das águas fluviais, a concentração dos sais passa a aumentar progressivamente. Com a elevação do nível dos oceanos, as bacias podem ser invadidas por águas de mar aberto, ricas em NaCl, porém em períodos de estações chuvosas, podem perder a saturação (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

Outro fator contribuinte para a formação dos depósitos de halita foi, quando volumes elevados de água marinha foram isolados dos oceanos pela formação de barreiras arenosas e subsequente concentração de NaCl por evaporação. As morfologias mais especiais e complexas encontradas, aquelas que apresentam grande plasticidade do material salino e a propriedade de passar para o estado fluido sob altas pressões, foram formadas por deformações tectônicas ocorridas ao longo do tempo (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004).

### 2.4. Reservas Brasileiras de Potássio

Em termos de  $\text{K}_2\text{O}$  as reservas de potássio brasileiras são da ordem de 16 bilhões de toneladas (ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO, 2006), incluindo as reservas de silvita e carlinita. Os depósitos mais explorados atualmente estão localizados em Sergipe (SE) e foram descobertos em 1963 durante trabalhos de prospecções de petróleo na região.

As reservas do Sergipe somam 500 milhões de toneladas de silvinita e 12,9 bilhões de toneladas de carnalita, com teores entre 9,7% e 8,3% de  $\text{K}_2\text{O}$ , respectivamente. Desse total apenas 112 milhões de toneladas de silvinita foram definidas como passíveis de serem exploradas e deste total 25,11 milhões de toneladas de minério já foram explorados desde 1985 até hoje (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004).

Similar à descoberta dos depósitos no Sergipe, na Amazônia os depósitos de potássio foram descobertos em 1955 durante pesquisas de petróleo pela Petrobras. As primeiras reservas foram descobertas na região de Nova Olinda, posteriormente trabalhos de sondagem revelaram a ocorrência de outros depósitos na região de Tapajós, de Nhamundá-Trombetas e de Nova Olinda-Maués. As reservas amazônicas somam um total de 1 bilhão de toneladas (ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO, 2006).

Alguns fatores são limitantes para exploração dos depósitos amazônicos, como a complicada logística, uma vez que o potássio está depositado em uma região remota e rejeito gerado que contabilizaria milhões de toneladas que seriam transportados para o oceano. Os direitos minerários da região amazônica estão vinculados a Petrobrás e a Potássio do Brasil, uma subsidiária brasileira da *Brazil Potash Corp.*, que tem sede localizada em Belo Horizonte (POTÁSSIO DO BRASIL, 2013).

Dada a carência de minérios de potássio no Brasil e o fato das rochas brasileiras apresentarem teor de potássio muito variável, assim como o grau de liberação dos minerais que as formam, uma das alternativas é buscar novas fontes de potássio e rotas alternativas para produção de fertilizantes potássicos como suprimento para a agroindústria.

## **2.5. Processamento Tradicional de Potássio**

A lavra e o processamento dos minerais de potássio seguem três rotas convencionais distintas, sendo elas: (i) mineração subterrânea convencional seguida do processo de flotação, (ii) mineração por dissolução seguida de cristalização fracionada dos sais e (iii) evaporação solar a partir de salmouras, seguida de flotação ou com algumas variantes como separação eletrostática ou cristalização a frio.

A rota (i) é responsável por 82% da produção mundial de potássio a partir do minério potássico solúvel (silvinita). Em geral, as etapas de processamento desta rota consistem em britagem, moagem, deslamagem, separação seletiva dos minerais, secagem do produto final e das etapas finais de compactação ou granulação. Um esquema simplificado da rota de processo é representado pela Figura 2.2 (INTERNACIONAL FERTILIZING INDUSTRY ASSOCIATION, 2002). Nela a unidade de flotação separa de forma seletiva o KCl do NaCl no minério silvínico, para produzir basicamente três granulações de produtos distintas. Neste caso, o cloreto de sódio, constitui o rejeito e, em geral, é descartado no mar.

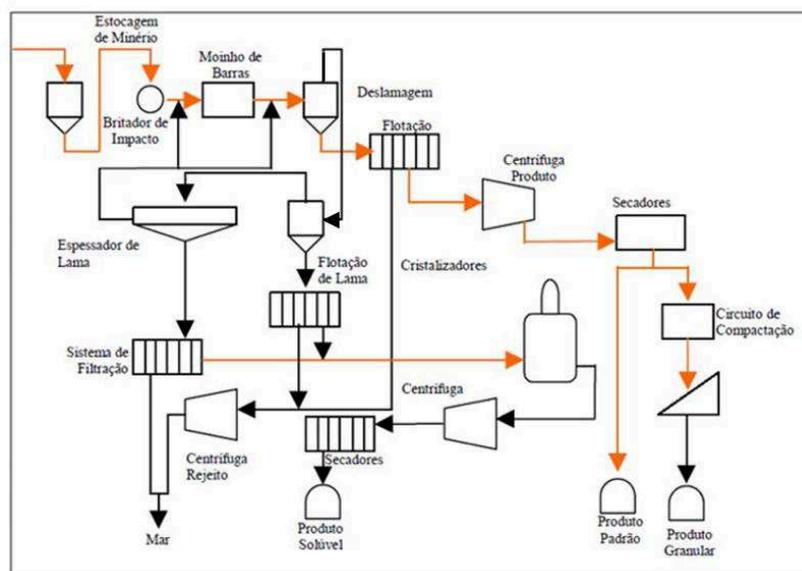


Figura 2.2- Diagrama do processamento do potássio (ICL FERTILIZER, 2003).

As tecnologias utilizadas para o processamento do minério silvinítico no Brasil são, em geral, compatíveis com as praticadas em outros países, tanto nos métodos de lavra como no beneficiamento mineral. O processo inicia-se na unidade britagem do minério, passando a seguir para a unidade de concentração, composta por moinhos de barras, classificação em peneiras, deslamagem, flotação e centrifugação, onde o concentrado de KCl é obtido. Na etapa final é feita a secagem do concentrado em um secador de leito fluidizado e dois produtos são originados, o cloreto de potássio *standard*, com granulometria inferior a 1 mm, representando 15% da produção total e os 85% restantes são enviados para a unidade de compactação, a fim de que seja obtido o cloreto de potássio granular, com granulometria entre 1 mm e 4 mm (VALE, 2008).

### 2.5.1. Flotação: Fundamentos e Mecanismos

A flotação é um processo complexo no qual estão presentes fenômenos físico-químicos e hidrodinâmicos. Diversas são as aplicações industriais da flotação, e sua utilização na separação mineral tem se apresentado como a mais importante e bem-sucedida operação unitária de concentração mineral (SANTANA, 2011).

O processo de flotação consiste na injeção e/ou formação de bolhas no interior da célula de flotação, sendo a interação partícula-bolha o subprocesso responsável pela eficiência da operação. Yianatos (2007) definiu a flotação como sendo um método de

separação sólido-sólido, no qual partículas minerais entram em contato com as bolhas, em uma dispersão de ar-polpa. As partículas flotáveis, geralmente aquelas que se tem interesse, aderem-se as bolhas de ar, formando a camada de espuma na parte superior da célula. Já as partículas não flotadas, por serem hidrofílicas e desta forma apresentarem afinidade com a água, permanecem em suspensão e são coletadas no fundo da célula ao final do processo.

Nas células mecânicas de flotação é necessário que as bolhas e as partículas estejam adequadamente suspensas no meio aquoso, para que ocorra a colisão efetiva entre elas. A suspensão depende da ação mecânica do rotor sobre o meio, promovendo, continuamente, um fluxo ascendente de polpa dentro da célula, como ilustrado na Figura 2.3. O fluxo é o responsável por contrapor-se a tendência de sedimentação das partículas, decorrente da influência do campo gravitacional da Terra. As linhas de fluxo formadas pela ação do rotor encontram-se em uma região da célula denominada zona de coleta, onde ocorre a colisão e a adesão das partículas nas bolhas (LIMA *et al.*, 2006).

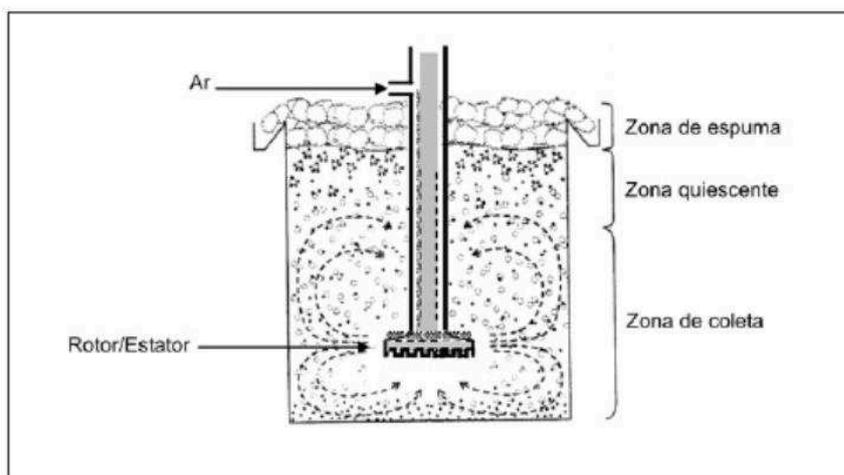


Figura 2.3- Padrões de fluxo numa célula de flotação (LIMA *et al.*, 2006).

O processo de flotação consiste de três etapas base, (i) adição de reagentes químicos ao minério, responsáveis por modificarem as características hidrofóbicas e hidrofílicas do mesmo, (ii) colisão e adesão das partículas flotáveis às bolhas de ar e (iii) separação entre as partículas flotadas, daquelas não flotadas (HARRIS e JIA, 2000).

A hidrofobicidade é uma propriedade da superfície das partículas, que gera determinado grau de diferenciação entre elas, sendo a propriedade diferenciadora usada pelo processo de flotação. Pode ser uma propriedade natural ou induzida, uma vez que a

diferença de propriedades físico-químicas na maioria dos sistemas pode não existir ou ser insuficiente (SANTANA, 2011).

Portanto, utiliza-se reagentes para o condicionamento da polpa que alimenta a célula de flotação, os quais desempenham diferentes funções que modificam o sistema. Os principais grupos de reagentes utilizados na operação de flotação são classificados de acordo com sua função específica:

- **Coletores:** são substâncias que se depositam de forma seletiva na superfície mineral, recobrando-a sob a forma de um filme. Deste modo, a partícula mineral passa a apresentar não mais sua superfície própria, mas sim uma outra, revestida pelo coletor hidrofóbico.
- **Depressores:** deprimem a ação do coletor sobre as partículas indesejáveis, através da modificação seletiva da superfície de determinados minerais, impedindo sua coleta.
- **Espumantes:** favorecem a formação de uma espuma estável, de tal forma que as partículas flotadas possam ser removidas da superfície, como também a formação de bolhas com tamanho adequado.
- **Modificadores ou reguladores:** adequam a ação efetiva do coletor e aumentam sua seletividade.

Como o processo de flotação depende fortemente do grau de hidrofobicidade da superfície das partículas, o coletor torna-se essencial para a flotação, uma vez que é o responsável por tornar a superfície de um mineral hidrofóbica e, assim, promover a adesão seletiva da partícula na bolha (CHAVES e LEAL FILHO, 2004).

### **2.5.2. Flotação do minério Silvinítico**

A flotação pode ser empregada no processamento de diferentes minerais de potássio além do minério silvinítico. Entre eles, destacam-se: sais pesados, constituídos de kieresita ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ), e algumas vezes anidrita ( $CaSO_4$ ); mistura de sais constituídos de silvinita ou sais pesados com carnalita ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ); poliminerais salinos que contém além de silvita, halita e kieresita, também a langbeinita ( $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ), kainita ( $KCl \cdot 4MgSO_4 \cdot 11H_2O$ ), polihalita ( $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) e argilas.

Minérios portadores de potássio, como a silvinita (32% KCl - silvina e 68% NaCl - halita), são uma mistura entre minerais de interesse com aqueles de ganga, que neste caso, são principalmente argilas e carbonatos insolúveis em água. Embora muitos estudos tenham sido conduzidos sobre o comportamento de sais solúveis (silvina e halita) em flotação, o mecanismo de adsorção de coletores nesses sistemas ainda não está claramente explicado (PERUCCA, 2000).

A flotação dos minérios solúveis portadores de potássio é, caracteristicamente, executada em suas salmouras, para impedir a dissolução dos sais. No estágio de condicionamento, utiliza-se um coletor, um espumante fraco, um depressor e um óleo extensor. No caso da silvinita, a flotação é conduzida numa salmoura saturada com concentração de 5 molar de halita (NaCl) e 5 molar de silvita (KCl) (SILVA, 2012).

Os coletores, responsáveis por modificar as propriedades da superfície dos minerais a serem flotados, mais utilizados na flotação de silvita, são as aminas primárias alifáticas de cadeias não-ramificadas na forma de seus cloridratos ou acetatos (SANTANA, 2011).

O espumante tem como função no processo dispersar as aminas de cadeia longa, estabilizar e também dispersar de forma homogênea as micelas. São substâncias surfactantes, que agem na interface gás/líquido, e têm a parte hidrofóbica orientada para a fase gasosa e a parte hidrofílica para o líquido. Desta forma, reduzem a tensão superficial, proporcionando estabilidade à espuma, de forma que, os minerais são retirados do flotador antes do colapso das bolhas (MAEDA, 2014). As substâncias mais utilizadas são: álcoois alifáticos de cadeias longas, álcoois terpenos, éteres alquilpoliglicol e metil-isobutil carbinol.

Alguns sistemas utilizam também compostos polares como óleos vegetais e minerais como coletores, os quais conferem maior hidrofobicidade à silvita e são eficazes, principalmente para a recuperação de partículas grossas. Os depressores são responsáveis por diminuir o arreste de material argiloso até a zona de espuma, podendo ser citados: a goma guar, amido, carboximetilcelulose e a poliácridamida (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

No Brasil, o processo de flotação de KCl realizado na usina de Taquari-Vassouras/SE, inicia-se com a preparação da polpa, constituída por 31% de minério e 69% de salmoura. O circuito de flotação compreende os estágios: *rougher* e *scavenger*, *cleaner* e *re-cleaner*. O condicionamento da polpa de alimentação é feito em uma caixa receptora, em que se adicionam os seguintes reagentes de flotação: amina primária de

sebo hidrogenada, neutralizada com ácido acético, como coletor; Metil Isobutil Carbinol (MIBC) como espumante; e amido de milho como depressor. As dosagens utilizadas são, respectivamente, 120-180 g/t de coletor, 15-20 g/t de espumante e de 80-100 g/t de depressor (FILHO *et al*, 2006).

O concentrado final contém entre 48% e 50% de sólidos, com teor de KCl entre 93% e 96%.

## 2.6. Pesquisas em potássio no Brasil

Entre os estudos por fontes alternativas de potássio no Brasil, destacam-se as pesquisas com silicatos de potássio, visando suprir a demanda deste fertilizante em países que são altamente dependentes da importação deste insumo. Sendo assim, rochas e minerais que não são considerados minérios de potássio, vêm sendo alvos de pesquisas e de desenvolvimento de rotas tecnológicas viáveis do ponto de vista econômico.

Dentre os minerais silicatados mais comuns com elevados teores de potássio, destacam-se as micas, por suas propriedades cristaló-químicas, por serem extremamente abundantes na natureza e por estarem presentes em muitas rochas. Desta forma, tornam-se os minerais silicatados de maior interesse econômico (NASCIMENTO e LOUREIRO, 2004).

A maior parte dos silicatos são formados por grupos tetraédricos de  $\text{SiO}_4$  ligados por cátions e suas estruturas são muito estáveis, sendo rompidas com dificuldade. Sendo assim, a maioria dos minerais portadores de potássio são indisponíveis para as plantas, pois são insolúveis pelos métodos de absorção (VIANA, ARAÚJO e PERES, 2013).

Para obtenção de potássio disponível para as plantas, não sendo necessariamente solúveis em água, mas solúveis em ácidos fracos, é necessário processos químicos e ataques térmicos. Neste contexto, a concentração e o aumento da solubilidade dos nutrientes por processos industriais são possíveis, mas sua utilização é restrita devido ao elevado custo energético e a ausência de tecnologia sustentável.

Os silicatos são uma boa alternativa em fonte de potássio, não só por disponibilizar o mineral, mas também por melhorar as características físico-químicas dos solos. São fonte também de silício, nutriente importante para o desenvolvimento de diversas espécies gramíneas, entre elas a cana de açúcar.

As pesquisas em silicatos de potássio no Brasil que mais se destacam são, as pesquisas com a rocha potássica de Poços de Caldas (MG) e o Verdete de Cedro do Abaeté (MG).

## 2.7. O Verdete de Cedro do Abaeté

O Verdete é uma rocha metassedimentar rica em potássio e nela encontra-se o mineral glauconita. Ocorre em uma extensa área no estado de Minas Gerais na região da Serra da Saudade, próximo aos municípios de São Gotardo, Matutina e Cedro do Abaeté. Várias vantagens colocam essa rocha silicatada frente as demais, como a extensa área dos seus depósitos, o teor elevado de  $K_2O$  e a localização, próximo a grandes centros produtores de fertilizantes, como Uberaba (MG) e Catalão (GO).

A Figura 2.4 mostra a localização de um empreendimento da empresa Verde Potash em depósitos de Verdete, perante as principais fábricas de fertilizantes existentes no país e dentro da área do cerrado.

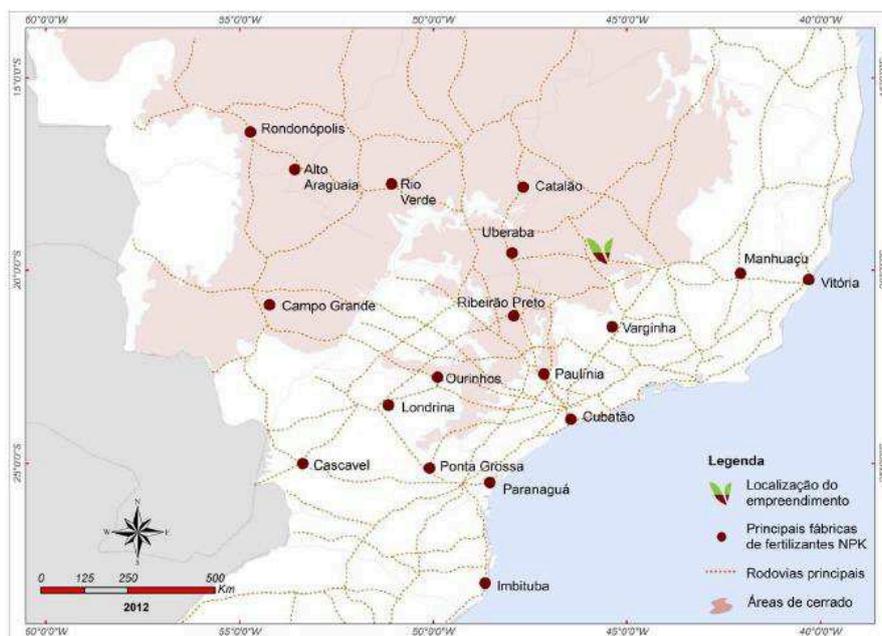


Figura 2.4- Localização do empreendimento da empresa Verde Potash - Depósito de Verdete (VERDE POTASH CORPORATE PRESENTATION, 2013).

