



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



**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA NA
FLOTAÇÃO DA APATITA EM COLUNA**

Ricardo Corrêa de Santana

**Uberlândia
2007**



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



**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA NA FLOTAÇÃO DA
APATITA EM COLUNA**

Ricardo Corrêa de Santana

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

Uberlândia - MG

2007

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- S232a Santana, Ricardo Corrêa de, 1981-
 Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita
 em coluna / Ricardo Corrêa de Santana. - 2007.
 166 f. : il.
- Orientador: Marcos Antônio de Souza Barrozo.
 Co-orientador: Carlos Henrique Ataíde.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa
 de Pós-Graduação em Engenharia Química.
 Inclui bibliografia.
1. Flotação - Teses. 2. Apatita - Teses. I. Barrozo, Marcos Antônio de
 Souza. II. Ataíde, Carlos Henrique. III. Universidade Federal de Uberlân-
 dia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 622.765

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RICARDO CORRÊA DE SANTANA SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 27 /02 /2007.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo
(Orientador – PPG-EQ – FEQUI/UFU)

Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
(Co-orientador – PPG-EQ /UFU)

Prof. Dr. João Inácio Soletti
(PPG-EQ-UFAL)

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

Drª Marília Camargos Botelho Fortes
(Bolsista Pós-doutorado FAPEMIG)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade, capacidade e saúde, fornecidas para a realização deste trabalho, levando a mais uma conquista pessoal e profissional.

Aos meus amados pais Pedro e Zelma, meus queridos irmãos Jeane, Cláudio e Renato ao meu estimado sobrinho Gabriel e ao meu cunhado Mauri, agradeço pela compreensão, incentivos e carinho, colaborando para que eu alcançasse mais esta etapa na minha vida. Agradeço minha família pelo apoio e motivação nas decisões de minha vida.

Ao Prof. Marcos Antônio de Souza Barrozo, agradeço pelos sete anos de orientação, amizade e confiança.

Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde, agradeço pela co-orientação didática, atenção e amizade demonstrada ao longo da realização do trabalho. Ao Prof. Cláudio Roberto Duarte, agradeço, pela amizade, ensinamentos e colaboração ao longo dos últimos sete anos. Aos Prof. Luiz Gustavo Vieira Martins, Ubirajara Coutinho Filho e João Inácio Soletti, agradeço pela contribuição na correção desta dissertação.

A Eng. Dr^a Marília Camargos Botelho Fortes, agradeço pela cooperação, ajuda, correções e enriquecimento do trabalho.

A todos que contribuíram diretamente neste trabalho, principalmente aos alunos de Iniciação Científica, Saulo, Ana Cristina e Rui Carlos, que participaram da realização dos testes colaborando decisivamente para a conclusão deste trabalho. Também agradeço, as Eng^{as} Michelly dos Santos Oliveira e Alessandra Achcar Monteiro Silva, pela disposição em ajudar com os seus conhecimentos no tema do trabalho.

À Bunge Fertilizantes, por ter cedido as amostras e reagentes para a realização dos experimentos e as análises químicas de caracterização das amostras. Agradeço, em especial ao Eng^o Rogério Ribas e a Reinaldo Gonçalves que forneceram todo suporte para a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos da FEQUI/UFU, Adriene, Alaine, Andréia, Davi, Deivid, Edu, Emília, Fabiano, José Luiz, Juliana, Marcos, Raquel, Ricardo Pires, Sandra, pela companhia durante todo o trabalho, pela força e amizade.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iv
Lista de Símbolos.....	vi
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
 CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	 01
 CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 06
 2.1 – Tratamento de Minérios.....	 06
2.2 – Minério Fosfatado.....	08
2.2.1 – O Mineral Apatita.....	12
2.3 – Caracterização Mineralógica.....	13
2.4 – Desenvolvimento Histórico da Flotação.....	14
2.4.1 – Flotação em Óleo.....	16
2.4.2 – Flotação Pelicular.....	16
2.4.3 – Flotação por Espuma.....	16
2.5 – Elementos da Flotação.....	18
2.6 – Fases e Interfaces da Flotação.....	20
2.6.1 – Fase Gasosa.....	20
2.6.2 – Fase Sólida.....	20
2.6.3 – Fase Líquida.....	21
2.6.4 – Interfaces.....	22
2.7 – Reagentes da Flotação.....	24
2.7.1 – Coletores.....	25
2.7.1.1 – Ácidos Graxos e seus Sabões.....	26
2.7.1.2 – Saponificação do Óleo de Soja.....	26
2.7.2 – Espumantes.....	27
2.7.3 – Modificadores ou Reguladores.....	28
2.7.3.1 – Amido de Milho.....	29
2.8 – Mecanismo de Flotação.....	29
2.8.1 – Probabilidade de Flotação.....	31
2.9 – Equipamento de flotação.....	35
2.9.1 – Máquinas Mecânicas.....	35
2.9.2 – Máquinas Pneumáticas	36
2.10 – Colunas de Flotação.....	36

2.10.1 – Principais Variáveis da Coluna de Flotação.....	38
2.10.1.1 – Vazão de Ar.....	39
2.10.1.2 – <i>Hold up</i> do Ar..	39
2.10.1.3 – Água de Lavagem.....	40
2.10.1.4 – Altura da Camada de Espuma.....	40
2.10.1.5 – <i>Bias</i>	40
2.10.1.6 – Tempo Médio de Residência.....	41
2.10.1.7 – Tamanho das Bolhas de Ar.....	41
2.10.2 – Vantagens e Desvantagens da Coluna de Flotação.....	41
2.11 – Tamanho de Partícula e Flotação.....	42
2.11.1 – Flotação de Partículas Finas.....	56
2.11.2 – Flotação de Partículas Grossas.....	64
2.11.3 – Tamanho Máximo de Partículas Flotáveis.....	67
 CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	 69
3.1 – Coleta da Amostra.....	69
3.2 – Caracterização das Amostras de Alimentação.....	71
3.2.1 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	71
3.2.2 – Difratometria de Raios X (DRX).....	71
3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química (EDS).....	72
3.2.4 – Difração de Raios <i>Laser</i>	72
3.3 – Descrição do Equipamento e da Unidade Experimental	74
3.3.1 – Procedimentos Preliminares de Operação da Unidade de Flotação...	76
3.4 – Condicionamento da Polpa.....	76
3.4.1 – Reagentes.....	76
3.4.1.1 – Procedimento de Saponificação do Óleo de Soja.....	76
3.4.1.2 – Procedimento de Gelatinização do Fubá de Milho.....	77
3.4.2 – Preparação da Polpa.....	78
3.4.2.1 – Procedimento de Condicionamento do Minério.....	78
3.5 – Operação da Coluna de Flotação.....	79
3.6 – Caracterização das Amostras dos Produtos da Flotação.....	79
3.7 – Planejamento Experimental.....	80
3.7.1 – Testes Preliminares.....	81
3.7.2 – Influência do Tamanho da Partícula.....	82
3.7.3 – Influência das Variáveis Operacionais.....	83
3.7.4 – Efeito dos Reagentes dentro da Faixa Ótima de Tamanho de Partícula.....	84

3.8 – Avaliação dos Resultados de Flotação.....	85
3.9 – Análise Canônica.....	86
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
4.1 – Caracterização da Amostra de Alimentação.....	89
4.1.1 – Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	89
4.1.2 – Difratometria de Raios X (DRX).....	89
4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química (EDS).....	91
4.1.4 – Difração de Raios <i>Laser</i>	98
4.2 – Resultados de Flotação.....	99
4.2.1 – Resultados dos Testes Preliminares.....	99
4.2.2 – Análise do Efeito do Tamanho de Partícula e da Dosagem dos Reagentes para Todas as Frações Estudadas.....	103
4.2.3 – Testes Finais: Análise de Outros Níveis de Dosagens de Reagentes na Faixa Ótima de Granulometria.....	115
4.3 – Análise Estatística Global.....	116
4.4 – Análise Canônica dos Resultados Globais.....	131
4.4.1 – Análise Canônica para a Recuperação.....	132
4.4.2 – Análise Canônica para o Teor.....	133
CAPÍTULO V – CONCLUSÃO.....	135
5.1 – Conclusões.....	135
5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	137
ANEXOS.....	138
Anexo I – Resultados da Caracterização Química das Amostras do Concentrado e do Produto de Fundo.....	138
Anexo II – Resultados da Influência das Variáveis Operacionais na Fração Ótima.....	144
Anexo III – Superfícies de Resposta para a Recuperação de P_2O_5 no Concentrado e para a Razão de Seletividade da Concentração do P_2O_5 em Relação ao SiO_2 em Função das Variáveis Independentes.....	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	150
APÊNDICES.....	154

Apêndice I – Processo de Beneficiamento do Minério Fosfático da Bunge Fertilizantes.....	154
Apêndice II – Planejamento Experimental e Tratamento Estatístico dos Dados.....	163

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Evolução do consumo aparente de fósforo no Brasil entre 1950 e 2005.....	02
Figura 2.1 – Interpretação esquemática da origem da tensão superficial.....	24
Figura 2.2 – Mineralização das bolhas de ar	30
Figura 2.3 – Fenômeno de “captura” de partículas com colisão e adesão	32
Figura 2.4 – Mecanismos da flotação	34
Figura 2.5 – Representação esquemática da coluna de flotação	38
Figura 2.6 – Influência do tamanho de partícula na recuperação para diferentes sistemas mineral-coletor.....	46
Figura 2.7 – Influência do tamanho de partícula na recuperação.....	47
Figura 2.8 – Interação hidrofobicidade, tamanho de partícula e flotabilidade	50
Figura 2.9 – Interação coletor-tamanho de partícula	51
Figura 2.10 – Eficiências de colisão (E_c), anexação (E_a) e de estabilidade (E_s) do agregado partícula/bolha em função do diâmetro da partícula.....	54
Figura 2.11 – Variação da recuperação e do teor de enxofre com o tamanho de partícula.	55
Figura 2.12 – Efeito do tamanho de partícula na recuperação e no teor de cassiterita	59
Figura 2.13 – Diagrama esquemático mostrando as relações entre as propriedades físicas e químicas de finos e o comportamento destas partículas na flotação.....	61
Figura 2.14 – Solução conceitual para melhorar a flotação de finos.....	64
Figura 3.1 – Fluxograma de blocos do circuito industrial da Bunge Fertilizantes e posição da coleta da amostra.....	70
Figura 3.2 – Unidade experimental.....	74
Figura 3.3 – Esquema detalhado da unidade experimental.....	75
Figura 4.1 – Eletronmicrografias para a fração +65 # obtidas no MEV (imagem de elétrons retroespalhados – IER). Eletronmicrografia a: quartzo associado à apatita. Eletronmicrografia b: apatita com inclusões de barita. Eletronmicrografia c: apatita associada com pirocloro. Eletronmicrografia d: apatita associada com badeleita e goethita.....	93
Figura 4.2 – Eletronmicrografias para a fração +100 # obtidas no MEV (imagem de elétrons retroespalhados – IER). Eletronmicrografia a: apatita associada com barita, mais partículas isoladas de pirocloro e vermiculita. Eletronmicrografia b: apatita com ilmenita e monazita.....	94
Figura 4.3 – Eletronmicrografias para a fração +150 # obtidas no MEV (imagem de elétrons retroespalhados – IER). Eletronmicrografia a: partícula formada	