A coloração verde do Verdete de Cedro do Abaeté é dada pela presença de ferro no mineral, o qual é inicialmente ferroso e substitui cátions neutralizados, como  $K^{+2}$ ,  $Na^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ . A mineralogia é composta de quartzo, feldspato potássico, mica branca, glauconita e opacos (PIZA *et al.*, 2011).

Outra importante vantagem destes depósitos é a facilidade de lavra do minério, uma vez que em determinadas áreas ocorre o seu afloramento na superfície, facilitando as pesquisas e os trabalhos de exploração (Figura 2.5). Desta forma, trata-se de uma mina a céu aberto, apresentando inúmeras vantagens em relação as minas de evaporitos, nas quais o processo de exploração do minério é através de minas subterrâneas, cujo investimento inicial e custo de lavra são muito maiores.



Figura 2.5- Afloramento de Verdete da região de Cedro do Abaeté (MG) (Toledo *et al.*, 2011).

Um dos mais importantes testes agrônômicos com minério potássico a partir do Verdete foi realizado por Eichler (1983). Os testes foram feitos em casa de vegetação com milho, em que o Verdete simplesmente moído e também misturas moídas de Verdete com calcário magnesiano, submetidos a tratamentos térmicos, foram utilizados.

Foram testadas duas misturas com proporções diferentes, a primeira com 75% de Verdete e 25% de calcário magnesiano e a segunda com 50% de Verdete e 50% de calcário magnesiano, ambas com temperatura de calcinação de 800°C e 1100°C. Como critério de comparação, também foram realizados experimentos com cloreto de potássio. Os testes avaliaram os teores de K disponíveis nos solos, produção de matéria seca, acumulação de K na parte aérea do milho e efeitos corretivos desse tratamento no solo.

Os resultados utilizando o Verdete simplesmente moído e sem calcinação não foram satisfatórios, pois eles não indicaram aumento nos aspectos avaliados. Já a mistura com 50% de Verdete e 50% de calcário magnesiano, calcinada a 1100°C, apresentou-se como uma boa fonte alternativa de potássio, pois mesmo não liberando

altas quantidade de K na forma disponível, produziu boas quantidades de matéria seca, como também maior efeito residual de K no solo, em relação ao cloreto de potássio. Os demais testes (mistura de 25% de Verdete e 75% de calcário magnesiano, como também o tratamento a 800°C) não apresentaram resultados satisfatórios quando comparados com o cloreto de potássio. Os experimentos de Eichler comprovaram a importância da proporção de calcário magnesiano na mistura e da temperatura de calcinação na extração de K da estrutura silicatada do Verdete, tornando-o solúvel na forma de absorção do nutriente pela cultura do milho.

Leite (1985) e Valarelli (1993) desenvolveram o “Termofosfato Cálcico-Magnesiano” e o “Termofosfato Potássico”, respectivamente. O primeiro a partir da mistura do Verdete de Cedro do Abaeté com calcário magnesiano e o segundo utilizando uma mistura de rocha potássica (Verdete), com rocha fosfática de Araxá. Os estudos de Leite (1985) tinham como objetivo o desenvolvimento de um fertilizante potássico solúvel com ação simultânea de correção do pH do solo. Já Valarelli (1993) comprovou que o termofosfato produzido a partir das rochas do Verdete fundido, com base no  $K_2O$ , é equivalente em suas características ao termofosfato potássio produzido em Poços de Caldas.

O uso do termofosfato potássico proporciona grandes vantagens agronômicas, como por exemplo, a insolubilidade dos nutrientes em água, resultando em menores perdas por lixiviação e fixação. A solubilidade dos nutrientes presentes no termofosfato em solução de ácidos fracos, ocasionam uma liberação lenta e eficiente para os vegetais. Além disso, o seu comportamento alcalino, contribui tanto para a fertilização, quanto para a correção da acidez dos solos (SILVA, 2013).

## **2.8. Projetos com o Verdete**

### ***2.8.1. Projeto Conceitual do Termopotássio (Verde Fertilizantes)***

O projeto realizado pela Verde Fertilizantes tem como objetivo a produção de um termo-fertilizante com granulometria entre 2 e 4 mm, calcinado em forno rotativo. A vida estimada do projeto é de 100 anos, com produção anual de 1,1 milhões de toneladas a 8,34% de  $K_2O$  (RIGBY *et al.*, 2011). O fluxograma simplificado para a fase conceitual do projeto é representado na Figura 2.6.

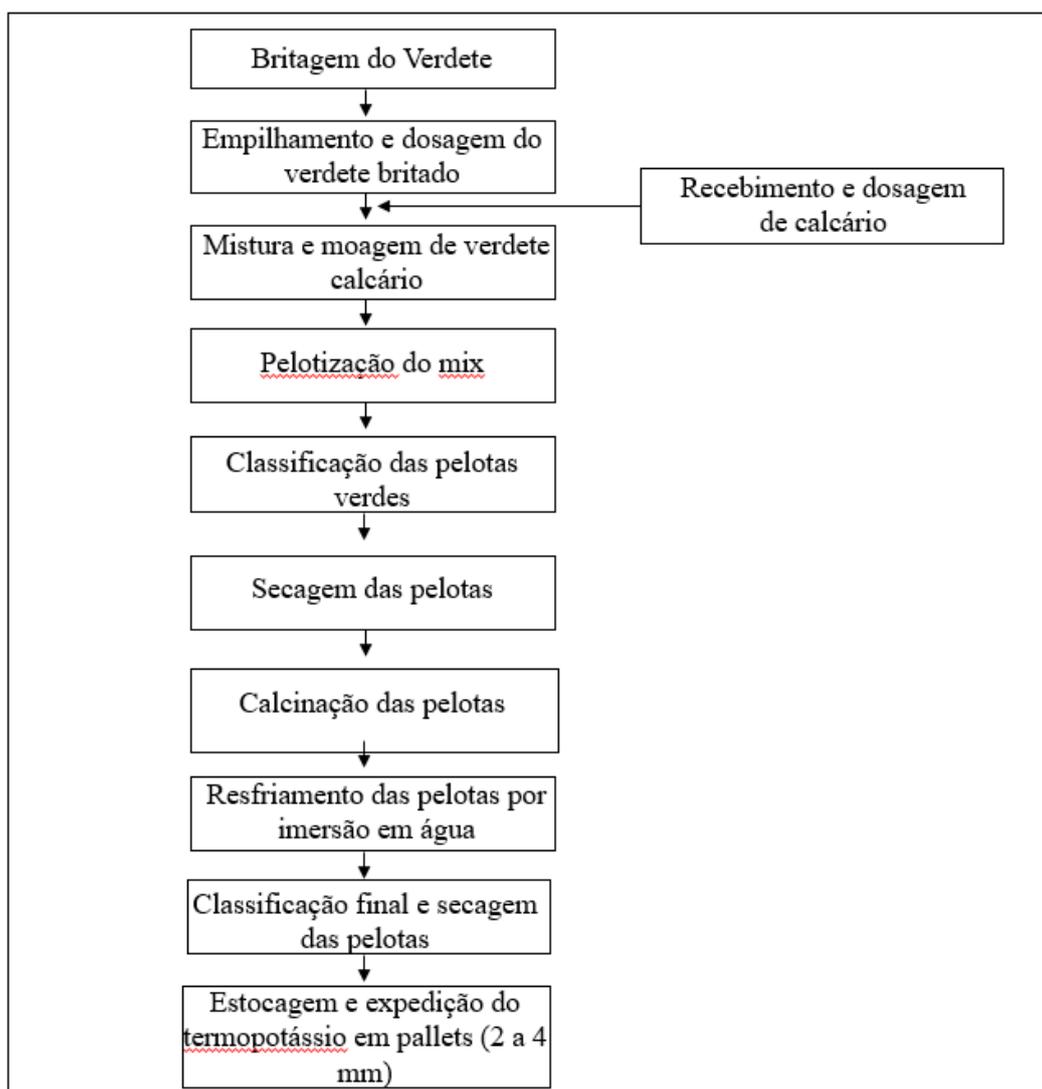


Figura 2.6- Fluxograma do processo produtivo do Termopotássio (RIGBY *et al.*, 2011).

Resumidamente o processo inicia-se através da extração mecânica do Verdete a céu aberto, o qual é em seguida encaminhado para a planta de beneficiamento. Na planta, o minério passa inicialmente pelos estágios de britagem primária, sendo desagregado por um britador de mandíbulas a uma granulometria abaixo de 75 mm. No britador secundário os fragmentos são reduzidos para uma faixa entre -75 mm e +16 mm, que alimentam o britador cônico. O produto desse segundo estágio de britagem é um material de granulometria 80% passante em 20 mm, o qual é encaminhado para pilhas de homogeneização (RIGBY *et al.*, 2011).

Verdete e calcário são dosados em esteiras transportadoras na proporção requerida para alimentar o circuito de moagem. A fração moída é então misturada com

algum agente aglomerante e depois encaminhada para discos pelletizadores, nos quais um *spray* de água é aplicado ao material gerando pelotas com umidade em torno de 18% (RIGBY *et al.*, 2011).

As pelotas são calcinadas em fornos rotativos a uma temperatura próxima de 1300°C durante 60 minutos, cujo objetivo é liberar termicamente o potássio da complexa estrutura silicatada do Verdete. Em seguida, as pelotas já calcinadas são submetidas a um resfriamento brusco (*quenching*) em um reservatório de água, onde são coletadas pela parte inferior, classificadas e logo em seguida são secas (RIGBY *et al.*, 2011).

O produto final são *pallets* na faixa de 2 a 4 mm, armazenados e expedidos para as misturadoras de fertilizantes que produzem o NPK (Nitrogênio, Fósforo e Potássio) misturado com micronutrientes (Enxofre, Magnésio, etc.) ofertados ao mercado do agronegócio.

Testes agrônômicos foram realizados com o produto em parceria com Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e com a Universidade Federal de Lavras (UFLA) para avaliar a solubilidade do Termopotássio. As análises realizadas com o Termopotássio, com base no teor de K disponível no solo após 60 dias de aplicação, indicaram que não há diferenças para as dosagens de 200 e 400 kg/h  $K_2O$ , quando comparados com a forma solúvel em água (KCl). Além disso, o Termopotássio aumentou a disponibilidade de Ca e Mg no solo após os 60 dias de incubação.

O Termopotássio, embora, seja relativamente mais caro quando comparado a similares concentrações de K do KCl e do  $K_2SO_4$ , obteve resultados que demonstraram que o processo e o produto são uma potencial contribuição para a agricultura, principalmente em regiões onde o solo tem baixa disponibilidade de nutrientes.

### **2.8.2. Projeto KCl (Verde Fertilizantes)**

O projeto KCl da Verde Fertilizantes tem como objetivo a calcinação do Verdete com óxido de cálcio (CaO) e cloretos alcalinos, seguido por lixiviação do calcinado, obtendo-se um licor com sais solúveis em água, o qual passa por um processo de evaporação e cristalização, formando os cristais de KCl (VERDE POTASH CORPORATE PRESENTATION, 2013).

Durante a calcinação as variáveis do processo foram temperatura, tempo de residência, adição de reagentes e a relação entre a quantidade de reagente para a quantidade de minério. Já para a etapa hidrometalúrgica avaliou-se o agente lixiviante, a temperatura de lixiviação e o tempo de residência.

Testes preliminares realizados na Alemanha com o calcinado produzido no Brasil confirmaram a viabilidade de se utilizar o processo de evaporação e cristalização para purificação do KCl presente no licor após a lixiviação. Os testes da etapa pirometalúrgica foram realizados nos EUA e indicaram uma recuperação de cloreto de potássio de aproximadamente 70%, compatível com os resultados obtidos em escala de laboratório, realizados no laboratório da própria empresa e em forno piloto de calcinação (VERDE POTASH CORPORATE PRESENTATION, 2013). A Figura 2.7 mostra o fluxograma do processo em desenvolvimento pela empresa.

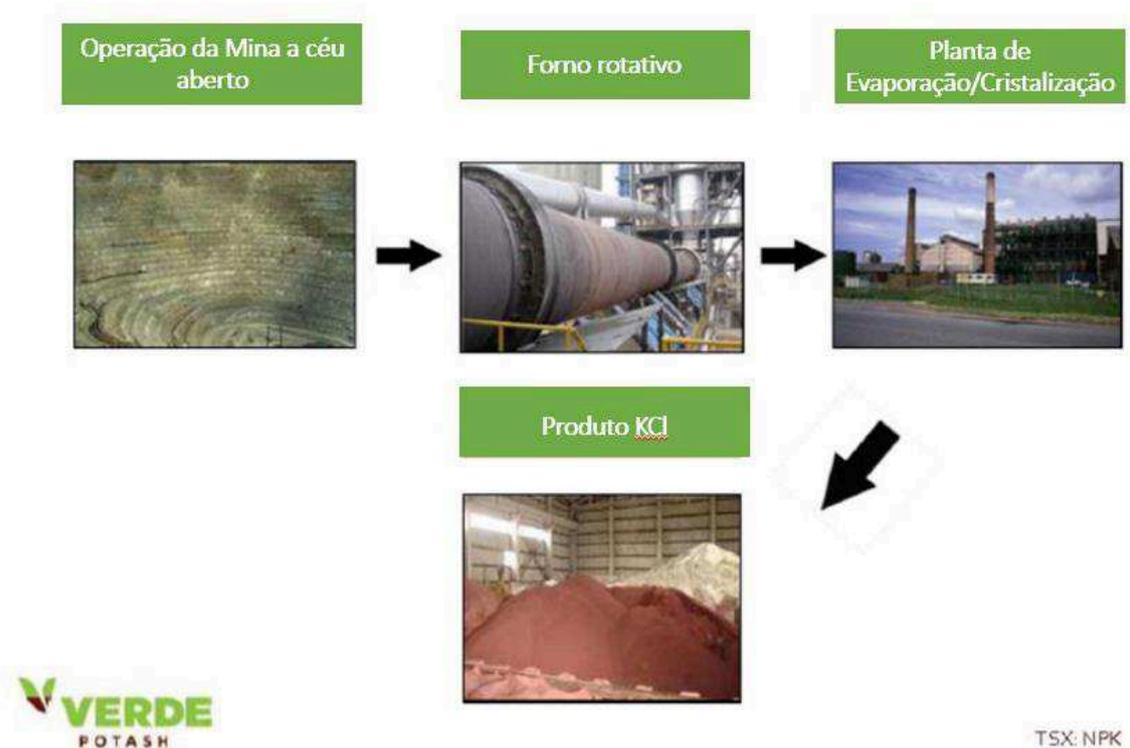


Figura 2.7- Fluxograma do processo produtivo do cloreto de potássio a partir do Verdete (VERDE POTASH CORPORATE PRESENTATION, 2013- modificado).

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Fluxograma do trabalho

O trabalho foi realizado em três etapas diferentes, na etapa 1 foi realizada a obtenção e caracterização do Verdete, na etapa 2 foram realizados os testes de flotação com as amostras do minério *in natura* e na etapa 3, foi feita a calcinação do Verdete com  $MgCl_2$  e  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  e a flotação dos produtos da calcinação. A caracterização do minério foi feita por Análise Granulométrica, Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimétrica Derivada (DTG). A calcinação foi realizada em forno mufla e a flotação das amostras em célula de bancada.

#### 3.2. Etapa 1: Obtenção e Caracterização do Verdete

##### 3.2.1. Obtenção do minério

Para o desenvolvimento deste estudo três amostras de Verdete foram coletadas em três diferentes pontos da região central de Minas Gerais nos municípios de Cedro do Abaeté e Quartel de São João. A localização dos pontos de coleta pode ser vista no mapa da Figura 3.1 e suas respectivas coordenadas na Tabela 3.1.

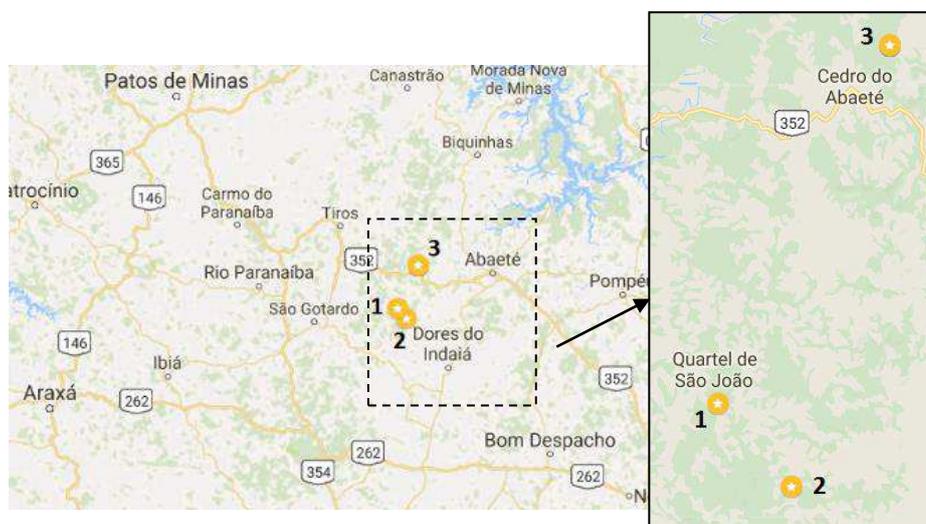


Figura 3.1- Mapa da localização dos pontos de coleta das amostras de Verdete, nos Municípios de Cedro do Abaeté e Quartel de São João, em Minas Gerais, Brasil.

Tabela 3.1- Coordenadas dos pontos de coleta das amostras de Verdete, nos municípios de Cedro do Abaeté e Quartel de São João, em Minas Gerais, Brasil.

Região	Coordenada UTM (Fuso 23 K Sul)	
	Longitude (Y)	Latitude (X)
1	7865844	422460
2	7869386	419306
3	7884678	426568

Em cada região a coleta da amostra foi realizada aleatoriamente na paisagem, a partir do afloramento da rocha na superfície. Com auxílio de picareta, as rochas eram quebradas no local e ensacadas. Em cada região, coletou-se uma amostra de aproximadamente 10 kg de rocha.

### 3.2.2. *Preparação da amostra para caracterização*

Nesta etapa o material coletado nas três regiões foi preparado para a etapa de caracterização. Inicialmente as pedras foram cominuídas, com auxílio de moinho de martelos do Laboratório de Automação Industrial, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. O produto da primeira moagem, era novamente alimentado ao moinho, para obtenção de frações ainda menores do minério. O produto desta segunda moagem foi peneirado a seco em 6 frações granulométricas distintas: +35# (0,500 mm), +60# (0,250 mm), +100# (0,149 mm), +200# (0,074 mm), -200# (0,074 mm) e -325# (0,044 mm). Nesta separação por tamanho de partícula foi empregado um conjunto de peneiras da série Tyler e as frações obtidas foram utilizadas para a etapa de caracterização do minério.