	por hematita, ilmenita, anatásio ou rutilo (possuem mesma composição, porém diferem na estrutura cristalina) e quartzo. Eletronmicrografia b: apatita associada com hematita.....	95
Figura 4.4	– Eletronmicrografias para a fração +200 # obtidas no MEV (imagem de elétrons retroespalhados – IER). Eletronmicrografia a: apatita associada com monazita. Eletronmicrografia b: partícula de romanexita (quando hidratada) ou rolandita, apatita associada com romanexita ou rolandita e apatita com goethita.....	96
Figura 4.5	– Eletronmicrografias fração +325 # obtidas no MEV (imagem de elétrons retroespalhados – IER). Eletronmicrografia a: apatita associada com anatásio ou rutilo (possuem mesma composição, porém diferem na estrutura cristalina) e ilmenita. Eletronmicrografia b: apatita com quartzo e goethita.....	96
Figura 4.6	– Eletronmicrografias obtidas no MEV (imagem de elétrons retroespalhados – IER). Eletronmicrografia a (fração +400 #): apatita associada com gorceixita e goethita. Eletronmicrografia b (fração -400 #): apatita associada com gorceixita.....	97
Figura 4.7	– Influência do tamanho de partícula e da dosagem de reagentes no teor de P_2O_5	106
Figura 4.8	– Influência do tamanho de partícula e da dosagem de reagentes na recuperação de P_2O_5	106
Figura 4.9	– Influência do tamanho de partícula e da dosagem de reagentes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação ao Fe_2O_3	111
Figura 4.10	– Influência do tamanho de partícula e da dosagem de reagentes na razão de seletividade de P_2O_5 em relação ao SiO_2	111
Figura 4.11	– Curva dos valores observados em função dos resíduos para o teor de P_2O_5	119
Figura 4.12	– Superfície de resposta do teor de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de coletor (X_1) e da dosagem de depressor (X_2) para um tamanho médio de partícula de 66,1 μm	121
Figura 4.13	– Superfície de resposta do teor de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de coletor (X_1) e do tamanho de partícula (X_3) para uma dosagem de depressor no nível central ($X_2=0$).....	122
Figura 4.14	– Superfície de resposta do teor de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de depressor (X_2) e do tamanho de partícula (X_3) para uma dosagem de coletor no nível central ($X_1=0$).....	123
Figura 4.15	– Superfície de resposta da recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de coletor (X_1) e da dosagem de depressor (X_2) para um tamanho médio de partícula de 66,1 μm	124
Figura 4.16	– Superfície de resposta de recuperação de P_2O_5 no concentrado em função da dosagem de coletor (X_1) e do tamanho de partícula (X_3) para uma dosagem de depressor no nível central ($X_2=0$).....	125
Figura 4.17	– Superfície de resposta da razão de seletividade da concentração do P_2O_5 em relação ao Fe_2O_3 em função da dosagem de coletor (X_1) e da dosagem de depressor (X_2) para um tamanho médio de partícula de 66,1 μm	127
Figura 4.18	– Superfície de resposta da razão de seletividade da concentração do P_2O_5 em relação ao Fe_2O_3 em função da dosagem de coletor (X_1) e do tamanho	

	de partícula (X_3) para uma dosagem de depressor no nível central ($X_2=0$).....	128
Figura 4.19 –	Superfície de resposta da razão de seletividade da concentração do P_2O_5 em relação ao Fe_2O_3 em função da dosagem de depressor (X_2) e do tamanho de partícula (X_3) para uma dosagem de coletor no nível central ($X_1=0$).....	129
Figura 4.20 –	Superfície de resposta da razão de seletividade da concentração do P_2O_5 em relação ao SiO_2 em função da dosagem de coletor (X_1) e da dosagem de depressor (X_2) para um tamanho médio de partícula de $66,1\mu m$	130
Figura 4.21 –	Superfície de resposta da razão de seletividade da concentração do P_2O_5 em relação ao SiO_2 em função da dosagem de coletor (X_1) e do tamanho de partícula (X_3) para uma dosagem de depressor no nível central ($X_2=0$)..	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Técnicas de concentração de minerais.....	07
Tabela 2.2 – Grupo da apatita.....	13
Tabela 2.3 – Cronologia das principais inovações ocorridas na flotação.....	15
Tabela 2.4 – Etapas da flotação.....	19
Tabela 2.5 – Classificação de minerais por tamanho.....	45
Tabela 3.1 – Faixas de tamanho das partículas do minério.....	69
Tabela 3.2 – Condições de operação do difratômetro de raios X.....	72
Tabela 3.3 – Planejamento preliminar: Influência dos reagentes para a fração grossa +100 #.....	81
Tabela 3.4 – Planejamento preliminar: Influência dos reagentes para a fração fina +325 #.....	81
Tabela 3.5 – Demais condições operacionais.....	81
Tabela 3.6 – Variáveis do planejamento: Influência dos reagentes para a fração grossa +65 #.....	82
Tabela 3.7 – Variáveis do planejamento: Influência dos reagentes para a fração +100 #.....	82
Tabela 3.8 – Variáveis do planejamento: Influência dos reagentes para a fração +325 #.....	82
Tabela 3.9 – Influência do tamanho de partícula e da dosagem dos reagentes.....	83
Tabela 3.10 – Variáveis do planejamento: Influência de variáveis operacionais.....	85
Tabela 3.11 – Condições fixas.....	85
Tabela 3.12 – Variáveis do planejamento: Influência dos reagentes na faixa ótima.....	85
Tabela 4.1 – Composição química da amostra de alimentação por fração.....	89
Tabela 4.2 – Composição mineralógica das amostras de alimentação por fração.....	90
Tabela 4.3 – Composição mineralógica e fórmula química das fases minerais identificadas por difração de raios X, em ordem alfabética.....	91
Tabela 4.4 – Microanálise EDS de cada ponto das eletronicografias para a fração +65 #	93
Tabela 4.5 – Microanálise EDS de cada ponto das eletronicografias para a fração +100 #.....	94
Tabela 4.6 – Microanálise EDS de cada ponto das eletronicografias para a fração +150 #	94
Tabela 4.7 – Microanálise EDS de cada ponto das eletronicografias para a fração +200 #.....	95
Tabela 4.8 – Microanálise EDS de cada ponto das eletronicografias para a fração +325 #.....	97
Tabela 4.9 – Microanálise EDS das eletronicografias para a fração +400 # e -400 #	98

Tabela 4.10 – Diâmetro médio de Sauter por fração.....	98
Tabela 4.11 – Resultados da regressão para o modelo RRB.....	99
Tabela 4.12 – Resultados dos testes preliminares para a fração +100 #.....	101
Tabela 4.13 – Resultados dos testes preliminares para a fração +325 #.....	102
Tabela 4.14 – Resultados dos testes preliminares para a fração +65 #.....	103
Tabela 4.15 – Efeito do tamanho de partícula e da dosagem dos reagentes.....	104
Tabela 4.16 – Influência dos reagentes na faixa ótima de granulometria.....	116
Tabela 4.17 – Resultado global.....	117
Tabela 4.18 – Faixa experimental das variáveis estudadas.....	118

LISTA DE SÍMBOLOS

P_F	probabilidade de flotação
P_C	probabilidade de colisão entre partículas e bolhas
P_A	probabilidade de adesão das partículas às bolhas
P_S	probabilidade de formação de um agregado partícula/bolha estável
P_D	probabilidade de quebra ou ruptura do agregado partícula/bolha
r_c	raio crítico
d_p	diâmetro da partícula
d_b	diâmetro da bolha de ar
θ	ângulo de contato entre partícula e bolha
k	constante da taxa de flotação
d	diâmetro de partícula
n	número entre 1 e 2
α	proporcionalidade
E_c	eficiência de colisão
E_a	eficiência de adesão
E_s	eficiência de estabilidade do agregado partícula/bolha
T	teor
R	recuperação
d_{50}	máximo tamanho de partículas flotáveis
$\bar{d}$	diâmetro médio de Sauter
d_{pi}	diâmetro de uma sub-faixa de tamanho de partícula
X	fração acumulativa
D'	parâmetro estimado do modelo RRB
N	parâmetro estimado do modelo RRB
M_F	massa flotada
M_A	massa do minério na alimentação
$x_{P_2O_5}$	teor de P_2O_5 na massa flotada
x_A	teor de P_2O_5 na alimentação
M_F	massa flotada
$RS_{Fe_2O_3}$	razão de seletividade da separação de P_2O_5 em relação a Fe_2O_3
RS_{SiO_2}	razão de seletividade da separação de P_2O_5 em relação a SiO_2

$\hat{y}$	respostas estudadas
x	variáveis na forma quadrática
$\underline{b}$	vetor dos termos isolados
$\underline{B}$	matriz das interações
x_0	ponto estacionário
w	variáveis na forma canônica
$\hat{y}_0$	resposta estimada no ponto estacionário
λ_i	raízes características da matriz $\underline{B}$
$\underline{z}$	vetor da translação da superfície de resposta na análise canônica
M	matriz dos autovetores normalizados associados às raízes características
ξ	variáveis codificadas

RESUMO

A indústria do fosfato movimenta no mundo, bilhões de dólares por ano. No Brasil, cerca de 80% das jazidas de fosfato são de origem ígnea, de baixo teor de P_2O_5 . A exploração econômica dessas reservas leva a perdas de fósforo, exigindo assim, cada vez mais, aprimoramentos no processo de concentração, para se obter um melhor aproveitamento das reservas fosfáticas. Entre os avanços alcançados na busca para atender as restritas especificações de mercado, a coluna de flotação tem-se mostrado adequada para o beneficiamento de minérios complexos, com baixos teores e granulometria mais fina. O tamanho de partícula é uma variável importante para o desempenho do processo de flotação. A maioria dos resultados observados na literatura mostra que para um determinado sistema de flotação, há uma faixa de tamanho de partícula ótima para o processo. Partículas muito finas ou muito grossas podem acarretar em dificuldades na recuperação do minério de interesse. Além disso, em um equipamento de flotação convencional, existe uma enorme dificuldade de encontrar condições adequadas para a obtenção de recuperação e teor satisfatórios em faixas de tamanhos muito distintos. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é estudar a influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna. Para tanto, foram realizados, para as diferentes faixas de tamanho analisadas, planejamentos fatoriais tendo como variáveis as dosagens de coletor e depressor. Diante dos resultados obtidos, foi feita uma análise estatística global e uma análise canônica a fim de otimizar as condições operacionais. Através destes resultados foi possível encontrar as condições que favorecem a recuperação e o teor de P_2O_5 no concentrado obtido nas diversas frações granulométricas. Determinou-se as condições de granulometria e reagentes que levam aos melhores resultados das respostas teor, recuperação e seletividade de forma isolada, assim como aquelas condições que levam a resultados de teor e recuperação de P_2O_5 de forma simultânea acima dos valores desejados na indústria, ou seja, teor e recuperação acima de 33 e 60 %, respectivamente. A faixa de tamanho de 37 a 105 μm levou ao mesmo tempo a resultados satisfatórios das respostas teor e recuperação de apatita. Pela análise das superfícies de resposta observou-se que as condições que aumentam a recuperação são, altos níveis de coletor e baixos valores para dosagem de depressor e tamanho de partícula. Pela análise canônica, verificou-se, para o teor, que as condições que maximizam esta resposta são dosagem de coletor de 50 g/t, dosagem de depressor de 220 g/t e tamanho de partícula médio igual a 269 μm .

Palavras-chave: Coluna de Flotação, Apatita, Tamanho de Partícula.

ABSTRACT

The phosphate industry moves in the world, billion of dollars. In Brazil, about 80% of the natural deposit of phosphate is from igneous source, with low grade of P_2O_5 . The economical exploited of these deposits leads to losses of mineral values, demanding like this, more and more, improvements in the concentration process, in order to obtain a better use of the phosphorus sources. Among the major developments attained in the search to satisfy the strict market specifications, column flotation proved to be a proper technique for processing low grade ores, presenting a high liberation degree only at fine size ranges. Particle size is an important parameter on flotation process performance. Most of the observed results show, that for a given flotation system, there is an optimum flotation size range. Fine and coarse particles can lead difficulties in the recovery and/or grade of mineral values. Besides, in a conventional flotation machine there is an enormous difficulty of finding appropriate conditions for obtaining satisfactory recovery and grade in different particle size ranges. In such case, the aim of this work is to study the influence of the particle size on apatite flotation in column. For in such a way, multi-factor experimental designs was carried through, for all size fractions studied. Collector and depressant dosages was the variables analyzed. Ahead of the obtained results, it was made an analysis overall statistics and a canonical analysis in order to optimize the operational conditions. In accordance with the main experimental results, it was possible to find favorable conditions for recovery and grade of P_2O_5 in the concentrate for different fractions. Reagents and particle size conditions were determined for better individually results of grade, recovery and selectivity as well as those conditions that lead to recovery values desired and apatite content above of 60 and 33 %, respectively. Particle size range from 37 to 105 μm attained of simultaneous way to satisfactory resulted of the answers apatite grade and recovery. For the analysis of the response surfaces it was observed that the conditions that increase the recovery are, high collector levels and low values for depressant dosage and particle size. For the canonical analysis, it was verified for the P_2O_5 grade that the conditions that maximize this answer are dosage of collector of 50 g/t, dosage of depressant of 220 g/t and average particle size equal to 269 μm .

Keywords: Flotation Column, Apatite, Particle Size.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento químico encontrado em abundância na crosta terrestre, sendo o décimo elemento mais comum. Através dele são realizados os processos metabólicos de armazenamento e fornecimento de energia às células, propiciando a elas as condições de reprodução, o que o torna um elemento indispensável e insubstituível para a vida animal e vegetal. Não é encontrado em estado puro na natureza e, em combinação com diversos elementos, forma uma grande variedade de compostos.

Os fosfatos de cálcio são as mais importantes fontes do elemento, representando a principal classe em termos de quantidades e valor econômico. Os fosfatos comerciais desta classe são aqueles denominados coletivamente de fosfatos naturais ou rocha fosfática. São comercialmente expressos sob a forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou fosfato tricálcio ($Ca_3(PO_4)$). A rocha fosfática cobre uma ampla variação nesses tipos de minérios, em composição, em textura e em origem geológica, mas apresentam pelo menos uma característica em comum, pois são constituídos por minerais do grupo das apatitas.

A apatita é o principal mineral da rocha fosfática. É o décimo mineral em abundância na crosta terrestre, com grande importância econômica.

Em 2005, a produção mundial de rocha fosfática foi de 148 milhões de toneladas. Os Estados Unidos com 25,9 % de participação foram líderes na produção, seguidos do Marrocos (18,9 %), China (16,6 %), Rússia (7,4 %), Tunísia (5,4 %) e Jordânia (4,7 %) que juntos representaram 79,9 % de todo o fosfato produzido no mundo. O Brasil com 5,5 milhões de toneladas participou com 3,7 % do montante ofertado, ocupando a 7ª colocação mundial. Em termos de reservas, Marrocos, líder mundial, com 21 bilhões de toneladas, China com 13 bilhões, Estados Unidos com 3,4 bilhões, África do Sul com 2,5 bilhões e Jordânia com 1,7 bilhão, representam juntos 83,2 % do patrimônio mundial. O Brasil ocupa a 12ª colocação com cerca de 240 milhões toneladas (DNPM, 2006). Além desta produção, o Brasil ainda importa grandes quantidades para o suprimento do seu consumo de fosfatados com gastos anuais de centenas de milhões de dólares. Segundo LAPIDO-LOUREIRO e MELAMED (2006) a produção interna de fósforo satisfaz apenas 52 % do consumo brasileiro.

Somente a substituição destas importações já justificaria uma grande ampliação da produção de fósforo no Brasil. Mas, além disso, a expansão da área agrícola e da pecuária

devem contribuir para o crescimento no consumo interno. A Figura 1.1 apresenta a evolução anual do consumo aparente de fósforo no Brasil.

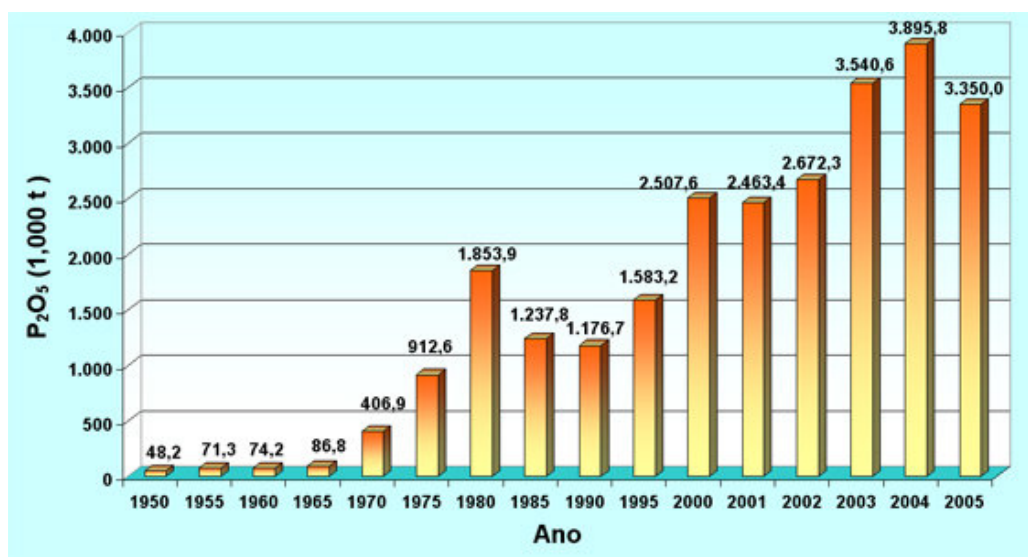


Figura 1.1 – Evolução do consumo aparente de fósforo no Brasil entre 1950 e 2005 (Potash & Phosphate Institute of Canada, 2006).

A indústria do fosfato movimenta bilhões de dólares por ano no mundo. No Brasil, em 2004, o setor que mais consumiu, fosfato beneficiado, foi o de fertilizantes com 78,70 %, seguido por sabões, detergentes e produtos de limpeza com 3,95 %, ração animal com 1,99 %, corretivo de solos com 1,67 % e condicionador de solos com 0,20 %. Outros setores somaram 13,49 % (DNPM, 2006).

Os depósitos fosfáticos podem ser de origem ígnea, sedimentar, metamórfica ou resultantes de acumulação de matéria orgânica (guanais). Os de origem sedimentar são os mais abundantes e de menor custo de processamento, apresentando geralmente quartzo e argila como contaminantes. Os de origem ígnea estão relacionados aos ambientes geológicos onde ocorreu intensa atividade vulcânica e têm um beneficiamento mais complexo, de maior custo, com múltiplos minerais de ganga (partículas minerais que não são de interesse).

No Brasil, cerca de 80 % das jazidas de fosfato são de origem ígnea, com baixo teor de P₂O₅, variando em torno de 13 %. O aproveitamento econômico dessas reservas impõe a separação parcial dos minerais com os quais o fósforo está misturado e conseqüentes elevações do teor de P₂O₅ para cerca de 33 a 37 % (valores típicos encontrados na grande maioria dos concentrados fosfáticos brasileiros), adequado ao processo industrial subsequente.

Este aproveitamento requer um difícil beneficiamento devido à mineralogia complexa, o baixo grau de uniformidade, o baixo teor de apatita e o elevado teor de carbonatos. A lavra e o processamento desses minérios levam a perdas de fósforo, sendo 15 %

na lavra, 40 % no beneficiamento, 2 a 5 % no transporte e manuseio do concentrado fosfático. Finalmente, a assimilação do fósforo presente nos fertilizantes pelas plantas é muita baixa, ou seja, de 10 a 30 %. Esses índices levam a um aproveitamento global máximo de apenas 8 % do fósforo inicial (BARROS, 1997 *apud* GUIMARÃES *et al.*, 2004). Como pode ser observado, uma das maiores perdas ocorre na etapa de beneficiamento, exigindo, cada vez mais, aprimoramentos no processo de concentração para um melhor aproveitamento das reservas fosfáticas (GUIMARÃES *et al.*, 2004).

Em geral, a crescente demanda por recursos naturais não renováveis e o esgotamento das jazidas com teores adequados dos elementos de interesse têm levado à necessidade do beneficiamento de minérios mais complexos, visando a atender às especificações cada vez mais restritas do mercado. Essa realidade tem conduzindo nas últimas décadas ao desenvolvimento de novos equipamentos, técnicas e reagentes utilizados para a concentração mineral. Entre os avanços obtidos, a coluna de flotação tem-se mostrado adequada para o tratamento de minérios mais complexos, com teores mais baixos e granulometria de liberação mais fina.

No Brasil, o processo de flotação é o mais utilizado atualmente para concentrar a apatita contida nas rochas fosfáticas. A partir do constante desenvolvimento do processo nas últimas décadas, algumas condições básicas para a operação foram determinadas visando sempre a obter uma melhor qualidade dos produtos com menor custo. Entre estas condições pode-se destacar o condicionamento utilizando amido de milho como depressor para os minerais de ganga e ácidos graxos como coletor da apatita, a faixa ideal de pH e principalmente a substituição das células mecânicas por colunas de flotação.

A flotação é um processo de concentração baseado no comportamento físico-químico das superfícies das partículas minerais presentes em uma suspensão aquosa e tem como objetivo separar a(s) espécie(s) de interesse dos componentes de ganga presentes em um mineral. Os agregados formados pelas partículas hidrofóbicas aderidas às bolhas de ar, por terem menor densidade aparente que o fluido, são conduzidos à superfície formando uma espuma onde são retidos e separados, enquanto que as demais espécies minerais, por serem hidrofílicas, ficam mantidas na fase aquosa sendo coletadas no fundo do equipamento.

Embora a flotação inclua vários mecanismos, três deles são relativamente mais importantes: colisão e adesão entre partícula e bolha e a ruptura ou quebra do agregado partícula/bolha formado.

A importância da flotação deve-se a sua grande versatilidade e seletividade permitindo a obtenção de concentrados com teores desejados e expressivas recuperações. A

seletividade é baseada na característica da superfície de diferentes espécies minerais apresentar diferentes graus de hidrofobicidade (LUZ *et al.*, 2004).

Uma espécie hidrofóbica é aquela cuja superfície é essencialmente não-polar, possuindo maior afinidade com o ar em relação à água. Por outro lado, uma espécie hidrofílica é aquela cuja superfície é polar e apresenta uma maior afinidade com a água em relação ao ar (QUEIROZ, 2003). A hidrofobicidade natural é uma exceção, pois, praticamente todas as espécies minerais imersas em água tendem a molhar sua superfície. Entretanto, esta hidrofílicidade natural das espécies minerais pode ser alterada pela introdução e conseqüente adsorção de substâncias adequadas conhecidas como coletores, induzindo assim o seu caráter hidrofóbico. Outro reagente importante no processo de flotação é o depressor, o qual é adsorvido à superfície do minério impedindo a coleta de indesejáveis (PERES, 1988).

Cabe ressaltar que há uma qualitativa e clara relação fundamental entre o grau de hidrofobicidade, necessário para uma flotação efetiva, e o tamanho das partículas.

A aplicação da flotação como processo de concentração de minério tem motivado o desenvolvimento de vários equipamentos de flotação que podem ser classificados em três tipos: células mecânicas, células pneumáticas e colunas de flotação (LUZ *et al.*, 2004).

As colunas de flotação são caracterizadas por fluxos em contracorrente entre a polpa e as bolhas de ar, ausência de sistema mecânico de agitação, bem como a adição de água de lavagem à camada de espuma, proporcionando separações bastante seletivas (PAREKH e MILLER, 1999; CHAVES e SALLES, 1998). A vantagem das colunas de flotação consolidou-se principalmente pelas melhorias dos concentrados obtidos com a aplicação de diferentes tipos de minérios e economia nos investimentos de projeto.

No Brasil, o beneficiamento de minério fosfatado empregou o primeiro circuito industrial utilizando colunas de flotação na antiga Fosfértil em Patos de Minas (MG), que iniciou sua operação em 1989. Já as primeiras unidades de grande porte foram colunas de flotação de finos da antiga Arafértil (atual Bunge Fertilizantes S.A.) em Araxá (MG) (GUIMARÃES, 1995).

O tamanho de partícula é uma variável importante para o desempenho do processo de flotação. A influência da dimensão da partícula tem sido estudada, ou relatada, durante várias décadas para diversos minerais (GAUDIN *et al.*, 1942; KING *et al.* 1971; TRAHAR, 1976, 1981; FUERSTENAU, 1980; KIMPELL, 1989; TORTORELLI, 1997; DRZYMALA, 1999; FENG e ALDRICH, 1999; BAZIN e PROULX, 2001; PITA, 2001; NGUYEN, 2003; DEVENTER *et al.* 2002; DUAN *et al.*, 2003; GEORGE *et al.*, 2004; BRAVO, 2005; PEASE

et al., 2006) e ainda não foi completamente compreendida. A maioria dos resultados observados na literatura mostra que para um determinado sistema de flotação há uma faixa de tamanho ótima para o processo. A flotabilidade de partículas é freqüentemente melhor em tamanhos intermediários nos quais as partículas normalmente flutam rápido, além disso, elevadas recuperações e boas seletividades podem ser alcançadas. Partículas muito finas ou muito grossas podem acarretar dificuldades na recuperação e no teor adequados do minério de interesse.