### 3.2.3. *Caracterização granulométrica do Verdete*

Foi determinada por meio da técnica de difração de raios *laser*, a distribuição granulométrica da fração passante em 100# (0,149 mm), já que esta foi utilizada nos testes de flotação e proveniente da região 3. Como as três regiões apresentaram pouca ou quase nenhuma diferença em sua composição química, principalmente em teores de  $K_2O$ , selecionou-se a região 3 de forma aleatória. A fração analisada foi obtida por peneiramento a úmido em moinho de bolas.

Utilizou-se o equipamento analisador de tamanho de partícula Malvern Mastersizer 2000 Ver. 5.60 para obtenção dos dados de distribuição granulométrica, e a relação dos diâmetros de partículas e suas correspondentes frações volumétricas acumulativas. As análises foram realizadas no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Através dos dados de distribuição granulométrica e frações acumulativas, foram testados os principais modelos de distribuição de tamanho de partículas: GGS (Gates-Gaudim-Shaumann), RRB (Rosin-Rammler-Bennet) e Sigmoide. O modelo que melhor se ajustou aos dados, foi o modelo GGS, dado pela Equação 3.1. Seus parâmetros foram estimados utilizando o *software* STATISTICA® 7.0, nele  $D$  é o diâmetro de partícula,  $X$  é a fração acumulativa,  $k$  e  $m$  os parâmetros estimados.

$$X = \left( \frac{D}{k} \right)^m \quad (3.1)$$

Como diâmetro representativo, calculou-se o diâmetro médio de Sauter ( $D_{32}$ ), através da Equação 3.2.

$$D_{32} = \frac{1}{\sum_{n=1}^i \frac{x_n}{D_n}} \quad (3.2)$$

Sendo:

$$\bar{D}_n = \frac{D_{n-1} + D_n}{2} \quad (3.3)$$

#### **3.2.4. Caracterização Química: Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva**

A composição química do Verdete nas frações granulométricas +35# (0,500 mm), +60# (0,250 mm), +100# (0,149 mm), +200# (0,074 mm), -200# (0,074 mm) das regiões 1, 2 e 3, foi determinada pela técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (FRX). A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário II da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Parte das amostras analisadas foram preparadas por prensagem sob pressão e outras foram fundidas. As pastilhas obtidas foram analisadas em espectrofotômetro de fluorescência de raios X BRUKER, modelo S8 TIGER.

Através da técnica de FRX é possível identificar de forma qualitativa os elementos químicos presentes na amostra de Verdete *in natura*, como também quantificá-los, já que ela estabelece a proporção em que cada um se encontra presente na amostra.

### 3.2.5. Caracterização Mineralógica: Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma das técnicas analíticas mais difundidas para caracterização mineralógica, pois engloba a identificação dos minerais de minério e da ganga.

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando difratômetro de raios X de fabricação Shimadzu, modelo XRD 6000. As condições de medição ajustadas no equipamento estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2- Condições de medição do difratômetro de raios X.

<b>Tubo de raio X</b>	
Alvo	Cu
Voltagem	40,0 kV
Corrente	30 mA
<b>Fendas</b>	
Fenda de divergência	1°
Fenda de dispersão	1°
Fenda de recebimento	0,3 mm
<b>Digitalização</b>	
Eixo de movimentação	Theta-2Theta
Faixa de varredura	10.000 – 80.000
Modo de varredura	Contínua
Velocidade de varredura	2 °/min
Passo de amostragem	0,02°
Tempo predefinido	0,6 s

### 3.2.6. *Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)*

As análises de termogravimetria foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo DTG-60H. A taxa de aquecimento foi de 20°C/min até 1200°C, utilizou-se porta amostra de alumínio em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min. Durante os testes, a massa das amostras das regiões 1, 2 e 3 foram de 6,655 mg, 6,891 mg e 7,108 mg, respectivamente.

Os dados de perda de massa e aumento de temperatura obtidos a partir da análise termogravimétrica foram tratados no *software* OriginPro® 8.5 e a derivada da curva da massa em função da temperatura foi plotada, obtendo-se a derivada primeira da análise termogravimétrica.

### 3.3. **Etapa 2: Flotação do minério *in natura***

#### 3.3.1. *Preparação da amostra*

A preparação das amostras para flotação foi feita utilizando as facilidades do Laboratório de Tratamento de Minérios, do Centro Federal de Educação Tecnológica, Unidade Araxá (MG). As etapas de beneficiamento se iniciaram com a cominuição do material, em seguida o peneiramento do produto cominuído, homogeneização em pilha e, por fim, quarteamento da amostra para flotação. Utilizou-se, nesta etapa, a amostra de Verdete *in natura* proveniente da Região 3.

##### 3.3.1.1. *Moagem*

Nesta etapa a moagem foi realizada a úmido com 10 kg de verdete *in natura* em moinho de bolas (Figura 3.2), com dimensões de 590 mm de comprimento e 570 mm de diâmetro, volume de 151 L e a 60% da velocidade crítica, ou seja uma rotação de 33 rpm.

Inicialmente 6,550 kg de minério foram alimentados ao moinho, em seguida os corpos moedores (bolas) e por último água, até o nível das bolas. A moagem foi interrompida após 5 min e o produto recolhido em baldes, assim como as bolas, que

eram lavadas e depois realimentadas ao moinho. Em seguida, o mesmo procedimento foi feito com os outros 3,450 kg de minério.



Figura 3.2- Moinho de bolas (CEFET-Araxá).

### 3.3.1.2. *Peneiramento*

A granulometria do produto da moagem foi ajustada para a flotação através do peneiramento a úmido em uma peneira circular de 100#, abertura de 0,149 mm, na série Tyler. O peneiramento foi feito na pia com água da torneira (Figura 3.3) e após o peneiramento, o material passante em 100# foi levado para secagem em estufa durante 12 h a 120°C.



Figura 3.3- Peneiramento a úmido

### 3.3.1.3. *Homogeneização e Quarteamento*

Primeiramente, foi feita a homogeneização de aproximadamente 6,775 kg de verdete com o objetivo de obter uma distribuição mais uniforme dos constituintes. O procedimento foi feito por tombamento do material em uma lona, formando uma pilha cônica (Figura 3.4). Em seguida, as pontas opostas da lona eram unidas e após 8 repetições o material encontrava-se misturado e pronto para a etapa seguinte.



Figura 3.4- Pilha cônica de material tombada sobre a lona.

Posteriormente, com auxílio de empilhadeira, uma pilha horizontal foi formada (Figura 3.5), medida com trena (Figura 3.6) e em seguida quarteada, em duas partes iguais no sentido vertical (Figura 3.7). A medida do comprimento da pilha foi de aproximadamente 6,7 m (670 cm). Após a medição, a pilha foi quarteada, em 16 frações, igualmente divididas, com aproximadamente 400 g cada.



Figura 3.5- Formação de pilha horizontal com auxílio de empilhadeira.



Figura 3.6- Comprimento da pilha medido.



Figura 3.7- Quarteamento da pilha vertical.

### 3.3.2. Testes de flotação

#### 3.3.2.1. Reagentes de Flotação

Os critérios para escolha dos reagentes foram baseados na flotação de silicatos. Nestes sistemas, as aminas e os ácidos carboxílicos, são os principais reagentes utilizados (VIANA, ARAÚJO e PERES, 2013).

Outro fator importante para a escolha dos reagentes de flotação é que o beneficiamento do feldspato potássico (mineral presente no Verdete *in natura*) é feito através da separação entre o feldspato e os silicatos por flotação reversa de mica e silicatos, em que primeiramente a mica é flotada, utilizando amina como coletor. Posteriormente, flota-se os silicatos portadores de ferro com coletores do tipo sulfonatos (EL-SALMAWY, NAKAHIRO e WAKAMATSU, 1993).

A escolha da amina como coletor, foi baseada também nos coletores utilizados no processo de flotação da silvita. As alquilaminas são os coletores mais utilizados no processo de flotação deste mineral. Segundo Nascimento, Monte e Loureiro (2008), numa típica flotação de silvinita, por exemplo, utiliza-se misturas de aminas com a seguinte composição: 5% de  $C_{14}-NH_3Cl$ , 30% de  $C_{16}-NH_3Cl$  e 65% de  $C_{18}NH_3Cl$ .

Ao se tratar dos depressores, destacam-se os depressores orgânicos, em especial, o amido de milho, tradicionalmente utilizado como depressor de minerais de ganga na flotação de fosfatos (QUEIROZ, 2003). Já o silicato de sódio é, provavelmente, um dos

produtos químicos mais utilizados na flotação mineral, como depressor, em especial, no processamento do minério de ferro e no beneficiamento de calcita e quartzo. Sua ampla utilização na indústria está relacionada com as suas propriedades originais, como: estabilidade química, viscosidade, capacidade de polimerização e modificador de cargas superficiais (SILVA, 2011)

Os reagentes utilizados (coletor, depressor e regulador de pH) nos testes de flotação do presente trabalho e suas respectivas especificações, encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3- Reagentes de flotação.

Reagentes de Flotação	
<b>Coletor</b>	<b>Especificações</b>
Óleo vegetal (Ácido graxo de arroz)	Fornecido pela Vale Fertilizantes Araxá/MG
Amina FLOTIGAM EDA	Produto comercial Clariant
Ácido oleico	Fornecido pelo CEFET Araxá/MG
<b>Depressor</b>	<b>Especificações</b>
Fubá de Milho	Fornecido pelo CEFET Araxá/MG
Silicato de sódio	Fornecido pelo CEFET Araxá/MG
<b>Regulador de pH</b>	<b>Especificações</b>
Hidróxido de sódio	Solução a 10%

### 3.3.2.2. *Saponificação do Óleo de Arroz e do Ácido Oleico*

Pesava-se, primeiramente, 5 g de óleo/ácido em um béquer de vidro e se a presença de sedimentos fosse notada, o óleo era aquecido até a temperatura de 60°C. Em um novo béquer, pesava-se 7,85 g de água de torneira e em outro pesava-se mais 180 g de água de diluição. Finalmente, pesava-se 7,15 g de solução de NaOH a 10%.

Adicionava-se os 7,85 g de água no béquer contendo a solução de NaOH, em seguida a mistura era colocada sobre agitação em um agitador magnético, com chapa de aquecimento. A temperatura era controlada com auxílio de termômetro, inserido diretamente dentro da mistura, até que a temperatura atingisse 65°C. O mesmo procedimento de agitação e aquecimento foi feito com o béquer contendo o óleo/ácido.

Ao atingir esta temperatura, a solução de NaOH era adicionada ao béquer contendo o apenas o óleo/ácido e a mistura era aquecida rapidamente até 70°C, mantendo-se a temperatura e a agitação durante 15 min.

Após os 15 min, o aquecimento era desligado e os 180 g de água de diluição adicionado ao produto da reação. A solução era, então, colocada novamente sobre agitação, por mais 10 min. Enfim, uma solução com concentração final de 2,5% de coletor era obtida.

#### 3.3.2.3. *Diluição da Amina*

Pesava-se 5 g de amina FLOTIGAM EDA em um béquer e em seguida, transferia o conteúdo para um balão volumétrico de 250 mL. Adicionava-se água ao balão até completar seu volume. O balão era agitado manualmente até homogeneização da mistura. Por fim, era obtida uma solução de amina a 2%.

#### 3.3.2.4. *Gelatinização do Fubá de Milho*

Eram pesados, separadamente, 5 g de fubá de milho, 45 g de água de torneira, 104,16 g de água de diluição e 12,5 g de solução de NaOH (10%), em 4 béqueres distintos.

Primeiramente, misturava-se os 45 g de água de torneira ao fubá de milho, promovendo a dissolução do milho na água, com auxílio de agitador mecânico em uma rotação mínima de 147 rpm durante 3 min. Na sequência, os 12,5 g de solução de NaOH eram adicionados ao béquer contando o fubá dissolvido, mantendo constante a agitação de 1462 rpm durante 10 min. Por fim, adicionava-se os 104,16 g de água de diluição, mantendo-se a agitação em 1614 rpm por mais 10 min. A solução final de depressor obtida era de 3% em peso.

#### 3.3.2.5. *Diluição do Silicato de Sódio*

Para a solução do depressor a ser diluída, pesou-se 3 g de silicato de sódio em um béquer, em seguida, adicionou-se a solução a um balão volumétrico de 100 mL. Na sequência, água era adicionada ao balão até completar seu volume e agitação do sistema foi feita até completa homogeneização da solução. A concentração final do depressor obtida era de 3% (peso).

### 3.3.2.6. *Planejamento dos testes de flotação com Verdete in natura*

Os testes de flotação foram realizados com 379,2 g de minério e planejados, de forma que, todos os reagentes de flotação foram testados, coletores e depressores associados entre si e a dosagem de amina variada, como pode ser visto na Tabela 3.4.

Tabela 3.4- Dosagem e massa de reagente para cada teste. Coletor: Óleo de arroz (\*) e Amina FLOTIGAM EDA. Depressor: Fubá de Milho e Silicato de sódio (+).

<b>Teste</b>	Dosagem do coletor (g/t)	Dosagem do depressor (g/t)	Massa de solução de coletor (g)	Massa de solução de depressor (g)
<b>1</b>	*500	300	3,52	2,26
<b>2</b>	200	300	2,90	2,26
<b>3</b>	300	300	3,40	2,26
<b>4</b>	100	300	2,40	2,26
<b>5</b>	500	+300	4,40	2,26
<b>6</b>	200	+300	2,90	2,26
<b>7</b>	100	+300	2,40	2,26

### 3.3.2.7. *Condicionamento do minério*

Na etapa de condicionamento do minério as partículas minerais entram em contato com os reagentes antes que o processo de flotação se inicie, visando deprimir a adsorção do coletor sobre a superfície da ganga e induzir a hidrofobicidade dos minerais de interesse.

Inicialmente, foi inserido na cuba de flotação a amostra de 379,2 g de minério (*Verdete in natura*) e em seguida mais 379,2 g de água, formando uma polpa com 50% de sólidos no interior da cuba da célula de flotação. Utilizou-se célula de flotação do tipo Denver (Figura 3.8). Nesta etapa, utilizou-se uma cuba de metal com volume útil de 1500 mL (Figura 3.9).



Figura 3.8- Célula de flotação Denver.



Figura 3.9- Cuba de metal da célula de flotação (11x10x12) cm.

O rotor da célula trabalha a uma velocidade de aproximadamente 1100 rpm e promove a mistura do minério com a água. Antes da adição do primeiro reagente, o pH da polpa foi ajustado em torno de 10,0, adicionando-se solução de hidróxido de sódio (NaOH, solução a 10% v/v). O monitoramento do pH foi feito com auxílio de pHmetro digital de bancada HANNA-Edge durante 5 min.

Após os 5 min, o depressor foi o primeiro reagente a ser adicionado a polpa, sendo condicionado por mais 5 minutos e mantendo o pH em 10. Em seguida o coletor foi adicionado e condicionado por mais 3 min. Ao final da adição dos reagentes de flotação, adicionava-se a água de diluição, inicialmente apenas uma parte do volume total.

Como a densidade da água considerada neste caso foi  $1 \text{ g/cm}^3$ , pesou-se 758,78 g de água de diluição. Inicialmente, foi adicionada ao sistema 500 mL da água de diluição, reduzindo a porcentagem de sólidos durante os testes de flotação. A mesma esteve em 43% de sólidos, durante a prática em questão. Os outros 258,78 ml foram reservados em uma pisseta de plástico. Antes que se iniciasse a flotação, o pH foi novamente ajustado em 10,0.

#### 3.3.2.8. *Flotação*

Após o condicionamento, a flotação teve início a partir do momento em que o ar foi injetado na célula. As bolhas formadas na parte superior da célula e que carregavam

o material flotado, eram recolhidas com auxílio de uma espátula de metal. As bolhas eram lavadas com os 258,78 ml de água de diluição reservados, para que o volume de polpa não transbordasse. O material foi coletado até que a espuma apresentasse coloração bem clara, isenta de sólidos. O material afundado e o flotado foram identificados, secos em estufa e tiveram sua massa aferida em uma balança semi-analítica após o período de secagem. A partir das massas obtidas, a recuperação de cada teste foi calculada pela Equação 3.3.

$$R = \frac{m_f}{m_f + m_{nf}} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

R= recuperação em massa;

$m_f$ = massa de flotado;

$m_{nf}$ = massa de não flotado (afundado);

As caracterizações química e mineralógica dos produtos da flotação foram feitas seguindo o mesmo procedimento citado na Etapa 1 da metodologia deste trabalho.

### 3.4. Etapa 3: Flotação Verdete calcinado

#### 3.4.1. Calcinação do minério

A calcinação do minério foi feita em forno Mufla Magnus Analógico com temperatura máxima de 1200°C (Figura 3.10), na presença dos reagentes cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) e cloreto de cálcio hidratado ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ).



Figura 3.10- Forno Mufla Magnus (CEFET-Araxá).

Antes do início da calcinação dos reagentes com o minério, foi feita a secagem de 700 g de cloreto de magnésio pentahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) em cadinhos de porcelana e utilizando o mesmo forno. Foram feitas 4 calcinações (200 g, 200 g, 200 g e 100 g) a  $600^\circ\text{C}$ , cada uma por 1 hora, com rampa de aquecimento linear com duração de 30 min, mantendo a amostra na temperatura máxima ( $600^\circ\text{C}$ ) durante 10 min.

A calcinação do verdete com o reagente seco ( $\text{MgCl}_2$ ) foi feita a  $900^\circ\text{C}$ , nas mesmas condições citadas anteriormente. Foram feitas 5 calcinações, em cada uma pesava-se 100 g de minério em um cadinho e mais 35 g de reagente eram adicionados ao minério, homogeneizados com espátula de metal e levados para o forno. Logo após o período de calcinação, o material era retirado do cadinho e pesado.

A calcinação do minério com o segundo reagente ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) seguiu o mesmo procedimento já abordado, entretanto foram feitos dois blocos de testes distintos. No primeiro, 3 testes com 100 g de verdete e 54,4 g de reagente e no segundo bloco, foram realizados mais 3 testes com 150 g de verdete e 81,6 g do reagente. Um aspecto relevante desse ensaio é que ocorreu a sinterização da amostra após a calcinação, foi gerado um produto reacional compacto e com a geometria do cadinho (Figura 3.11). Tal ocorrência, dificultou a remoção do produto, necessitando do auxílio de grau e pistilo para fragmentação da amostra. Nofal (2014) observou a ocorrência do mesmo fenômeno nos seus ensaios de calcinação com Verdete *in natura*, porém na ausência de reagentes.



Figura 3.11- Produto da calcinação sinterizado.

#### **3.4.2. Flotação Verdete calcinado**

Nesta etapa, o procedimento e os cálculos são semelhantes a Etapa 2 deste trabalho (flotação do minério *in natura*), assim como a caracterização do produto de

flotação. A diferença está na dimensão da cuba de flotação utilizada, que neste momento possuía volume útil de 1200 mL.