Minerais flotáveis geralmente apresentam taxas de flotação elevadas somente dentro de uma limitada faixa de tamanho. A localização da fronteira mais grossa da faixa ótima é determinada pelo sistema, isto é, os minerais, o equipamento e o ambiente químico. A otimização simultânea da recuperação e do teor destas partículas de tamanhos distintos em uma máquina de flotação convencional é um grande desafio.

Segundo TRAHAR (1981), os efeitos do tamanho de partícula na flotação são tão diversos que é muito difícil reconhecer todas as conseqüências possíveis.

Devido às complexas condições físico-químico-mecânicas os problemas associados com a presença de partículas finas são mais pronunciados no processo de flotação. Porém, o processamento de partículas finas é fundamentalmente importante para a mineração. Para enfrentar a diminuição de minérios “fáceis” de processar, tem-se pesquisado métodos novos de tratamento e buscado uma melhor compreensão dos efeitos. A maioria da produção mineral hoje é de finos, minerais de difícil tratamento, de baixo teor e composição mais complexa que exigem uma moagem extensiva para liberar os minerais valiosos da ganga. Como resultado, partículas finas são produzidas em grandes quantidades. Ineficiências em flotação de partículas finas traduzem-se em uma enorme perda econômica e em um desperdício de recursos naturais. Uma das soluções para a melhoria da flotação de material extremamente fino é a utilização da flotação em coluna.

Tendo em vista os aspectos supracitados este trabalho tem como objetivos:

- a) Analisar a influência da dimensão das partículas na flotação da apatita em coluna;
- b) Verificar qual a faixa ideal de tamanho de partícula para a flotação da apatita;
- c) Quantificar o efeito das variáveis dosagem de coletor e dosagem de depressor no teor e na recuperação da apatita em diferentes frações granulométricas;
- d) Procurar melhores condições de dosagem dos reagentes dentro da faixa ótima de tamanho de partícula.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Tratamento de Minérios

A tecnologia mineral reúne informações e metodologias necessárias para promover o fortalecimento da indústria mineral, aprimorando sua qualidade e agregando maior valor aos produtos obtidos.

O tratamento de minérios consiste basicamente numa série de processos que têm em vista a separação das partículas minerais valiosas dos minerais de ganga (partículas que não são de interesse) e a obtenção final de um produto concentrado, com um teor elevado e adequado do mineral desejado. Essa separação é baseada nas variações relativas de algumas propriedades física ou química apresentadas pelas partículas minerais e normalmente, é obtida pela passagem de um fluxo ou de uma quantidade de partículas através de um equipamento separador. Assim, devido às diferentes propriedades apresentadas, tais como, propriedade de química de superfície, tamanho, forma, peso específico (densidade), suscetibilidade magnética, condutividade térmica, radioatividade, cor etc., as partículas são afetadas de forma e intensidade diferenciadas, resultando na separação desejada.

O tratamento de minérios apresenta as seguintes operações unitárias (LUZ *et al.*, 2004):

- a) Cominuição: britagem e moagem (redução de tamanho e liberação física do minério);
- b) Separação por tamanho e classificação: peneiramento, ciclonagem etc;
- c) Concentração: gravítica, magnética, eletrostática, por flotação etc;
- d) Desaguamento: espessamento, filtragem;
- e) Secagem: secador rotativo, secador de leito fluidizado;
- f) Disposição do rejeito.

A técnica de concentração empregada em um determinado processo depende das propriedades dos minerais e da viabilidade econômica. A Tabela 2.1 apresenta técnicas de concentração de minerais (OLIVEIRA, 2004). Esta etapa de concentração corresponde na remoção da maior parte da ganga presente no minério, a qual depende basicamente de três itens (GUIMARÃES, 1995):

- ❖ Liberação física das espécies minerais em que uma partícula deve apresentar, idealmente, uma única espécie mineralógica;

- ❖ Existência de propriedade diferenciadora entre as espécies minerais, seja ela natural ou induzida;
- ❖ Separabilidade dinâmica, correspondendo à característica necessária ao equipamento no qual está ocorrendo a concentração do mineral.

Tabela 2.1 – Técnicas de concentração de minerais (OLIVEIRA, 2004).

Propriedades	Métodos
<i>Ópticas</i>	Escolha óptica (manual ou automática)
<i>Densidade</i>	Jigues, mesas, espirais, cones, ciclones, hidrociclones etc.
<i>Forma, Peso específico</i>	Idem densidade
<i>Susceptibilidade magnética</i>	Separação magnética
<i>Condutividade elétrica</i>	Separação eletrostática
<i>Radioatividade</i>	Escolha com contador
<i>Textura-friabilidade</i>	Cominuição, classificação, hidrosseparação, peneira
<i>Reatividade química</i>	Hidrometalurgia
<i>Reatividade de superfície</i>	Flotação, agregação ou dispersão seletiva, eletroforese, aglomeração esférica

A liberação física correta do mineral de interesse envolve a adequação granulométrica através de operações de redução de tamanho. Uma vez alcançada a liberação adequada dos minerais, estes podem ser submetidos à operação de separação das espécies presentes, obtendo-se um concentrado e um rejeito. Embora o grau de liberação aumente com a redução do tamanho das partículas, a seletividade da separação diminui. Assim, quando a liberação correta ocorre em partículas mais grossas, a facilidade do processo de concentração tende a ser maior, pelo fato dos equipamentos que fazem a separação apresentarem uma melhor seletividade nestas faixas de tamanho.

A flotação em espuma é o método de separação usado para o beneficiamento de uma porção considerável dos minérios do mundo. É um processo de separação de materiais de origem distinta que ocorre em meio aquoso na presença de bolhas de ar, baseando-se em suas propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas (MATIS, 1994). É um processo de múltiplas variáveis cujo principal objetivo é garantir um rendimento metalúrgico especificado.

Este rendimento é determinado pela recuperação e pelo teor. A recuperação representa a produtividade do processo e o teor do mineral de valor no concentrado indica a qualidade do produto obtido (BERGH *et al.*, 2005). O teor é definido como a porcentagem do

mineral de interesse presente no material (pode ser na alimentação, no concentrado ou no rejeito). A recuperação significa o quanto se recupera, em peso, de uma quantidade disponível inicialmente. Pode ser calculada em relação a uma massa total alimentada ou apenas em relação ao peso do mineral de interesse. Em um determinado processo de tratamento mineral, o cálculo da recuperação pode ser feito em relação a uma etapa do processo, sendo assim uma recuperação local, ou em relação ao processo inteiro, sendo então uma recuperação total.

Segundo OLIVEIRA (2004) na flotação de rocha fosfática são considerados satisfatórios ou desejados, recuperações de apatita (P_2O_5) em torno de 60 % e teores de fósforo maiores que 33 %.

Para que um processo seja viável economicamente, é necessária a obtenção de um produto concentrado com um alto teor de mineral de interesse acompanhado de uma boa recuperação do mesmo. Todavia, alcançar níveis satisfatórios para estas duas respostas de forma simultânea não é muito fácil. Normalmente, as condições que maximizam a recuperação são as mesmas que promovem os menores teores e aquelas que conduzem aos valores mais altos de teor resultam nas menores recuperações.

O beneficiamento da rocha fosfática consiste na aplicação de um conjunto de operações que visam a aumentar o teor de P_2O_5 no minério, por meio da remoção ou separação da apatita das impurezas nela presentes. Usualmente, compreende as etapas de britagem, moagem, classificação e concentração por meio de flotação e separação magnética, via úmida. Deste beneficiamento, obtém-se o concentrado fosfático fino e grosso.

Nos circuitos de beneficiamento dos fosfatos brasileiros geralmente a malha de liberação é feita em uma moagem em torno de 65 malhas *Tyler*. Nos minérios brasileiros a presença de lamas (finos) afeta significativamente a recuperação do fosfato, sendo necessária nos circuitos de separação a presença de operações de deslamagem (LUZ *et al.*, 2004).

2.2 – Minério Fosfatado

O fósforo, cujo símbolo na Tabela Periódica é P (do latim *phosphorus*, que significa “portador de luz”), embora seja relativamente abundante, encontra-se muito mal distribuído na crosta terrestre. É um dos três principais macronutrientes, sendo fundamental no processo de conversão de energia solar em alimento, fibra e óleo pelas plantas. Desempenha função chave na fotossíntese, no metabolismo de açúcares, no armazenamento e transferência de energia, na divisão celular e na transferência da informação genética. É essencial para que a planta cresça e reproduza-se, promovendo a formação inicial, o desenvolvimento da raiz e o

crescimento do vegetal. Também contribui para aumentar a resistência da planta a algumas doenças, acelera a cobertura do solo para proteção contra erosão, afeta a qualidade das frutas, dos vegetais e dos grãos, sendo vital para a formação das sementes. O uso adequado de fósforo aumenta a eficiência da utilização de água pela planta (minimizando perdas), bem como, a absorção e a utilização de todos os outros nutrientes (LAPIDO-LOUREIRO e MELAMED, 2006).

O fósforo não é encontrado em estado puro na natureza (pois se oxida facilmente) e, em combinação com diversos elementos, forma uma grande variedade de compostos, dando origem a mais de 300 minerais. Seus minérios são rochas naturais formadas em ambientes geológicos variados. Habitualmente, contêm mais de um fosfato, sendo os mais comuns os fosfatos de cálcio do grupo apatita. Sua principal aplicação é na agricultura, como fertilizantes, que consome em escala mundial cerca de 90 % de sua produção.

O fósforo é o elemento mais importante a ser adicionado para a região do cerrado. Os solos desta região, de um modo geral, são de baixa disponibilidade natural e apresentam elevada capacidade de fixação de fósforo. A falta deste elemento químico no solo ou na adubação através do uso de fertilizantes fosfatados reflete-se na diminuição do rendimento da produção agrícola.

Os processos geológicos ocorridos durante a formação dos depósitos determinam as associações de minerais e as concentrações de fósforo na jazida, resultando na dificuldade ou facilidade de lavra das minas, na possibilidade ou não de concentração industrial dos fosfatos ocorrentes ou mesmo para seu uso direto na agricultura. As jazidas brasileiras, devido a sua constituição geológica, são de difícil exploração, pois o mineral apresenta uma baixa concentração de fósforo, em torno de 13 %, enquanto as jazidas de grandes produtores mundiais, de origem sedimentar, apresentam teores de fósforo entre 18 e 33 %.

A obtenção de concentrados que atendam as especificações de mercado, especialmente o elevado teor, inviabiliza a exploração mineira de muitos depósitos de rocha fosfática. Além disso, resulta em grandes perdas de fósforo durante o rigoroso processo de concentração (CHAVES e OBA, 2004).

Segundo LAPIDO-LOUREIRO e MELAMED (2006), designa-se por rocha fosfática, rochas ricas em minerais do grupo das apatitas que apresentam teores que oscilam de 5 a 22 %. Depois de beneficiado os concentrados fosfáticos atingem teores que variam de 32 a 38 %. Os concentrados fosfáticos ou concentrados apatíticos são obtidos a partir da exploração e beneficiamento da rocha fosfática.

As jazidas de rocha fosfática foram formadas acerca de 70 milhões de anos atrás, possuindo duas origens geológicas. Uma é sedimentar, geralmente associada com materiais derivados da vida animal. A outra é ígnea, decorrente da atividade eruptiva dos vulcões. As jazidas de origem magmática são mais raras, mas são importantes fontes de fósforo em alguns países como o Brasil.

De acordo com OLIVEIRA (2004), os fosfatos naturais podem ser encontrados em três tipos principais de depósitos:

- ❖ Guanos: resulta da acumulação de matéria orgânica e são pouco utilizados. São usados para incorporação direta em adubos nos quais se pretende misturas de matéria orgânica e nitrogênio, em adição ao fósforo;
- ❖ Alumínio-fosfatos: forma mineral com certa importância econômica; constituídos por fosfato de alumínio hidratado, com presença de fosfato de ferro, e que são originados pela ação de dejetos de aves sobre bauxitas, lateritas ou rochas contendo feldspato;
- ❖ Fosfato de cálcio: representam a classe predominante em termos de quantidades e são os fosfatos economicamente mais importantes dos jazimentos de minério fosfático, por causa do uso industrial para os mais variados fins, especialmente na indústria de fertilizantes, enquanto que as demais classes têm escassa possibilidade de utilização. Seus principais componentes são os minerais apatíticos. Os fosfatos de cálcio formaram-se sob diferentes regimes geológicos – sedimentar, metamórficos e ígneos. Sofreram transformações por intemperismo, lixiviação, reprecipitação e contaminações várias, devidos às condições de formação do jazimento e a fatores climáticos.

No entanto, deve ser destacado que os jazimentos fosfáticos não são constituídos de uma única classe de fosfatos, mas podem ser uma complexa reunião de fosfatos agrupados ou dispersos pela jazida, em que uma das classes predomina sobre as demais.

Os minérios de fosfatos de origem sedimentar, como os do Norte da África e dos Estados Unidos, são os mais abundantes (e de menor custo), apresentando contaminantes mais facilmente separáveis por operações como flotação. Já os minérios de fosfatos originários de depósitos ígneos como os da Rússia e do Brasil têm um beneficiamento mais complexo e de maior custo, com múltiplos minerais de ganga que exigem reagentes específicos, necessidade de moagem mais fina e uma menor recuperação de P_2O_5 é alcançada na etapa de concentração, como por exemplo, a flotação. Os depósitos de origem ígnea são responsáveis por 15-20 % da produção mundial de rocha fosfática e os de origem sedimentar por 80-85 %.

Os fosfatos de origem sedimentar são muitas vezes identificados como francolitas ou fosforitas. Estes depósitos são facilmente lavráveis e o processo de beneficiamento e

concentração do minério é pouco sofisticado (GUIMARÃES, 1997). As jazidas de Olinda (PE) e as de Patos de Minas (MG) são sedimentares, porém contam com maior dificuldade de concentração de apatita.

Os fosfatos de origem metamórfica representam uma categoria intermediária entre as rochas sedimentares e ígneas. São rochas duras e apresentam outros minerais misturados mais intimamente entre si, conservando a estrutura básica dos sedimentos.

Já os depósitos de origem ígnea, ou magmática, contêm rochas associadas do tipo carbonatitos exigindo operações de lavra mais seletivas e sofisticados processos de concentração. Nas rochas ígneas brasileiras têm algumas propriedades desfavoráveis como: baixo teor de P_2O_5 na mina (em torno de 13 %) e alto teor de ferro e óxidos de alumínio. A variedade mineralógica predominante nestes depósitos é a flúor-apatita. As reservas de minério fosfático de Araxá (MG), Tapira (MG), Catalão (GO), Jacupiranga (SP) são derivadas deste tipo de rochas.

No Brasil, cerca de 80 % das jazidas de fosfato são de origem ígnea. O Triângulo Mineiro, Goiás e São Paulo, ocupam lugar de destaque na produção de rocha fosfática, visto que algumas das maiores jazidas de fosfato da América Latina estão localizadas nessas regiões. Na região do Triângulo Mineiro estão as reservas de Araxá, Tapira, Patos de Minas, Lagamar. Na jazida de Araxá o minério é residual, constituído principalmente por apatita, argilo-minerais, magnetita, barita, minerais hidratados de ferro, fosfatos secundários de alumínio e de ferro, minerais de titânio e outros (GUIMARÃES, 1997).

Os fatores que determinam a viabilidade técnica e econômica do aproveitamento de um depósito são muito complexos. Cada jazida deve ser devidamente estudada de forma isolada. Devido às características peculiares das rochas brasileiras, é necessário um esforço enorme para desenvolver tecnologia para processar e produzir concentrados com qualidade comparável ao mercado internacional.

No Brasil, todos os indicadores mostram claramente que a dependência da importação de fertilizantes deverá aumentar se não forem implantados novos projetos. O país é o 4º maior consumidor, grande importador e um dos maiores produtores em agropecuária. Devido a esta situação o Brasil deveria estabelecer na área dos produtos fosfatados, estratégias apoiadas em ações integradas do governo, centros de pesquisa, universidades e empresas. Neste sentido, seria estratégico para a economia brasileira visar, entre outras coisas, à pesquisa de aproveitamento de minérios pobres e/ou rejeitos para aplicação direta e incentivar o estudo de novos materiais e novas metodologias (LAPIDO-LOUREIRO e MELAMED, 2006).

2.2.1 - O Mineral Apatita

O fósforo ocorre, freqüentemente, sob a forma de cristais de estrutura complexa da família das apatitas. A apatita é o décimo mineral em abundância na crosta terrestre, sendo o principal mineral utilizado como fonte de fósforo. Sua mineralogia é bastante complexa e ocasionalmente, ocorre em concentrações massivas de importância econômica. Nos jazimentos de origem sedimentar predominam as apatitas do tipo carbono-apatita e carbono-flúor-apatita (francolita), enquanto que as variedades flúor-apatita, hidroxiapatita e mais raramente cloroapatita prevalecem nas jazidas magmáticas (ou ígneas). As apatitas brasileiras, na sua maioria, são constituídas por uma mistura entre flúor-apatita e hidroxiapatita, porém carbonato-fluor-apatita e carbonato-apatita também são constituintes minerais significativos.

Segundo OLIVEIRA (2004), a apatita é reconhecida por seus cristais, sua cor e sua dureza. Seus cristais podem ser prismáticos, tabulares, granulares ou compactos. Apresenta dureza cinco, densidade entre 3,1 a 3,2 g/cm³.

É muito difícil estabelecer uma única fórmula satisfatória para muitos minerais fosfatados. De acordo com CHULA (2004), o Webmineral lista mais de 500 minerais contendo o fósforo, sendo 370 minerais com teores de fósforo acima de 10 %. Destes 98 apresentam teores de fósforo superiores aos da apatita (18,25 % de P). A grande maioria tem apenas significado científico e mineralógico, dada a sua raridade. Só os do grupo da apatita constituem minerais de minério.

Apatita é um nome genérico para vários fosfatos. O mineral mais freqüente do grupo da apatita é a flúor-apatita e muitas vezes o termo apatita é utilizado como sinônimo de flúor-apatita. O grupo de minerais apatíticos inclui uma ampla família de minerais. A Tabela 2.2 mostra os minerais que constituem as apatitas (CHULA, 2004).

A apatita pode ser representada pela fórmula geral $M_{10}(XO_4)_6Z_2$ na qual:

- a) M: cátion alcalino = Ca, Pb, Sr, ETR, Na, Ba, Mg, Mn, Zn, Cd, Ag,...
- b) X: ânion trivalente = P, Si, S, C, As, V,...
- c) Z: ânion monovalente = F, Cl, OH,...

A composição depende da estrutura mineralógica, do ambiente da formação (clima e topografia) e da necessidade de compensação de cargas. A flúor-apatita, a cloro-apatita e a hidroxiapatita são as apatitas naturais mais comuns e são classificadas de acordo com o ânion Z. O cátion alcalino é normalmente cálcio, mas pode ser substituído. O ânion trivalente, geralmente é PO_4^{3-} , mas também podendo ser substituído. De acordo com FUERSTENAU (1962), devido à grande quantidade de substituições na composição química das apatitas, suas

propriedades de superfície variam muito de um minério para outro. Estas substituições iônicas de difícil análise, típicas dos fosfatos, resultam em relações químicas e estruturas complexas.

Tabela 2.2 - Grupo da apatita (CHULA, 2004).

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

2.3 - Caracterização Mineralógica

As técnicas de caracterização mineralógica possibilitam a determinação da composição e das propriedades de um minério. Desse modo é possível analisar a viabilidade técnica (operações do tratamento mineral) e econômica do aproveitamento de um determinado depósito mineral, assim como, otimizar o beneficiamento dos minérios já em exploração.

A caracterização mineralógica não envolve apenas a definição dos constituintes minerais da amostra. Além da avaliação qualitativa é necessária também uma avaliação quantitativa.

Na identificação dos constituintes minerais diferentes técnicas podem ser utilizadas, dentre elas podem ser citadas:

- ❖ As técnicas óticas que envolvem exames na lupa binocular, microscópio ótico de luz transmitida e microscópio ótico de luz refletida;
- ❖ Difratometria de raios X (DRX). Este método é utilizado principalmente para a identificação de substâncias cristalinas;
- ❖ Microscopia eletrônica de varredura (MEV) podendo ser completada com sistema de análise por energia dispersiva de raios X (EDS);
- ❖ Espectrometria de infravermelho (EIV);
- ❖ Outras técnicas: potenciometria, análise termodiferencial e termogravimétrica.

A complementação dos estudos de caracterização da amostra pode ser feita via quantificação dos elementos químicos constituintes da amostra. As técnicas mais empregadas neste caso são as análises químicas quantitativas realizadas por:

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

Segundo GUIMARÃES (1997), a fluorescência de raios X é uma técnica de identificação e quantificação de elementos químicos presentes em uma amostra. A análise através desta técnica é rápida, confiável e não destrutiva.

2.4 – Desenvolvimento Histórico da Flotação

Os grandes progressos na área de tratamento mineral iniciaram no final do século XIX e início do século XX, sendo a utilização industrial da flotação, a principal inovação. O surgimento e desenvolvimento da flotação fizeram-se acompanhando o crescimento e as necessidades da mineração, atividade industrial a qual normalmente é relacionada. A Tabela 2.3 apresentada por LUZ *et al.* (2004) mostra a cronologia das inovações mais impactantes da flotação a partir do século XIX.

Tabela 2.3 - Cronologia das principais inovações ocorridas na flotação (LUZ *et al.*, 2004).

Período	Inovação
1877	Conceitos iniciais pelos irmãos Bessel recuperando grafita com óleo (flotação oleosa). Esses, provavelmente, são os precursores da flotação por espuma.
1902-1905	Foram registradas patentes de aeração da polpa. Com isso, reduziu-se a quantidade de óleo de forma significativa. É o início da flotação moderna.
1903	Criação da máquina mecânica de flotação (FUERSTENAU, 1963) e primeira aplicação industrial bem sucedida da flotação, com a empresa Broken Hill Proprietary Co. Ltd. (atual BHP Billiton) recuperando 50 toneladas de zinco na Austrália (CLARK <i>et al.</i> , 2006).
1908	Utilização de álcoois solúveis em água como espumantes para melhorar a estabilidade da espuma (mais tarde o óleo de pinho foi mais largamente usado).
1912	A flotação deslanchava industrialmente na Austrália (recuperação de esfarelita de rejeitos gravíticos de concentração de galena) e nos EUA (finos de esfarelita). Neste ano também houve a descoberta em laboratório que os sulfetos de cobre também podiam ser flotados e foi registrada, na Austrália, patente do uso do sulfato de cobre como ativador da esfalerita.
1915-1922	Primeiro verificou-se que a cal deprimia a pirita e alguns anos depois foi descoberto o efeito do cianeto de sódio e do sulfeto de sódio. Era o início da flotação seletiva entre sulfetos.
1925/1926	Os xantatos e os ditiofosfatos foram patenteados como coletores. Até 1924, o coletor usado era óleo.
1925-1950	A flotação desenvolveu-se empiricamente, caracterizando-se por tratamento de minerais não-sulfetados e pelo uso de reagentes surfatantes convencionais como coletores de flotação.
1950-1990	Caracterizou-se pelas pesquisas fundamental e aplicada direcionadas ao conhecimento e controle dos fenômenos da flotação.
Anos 60	Criação coluna de flotação com crescente aplicação industrial.
Anos 70	Ocorreu no Brasil uma contribuição muito significativa do Prof. Paulo Abib Andery ao desenvolver o processo de separação de apatita de ganga carbonática. Este processo original permitiu o aproveitamento econômico do carbonato apatítico de Cajati (SP) e de depósitos similares, tais como o de Araxá (MG).
Anos 90	Desenvolvimento na Austrália da célula Jamenson e na Alemanha da célula Ekof.

A flotação é incontestavelmente o desenvolvimento mais importante dentro dos processos de recuperação de minérios. Não há outro método de tratamento de minério que tenha promovido tamanhas mudanças dentro da prática metalúrgica.

Hoje, geralmente, o termo flotação é usado para descrever o processo de flotação por espuma. Entretanto o processo evoluiu através de três estágios: flotação em óleo (*bulk oil flotation*), flotação pelicular (*skin flotation*) e flotação por espuma (*froth flotation*).

2.4.1 - Flotação em Óleo

O processo de flotação *bulk oil* baseia-se na afinidade natural que alguns minerais apresentam por óleo. Deste modo, em misturas água-óleo estes minerais são separados passando da interface óleo-água para a fase oleosa, enquanto os minerais de ganga permanecem na fase aquosa.