A massa de sólido alimentada nos testes de flotação nesta etapa também foi menor, 200 g de minério calcinado. Para manter 50% de sólidos no condicionamento, o volume de água adicionado no condicionamento foi de 200 mL (Figura 3.12) e para etapa de flotação mais 400 mL de água de diluição foram adicionados, reduzindo a porcentagem de sólidos para 33%. Na Figura 3.13 pode ser visto o momento de remoção da camada de espuma, após o início da flotação do minério calcinado.



Figura 3.12- Condicionamento do minério calcinado



Figura 3.13- Remoção da camada de espuma

Os testes de flotação dos produtos da calcinação do Verdete, foram planejados, de acordo com o tipo e a dosagem dos reagentes, como pode ser visto na Tabela 3.5.

Tabela 3.5- Planejamento dos testes de flotação com os produtos da calcinação do Verdete com  $MgCl_2$  e  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ .

<b>Produto calcinado com <math>MgCl_2</math></b>				
<b>Teste</b>	<b>Coletor</b>	<b>(g/t)</b>	<b>Depressor</b>	<b>(g/t)</b>
1	Amina	1000	Fubá de milho	300
2	Amina	500	Fubá de milho	300
3	Ácido oleico	500	Fubá de milho	300
<b>Produto calcinado com <math>CaCl_2 \cdot 2H_2O</math></b>				
<b>Teste</b>	<b>Coletor</b>	<b>(g/t)</b>	<b>Depressor</b>	<b>(g/t)</b>
1	Amina	1000	Fubá de milho	300
2	Amina	500	Fubá de milho	300
3	Ácido oleico	500	Fubá de milho	300
4	Ácido oleico	1000	Fubá de milho	300

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Resultados Etapa 1: Caracterização do Verdete *in natura*

##### 4.1.1. Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica do Verdete coletado na região 3 na fração passante em 100# (0,149 mm), obtida após o peneiramento a úmido, foi determinada pela técnica de difração de raios laser. A análise dos resultados indica que a rocha, após a etapa de moagem, possui larga variação na dimensão das partículas, de modo que 50% das partículas da rocha possuem granulometria menor que 36  $\mu\text{m}$  (0,036 mm).

Os resultados da regressão, com quadrado do coeficiente de correlação, parâmetros do modelo e desvio padrão, para o modelo GGS (Gates-Gaudin-Shaumann), que melhor se ajustou aos dados experimentais, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Resultados da regressão para o modelo RRB

Resultado Regressão Não-Linear		
$r^2$	0,995	
Parâmetro ajustado	$k$ ( $\mu\text{m}$ )	$m$
Valor	94,93	0,65
Desvio Padrão	2,01	0,01

O gráfico da Figura 4.1 apresenta os dados de distribuição granulométrica obtidos a partir do Verdete *in natura*, assim como o melhor ajuste para os dados (Modelo GGS). A partir dos dados de distribuição granulométrica do Verdete, o diâmetro médio de Sauter ( $D_{32}$ ) obtido foi de 21,925  $\mu\text{m}$  (0,0219 mm).

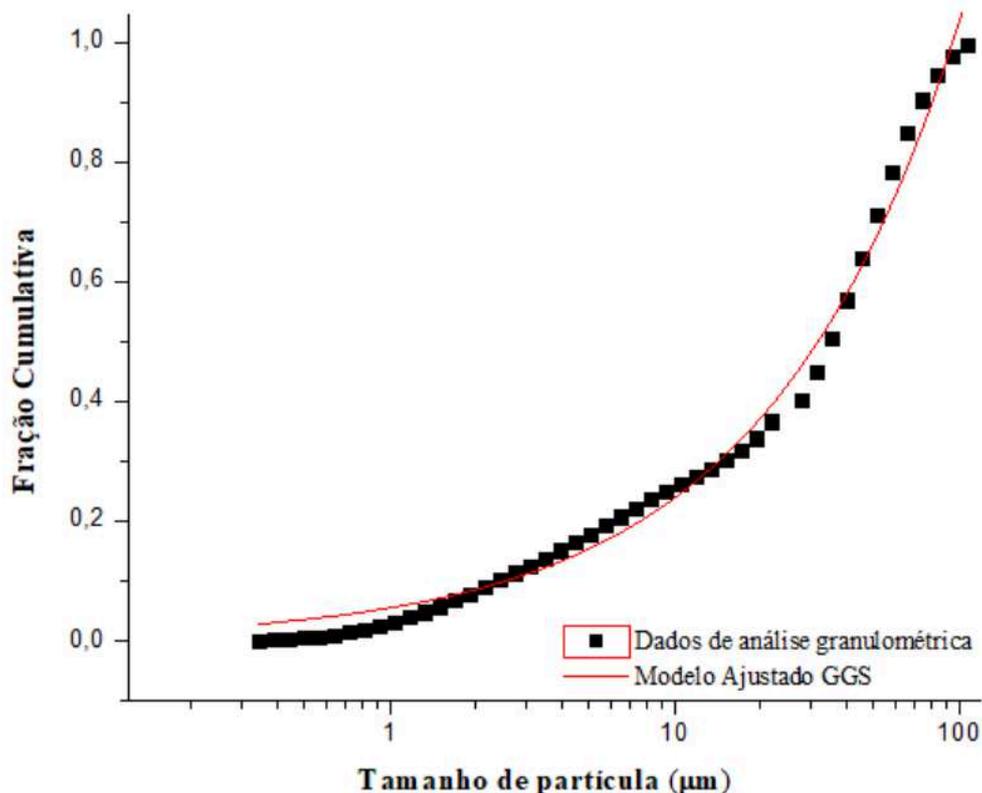


Figura 4.1 - Dados de distribuição granulométrica e ajuste pelo modelo RRB.

#### 4.1.2. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

Através da técnica analítica de Fluorescência de Raios X (FRX) foi possível avaliar de forma quantitativa a composição química da amostra de Verdete *in natura*. Na Tabela 4.2 está expressa a distribuição em massa dos óxidos presentes no Verdete, proveniente da Região 3, em 5 frações granulométricas distintas.

Os resultados de composição química obtidos para as 3 regiões de coleta das amostras de Verdete, mostraram-se muito semelhante em todas as frações, mantendo o teor dos óxidos analisados bem próximo, principalmente em relação a composição de potássio ( $K_2O$ ). Justificando assim, a escolha aleatória da região 3 para execução da parte experimental, tanto de caracterização do minério como de flotação das amostras.

As análises realizadas com as amostras das regiões 1 e 2, são encontrados nas tabelas AT1 e AT2 do apêndice e tal semelhança pode ser comprovada, comparando os resultados da Tabela 4.2 abaixo com os resultados apresentados no apêndice para as regiões 1 e 2.

Tabela 4.2- Resultados de FRX: distribuição em massa dos óxidos presentes no Verdete *in natura* (Região 3), em cinco frações granulométricas distintas.

Óxido	Fração granulométrica (#)				
	+35	-35 +60	-60 +100	-100 +200	-200
SiO <sub>2</sub>	61,46	61,91	61,54	61,18	61,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,85	15,80	15,74	15,70	14,62
K <sub>2</sub> O	11,50	11,41	11,34	11,41	11,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,52	7,60	7,34	7,49	7,12
MgO	3,07	3,11	3,01	3,06	3,01
TiO <sub>2</sub>	0,95	0,96	0,95	0,94	0,90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,16	0,18	0,18	0,14
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17	-	0,13	0,15	-
MnO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
CaO	0,05	0,05	0,09	0,16	0,31
SO <sub>3</sub>	-	-	-	0,03	-
BaO	-	-	-	-	0,08
CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,06
Rb <sub>2</sub> O	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03
ZrO <sub>2</sub>	0,03	0,03	0,03	0,03	-
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
NiO	0,01	0,01	0,01	-	0,01
CuO	0,01	0,01		0,01	0,01
Br	0,68	1,00	0,82	0,33	1,09
Cl	-	-	-	-	0,05

Observa-se pela análise que a amostra de Verdete é enriquecida em potássio em todas as frações. O teor acima de 11% evidencia o potencial da mesma na produção de fertilizantes, uma vez que para produzir considera-se um teor de corte acima de 10% (ACROYD *et al.*, 2014).

Além de K<sub>2</sub>O as frações da amostra são constituídas basicamente de SiO<sub>2</sub> (teor acima de 61%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (teor médio de 15,5%), além de outros nutrientes em menor quantidade, como Magnésio (teor médio de 3%) e Ferro (teor acima de 7%).

A composição da amostra de Verdete da Região 3 na fração -200# (última coluna da Tabela 4.2) mostra-se semelhante a alguns resultados encontrados na

literatura, como o de SILVA *et al.* (2012) e MOREIRA *et al.* (2016), conforme dados reproduzidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3– Comparação entre os resultados de fluorescência de raios X obtidos neste trabalho (óxidos com porcentagem acima de 1%) com a literatura.

Óxido	Este trabalho	Silva <i>et al.</i> (2012)	Moreira <i>et al.</i> (2016)
	Fração mássica (%)		
SiO <sub>2</sub>	61,32	64,65	59,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,62	13,52	15,61
K <sub>2</sub> O	11,16	6,95	9,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,12	5,71	6,86
MgO	3,01	1,98	2,90

Nota-se que a composição química dos óxidos de silício, alumínio, ferro e magnésio apresentaram pouca variação em suas porcentagens quando comparados entre si. O fato da análise química do K<sub>2</sub>O no trabalho de SILVA *et al.* (2012) apresentar porcentagem inferior a 8%, está associado a variações litológicas, uma vez que observa-se redução de teor nas rochas aflorantes, devido ao maior grau de intemperismo sobre elas (MOREIRA *et al.*, 2016).

#### 4.1.3. Difração de Raios X

A Figura 4.2 mostra o difratograma de raios X do Verdete *in natura* da Região 3, na fração granulométrica -200#, assim como os difratogramas de raios X padrão de um feldspato potássico (neste caso uma ortoclase, ICSD 31134), moscovita (ICSD 25803), glauconita (ICSD 166961) e quartzo (ICSD 174), obtidos na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Conforme mostrado na Figura 4.2, o Verdete é constituído por quartzo (SiO<sub>2</sub>), micas, sendo elas glauconita (K<sub>2</sub>(MgFe)<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>) e moscovita (KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>) e feldspato potássico (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).

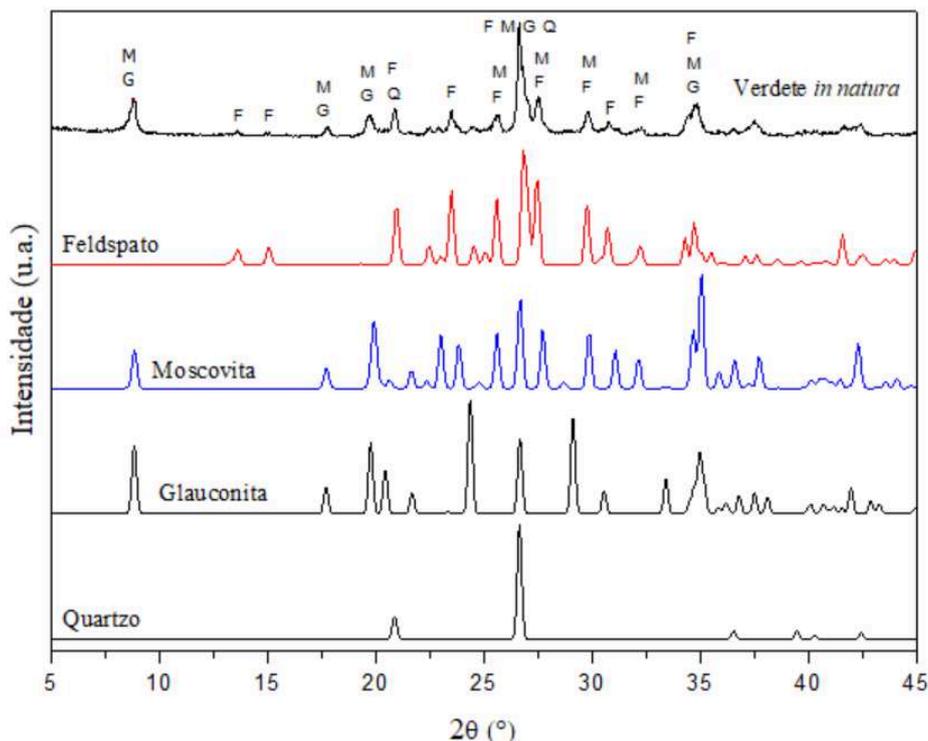


Figura 4.2- Difratoograma de raios X para a amostra de Verdete de Cedro do Abaeté (Região 3, -200#) e difratogramas padrão do feldspato potássico (F), moscovita (M), glauconita (G) e quartzo (Q).

O Verdete apresenta linhas de difração em aproximadamente  $13,6^\circ$  e  $15^\circ$ , correspondentes aos planos de difração (0 0 1) e (0 2 0) (linha em  $13,6^\circ$ ) e (1 -1 -1) e (1 1 1) (linha em  $15^\circ$ ), do feldspato potássico.

No caso das micas, como a glauconita e a moscovita possuem grande semelhança estrutural, existe certa dificuldade em distinguir suas respectivas contribuições no difratograma de raios X do verdete. Ambos minerais são silicatos lamelares hidratados de potássio e ferro, com lamelas compostas por 3 folhas (2 tetraédricas e 1 octaédrica), sendo que, nelas ocorre a substituição isomórfica de mais da metade dos íons  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{2+}$  (GAMERO *et al.*, 2004). As linhas de difração de raios X em  $8,8^\circ$ ,  $17,7^\circ$  e  $19,7^\circ$  são características tanto da moscovita quanto da glauconita, indicando que o verdete pode ser constituído pelos dois minerais ou por cada um dos dois separadamente. A ausência da linha de difração em aproximadamente  $29,1^\circ$ , característica dos planos de difração (1 -1 2) e (1 1 2) da glauconita, indica que o mineral está presente em menores quantidades, de forma que a mica preponderante na amostra de verdete é a moscovita.

A linha de difração em  $21^\circ$  corresponde aos planos de difração (1 -1 0) e (0 1 0) do quartzo. Já a linha de difração em  $26,6^\circ$ , é característica de uma sobreposição de planos de difração do quartzo, sendo assim os picos em  $21^\circ$  e  $26,6^\circ$  apontam a presença da estrutura do quartzo na composição mineralógica do Verdete.

#### 4.1.4. Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas de TGA/DTG do Verdete *in natura*, da Região 3 na fração passante em 200#, em função da temperatura estão representadas na Figura 4.3 e através da derivada primeira da análise termogravimétrica (DTG) é possível identificar as temperaturas correspondentes ao início e ao final de cada evento térmico.

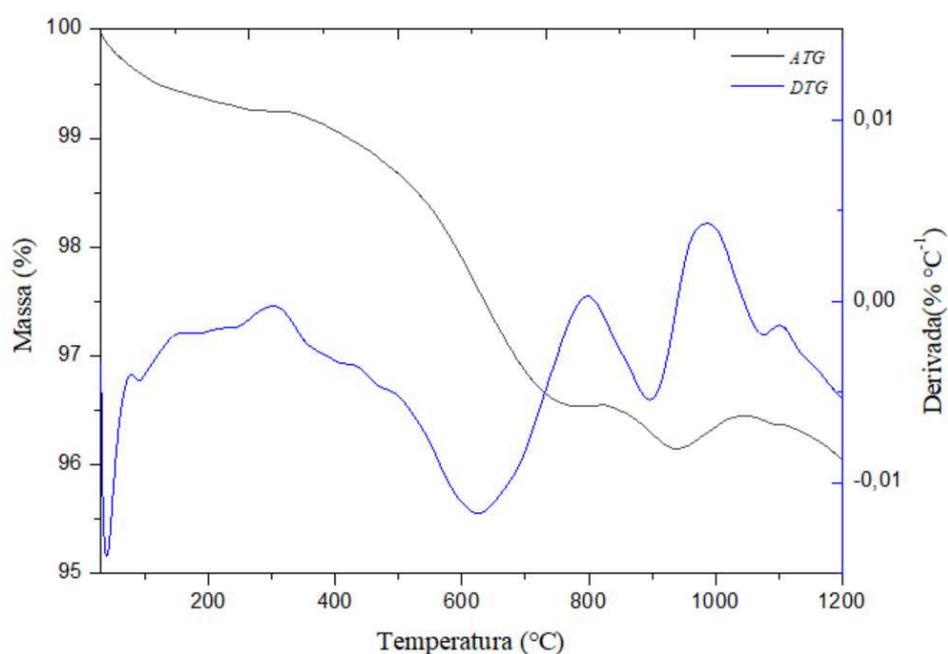


Figura 4.3- Análise termogravimétrica e derivada primeira da análise termogravimétrica do Verdete *in natura* (Região 3, fração -200#).

Observa-se, pela curva de TGA, a perda de massa do Verdete em três eventos térmicos distintos, em  $100^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ . Em geral, a perda total de massa do Verdete durante todo aquecimento foi muito pequena, apenas 4% da massa total analisada foi perdida durante o teste.

Pode-se atribuir a perda de massa da amostra, em aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ , a liberação de  $\text{H}_2\text{O}$  por evaporação. As atribuições para perdas de massa nas temperaturas acima de  $100^\circ\text{C}$  são baseadas no trabalho de Moretti (2012), de calcinação do Verdete

em diferentes faixas de temperatura, com o objetivo de analisar a solubilidade do potássio (K) presente no minério após o tratamento térmico. De acordo com sua pesquisa, o autor observou que até a temperatura de 400°C, o aumento na solubilidade do verdete é muito pequeno, indicando que provavelmente não ocorre alteração na estrutura cristalina dos minerais. Já na faixa de temperatura entre 600°C e 800°C observou-se o maior efeito da calcinação na disponibilidade do K, principalmente em 600°C, sendo esta a temperatura que proporcionou maior mudança estrutural do minério.

Outro trabalho realizado utilizando o efeito do tratamento térmico sobre um concentrado natural de glauconita, para critério de caracterização da matéria-prima foi o de Nofal (2014). O concentrado natural foi aquecido até 1000°C e a perda de massa total foi de aproximadamente 5%, valor muito próximo a perda de massa observada para o Verdete quando aquecido até a temperatura de 1200°C, durante a análise termogravimétrica. Além disso, de acordo com a autora, é possível comentar que o tratamento térmico na temperatura de 1000°C, pode ter sido responsável pela quebra de ligações O-H presentes na amostra natural, ocasionando a liberação de hidrogênio.

De acordo com Tedrow (1966), a glauconita apresenta quatro curvas endotérmicas em sua DTA (Análise Térmica Diferencial). Entre 150°C e 360°C, ocorre evaporação de H<sub>2</sub>O de suas interfaces e os picos endotérmicos em 560°, 925° e 975°C correspondem à desidroxilação da estrutura glauconítica. Em relação a moscovita, que se trata de uma mica trioctaédrica, seu comportamento térmico é controlado pelos cátions octaédricos e intercalares, uma vez que o tipo de cátion octaédrico é o que define a temperatura de desidroxilação (FANNING *et al.*, 1989; JACKSON, 1975).