A primeira aplicação do processo de flotação em óleo foi patenteada em 1860 na Inglaterra por William Hayness (FUERSTENAU, 1962). O processo não teve aplicações industriais, tendo sido novamente patenteado por Elmore em 1901 nos EUA.

2.4.2 - Flotação Pelicular

Em paralelo com o processo *bulk oil* foi desenvolvido também outro processo de flotação que se baseava no mesmo princípio da molhabilidade, chamado processo de flotação por película ou *Skin Flotation Process*. O processo por película consistia basicamente na separação de minerais por meio da água pura, aproveitando-se suas propriedades notoriamente hidrofóbicas. O método baseia-se em fazer com que o minério seco finamente moído seja cuidadosamente colocado em contato com água, em que as partículas de interesse flutuadas são descarregadas na parte superior (GUIMARÃES, 1995).

A flotação em óleo e a flotação pelicular tornaram-se obsoletas diante do surgimento da flotação em espuma, uma vez que elas não eram seletivas quanto às espécies de minerais. Por isto, tais técnicas eram aplicadas geralmente quando o minério continha somente uma espécie com a característica desejada.

2.4.3 - Flotação por Espuma

A flotação por espuma (*froth flotation*) consiste na adesão do mineral a uma bolha de gás. Para isso, as partículas minerais devem torna-se seletivamente hidrofóbicas.

Charles Potter em 1901 na Austrália e Alcides Fromet em 1902 na Itália verificaram independentemente que a presença de bolhas de gás poderia ser um agente ideal para flotar as

partículas hidrofóbicas, o que originou a flotação por espuma (GUIMARÃES,1995). O gás era gerado na polpa fazendo a reação entre ácidos e carbonatos.

Segundo FUERSTENAU (1962), em 1903, Sulman, Picard e Howard Higgins criaram a máquina de flotação com agitação mecânica. A diminuição drástica de óleo e a introdução da agitação mecânica foram a base da flotação moderna em espuma. Este processo foi aperfeiçoado e melhorado por Theodore J. Hoover. Segundo SUTULOV (1963), o princípio de funcionamento deste aparato era muito simples: no compartimento de agitação produzia-se a sucção do ar através do movimento rápido de um agitador. A depressão causada por este movimento produzia a formação de um vórtice que alcançava as palhetas. Ao alcançar as palhetas, o ar dispersava-se e impregnava na polpa pelo movimento violento das mesmas. Agregando-se previamente a polpa aos reagentes (facilidade de formação da espuma e coleta das partículas), após a agitação, as bolhas de ar eram carregadas com as partículas hidrofóbicas. O concentrado era recuperado pela parte superior e os rejeitos eram descarregados na parte inferior.

Em 1904, Elmore patenteou um processo em que a fase gasosa era promovida por meio de vácuo (FUERSTENAU, 1962). Este processo teve grande utilização e foi o início do desenvolvimento da flotação com aplicação industrial a minérios de sulfeto, mas falhou devido à quantidade excessiva de óleo. Simultaneamente ao processo a vácuo, apareceram outros processos que também estavam baseados na flotação por meio de bolhas de ar. Entre eles, os mais importantes foram os processos de Elmore, baseado na possibilidade de geração de gás por meio de eletrólise e os processos patenteados por Delprat e Potter, os quais geravam o gás fazendo a reação na polpa entre ácidos e carbonatos (SUTULOV, 1963).

Uma considerável mudança na flotação em espuma ocorreu em 1905 com a patente em nome de Sulman, Picard e Ballot (PAREKH e MILLER, 1999). O processo (baseado em patentes de Froment e Cattermole) tratava de um novo método de produzir espuma, aplicando a agitação para succionar e dispersar o ar e empregando-se uma pequena quantidade de óleo (inferior a 1 %) para formação da espuma.

Segundo CLARK *et al.* (2006), a primeira aplicação industrial, comercialmente de sucesso da flotação, foi em 1903 na Austrália, com a mineradora Broken Hill Proprietary Co. Ltd. (atual BHP Billiton) que recuperou 50 toneladas de zinco.

Desde então, o processo de flotação por espuma foi passado por constantes desenvolvimentos com a utilização de novos reagentes, equipamentos e condições operacionais. Atualmente, a flotação é um dos mais importantes processos de concentração

mineral e dependendo do desenvolvimento de reagentes e condições operacionais adequadas, tem sua aplicação extensiva a todos minerais (GUIMARÃES, 1995).

2.5 - Elementos da Flotação

A flotação é um método de separação em que determinadas partículas sólidas, presentes em um meio líquido, são arrastadas e separadas por bolhas de gás, enquanto que as demais, indesejáveis, mantêm-se na fase líquida. Isto ocorre através da manipulação das propriedades físico-químicas de superfície das espécies sólidas presentes.

O sistema de flotação contempla a presença de três fases: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é representada pelo material a separar. A fase líquida é sempre a água e a fase gasosa é quase sempre o ar. Os sólidos e o meio aquoso, antes da aplicação do processo, são preparados em forma de polpas que podem conter até 40 % de sólidos (MATIS, 1994).

Para que o processo ocorra é necessário que as partículas que se deseja flotar apresentem pouca afinidade a fase aquosa. Ar é introduzido na polpa gerando bolhas que anexam partículas hidrofóbicas presentes no meio. Assim o conjunto formado entre partícula(s) e bolha(s), por apresentar densidade aparente menor que o meio aquoso, ascende até a superfície onde é concentrado e removido em forma de espuma.

A seletividade da flotação é caracterizada pela diferença no grau de hidrofobicidade dos minerais. A hidrofobicidade designa a tendência de uma partícula mineral, essencialmente não-polar, de não ter afinidade por água, ou de ter uma maior afinidade pelo ar em relação à água, ou seja, é a característica das partículas minerais aderirem preferencialmente às bolhas de ar, quando imersas em água. O conceito oposto à hidrofobicidade é designado como hidrofiliidade. A substância hidrofílica é aquela cuja superfície é polar, indicando maior afinidade com a água.

É devido a ação de cargas elétricas que, a maioria das espécies minerais, quando em meio aquoso, não são naturalmente hidrofóbicas. Por consequência, normalmente, para se viabilizar a separação no processo de concentração por flotação, é necessário induzir a hidrofobicidade dos minerais de interesse através da adição de agentes químicos específicos, que manipulam a química da superfície mineral. Estas substâncias são chamadas de coletores. Do mesmo modo é possível aumentar o caráter hidrofílico da ganga acrescentando a polpa outro tipo de substâncias químicas denominadas depressores. Isto é importante uma vez que a seletividade é um pre-requisito para o sucesso da separação. Outro reagente da flotação são os espumantes que são utilizados para dar estabilidade a espuma formada e para evitar a quebra

dela. Isto ocorre porque a tensão superficial entre o ar e a água é elevada e após a ascensão até a superfície, a bolha quebra, sendo incapaz de manter presa a partícula mineral.

Antes do processo de flotação dos minerais, é realizada a etapa de condicionamento da polpa com os reagentes. Então, a polpa já condicionada, é em seguida introduzida nos equipamentos de flotação, onde o produto nobre normalmente é separado no flotado e a ganga no afundado (rejeito), denominada flotação direta. Na flotação reversa a ganga é retirada na espuma e os minerais úteis no afundado. Na concentração de rochas fosfáticas emprega-se a flotação direta, sendo o flotado designado como concentrado apatítico.

Os principais mecanismos envolvidos na flotação são o condicionamento dos minerais com coletores e moduladores de coleta (depressores), a aeração da polpa, a colisão e anexação das partículas a serem flotadas pelas bolhas de ar e a separação da espuma.

A flotação é um processo que pode ser conceituado em termos de uma sequência de etapas. TRAHAR e WARREN (1976) *apud* GUO (2001) sugeriram a que flotação seja dividida em quatro passos principais e cada um desses estágios estivessem subdivididos, dando um total de dez sub-processos de acordo com a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Etapas da flotação (TRAHAR e WARREN, 1976 *apud* GUO, 2001).

Etapa	Processo	Subprocesso	
I	Introdução do material de alimentação	Introdução da polpa	(1)
		Introdução do ar	(2)
II	Coleta do agregado partícula/bolha	Colisão entre partículas e bolhas	(3)
		Anexação das partículas hidrofóbicas que colidiram as bolhas	(4)
		Separação das partículas presas as bolhas pela quebra do agregado formado	(5)
III	Transporte entre a polpa e a espuma	Transporte de bolhas mineralizadas para a espuma	(6)
		<i>Entrainment</i> de partículas para a espuma	(7)
		Retorno de partículas da espuma para a polpa	(8)
IV	Remoção dos produtos de flotação	Remoção da espuma	(9)
		Remoção do rejeito	(10)

O fenômeno de *entrainment* é um importante mecanismo de recuperação na flotação, principalmente para partículas de granulometria inferior. É definido como o transporte ou arraste de partículas hidrofílicas para a fase de espuma através de uma quantidade de água existente entre as bolhas de ar ou nos interstícios dos agregados de partículas com bolhas. É um significativo mecanismo de recuperação e um meio de recuperar partículas hidrofílicas. O carregamento de ganga resulta em uma deterioração do teor do concentrado. Este mecanismo

é uma das principais causas do aumento da recuperação de partículas finas, faixa de tamanhos de partículas mais propensas a serem afetadas pelo fenômeno.

2.6 - Fases e Interfaces da Flotação

A físico-química das superfícies governa a flotação. Segundo MATIS (1994), o processo de flotação contempla um contato íntimo entre três fases, onde as fases gasosa e líquida são sempre invariáveis e a sólida varia de um caso para outro.

Para uma melhor compreensão da flotação é necessário estudar os fenômenos que ocorrem com a interação das fases líquida, sólida e gasosa, bem como suas interfaces. Como o processo está relacionado com as mudanças tanto nas propriedades superficiais dos minerais quanto nas interfaces de contato, é importante uma análise dos fenômenos que ocorrem entre todas as fases envolvidas. Neste estudo os fenômenos de hidratação e de adsorção são de grande importância (SUTULOV, 1963).

2.6.1 - Fase Gasosa

O ar desempenha um papel fundamental na flotação, sendo a presença de bolhas uma condição necessária para que o processo ocorra.

Com exceção de certos casos de caráter experimental, a flotação industrial realiza-se exclusivamente com ar. Sua função principal é o transporte das partículas minerais para a superfície da polpa.

Para um melhor desempenho do processo é muito importante o controle da aeração, pois variáveis como, a vazão de ar e o tamanho das bolhas influenciam diretamente na qualidade e na produtividade da separação.

2.6.2 - Fase Sólida

A reatividade de superfície das partículas minerais é a propriedade que permite a concentração por flotação.

Em substâncias sólidas os átomos são praticamente imóveis e as propriedades de superfície dependem do passado recente do sólido. Quando uma nova superfície é criada por meios mecânicos (moagem, abrasão, corte etc) ou químicos (reagentes), as propriedades da camada superficial do sólido são modificadas.

Os fatores de importância na flotação referentes aos sólidos são o caráter da superfície criada na ruptura do sólido, as imperfeições na rede cristalina e contaminações (SUTULOV, 1963).

De acordo com MATIS (1994), a partir do caráter das ligações químicas, a estrutura de um sólido é de considerável importância para seu sistema cristalino. Este sistema influi decisivamente no tipo de superfície de ruptura que será formada na etapa de redução de tamanho do mineral. Esta superfície, e não a estrutura interior do mineral, é que determina o comportamento da espécie no processo de flotação.

Os corpos sólidos têm geralmente uma estrutura cristalina que é uma consequência da composição química das moléculas, íons e átomos (SUTULOV, 1963). As propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas que determinam a flotabilidade natural dos minerais estão diretamente relacionadas com sua polaridade. Pode-se estabelecer que os minerais apolares, igualmente aos compostos químicos apolares, geralmente são simétricos em sua estrutura, não trocam elétrons dentro de suas moléculas, não se dissociam em íons e são quimicamente inativos. Estes compostos apolares são também hidrofóbicos, pois não reagem com os dipolos da água.

Os minerais polares e hidrofílicos caracterizam-se por sua estrutura assimétrica, troca de elétrons, formação de ligações (ligação iônica) e extraordinária atividade química em geral.

2.6.3 - Fase Líquida

A água é o elemento no qual se realiza a flotação devido a sua abundância e ao baixo preço. Ela também possui certas propriedades específicas que a torna de considerável interesse teórico no processo de flotação. As moléculas de água são solvente forte e apresentam grande polaridade.

As moléculas polares da água interagem entre si através das ligações de hidrogênio. Muitas das propriedades da água como, por exemplo, a forte tensão superficial, estão intimamente relacionadas com a formação destas ligações. Os processos que afetam as características das partículas na água incluem a dissociação das espécies dissolvidas, hidratação e a adsorção de íons.

A polaridade é a causa da hidratação dos íons em soluções aquosas. Os íons metálicos associam-se ativamente com as moléculas de água. De acordo com MATIS (1994), estas propriedades são de particular importância para o processo de flotação porque explicam o comportamento distinto dos sólidos frente ao fenômeno da “molhabilidade”. Se a matéria

não possui polaridade ou ligações livres é evidente que não tem condições de atrair as moléculas de água e molhar-se, pois a associação entre moléculas de água é mais forte que a interação entre as moléculas de sólido e água. Ao contrário, as matérias de caráter polar ou iônico hidratam-se rapidamente e dissolvem-se caso a energia de hidratação seja maior que a força da ligação cristalina.

Naturalmente a água pode conter diferentes impurezas como, gases dissolvidos, substâncias orgânicas e íons. Entre os íons podem destacar-se: cloretos (Cl^-), sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), ferro ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), sulfato (SO_4^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). MATIS (1994) destaca a importância das impurezas e contaminantes de toda água natural ou industrial. Em primeiro lugar, a dureza da água, ou seja, a contaminação natural causada por sais de cálcio e magnésio. Estes sais e outro tipo de contaminações não somente podem mudar a natureza da flotabilidade de certos minerais, mas são também quase sempre a causa de um maior consumo de reagentes de flotação com os quais formam sais insolúveis.

Além da contaminação inorgânica, existe também a contaminação orgânica que pode ser muito mais importante e perigosa. Estas podem levar à formação de colóides que se aderem aos sólidos e mudam suas superfícies. Além disso, mudam as características dos reagentes de flotação.

Estas contaminações naturais podem conduzir a águas com composições diferentes de uma região para outra. Por esta razão, quando se avalia e compara resultados de testes de laboratório em relação a outros, ou em relação a uma prática industrial, é importante considerar a influência de uma possível diferença na composição da água.

2.6.4 - Interfaces

O termo interface indica o limite entre as duas fases imiscíveis. A flotação depende de complexos fenômenos que ocorrem nas interfaces das três fases.

Na flotação é possível a identificação dos cinco tipos de interfaces: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás (OLIVEIRA, 2004).

- ❖ Interface sólido/sólido: é exemplificada por uma partícula mineral recoberta por lamelas de outra espécie, através de um mecanismo essencialmente de atração eletrostática, fenômeno conhecido como *slime coatings*, de primordial importância para flotação já que a partícula perde totalmente sua identidade superficial.
- ❖ Interface sólido/líquido: caracterizada por uma partícula mineral imersa em meio aquoso.

- ❖ Interface sólido/gás: uma bolha de gás aderida a uma partícula mineral exemplifica esta interface, supondo-se que no momento do contato partícula/bolha a película líquida que circunda a bolha sofre um processo de afinamento até a ruptura.
- ❖ Interface líquido/líquido: pode ser visualizada quando são utilizados alguns reagentes de flotação imiscíveis em água.
- ❖ Interface líquido/gás: pode ser exemplificada pela película que envolve uma bolha ou por uma bolha imersa em meio aquoso.

A composição iônica da água é determinada pela solubilidade das partículas. A taxa de dissolução depende da natureza do mineral, da temperatura e do pH da polpa, da turbulência, do tamanho da partícula, da superfície específica das partículas e da composição iônica da água. A área superficial específica das partículas determina a área total que faz contato com a fase aquosa determinando a interface sólido/líquido.

Todo líquido ou sólido em equilíbrio com seu vapor caracteriza-se pela existência em sua superfície de uma certa quantidade de energia livre cuja magnitude é definida pela tensão superficial. A interpretação da origem desta energia é a seguinte: em um líquido todas as moléculas exercem entre si uma série de influências e atraem-se ou repelem-se mutuamente. Estas forças se compensam entre si dentro do líquido e a resultante delas é, em consequência, igual a zero. As moléculas que se encontram na superfície não são compensadas completamente, pois a metade de seu volume está orientada para a fase gasosa. Deste modo cria-se uma certa quantidade de energia livre cuja magnitude se mede pela tensão superficial (QUEIROZ, 2003). A Figura 2.1 mostra uma interpretação esquemática da tensão superficial.

No estado de equilíbrio, a água tem certa quantidade de energia livre que se expressa por sua tensão superficial. Ao introduzir neste sistema um líquido orgânico heteropolar, o sistema vai para um outro estado de equilíbrio que, conforme a segunda lei da termodinâmica, tem que ter o mínimo de energia livre. Para se chegar a este estado, as matérias heteropolares devem adsorver seletivamente na interface gás/líquido, pois desta forma ocorre a neutralização da energia livre da superfície e a tensão superficial do sistema reduz-se de forma notória. A parte polar das moléculas ligadas à fase líquida e a parte apolar forma uma película monomolecular inativa sobre a superfície. Os compostos que se adsorvem seletivamente nas interfaces gás/líquido, diminuindo a tensão superficial, são chamados de tensoativos.

Os surfatantes, compostos tensoativos, são importantes no processo de flotação devido a sua capacidade de modificar as propriedades de superfície do mineral que se deseja concentrar, exercendo os papéis de coletor e espumante.

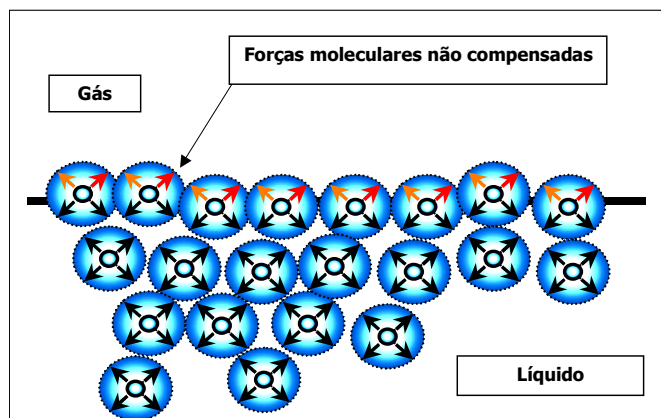


Figura 2.1 - Interpretação esquemática da origem da tensão superficial (SUTULOV, 1963).

A adsorção pode ser classificada conforme a natureza das interações entre o adsorvente (aquele que sofre adsorção) e o adsorvato (aquele que adsorve) em (GUIMARÃES, 1997):

- ❖ Adsorção física ou fisissorção: envolve ligações de van der Waals e forças coulômbicas, ocorrendo geralmente em multicamadas;
- ❖ Adsorção química ou quimissorção: envolve ligações iônicas, covalentes polares e pontes de hidrogênio, ocorrendo em monocamadas.

O fenômeno da adsorção é produzido entre as fases gasosa e sólida e entre as fases líquida e sólida. As adsorções do primeiro tipo incluem a oxidação das superfícies dos minerais e as do segundo tipo explicam o fenômeno da hidrofobização artificial dos minerais e, em geral, a mudança de suas propriedades de molhabilidade. Vários fatores, como a superfície do sólido e o meio líquido, afetam fortemente a adsorção dos surfatantes na interface sólido/líquido.

2.7 - Reagentes da Flotação

O sucesso da flotação encontra-se na diferença no grau de hidrofobicidade, natural ou induzida, da superfície dos minerais. Em estado natural a maioria dos minerais é “molháveis” e conseqüentemente não flotáveis. Por isso, na flotação reagentes são usados para ajustar as propriedades de superfície dos componentes de uma mistura mineral.

O desempenho da flotação pode ser modificado e melhorado através da adição de reagentes que atuam na superfície das espécies minerais presentes, facilitando uma separação mais seletiva. A atuação desses reagentes viabiliza grande aplicação industrial da técnica.

Os reagentes tornaram-se elementos indispensáveis do processo, afetando muito e com uma extraordinária sensibilidade. São variáveis do processo, sem as quais, a flotação moderna não existiria. Devido à importância da aplicação desses reagentes, estudos sobre a sua influência, dosagem e tempo de contato adequados, o uso de novos produtos (naturais ou sintéticos) e os fenômenos físico-químicos resultantes de sua adição, são amplamente citados na literatura. Além disso, para cada sistema de flotação existe um conjunto de reagentes que é mais adequado para se obter um melhor desempenho no processo. Por isso, a compreensão dos fenômenos envolvidos e dos efeitos da adição destas substâncias na operação, bem como, a busca por produtos alternativos tornam-se fundamentais na otimização dos processos já estabelecidos.

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

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

Além desses três grupos de reagentes, outras substâncias podem ser empregadas como dispersantes, “seqüestradores” (retiram da solução cátions de metais pesados fornecendo compostos insolúveis do cátion indesejado), “dissolvedores” do coletor (LUZ *et al.*, 2004).

2.7.1 - Coletores

A eficiência da separação depende fortemente do grau de hidrofobicidade das partículas a serem flotadas. Logo, para tornar a superfície das partículas hidrofobizadas são adicionados no processo os coletores.

Estas substâncias se depositam seletivamente na superfície mineral, recobrando-a, sob a forma de um filme. Deste modo, quando são adicionadas bolhas de ar, a superfície que a partícula mineral apresenta não é mais a sua superfície própria, mas sim uma outra, revestida desta substância hidrofóbica (LUZ *et al.*, 2004). Seus íons adsorvem na superfície do mineral reduzindo a estabilidade da camada hidratada e tornando possível a formação do contato das três fases.

Os coletores são compostos orgânicos heteropolares. Apresentam em sua estrutura molecular uma parte iônica, de caráter polar, que adsorve na superfície do mineral, e outra covalente, formada por uma cadeia orgânica que dá a hidrofobicidade ao mineral.

Em solução, os coletores têm a sua porção polar ionizada. A porção molecular (não-polar) não é ionizável e, devido às características elétricas das ligações covalentes, tem maior afinidade pela fase gasosa do que pela líquida, ou seja, é hidrofóbica. Havendo no sistema uma interface sólido/gás, a molécula do coletor tenderá a se posicionar nessa interface, orientada do modo que a sua porção não-polar esteja em contato com o gás.

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

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

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

2.7.1.1 - Ácidos Graxos e seus Sabões

Os ácidos graxos e seus derivados são coletores de minerais salinos, minerais oxidados e não metálicos. Devido ao grande comprimento da cadeia, os ácidos graxos podem servir de coletor para uma extensa gama de minerais, tornando-o pouco seletivo. Esta seletividade tem que ser melhorada através de uma cuidadosa modulação da dosagem. No Brasil são amplamente utilizados na flotação de fosfatos (LUZ *et al.*, 2004).

Os óleos industriais podem ser obtidos de forma natural com origem vegetal ou animal. Os de origem vegetal são *tall oil*, soja, arroz, algodão, linhaça, girassol, milho, palma, mamona etc. Os de origem animal são: sebo, baleia, peixes em geral etc. Os óleos que

apresentam cadeias com cerca de 18 átomos de carbono possuem potencial para utilização como coletor de apatita (OLIVEIRA, 2004).

Estes coletores trabalham em meio alcalino ou então, saponificados. A temperatura tem que ser elevada ou a solubilidade diminui muito. Na estação fria é necessário aquecer ou emulsionar o coletor.

2.7.1.2 - Saponificação do Óleo de Soja

A reação principal de saponificação é a reação dos triglicerídeos das gorduras com um hidróxido, formando um glicerol e os sabões de ácidos graxos.

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

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

As principais variáveis na saponificação do óleo de soja são tempo, temperatura, relação óleo:NaOH e concentração do óleo na mistura total.

2.7.2 - Espumantes

Espumantes são substâncias químicas tensoativas adicionados na flotação para formar uma camada de espuma sob a polpa de tal forma que as partículas flotadas possam ser removidas da superfície.