A TGA e a DTG também foram feitas com as amostras coletadas nas Regiões 1 e 2 e na fração -200# (Figuras A1 e A2, apêndice). Assim como na Região 3, a perda de massa total das outras duas regiões também foi de aproximadamente 4% e verificou-se a ocorrência dos mesmos eventos térmicos nas temperaturas de 100°C, 600°C e 900°C.

#### **4.2. Resultados Etapa 2: flotação do Verdete *in natura***

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de recuperação em massa dos sete testes de flotação realizados com a amostra de Verdete *in natura* coletada na Região 3 e na fração passante em 100#.

Tabela 4.4- Resultados de recuperação em massa dos testes de flotação com Verdete *in natura* (Região 3, fração -100#).

Teste	Coletor	(g/t)	Depressor	(g/t)	Flotado (g)	Não Flotado (g)	Total (g)	R (%)
1	Óleo vegetal	500	Fubá de milho	300	-	372	372	0
2	Amina	200	Fubá de milho	300	114	258	372	31
3	Amina	300	Fubá de milho	300	130	242	372	35
4	Amina	100	Fubá de milho	300	82	292	374	22
5	Amina	500	Silicato de sódio	300	190	166	356	53
6	Amina	200	Silicato de sódio	300	110	262	372	30
7	Amina	100	Silicato de sódio	300	90	282	372	24

Analisando os resultados de recuperação em massa da Tabela 4.4, observa-se que apenas o teste 5 apresentou recuperação significativa (53%), enquanto nos outros a recuperação manteve-se entre 22 e 35%. Nota-se, que no caso do teste 1, a amostra de Verdete não flutuou nas condições em que o teste foi realizado, pois nenhuma recuperação foi observada.

Os testes 1, 2 e 3 realizados com a Amina como coletor e o Fubá de milho como depressor, apresentaram recuperações relativamente baixas (inferior a 40%). A variação da dosagem de coletor entre 100 g/t, 200 g/t e 300 g/t provocou aumento da recuperação em massa, quando compara-se os resultados dos 3 testes. Verifica-se que para a menor dosagem (100 g/t), foi obtido a menor recuperação (22%) e para maior dosagem (300 g/t), obteve-se o maior valor de recuperação (35%). Uma vez que a dosagem de depressor nos testes foi fixada em 300 g/t, a maior recuperação no maior nível de coletor já era esperada, pois uma maior dosagem de coletor conduz a recuperações mais elevadas. Santana (2011) em seus testes de flotação comprovou que o uso de maiores

dosagens de coletor, levaram a uma maior recuperação durante a flotação da apatita, entretanto, também a um teor mais baixo.

Nos testes 5, 6 e 7 alterou-se o depressor e os testes foram realizados com Silicato de Sódio na dosagem fixa de 300 g/t e a Amina continuou sendo utilizada como coletor, porém neste conjunto de testes nas dosagens de 100 g/t, 200 g/t e 500 g/t. Assim como no primeiro grupo de testes, a maior dosagem de Amina também proporcionou o melhor resultado de recuperação em massa (53%), sendo este o maior valor de recuperação observado entre todos os testes. Neste caso, a variação da dosagem de coletor (Amina FLOTIGAM EDA) também influenciou na recuperação deste grupo de testes.

A determinação do teor das espécies químicas presentes nas amostras de alimentação e nos produtos da flotação (frações Flotado e Não Flotado) foi realizada através da técnica analítica de Fluorescência de Raios X (FRX) e os resultados obtidos estão expressos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Composição química da alimentação e dos produtos de flotação do Verdete *in natura* (fração -100#) dos testes de flotação 3, 4, 5 e 7.

Teste 3					Teste 4				
Alimentação					Alimentação				
Si	Al	K	Fe	Mg	Si	Al	K	Fe	Mg
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
60,29	16,04	11,28	7,36	3,1	60,29	16,04	11,28	7,36	3,1
Flotado					Flotado				
54,36	14,71	10,75	6,89	3,12	55,48	15,48	10,93	6,67	3,11
Não Flotado					Não Flotado				
42,21	11,35	8,69	6,98	2,37	49,92	13,52	10,28	7,14	2,8

Teste 5					Teste 7				
Alimentação					Alimentação				
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
60,29	16,04	11,28	7,36	3,1	60,29	16,04	11,28	7,36	3,1
Flotado					Flotado				
54,47	15,38	10,79	7,04	3,16	56,83	15,46	11,17	6,66	3,15
Não Flotado					Não Flotado				
47,51	12,46	9,83	7,08	2,63	52,29	13,81	10,45	7,18	3,03

Através dos resultados de porcentagem em massa dos óxidos,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , representados por Si, Al, K, Fe e Mg, respectivamente na Tabela 4.5, observa-se pouca ou quase nenhuma alteração no teor dos óxidos da alimentação quando comparados com as frações flotado e não flotado, em todos os testes analisados. Diante de tal evidência, nota-se que a flotação do Verdete *in natura* não ocorreu de forma seletiva para as diferentes condições em que os testes foram realizados.

As diferenças aparentes na composição e na estrutura dos minerais, assim como as impurezas causadas por substituições isomórficas ou processos de adsorção de minerais coloidais, determinam variações nas características do minério que interferem na flotação (GUIMARÃES, 2004).

No caso do Verdete, a composição química dos principais minerais portadores de potássio presentes nele é muito semelhante. O potássio está presente tanto nas micas como no feldspato potássico (Tabela 4.6), mas os teores mais elevados do elemento estão associados às porções mais ricas em glauconita (MOREIRA *et. al*, 2016).

Tal semelhança torna-se uma problemática para a separação seletiva dos minerais que compõem o Verdete, uma vez que para concentração de potássio seria necessário separar as micas, principalmente a glauconita, do feldspato potássico e do quartzo. A partir desta separação, seria possível obter uma fração concentrada em potássio para utilização na produção de fertilizantes potássicos.

Tabela 4.6- Composição química dos minerais portadores de potássio do Verdete.

Minerais portadores de K	Composição química
Glauconita	$(K,Na)(Fe^{3+},Al,Mg)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$
Moscovita	$KAl(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$
Feldspato potássico	$KAlSi_3O_8$

A análise de Difração de Raios X da amostra de alimentação e dos produtos da flotação do teste 5, o qual apresentou o maior rendimento em massa dentre todos os outros testes, está apresentada na Figura 4.4. Através dos difratogramas obtidos para cada uma das frações (Alimentação, Flotado e Não-Flotado), é possível comparar e verificar, caso exista, diferenças na composição mineralógica entre elas.

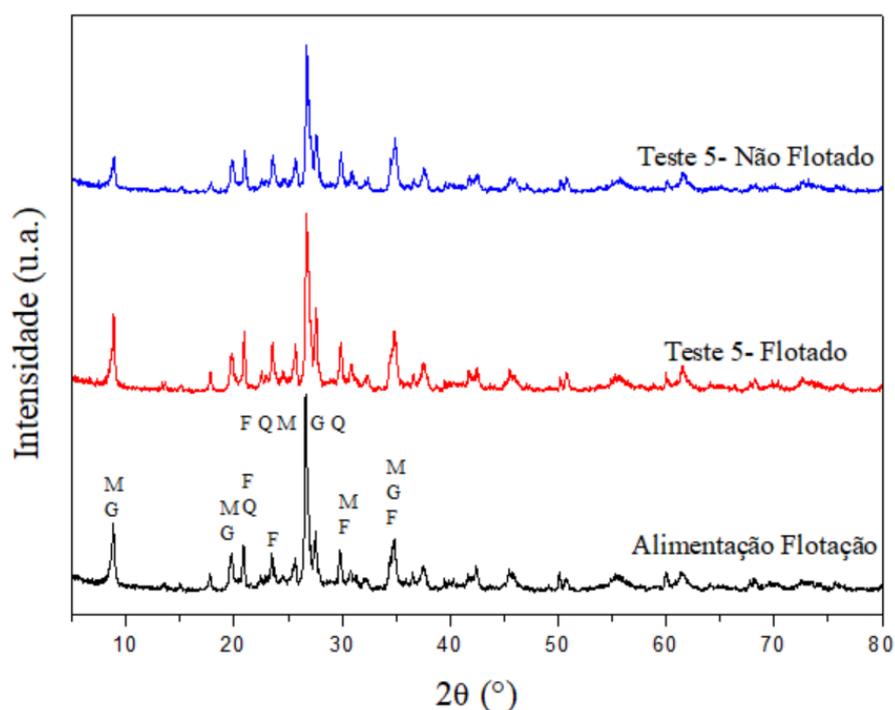


Figura 4.4- Difratogramas de raios X da alimentação (Verdete *in natura*) e das frações flotado e não flotado, do teste 5.

Nota-se que os difratogramas obtidos são, de certa forma, similares particularmente no que diz respeito aos picos de maior intensidade. Não existem evidências de possíveis mudanças na composição mineralógica entre as frações, já que não ocorreu o desaparecimento de determinados picos. A redução na intensidade de

alguns picos, como em  $8,8^\circ$  e no pico de maior intensidade ( $26,6^\circ$ ), é mínima, ao comparar o difratograma da alimentação e da fração Não-Flotado do teste 5.

Juntamente com os resultados de composição química da Tabela 4.5, que já indicavam a não seletividade dos testes realizados com o Verdete, os resultados de difração de raios X para o teste 5 (Figura 4.4) comprovam que não ocorreu concentração mineral na flotação do Verdete *in natura*.

### 4.3. Resultados Etapa 3: calcinação e flotação do Verdete calcinado

#### 4.3.1. Calcinação do Verdete *in natura* com $MgCl_2$

O tratamento térmico do Verdete é amplamente estudado para a obtenção de fertilizantes termopotássicos, os quais são resultantes do tratamento térmico de rochas potássicas, com ou sem adição de outros tipos de rocha. O objetivo do ataque térmico as rochas potássicas é a destruição da estrutura cristalinas dos minerais fontes de potássio para formação de compostos nos quais este nutriente se encontre numa forma mais disponível aos minerais (SILVA *et al.*, 2012).

Os resultados de perda de massa dos 5 testes de calcinação do verdete com  $MgCl_2$ , todos a  $900^\circ C$ , estão expressos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7- Resultados do ensaio de calcinação do Verdete *in natura* com  $MgCl_2$ .

	Verdete (g)	$MgCl_2$ (g)	TOTAL (g)
Massa total inicial	500	175	675
Massa alimentada por teste	100	35	135
	Massa final (g)		Perda de massa (%)
Teste 1	126,7		6,15
Teste 2	128,06		5,14
Teste 3	127,65		5,45
Teste 4	128,9		4,52
Teste 5	128,9		4,52
TOTAL/MÉDIA	640,21		5,16

Verifica-se pela Tabela 4.7, que em todos os testes ocorreu perda de 5,16%, em média, da massa alimentada e que a perda total de massa ao final dos 5 testes foi de 34,79 g da massa total de Verdete calcinada (675 g).

Com o objetivo de incorporar o efeito da calcinação sobre a composição química do Verdete na etapa de caracterização do seu trabalho, Nofal (2014) realizou o tratamento térmico do minério, sem a adição de reagente, a 1000°C. A perda de massa foi registrada após 30, 60 e 90 min de aquecimento, os resultados podem ser vistos na Tabela 4.8 abaixo.

Tabela 4.8- Resultados do ensaio de calcinação com Verdete *in natura*, a 1000°C durante 90 min (NOFAL, 2014).

Perda de massa correspondente a 30 minutos (%)	4,61
Perda de massa correspondente a 60 minutos (%)	5,41
Perda de massa correspondente a 90 minutos (%)	5,51

A critério de comparação verifica-se que a adição de MgCl<sub>2</sub> ao Verdete e o tratamento térmico realizado a uma temperatura inferior (900°C), não apresentou diferenças significativas em termos de perda de massa em relação aos testes de Nofal (2014), que apresentaram perda de massa em torno de 5,5%, valor muito próximo ao obtido neste trabalho (5,16%).

Os testes de calcinação do Verdete *in natura* realizados por Silva *et al.* (2016), avaliaram qual temperatura (800°C, 1000°C e 1200°C) proporcionava o melhor resultado na solubilização do potássio (K). Através dos seus resultados, observou-se aumento no percentual de potássio solúvel na rocha quando o Verdete foi calcinado a 800°C, entretanto o oposto ocorreu a 1000°C e 1200°C. Resultados como estes, são explicados pelas modificações estruturais sofridas pelos minerais constituintes do Verdete durante o aquecimento, como pode ser visto, comparando os difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 800, 1000 e 1200°C com o difratograma do Verdete *in natura* (Figura 4.5).

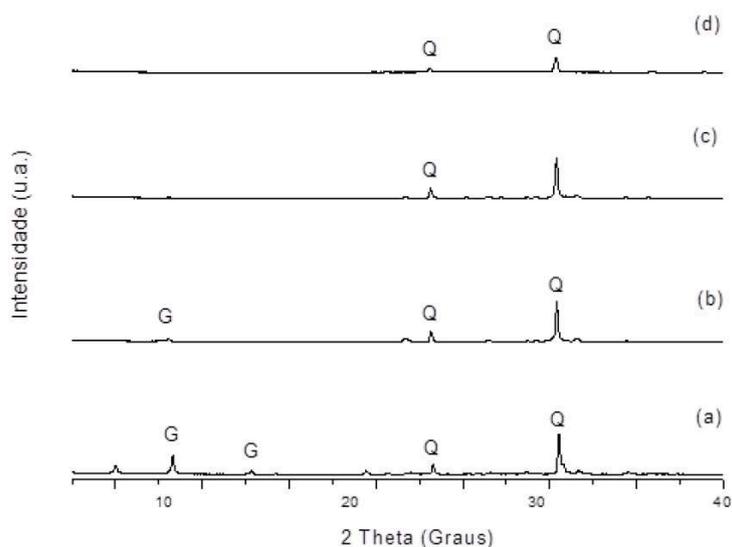


Figura 4.5- Difratoograma de raios X para a amostra de Verdete *in natura* (a), calcinada a 800°C (b), 1000°C (c) e 1200°C (d) (G=Glaucônita e Q=Quartzo) (SILVA *et al.*, 2016).

Os resultados de Silva *et al.* (2016) indicaram que a amostra calcinada a 800°C ainda apresentava pico relativo a glaucônita e à medida que a temperatura de calcinação aumentava, o pico desaparecia. Nas amostras calcinadas em temperatura acima de 800°C, observa-se a presença de um halo (abaulamento na linha base) nos difratogramas, indicando a formação de um material amorfo. Nota-se também a presença de picos referentes ao quartzo e o surgimento de novos picos, atribuídos a fase epinélio ( $MgAl_2O_4$ ). Tais evidências podem ser vistas no difratograma do Verdete calcinado a 1200°C (Figura 4.6), obtido por Silva *et al.* (2012).

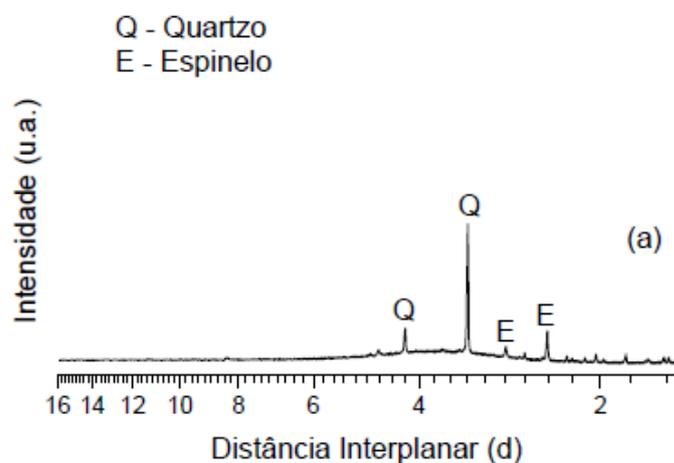


Figura 4.6- Difratoogramas de raios X para amostra do Verdete *in natura* calcinada a 1200°C (SILVA *et al.*, 2012 - modificada).

Comparando o difratograma obtido para o Verdete calcinado com  $\text{MgCl}_2$  a  $900^\circ\text{C}$  deste trabalho e o difratograma do minério *in natura*, é possível identificar mudanças em sua estrutura após o tratamento térmico (Figura 4.7).

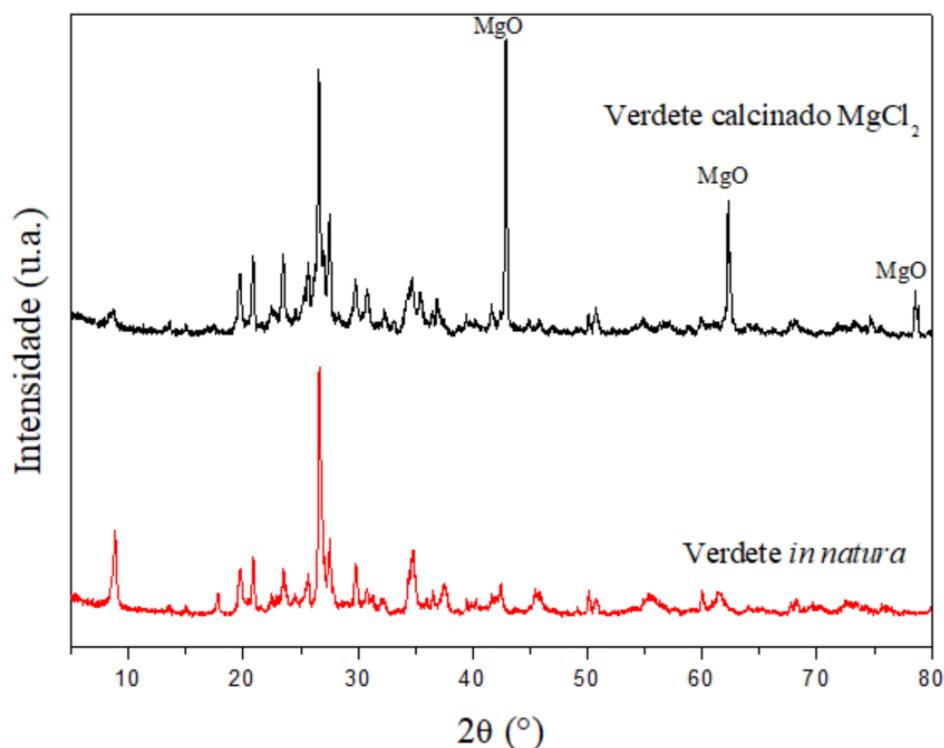
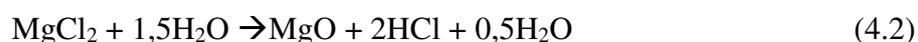


Figura 4.7- Difratogramas de raios X do Verdete *in natura* e calcinado com  $\text{MgCl}_2$  a  $900^\circ\text{C}$ .

Observa-se no difratograma do minério calcinado o aparecimento de novos picos em  $43^\circ$ ,  $62^\circ$  e  $78,5^\circ$ , os quais são característicos do óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ). A presença do  $\text{MgO}$  pode ser explicada pelo fato de que a reação entre o Verdete e o reagente de calcinação ( $\text{MgCl}_2$ ) não ocorreu de forma efetiva. O cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) perde água de cristalização durante o aquecimento, sofre hidrólise e tem sua calcinação impossibilitada (HECK, 2007). O  $\text{MgCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , ao ser aquecido, hidrolisa, gerando  $\text{MgO}$  (Equações 4.1 e 4.2).



Outra mudança que pode ser vista é o quase desaparecimento dos picos característicos a moscovita e a glauconita em  $8,8^\circ$  e  $17,7^\circ$  no difratograma do Verdete calcinado. Tal evidência, comprova que a calcinação do minério na presença do  $\text{MgCl}_2$ ,

provocou transformações na estrutura dos seus minerais, evidenciando o desordenamento, ou mesmo a destruição, da estrutura cristalina das micas (glauconita e muscovita) presentes no Verdete.

#### 4.3.2. Calcinação do Verdete *in natura* com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O tratamento térmico do Verdete com cloreto de cálcio hidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) foi realizado em dois blocos de testes distintos. A temperatura de calcinação dos 7 testes foi de  $900^\circ\text{C}$ , e os resultados de perda de massa para cada um, estão expressos na Tabela 4.9.

A escolha do reagente de calcinação se deve principalmente ao fato de que a performance do cloreto de cálcio na solubilização de rochas portadoras de silicatos de potássio (K) foi comprovada nos trabalhos de Mazunder *et al.* (1993) e Nascimento (2004). Para o caso do Verdete, sua solubilização foi abordada por Santos *et al.* (2015).

Tabela 4.9- Resultados do ensaio de calcinação do Verdete *in natura* com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

		Verdete (g)	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	TOTAL (g)
	Massa total inicial	750	408	1158
	Massa alimentada por teste (BLOCO 1)	100	54,4	154,4
	Massa alimentada por teste (BLOCO 2)	150	81,6	231,6
		Massa final (g)		Perda de massa (%)
B1	Teste 1	131,9		14,6
	Teste 2	134,3		13
	Teste 3	123,6		20
B2	Teste 4	193,2		16,6
	Teste 5	201,9		13
	Teste 6	200,2		13,6
TOTAL/MÉDIA		985,1		15,13

Todos os testes apresentaram perda de massa superior a 10% e a perda total foi, em média, de 15%, somando ao final dos testes 985,1 g de minério calcinado. Ao comparar a perda de massa observada neste trabalho com os resultados obtidos por Nofal (2014), citado anteriormente na Tabela 4.8, a calcinação do Verdete na presença de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  apresentou aumento significativo, em torno de 10%, na perda de massa durante o tratamento térmico.

Os resultados de difração de raios X de Santos *et al.* (2017) revelaram alterações na mineralogia tanto do Verdete calcinado *in natura* quanto na presença de um reagente (Figura 4.8). Assim como no trabalho de Silva *et al.* (2016), nos difratogramas do minério calcinado na ausência de reagente, notou-se que o pico referente a glauconita (0.995 nm) desaparecia à medida que a temperatura aumentava, sumindo completamente em 1100°C. Já para o Verdete calcinado na presença de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o desaparecimento deste mesmo pico ocorreu logo em 700°C.

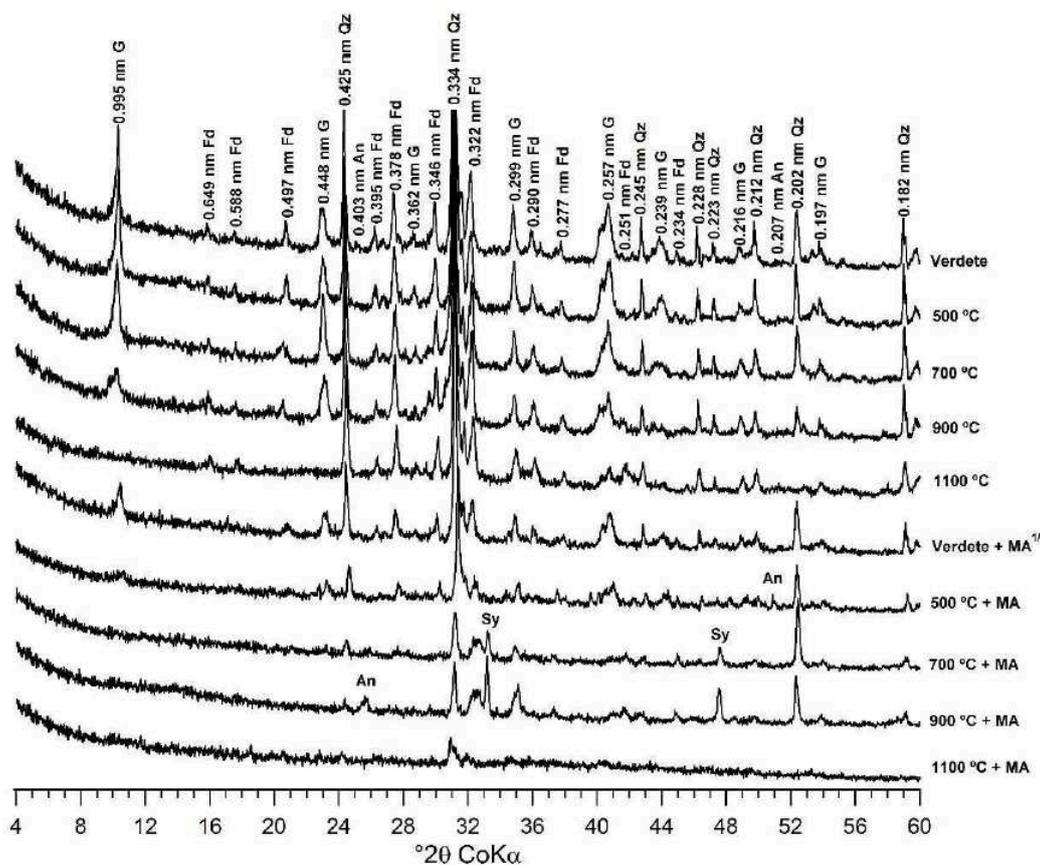


Figura 4.8- Difratogramas de raios X para amostra Verdete *in natura* e Verdete calcinado com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . G: glauconita, Qz: quartzo, Fd: feldspato potássico, Sy: silvinita e An: anortita (SANTOS *et al.*, 2017).

Observa-se também, a formação de novos picos ( $33^\circ\theta$  CoK $\alpha$  e  $48^\circ\theta$  CoK $\alpha$ ) referentes a silvinita (KCl) no difratograma do Verdete calcinado com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $900^\circ\text{C}$ . Nesta mesma temperatura, nota-se a presença de picos característicos da anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) em 0.403 e 0.207 nm. A partir dos resultados dos difratogramas, conclui-se a eficácia da calcinação do Verdete com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , pois a estrutura do minério foi alterada e novas fases cristalinas formadas. De acordo com Mazunder *et al.* (1993) uma terceira fase cristalina é formada quando o Verdete é calcinado com  $\text{CaCl}_2$ , o óxido de cálcio (CaO).

Atribui-se a mudança de coloração do minério, que inicialmente apresenta-se verde e após a calcinação com  $\text{CaCl}_2$  torna-se marrom avermelhado, ao fato de que o  $\text{Fe}^{2+}$  oxida-se a  $\text{Fe}^{3+}$ , formando hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). No presente trabalho, notou-se mudança de cor semelhante entre o minério *in natura* após a calcinação com o reagente, como pode ser visto na Figura 4.9.



Figura 4.9- Mudança de cor do Verdete *in natura* (a) e após ser calcinado com ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a  $900^\circ\text{C}$  (b).

Entretanto, nenhuma evidência da presença de hematita foi notada no difratograma da amostra de Verdete calcinada deste trabalho (Figura 4.10). Porém, nota-se a formação de uma nova estrutura cristalina, referente à silvinita (KCl), devido ao surgimento de picos característicos ao mineral em  $28,5^\circ$ ,  $40,6^\circ$ ,  $66,4^\circ$  e  $73,9^\circ$ .

Sais que apresentam ponto de fusão (pf) abaixo ou próximo a temperatura em que as micas (glauconita e muscovita) começam a sofrer alterações em sua estrutura ( $900^\circ\text{C}$ ), como o  $\text{CaCl}_2$  (pf =  $750^\circ\text{C}$ ) (HAYNES, 2013), apresentam maior eficiência na

solubilização de K da rocha e consequente formação de compostos solúveis, como o KCl (MASHLAN *et al.*, 2012). Neste caso, assume-se o ponto de fusão do  $\text{CaCl}_2$ , pois durante a calcinação, em um primeiro instante o  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , forma o mono-hidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e em seguida  $\text{CaCl}_2$  anidro (SANTOS *et al.*, 2015).

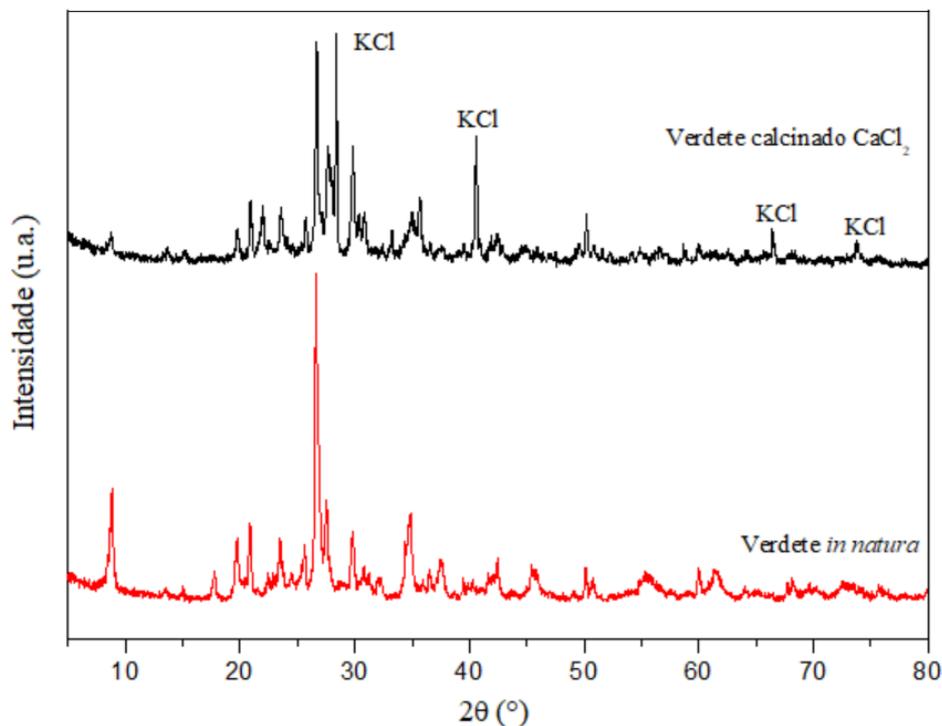


Figura 4.10- Difratoformas de raios X do Verdete *in natura* e calcinado com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $900^\circ\text{C}$ .

O desaparecimento dos picos em  $8,8^\circ$ ,  $17,8^\circ$  e  $37,5^\circ$ , característicos das micas, mostram a eficiência do  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como agente de fusão do minério, que em  $900^\circ\text{C}$  provoca transformações na estrutura da glauconita e da moscovita.

#### 4.3.3. Flotação das amostras de Verdete calcinadas com $\text{MgCl}_2$

A granulometria do minério calcinado utilizado na etapa de flotação se manteve a mesma dos testes de flotação realizados com o Verdete *in natura*, inferior a 100# (0,149 mm). Na Tabela 4.10 encontra-se as condições em que os três testes de flotação do Verdete calcinado com  $\text{MgCl}_2$  foram realizadas e os resultados de recuperação em massa de cada um.

Tabela 4.10- Resultados de recuperação em massa dos testes de flotação do Verdete calcinado com MgCl<sub>2</sub> (fração -100#).

Teste	Coletor	(g/t)	Depressor	(g/t)	Flotado (g)	Não Flotado (g)	Total (g)	R (%)
1	Amina	1000	Fubá de milho	300	130,5	92,5	223	59
2	Amina	500	Fubá de milho	300	68,2	154,6	222,8	31
3	Ácido oleico	500	Fubá de milho	300	27,8	170,4	198,2	14

Os três testes apresentaram valores de recuperação bem diferentes quando comparados entre si. Os testes 1 e 2 realizados com a Amina como coletor, nas dosagens 1000 g/t e 500 g/t, respectivamente e fubá de milho como depressor, em uma única dosagem (300 g/t), mostraram a influência da dosagem de coletor sobre a massa recuperada. Verifica-se que ao dobrar a dosagem de coletor, a recuperação em massa tem seu valor praticamente dobrado.

A alteração do coletor para o ácido oleico influenciou negativamente o resultado de recuperação em massa, diminuindo drasticamente a porcentagem para 14% no teste 3. Observa-se que da mesma forma que o teste 1 realizado com o Verdete *in natura* (Tabela 4.4) com o óleo vegetal como coletor, o teste 3 foi o que apresentou o pior resultado de recuperação em massa entre todos. Como ácido oleico trata-se de um ácido graxo, assim como aqueles encontrados nas gorduras vegetais, nota-se que os ácidos graxos não foram bons coletores para a flotação do minério, nas condições em que foram trabalhados.

Considerando que a recuperação é significativa para valores maiores que 50%, apenas o teste 1 apresentou valor expressivo, já que 60% da massa alimentada no teste foi recuperada. O teor das espécies químicas presentes na alimentação dos testes de flotação e na fração Flotado e Não Flotado de cada um foi determinado por FRX e os resultados para os óxidos que apresentaram porcentagem significativa estão expressos na Tabela 4.11 (a) e (b).

Tabela 4.11- Composição química da alimentação e dos produtos de flotação do Verdete calcinado com MgCl<sub>2</sub> dos testes de flotação 1, 2 (a) e 3 (b).

Teste 1					Teste 2				
Alimentação					Alimentação				
Si	Al	K	Fe	Mg	Si	Al	K	Fe	Mg
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
44,77	11,31	8,36	5,46	25,48	44,77	11,31	8,36	5,46	25,48
Flotado					Flotado				
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
32,00	9,73	6,25	4,64	50,59	15,56	7,14	3,56	4,94	58,43
Não Flotado					Não Flotado				
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
37,04	10,42	7,77	5,74	22,03	40,01	11,07	8,36	5,46	19,05

(a)

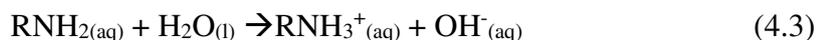
Teste 3				
Alimentação				
Si	Al	K	Fe	Mg
%	%	%	%	%
44,77	11,31	8,36	5,46	25,48
Flotado				
%	%	%	%	%
4,25	1,34	0,81	4,13	92,49
Não Flotado				
%	%	%	%	%
37,87	11,06	7,72	5,47	24,77

(b)

Através dos resultados nota-se que os testes 1 e 2 realizados nas mesmas condições, variando apenas a dosagem de coletor (Amina), apresentaram o mesmo

comportamento em termos de concentração e desconcentração dos óxidos na fração flotada. O principal resultado a ser considerado é o aumento do teor de óxido de magnésio (MgO) em 50%, na fração flotada em ambos os testes. Analisando a fração flotada do teste 2 separadamente, observa-se uma redução significativa no teor de sílica (SiO<sub>2</sub>) e redução menos significativa no teor de potássio (K<sub>2</sub>O).

A amina utilizada como coletor nos dois primeiros testes é classificada como um coletor catiônico e este tipo de reagente em contato com a água ioniza-se por protonação, de acordo com a Equação 4.3.



O grau de ionização das aminas é função do pH, desta forma sua atividade superficial é afetada pela predominância da espécie iônica ou molecular, sendo que, na maioria das vezes, a ação coletora é exercida pela forma iônica (RODRIGUES *et al.*, 2010). Em faixa de pH ácida ou pouco alcalina predomina-se a espécie iônica (RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>), enquanto que em faixa de pH mais alcalina a espécie molecular torna-se predominante (RNH<sub>2</sub>), como mostrado na Figura 4.11 (VIANA, 2006).

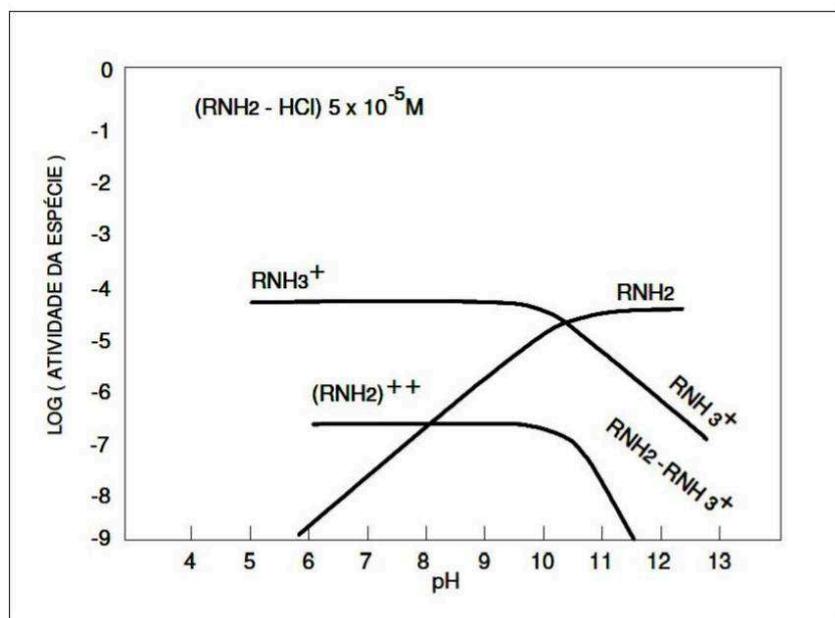


Figura 4.11- Característica da solução de dodecilamina, 5x10<sup>-5</sup>M (VIANA, 2006).

Vale ressaltar também, que a coexistência entre as duas espécies é favorável a flotação, pois a espécie molecular passa a atuar como coletor auxiliar favorecendo a hidrofobicidade da superfície.

Em meios muito ácidos a recuperação na flotação utilizando este tipo de coletor é praticamente nula e nos meios extremamente alcalinos, a flotabilidade não ocorre devido à ausência da espécie iônica.

Rodrigues *et al.* (2010), testou três tipos de aminas diferentes no processo de flotação da caulinita, entre elas a amina FLOTIGAM EDA, coletor de alquil éter monoamina e suas misturas. Sendo a caulinita pertencente ao grupo dos silicatos, a maior flotabilidade do mineral foi alcançada em pH próximo a 10.

A análise dos difratogramas da alimentação e das frações Flotado e Não Flotado dos três testes de flotação do Verdete calcinado com  $MgCl_2$  (Figura 4.12), possibilita avaliar a seletividade do processo nas diferentes condições em que foi realizado.

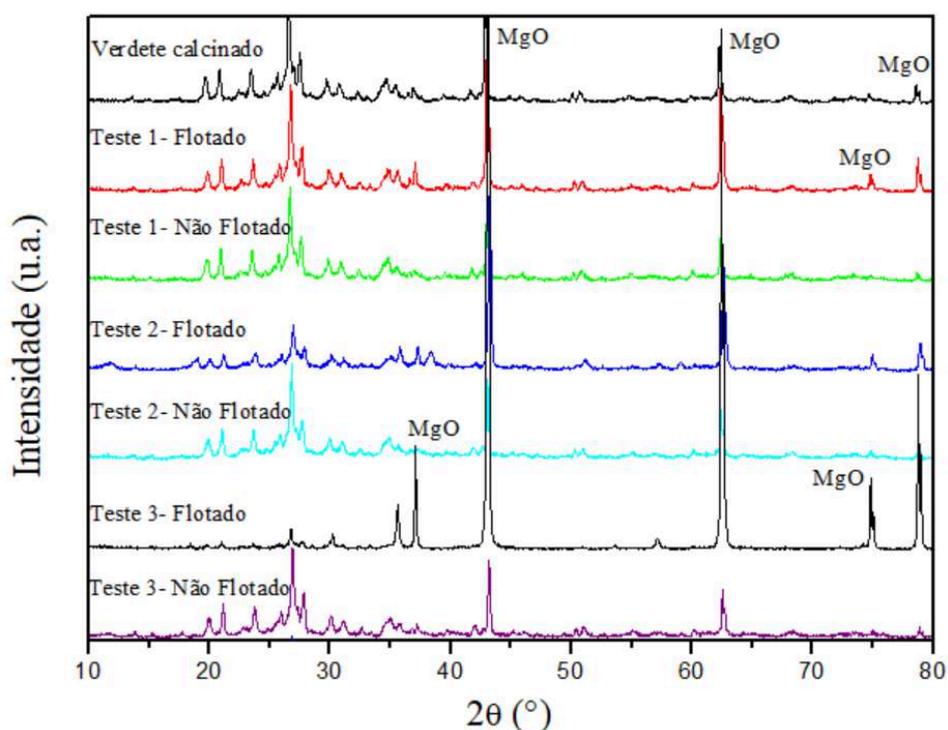


Figura 4.12- Difratogramas de raios X do Verdete calcinado com  $MgCl_2$  a  $900^{\circ}C$  e dos produtos de flotação (testes 1, 2 e 3).

Analisando os difratogramas da alimentação (Verdete calcinado) e da fração flotada dos testes 1 e 2 nota-se que os picos existentes antes de  $30^{\circ}$ , referentes aos minerais presentes no Verdete, como glauconita, moscovita, feldspato potássico e quartzo se mantêm, apresentando uma diminuição na fração flotada do teste 2. Porém, os picos característicos ao MgO ( $43^{\circ}$ ,  $62^{\circ}$  e  $78,5^{\circ}$ ) se intensificam e um novo pico é

formado em aproximadamente 75°. Estes resultados, confirmam os resultados da análise química dos testes 1 e 2, que mostraram o aumento da concentração de magnésio (Mg) na fração flotada destes dois testes.

É possível, então, através dos resultados obtidos, concluir que o aumento da concentração de Mg na fração flotada dos testes 1 e 2 é resultado da ação do coletor utilizado (Amina FLOTIGAM EDA) sobre o MgO formado após a calcinação. O MgO trata-se de um composto pouco solúvel em água e em pH básico tem sua superfície revestida por cargas negativas aumentando, assim, a densidade de adsorção da amina sobre ele (MONTE e PERES, 2010).

Para o teste 3, realizado com ácido oleico como coletor na concentração de 500 g/t, obteve-se um difratograma da fração flotada extremamente discrepante em relação aos demais. Nota-se o desaparecimento de quase todos os picos característicos aos minerais presentes no Verdete (inferiores a 30°) e um grande aumento nos picos referentes ao MgO, além do surgimento de novos picos referentes ao composto em 37° e 75°.

O ácido oleico é um ácido graxo de cadeia longa e possui 18 átomos de carbono em sua estrutura, sendo assim, no processo de flotação, classifica-se como um coletor aniônico oxidrílico. Sua adsorção na superfície dos minerais é de natureza química, desta forma o fator dominante para que a hidrofobização superficial possa ocorrer é a existência de elementos químicos na superfície, que formem compostos insolúveis com o íon coletor. No caso do ácido oleico, sua afinidade maior é pelos alcalinos terrosos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ), com os quais formam sais praticamente insolúveis. Portanto, para minerais como a Fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), a Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e a Magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) esse tipo de coletor é bastante eficiente (MONTE e PERES, 2010).

Neste caso, nota-se a afinidade do coletor aniônico ao MgO formado durante a calcinação, já que os resultados da análise química da fração flotada do teste 3, mostraram que ela é composta basicamente por magnésio (92,49%), como visto na Tabela 4.11 (b). Desta forma, através do difratograma da fração flotada do teste 3, fica evidente que o Mg é proveniente do MgO, devido à presença única e exclusiva de picos característico a este composto nele.

#### 4.3.4. Flotação das amostras de Verdete calcinadas com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Foram feitos 4 testes de flotação com o Verdete calcinado com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , utilizando os mesmos reagentes dos testes do Verdete calcinado com  $\text{MgCl}_2$ , amina FLOTIGAM EDA e ácido oleico como coletores, nas concentrações de 1000 g/t e 500 g/t e como depressor o fubá de milho, na concentração fixa de 300 g/t. Os resultados de recuperação em massa para cada teste, estão expressos na Tabela 4.12.

Tabela 4.12- Resultados de recuperação em massa dos testes de flotação do Verdete calcinado com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (fração -100#).

Teste	Coletor	(g/t)	Depressor	(g/t)	Flotado (g)	Não Flotado (g)	Total (g)	R (%)
1	Amina	1000	Fubá de milho	300	22,5	150	172,5	13
2	Amina	500	Fubá de milho	300	3,8	185	188,9	2
3	Ácido oleico	500	Fubá de milho	300	2,9	195	197,9	1
4	Ácido oleico	1000	Fubá de milho	300	6,6	181,5	188,1	4

Como a alimentação de cada teste foi de aproximadamente 200g de minério calcinado, observa-se certa perda de massa em todos eles. Tal fato, pode ser atribuído a incrustação de massa principalmente das frações flotadas nas bandejas levadas para a secagem em estufa. Parte da massa seca ficava retida na bandeja, impossibilitando sua remoção total. Mesmo com a perda de massa após a secagem, a fração recuperada nos testes, de toda forma, era muito pequena comparado a massa que permanecia dentro da célula de flotação como afundado.

Diante de valores tão baixos de recuperação nos testes 2, 3 e 4 podemos considerar que não ocorreu flotação nestas condições e que a recuperação do teste 1 é tão pequena que torna a flotação do minério calcinado com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  inviável.

A análise química dos produtos da flotação e da alimentação do teste 1 (Tabela 4.13) possibilita identificar se a flotação ocorreu de forma seletiva para algum mineral presente no produto da calcinação do Verdete *in natura* com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 4.13- Composição química da alimentação e dos produtos de flotação do teste 1 de flotação do Verdete calcinado com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (fração -100#).

<b>Teste 1</b>						
Alimentação						
Si	Ca	Cl	K	Al	Fe	Mg
%	%	%	%	%	%	%
32,02	10,27	8,78	7,71	7,68	6,04	1,90
Flotado						
%	%	%	%	%	%	%
11,73	17,46	26,63	8,09	2,73	6,07	0,67
Não Flotado						
%	%	%	%	%	%	%
31,30	14,74	12,85	4,68	1,80	5,56	1,80

Através da análise química nota-se a desconcentração de silício (Si) e alumínio (Al) na fração flotada e que a fração não flotada apresenta composição química bem próxima à da alimentação, com exceção ao Al, que tem sua concentração reduzida para 1,8% nesta fração.

Os difratogramas obtidos para a alimentação e para os produtos de flotação complementam a análise química do teste, como pode ser visto na Figura 4.13. Os picos característicos ao KCl em  $28,5^\circ$ ,  $40,6^\circ$ ,  $66,4^\circ$  e  $73,9^\circ$ , no difratograma da alimentação dos testes, sofrem redução tanto na fração flotada como na fração não flotada, e nas maiores intensidades ( $66,4^\circ$  e  $73,9^\circ$ ) chegam a desaparecer. Desta forma, a presença de (KCl) foi reduzida nos produtos da flotação e não ocorreu sua concentração em nenhuma das frações.

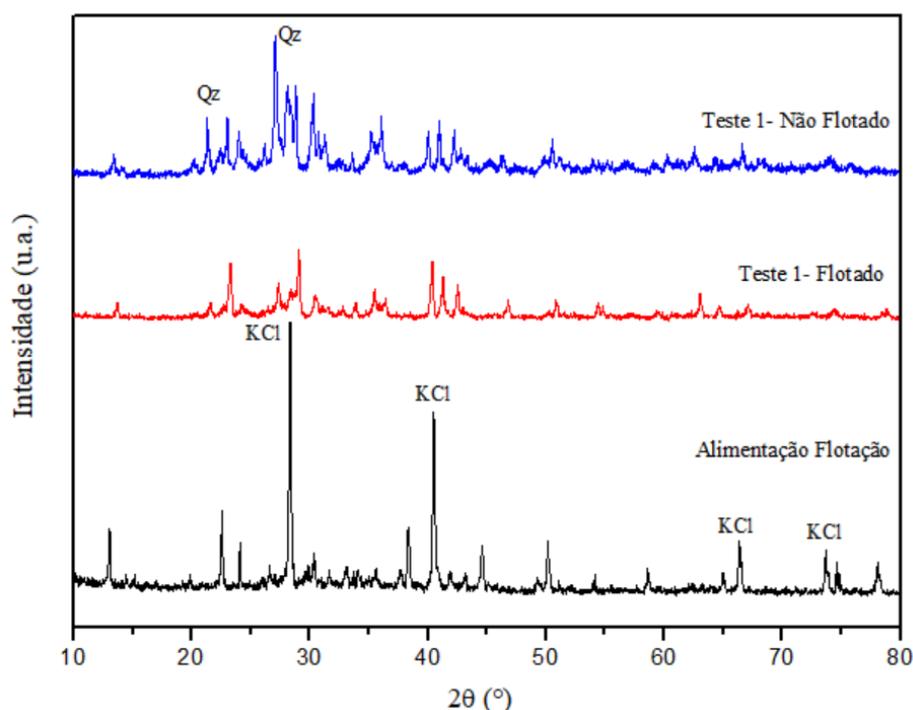


Figura 4.13- Difratomogramas de raios X do Verdete *in natura* e calcinado com  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $900^\circ\text{C}$  (Alimentação Flotação) e das frações Flotado e Não Flotado do teste 1. Qz= quartzo.

A silvita (KCl) por se tratar de um sal solúvel em água é tradicionalmente flotada na presença de um transportador líquido, soluções saturadas com sais da matéria-prima. Assim a flotação da silvinita, ocorre em uma solução saturada de KCl e NaCl. Os coletores geralmente utilizados, são aminas primárias alifáticas de cadeias não ramificadas na forma de seus cloridratos e acetatos. Os espumantes, neste caso, são utilizados para dispersão das aminas, sendo as substâncias mais utilizadas: álcoois alifáticos, álcoois terpenos e éteres alquilpoliglicol e metil-isobutil carbinol. Entre os depressores, destaca-se o amido (NASCIMENTO, MONTE e LOUREIRO, 2008).

Através dos difratogramas obtidos (Figura 4.13), nota-se também o surgimento de picos referentes ao quartzo (Qz), representado pelos picos em  $21,5^\circ$  e  $27^\circ$ . Os resultados da análise química do teste 1 de flotação (Tabela 4.13), já mostravam uma maior concentração de silício (Si) na fração não flotada (31,3%), enquanto na fração flotada o teor de silício era de apenas 11,73%.

Viana (2006) comprovou que a flotabilidade do quartzo, na presença de outros minerais e utilizando a dodecilamina como coletor, é próxima a zero desde os valores de

pH muito ácidos até alcançar valores próximos a 9,0, quando a flotabilidade cresce apresentando valores máximos em pH em torno de 10. Os máximos alcançados em pH 10 têm sido explicados pela coadsorção de moléculas e cátions de dodecilamina, embora, nesta situação, o fator primordial e iniciador da adsorção ainda seja a atração eletrostática entre os cátions da amina e a alta carga negativa da superfície dos minerais (SMITH, 1963).

No presente trabalho, a faixa de não flotabilidade do quartzo observada por Viana (2006) pode ter sido estendida para pH próximo a 10, já que neste caso utilizou-se outro tipo de amina e em diferente concentração.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO

#### 5.1. Principais Conclusões

Diante de resultados obtidos do estudo de caracterização das amostras de Verdete *in natura* coletadas nas 3 diferentes regiões, assim como dos resultados de flotação do minério *in natura*, calcinação das amostras com  $MgCl_2$  e  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  e flotação dos produtos da calcinação, pode-se concluir:

##### Da Etapa 1 de Caracterização do Verdete *in natura*:

- Os dados de distribuição granulométrica da Região 3 e na fração passante em 100# melhor se ajustaram ao modelo GGS (Gaudin-Gates-Shauman), apresentando quadrado do coeficiente de correlação próximo a 1 ( $r^2 = 0,995$ ). Em geral, a amostra coletada na Região 3 apresentou larga variação na dimensão das partículas, de modo que metade das partículas possuem diâmetro inferior a 0,036 mm.
- Os resultados da análise química das amostras de Verdete das 3 regiões evidenciaram pouca ou quase nenhuma diferença na composição química entre elas. Além disso, a composição química do minério mostrou-se muito semelhante nas 5 frações granulométricas analisadas. Enriquecida em potássio (K), com teores acima de 11% e constituído basicamente por  $SiO_2$  (61%) e  $Al_2O_3$  (15,5%).
- Os resultados da análise mineralógica, comprovaram que o Verdete é constituído por quartzo, micas (glauconita e moscovita) e feldspato potássico.
- Através da análise termogravimétrica, notou-se que as amostras de Verdete das 3 regiões comportaram-se de maneira semelhante frente ao aquecimento. Em média a perda de massa durante o teste foi de 4% e a notou-se a ocorrências dos mesmos eventos térmicos durante a análise em 100°C, 600°C e 900°C.

Da Etapa 2 de flotação do Verdete in natura:

- Dentre os 7 testes de flotação realizados com o Verdete *in natura* coletado na Região 3 e na fração granulométrica -100#, apenas o teste 5 (coletor: Amina FLOTIGAM EDA (500 g/t), depressor: Silicato de Sódio (300 g/t)) apresentou recuperação em massa significativa (53%). Os demais testes apresentaram valores igual ou inferior a 35%.
- Maiores dosagens de Amina FLOTIGAEM EDA acarretaram em maiores valores de recuperação em massa. A alteração do tipo de depressor (Fubá de Milho/Silicato de Sódio) não provocou mudança significativa nos testes, em termos de recuperação.
- As análises químicas dos testes de flotação indicam a não seletividade na flotação das amostras de Verdete *in natura*, pois a composição química dos óxidos das frações Flotado e Não Flotado, de todos os testes, permaneceu semelhante à da alimentação.
- Os difratogramas obtidos para a alimentação e as frações Flotado e Não Fotado do teste 5 mostraram que a composição mineralógica das três é praticamente idêntica, confirmando a não seletividade dos testes de flotação.

Da Etapa 3 de calcinação e flotação do Verdete calcinado:

- O difratograma do Verdete calcinado com  $MgCl_2$  confirmou a formação do óxido de magnésio (MgO) após a calcinação do minério e transformações na estrutura dos minerais (moscovita e glauconita) presentes na composição do minério *in natura*.
- No caso da calcinação do Verdete com o  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  comprovou-se a formação de silvita (KCl) após a calcinação e transformação na estrutura da glauconita e da moscovita decorrente do tratamento térmico.
- Os testes de flotação das amostras de Verdete calcinado com  $MgCl_2$ , apresentaram valores de recuperação distintos de acordo com a dosagem de Amina FLOTIGAM EDA utilizada. Maiores dosagens de Amina acarretaram em maiores valores de recuperação em massa. No caso do teste utilizando o ácido oleico como coletor, obteve-se um baixo valor de recuperação.

- Apenas o teste 1 de flotação do produto da calcinação do Verdete com  $MgCl_2$  (coletor: Amina FLOTIGAM EDA (1000 g/t), depressor: Fubá de Milho (300 g/t)) apresentou valor significativo de recuperação (59%).
- A análise química dos testes de flotação do calcinado com  $MgCl_2$ , juntamente com a análise mineralógica dos mesmos, mostraram que o aumento de concentração de Mg na fração flotada dos testes 1 e 2 é resultado da ação da Amina FLOTIGAM EDA sobre o MgO formado após a calcinação. No caso do teste 3, a ação do ácido oleico sobre o MgO foi ainda maior, acarretando em uma fração flotada composta basicamente por Mg (92%).
- Os 4 testes de flotação realizados com o produto da calcinação do Verdete com  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  apresentaram valores baixos de recuperação, o que torna a flotação, neste caso, inviável.

## 5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Como trabalhos futuros, sugere-se:

- Flotação do Verdete em mais de um estágio, buscando separar inicialmente as micas dos feldspatos potássicos e em seguida dos demais silicatos presentes no minério.
- Avaliar outros reagentes de flotação (coletores e depressores) para o Verdete, assim como a adição de um espumante durante o condicionamento do minério.
- Buscar outras rotas de beneficiamento para a rocha silicatada do Verdete, como lixiviação ou biolixiviação do minério e solubilização da rocha em meio ácido sobre pressão, avaliando a cinética de reação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACROYD, B., GUZMAN, C., CHOW, W. Pre-Feasibility Study, Cerrado Verde ThermoPotash Project, Minas Gerais, Brazil. NI 43-101 Technical Report. p. 260, 2014.

Anuário Mineral Brasileiro. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em 30 de novembro de 2016.

Canadian Potash Producer. Disponível em: <http://www.thecanadianencyclopedia.ca>. Acesso em 25 de novembro de 2016.

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. 4 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, p. 411-458, 2004.

Daily Fertilizer. Disponível em: <https://globalfert.com.br/mercado/consumo-de-cloreto-de-potassio-deve-aumentar-em-2018>. Acesso em 10 de maio de 2018.

EICHLER, V. Disponibilidade do potássio do verdete de Abaeté calcinado com e sem calcário magnésiano, para a cultura do milho em solos de textura média e argilosa. 1983.

El-Salmawy, M. S., Nakahiro, Y., Wakamatsu, T. The role of alkaline earth cations in flotation separation of quartz from feldspar. *Minerals Engineering*, v. 6, n. 12, p. 1231-1243, 1993.  
[https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90101-R](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90101-R)

Fanning, D. S., Keramidas, V. Z., El-Desoky, M. A. Micas. In: Dixon, J. B. & Weed, S. B., eds. *Mineral in soil environment*. Madison, Soil Science Society of America, v. 2, p.551-624, 1989.

Filho, L., Masini, E., Moura, R. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios - Flotação de Cloreto de Potássio (Silvita), São Paulo, SP, Brasil: Signus, ed. 1, v. 4, 2006.

Fyfe, W. S., Leonardo, O. H., Theodoro, S. H. Sustainable farming with native rocks: the transition without revolution. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 78, n. 4, p. 715-720, 2006.  
<https://doi.org/10.1590/S0001-37652006000400007>  
PMid:17143407

Gamero, R. M. P., Torrado, P. V., Ferreira, T. O. Mineralogia e física química dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertioga. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 28, p. 233-243, 2004.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832004000200002>

Guimarães, G. C. Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, 2004.

Guimarães, D., Dutra, C. V. Contribuição ao estudo da série Bambuí. *Bol. DNPM*, n. 234, DNPM, 1969.  
PMCID:PMC1703613

Harben, P. W. *The industrial minerals handbook II: A guide to markets, specifications, and prices*. Arby Industrial Minerals Division Metal Bulletin. PLC, Londres, 1995.

Harris, G. H., Jia, R. An improved class of flotation frothers. *International Journal of Mineral Processing*, v. 58, p. 35-43, 2000.  
[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00070-8)

Haynes, W. M. *Handbook of chemistry and physics. Section 3: Physical Constants of Organic Compounds*, v. 94, p. 4-101, 2013.

HECK, N. C. ENG06632-Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos-II A, 2007.

Index Mundi. Disponível em: <https://www.indexmundi.com/pt/pre%C3%A7os-de-mercado/?mercadoria=cloreto-de-pot%C3%A1ssio&meses=12>. Acesso em 10 de maio de 2018.

Internacional Fertilizing Industry Association. Disponível em: <http://www.fertilizer.org>. Acesso em 30 de novembro de 2016.

Jackson, M. L. Soil chemical analysis-advanced course. Dept. Soils, Univ. of Wisconsin, Madison. 1975.

Koster, H. M. Determination of the chemical structural formula of 2:1 layer silicates based on the measurement of the interlayer charge and cation exchange capacities. *Clay Minerals*, v. 12, p. 45-54, 1977.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E., NASCIMENTO, M. Importância e função dos fertilizantes numa agricultura sustentável e competitiva. *Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade*, 1 ed., capítulo 2, Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia, 2009.

Leite, P. C. Efeitos de tratamentos térmicos em misturas de verdete de Abaeté, fosfato de Araxá e calcário magnesiano, na disponibilidade de potássio e fósforo, Dissertação (Mestrado), Escola Superior de Agricultura de Lavras, p. 146, 1985.

Lima, O. A., Leal Filho, L. S., Barbosa, F. S. Caracterização hidrodinâmica de células mecânicas de flotação: capacidade de bombeamento de célula denver de laboratório. *Revista Escola de Minas*, v. 59, n. 4, p. 415-419, 2006. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672006000400011>

Luz, A. B., Lins, F. F. Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações. CETEM, p.173-175, 2008.

Maeda, J. M. M. Estudo de caracterização mineral e de reagentes na flotação de minério de ferro. Universidade de São Paulo, PQI, São Paulo, 2014.

Mashlan, M., Martinec, P., Kašlík, J., Kovářová, E., Scucka, J. Mössbauer study of transformation of Fe cations during thermal treatment of glauconite in air. *Academic Journal. AIP Conference Proceedings*. 1489, p.169, 2012.

Mazunder, A., Sharma, T., Rao, T. Extraction of potassium from glauconitic sandstone by the roast-leach method. *Int J Miner Process*, v. 38, p. 111-123, 1993. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(93\)90068-L](https://doi.org/10.1016/0301-7516(93)90068-L)

Monte, M. B. D. M., Peres, A. E. C. Química de superfície na flotação. CETEM/MCT, 2010.

Moreira, D. S., Uhlein, A., Fernandes, M. L. S., Mizusaki, A. M., Galéry, R., Delbem, I. D. Estratigrafia, petrografia e mineralização de potássio em siltitos verdes do grupo Bambuí na região de São Gotardo, Minas Gerais. *Geociências (São Paulo)*, v. 35, n. 2, p. 157-171, 2016.

Moretti, B. S., Calcinação do verdete e caracterização do seu potencial de uso agrícola como fonte de potássio. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal de Lavras, Lavras, p. 75, 2012. PMID:22888275 PMCID:PMC3413040

Nascimento, M. Desenvolvimento de método para extração de potássio a partir de feldspato potássico. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 2004.

Nascimento, M., Loureiro, F. E. L. Fertilizantes e Sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. p. 61-66. 2004.

NASCIMENTO, M., MONTE, M. B. M., LOUREIRO, F. E. L. Rochas e Minerais Industriais – Capítulo 8: Agrominerais – Potássio. CETEM, 2ª edição. 2008. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/08-agrominerais-potassio.pdf>.

NOFAL, R. B. Processamento químico de um concentrado natural de glauconita visando à obtenção seletiva de compostos de interesse industrial. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, Rio de Janeiro, 2014.

Oliveira, L. D., Souza, A. D. Balanço Mineral Brasileiro 2001: potássio. DNPM/SE, Brasília, v. 21, p. 95-96, 2001.

Papini, R. M., Brandao, P. R. G., Peres, A. E. C. Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance. *Minerals and metallurgical Processing*, v. 18, n. 1, p. 5-9, 2001.

Perucca, C. *Testing and Evaluation of Modifying Reagents in Potash Flotation*. University of British Columbia, Vancouver, Canadá: Department of Mining and Minerals Processing, 2000.

Piza, P. A. T., França, S. C. A., Bertolino, L. C., Silva, A. D. A. S, Sampaio, J. A. Verdete da região de Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. *Geociências (São Paulo)*, v. 30, n. 3, p. 345-356, 2011.

POTAFOS. Nutri-Fatos: Informação agrônômica sobre nutrientes para as culturas. *Arquivo do Agrônomo*. n. 10, 1996.

Potássio do Brasil. Disponível em: <http://www.potassiodobrasil.com.br>. Acesso em 2 de dezembro de 2016.

PotashCorp. Disponível em: <http://www.potashcorp.com>. Acesso em 30 de novembro de 2016.

Queiroz, G. M. Estudo da cinética de flotação da apatita em coluna. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003.

Resende, A. V., Martins, E. S., Oliveira, C. G., Machado, C. T. T., Kinpara, D. I., Oliveira Filho, E. C. Suprimento de potássio e pesquisa de uso de rochas in natura na agricultura brasileira. *Revista Espaço e Geografia*, v. 9, p. 19-142, 2006.

RIGBY, N., BROWELL, R., BRAUN, et al. NI 43-101 Preliminary Economic Assessment: Cerrado Verde Project. Lakewood, Co: SRK Consulting, p. 183. Report – 34500.020, 2011. Disponível em: [www.sedar.com](http://www.sedar.com).

RODRIGUES, O. M. S., ARAUJO, A. C. D., PERES, A. E. C. Microflotação de caulinita utilizando aminas. 2010.

Santana, R. C. Efeito da altura da coluna na flotação de minério fosfático em diferentes granulometrias. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2011.

Santos, W. O., Mattiello, E. M., Da Costa, L. M., Abrahão, W. A. P., De Novais, R. F., Cantarutti, R. B. Thermal and chemical solubilization of verdete for use as potassium fertilizer. *International Journal of Mineral Processing*, v. 140, p. 72-78, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.05.003>

Santos, W. O., Mattiello, E. M., Pacheco, A. A., Vergutz, L., da Silva, L. F. S., Abdla, D. B. Thermal treatment of a potassium-rich metamorphic rock in formation of soluble K forms. *International Journal of Mineral Processing*, v. 159, p. 16-21, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.12.004>

Silva, A. A. S. Caracterização de Flogopitito da Bahia para uso como fertilizante alternativo de potássio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 90, 2009.

Silva, J. P. P. Mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor em flotação. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

Silva, S. S. M. Flotação de sais solúveis – Aspectos principais. Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Engenharia de Minas, PPGEM, 2012.

Silva, R. R. Extração de potássio para o uso como fertilizantes a partir de rochas silicatadas. Monografia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

Silva, A. A. S., Medeiros, M. E., Sampaio, J. A., Garrido, F. M. S. Verdete de Cedro do Abaeté como fonte de potássio: caracterização, tratamento térmico e reação com CaO. *Revista Matéria*, v. 17, n. 3, p. 1061-1073, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762012000300004>

Silva, A. A. S., Medeiros, M. E., Sampaio, J. A., Garrido, F. M. S. Efeito da temperatura na síntese de fertilizantes do tipo termopotássio. HOLOS, v. 32, n. 1, p. 364, 2016.  
<https://doi.org/10.15628/holos.2016.1874>

Smith, R. W. Coadsorption of Dodeclamine Ion and Molecule on Quartz. Transactions AIME, Littleton, v. 226, p. 427-433, 1963.

Tedrow, J. C. F. Properties of sand and silt fractions in new Jersey soils. Soil Science, v. 101, n. 1, p. 24-30, 1966.  
<https://doi.org/10.1097/00010694-196601000-00007>

Toledo, P. P. D., Faça, S. C. A., Bertolino, L. C. Verdete do Cedro de Abaeté (MG) como fonte alternativa para potássio. São Paulo, UNESP, v. 30, n.3, p. 345-346, 2011.

Valarelli, J. V. Ardósias verdete de cedro de Abaeté na produção de termofosfato potássico fundido e sua eficiência agrônômica. In: Academia Brasileira de Ciências, [S.1., s.n.], Anais... v. 65, p.343-375, 1993.

VALE. Cloreto de potássio, Trabalho apresentado ao 3º GT: Insumos minerais para indústria brasileira de fertilizantes. MME/SGM – DNPM – CPRM, 2008.

Verde Potash Corporate Presentation. Disponível em: <http://www.verdepotash.com>. Acesso em 30 de novembro de 2016.

Viana, P. R. M, Araújo, A. C., Peres, A. E. C. Teoria e prática do tratamento de minérios: A Flotação no Brasil. São Paulo: Oficina de Textos & Signus, ed. 3, v. 4, p. 288-348, 2013.

Viana, P. R. M. Flotação de espodumênio, microclina, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores. Tese de Doutorado. Belo Horizonte: PPGEM UFMG, 2006.  
PMCID:PMC1413874

Yianatos, J. B. Fluid flow and kinetic modelling in flotation related processes: columns and mechanically agitated cells. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 85, n. A12, p. 1-13. 2007.  
<https://doi.org/10.1205/cherd07068>

# APÊNDICE

Tabela AT1- Resultados de FRX: distribuição em massa dos óxidos presentes no Verdete *in natura* (Região 1), em cinco frações granulométricas distintas.

Óxido	Fração granulométrica (#)				
	+35	-35 +60	-60 +100	-100 +200	-200
SiO <sub>2</sub>	58,48	59,32	61,66	50,89	61,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,87	16,51	16,43	16,32	14,62
K <sub>2</sub> O	11,40	11,45	11,85	11,46	11,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,87	8,00	7,88	7,66	7,12
MgO	3,13	3,15	3,38	3,18	3,01
TiO <sub>2</sub>	0,93	0,89	0,94	0,92	0,90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,12	0,10	0,09	0,14
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,12	0,15	0,12	-
MnO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
CaO	0,03	0,16	0,03	0,04	0,31
BaO	-	-	-	-	0,08
CeO <sub>2</sub>	-	-	0,06	-	0,06
Rb <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,02	0,06	0,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,02	0,02	0,02	0,03
ZrO <sub>2</sub>	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
ZnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
NiO	0,01	0,01	-	0,01	0,01
CuO	-	0,01	0,01	0,01	0,01
Br	-	-	-	0,96	1,09
Pd	-	-	0,03	0,03	-
Cl	-	-	-	0,04	-

Tabela AT2- Resultados de FRX: distribuição em massa dos óxidos presentes no Verdete *in natura* (Região 2), em cinco frações granulométricas distintas.

Óxido	Fração granulométrica (#)				
	+35	-35 +60	-60 +100	-100 +200	-200
SiO <sub>2</sub>	59,69	62,80	63,19	62,34	62,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,85	16,22	16,40	15,90	16,02
K <sub>2</sub> O	10,23	10,60	10,47	10,46	10,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,22	7,55	7,55	7,39	6,96
MgO	2,83	3,04	2,90	2,95	2,98
TiO <sub>2</sub>	0,86	0,85	0,91	0,87	0,90
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	-	-	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,07	0,10	0,09	0,07
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
CaO	-	-	0,03	0,22	0,03
BaO	-	0,06	-	-	0,08
CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
Rb <sub>2</sub> O	-	-	0,04	-	0,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,02	0,02	0,02	0,02
ZrO <sub>2</sub>	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
ZnO	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
NiO	0,01	-	0,01	0,01	-
CuO	0,1	0,01	0,01	0,01	0,02
Br	0,76	1,12	1,21	0,51	1,16
Pd	-	-	-	-	-
Cl	-	-	0,05	0,05	-
Ag	0,03	-	-	-	-

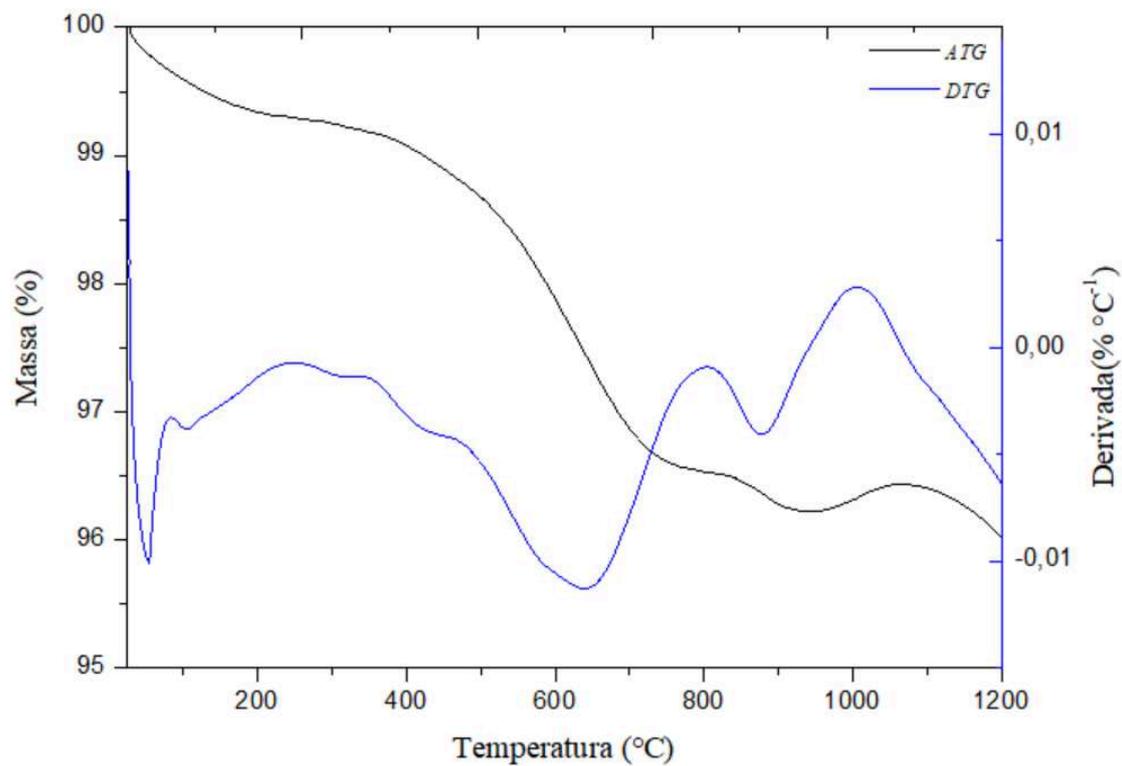


Figura A1- Análise termogravimétrica e derivada primeira da análise termogravimétrica do Verdete *in natura* (Região 1, fração -200#).

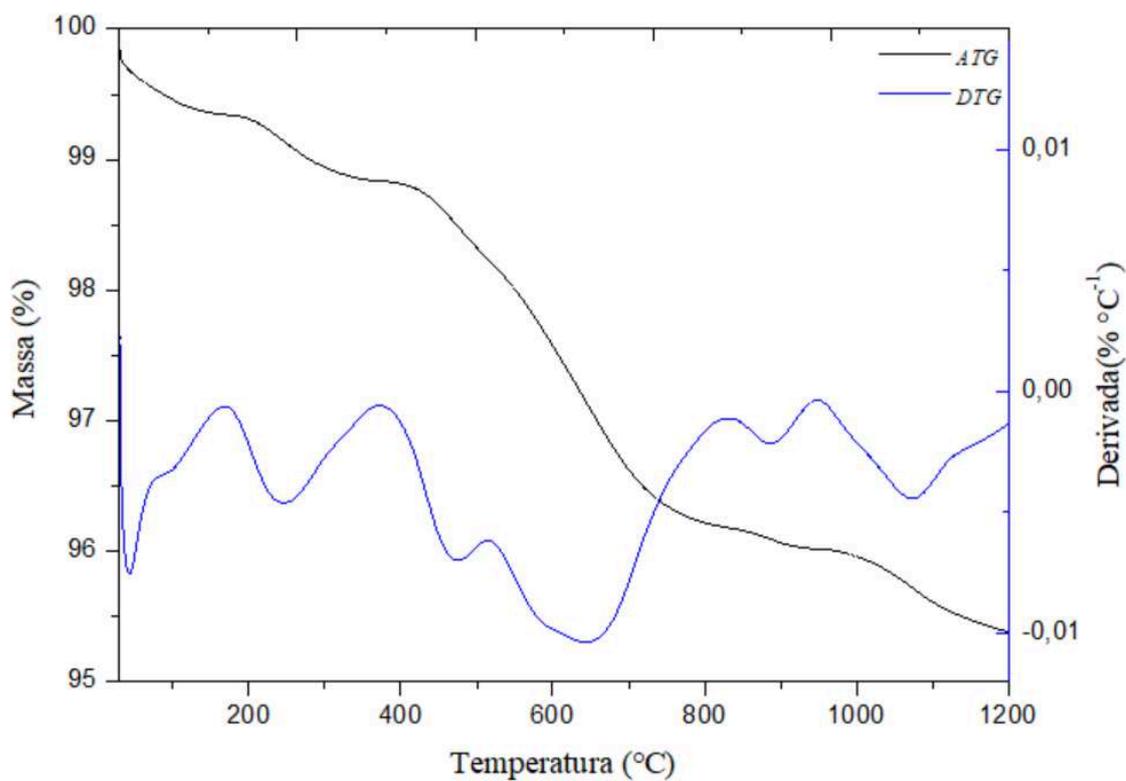


Figura A2- Análise termogravimétrica e derivada primeira da análise termogravimétrica do Verdete *in natura* (Região 2, fração -200#).