Sua estrutura é parecida com os coletores, diferindo no caráter funcional do grupo polar. É importante destacar que para condições distintas, um mesmo reagente pode desempenhar funções distintas. Alguns reagentes utilizados como coletores têm também poder espumante, como é o caso de ácidos graxos. Os ácidos graxos, em especial sua forma solúvel, os sabões de sódio, na faixa de pH em que são geralmente utilizados, em torno de 10, contam com grande predominância da forma iônica, prevalecendo dessa forma a ação

coletora. Embora esta função possa ser desejável economicamente, devido a uma possível redução de um reagente, em muitos sistemas de flotação, esta característica prejudica a operação, pela impossibilidade de controle independente da espuma.

2.7.3 - Modificadores ou Reguladores

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

De acordo com SUTULOV (1963), os reguladores recebem diversas denominações, tais como:

- ❖ Reguladores de pH: o pH é uma das variáveis mais importantes que afetam a flotação devido a sua influência na dissociação dos demais reagentes e nas condições de adsorção ou hidratação na superfície das partículas. O critério de escolha desse reagente a ser utilizado é preponderantemente econômico;
- ❖ Ativadores: são íons que modificam a superfície do mineral que se deseja flotar, tornando-a atrativa para a coleta, ativando a adsorção do coletor. São utilizados quando o coletor não adsorve em nenhuma das espécies minerais presentes. Entre os ativadores destacam-se os cátions metálicos;
- ❖ Depressores: modificam, seletivamente, a superfície de determinados minerais impedindo sua coleta, ou seja, deprimem a ação do coletor nas partículas indesejáveis, reagindo com a superfície do mineral de ganga, tornando-a hidrofílicas. Sua aplicação deve-se ao fato de alguns coletores serem muito energéticos, tendendo a adsorver indiferentemente partículas de todas as espécies minerais, o que resulta em coleta sem seletividade. Entre as espécies presentes em uma polpa, os depressores atuam sobre determinadas, sem modificar aquelas que se deseja concentrar, dando maior seletividade à separação. São usados íons ou substâncias orgânicas.

2.7.3.1 - Amido de Milho

Entre os depressores orgânicos destacam-se os polissacarídeos, em especial o amido de milho. Segundo LUZ *et al.* (2004), o amido de milho é uma reserva energética vegetal formada, basicamente, pela condensação de moléculas de glicose geradas através do processo

fotossintético. A interação por pontes de hidrogênio é um dos mecanismos propostos para explicar a adsorção de amidos.

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

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

2.8 - Mecanismos da Flotação

A flotação é um processo composto por diversos fenômenos físico-químicos com várias micro-etapas. Envolve uma série de mecanismos de transporte de massa, os quais afetam, tanto o teor, quanto a recuperação do concentrado. Os principais mecanismos de transporte de massa são a adesão da partícula na superfície da bolha e o arraste mecânico. O transporte de massa por adesão e o arraste mecânico pode ser dividido nas seguintes etapas (MONTENEGRO, 2001):

- ❖ Adesão entre bolhas e partículas na região de polpa;
- ❖ Arraste mecânico de partículas suspensas na região de polpa independente da hidrofobicidade;
- ❖ Desprendimento de parte das partículas na região da espuma devido à coalescência e/ou colapso das bolhas;
- ❖ Drenagem de água e de parte das partículas suspensas entre as bolhas na região de espuma;
- ❖ Transporte de partículas aderidas às bolhas para o concentrado;
- ❖ Transporte de água e partículas suspensas entre as bolhas para o concentrado (inclui partículas desprendidas).

Como mencionado, a separação é induzida através da adição do coletor que hidrofobiza as partículas a serem flotadas. Para facilitar a adsorção deste reagente sobre a superfície das partículas minerais são utilizados os modificadores. Estes diminuem o potencial da camada dupla de cargas elétricas e, às vezes, mudam seu sentido. Deste modo cria-se condição favorável para a adsorção dos coletores. A partícula mineral é coberta pelo reagente heteropolar (coletor) que se fixa em sua rede cristalina através de sua parte polar e proporciona-lhe com a parte apolar propriedades hidrofóbicas. Ao adicionar um espumante, obtém-se um tamanho desejado das bolhas e a dispersão de ar é uniforme. Este mecanismo pode ser uma adsorção química ou física. Estes fenômenos são mostrados na Figura 2.2.

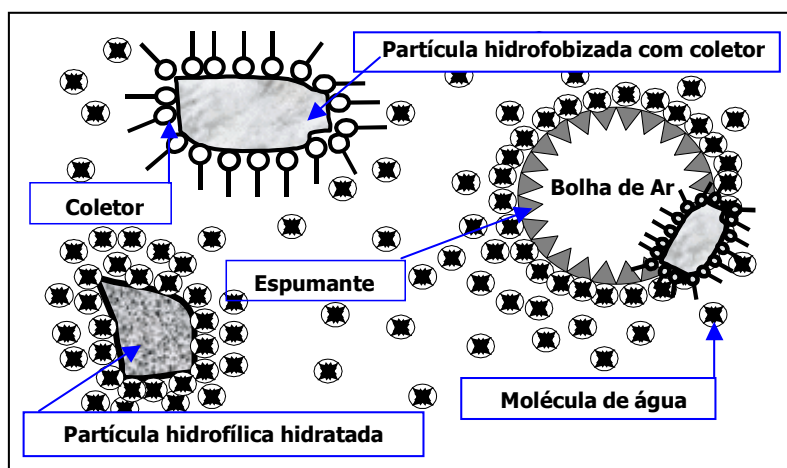


Figura 2.2 - Mineralização das bolhas de ar (SUTULOV, 1963).

Um outro componente do futuro agregado partícula/bolha é o ar, que tem a função de recolher as partículas na polpa e transportá-las até a superfície. Este transporte ocorre mediante a força de empuxo da Lei de Arquimedes.

A dificuldade da descrição matemática do processo de flotação é causada por (KING *et al.*, 1971):

- ❖ Heterogeneidade do material sólido que é flotado;
- ❖ Estrutura e superfície da bolha, principalmente em consideração ao peso do sólido que pode ser arrastado por uma bolha individualmente;
- ❖ Interações partícula/bolha que incluem efeitos de interceptação, impactação e desanexação.

Durante o processo de flotação, devem ocorrer fenômenos que envolvem a hidrodinâmica e a cinética do sistema como, por exemplo, o movimento de bolhas e partículas e a energia mínima de colisão para destruir a camada líquida de água, entre outros.

Mesmo que os critérios termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre bolhas e partículas sejam favoráveis, para que a flotação ocorra, é necessário satisfazer outros critérios correlacionados a cinética e a hidrodinâmica do sistema (LUZ *et al.*, 2004):

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

A satisfação desses critérios é expressa pela probabilidade da flotação ocorrer.

2.8.1 - Probabilidade de Flotação

O sucesso da flotação depende da eficiência da colisão e da anexação das partículas minerais às bolhas. Quando a colisão ocorre, a partícula aproxima-se e desliza em torno da bolha. O tempo de contato entre partícula e bolha é chamado de tempo de contato (t_c). A partícula então, precisa quebrar o filme líquido que a separa da bolha e promover o contato trifásico, levando para isto um tempo de indução (t_i). Se o tempo de contato for maior que o tempo de indução a anexação ocorre (DOBBY e FINCH, 1987; TORTORELLI, 1997).

A probabilidade de flotação pode ser expressa de acordo com as Equações 2.1 ou 2.2.

$$P_F = P_C \cdot P_A \cdot P_S \quad (2.1)$$

ou

$$P_F = P_C \cdot P_A \cdot (1 - P_D) \quad (2.2)$$

nas quais,

P_F é a probabilidade de flotação;

P_C é a probabilidade de colisão entre partículas e bolhas;

P_A é a probabilidade de adesão das partículas às bolhas;

P_S é a probabilidade de formação de um agregado partícula/bolha estável;

P_D é a probabilidade de quebra ou ruptura do agregado partícula/bolha.

Segundo KING *et al.* (1971), a eficiência de impactação pode ser relacionada à velocidade de aproximação e ao diâmetro da partícula que está movendo em termos da distância entre partícula e o eixo de colisão da bolha. O tempo de contato durante a impactação é apresentado como sendo proporcional ao tamanho de partícula. É necessário

também, considerar a dependência com a velocidade de aproximação. Isto porque a velocidade relativa entre a partícula e a bolha no momento do impacto determina a pressão de estagnação exercida pela partícula na bolha.

A probabilidade de colisão é definida como a razão entre a massa de partículas disponíveis para a colisão localizadas a um raio "crítico", r_c , (em relação ao centro da bolha) e a massa das partículas que realmente colidiram. A Figura 2.3 define a capacidade de uma bolha de "capturar" partículas dentro deste raio crítico (TORTORELLI, 1997; GUO, 2001; SENA, 2005).

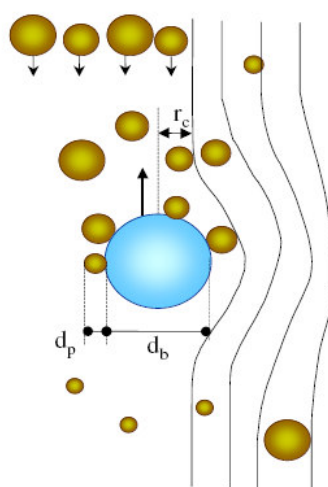


Figura 2.3 - Fenômeno de “captura” de partículas com colisão e adesão (SENA, 2005).

A probabilidade de colisão é especialmente influenciada por fatores físicos como tamanho de partícula e da bolha, densidades da partícula e do líquido, e em geral, por fatores hidrodinâmicos tais como, viscosidade do líquido, força de cisalhamento (líquido/partículas), força de atração gravitacional, inércia, quantidade de movimento das partículas (partículas grossas), difusão ou movimento browniano (partículas finas), turbulência, entre outros. É uma função do movimento relativo de partículas e bolhas, sendo independente da hidrofobicidade da partícula.

A eficiência da adesão é definida como a fração de partículas que colidiram e apresentaram um tempo de deslizamento ou de contato maior que o tempo de indução (DOBBY e FINCH, 1987).

Antes da aderência ocorrer, o filme de água que envolve a partícula deve ser rompido. O sucesso disso depende (KING *et al.*, 1971):

- ❖ Do grau de hidratação da superfície da partícula;

- ❖ Do tempo de contato entre partícula e bolha. O tempo de contato pode ser subdividido em dois períodos:

- 1) O tempo de contato durante a impactação entre a partícula e a bolha.
- 2) E o tempo levado para a partícula deslizar sobre a superfície da bolha.

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

- ❖ Indução: tempo que leva após a colisão, para a partícula localizar-se ao ponto onde ocorre a adesão propriamente dita. Depende do ângulo de contato das forças interfaciais, da energia de colisão e da hidratação. Inclui o adelgaçamento inicial do filme ou película líquida.
- ❖ Ruptura do filme ou película líquida: depende basicamente do ângulo de contato.
- ❖ Deslocamento do filme até o ponto de equilíbrio ou expansão da linha trifásica: corresponde a restauração do equilíbrio e depende do ângulo de contato, do tipo de tensoativo e da rugosidade das partículas.

A literatura menciona que partículas grandes anexam mais lentamente quando comparadas às partículas pequenas e cita fatores que melhoram ou causam decréscimo na adesão (KING *et al.*, 1971). A eficiência de adesão está diretamente relacionada ao ambiente químico predominante em um sistema de flotação. É influenciada pela mineralogia, reagentes e condições da polpa, sendo controlada predominantemente pelas forças superficiais dos minerais e das bolhas. Fatores da cinética podem causar resistência à adesão. O aumento da velocidade tangencial de partículas colidindo causa um decréscimo na probabilidade de adesão destas partículas.

Para que a flotação ocorra é necessário que, após a formação do agregado, não haja o rompimento do conjunto. A probabilidade de formação de um agregado partícula/bolha estável depende da relação da força de adesão com o ângulo de contato. Quanto maior o ângulo de contato, maior é a força de adesão e conseqüentemente maior é esta probabilidade (LUZ *et al.*, 2004). Para partículas muito finas P_D é negligenciável (ou P_S é igual a um).

A Figura 2.4 mostra um esquema dos mecanismos de colisão, adesão e formação do agregado, necessários para ocorrer a flotação. Primeiramente, as partículas minerais são colocadas em um equipamento de flotação em presença de bolhas de ar (a), havendo a aproximação. Por conseqüência, as partículas podem colidir com as bolhas (b), deslizando e aderindo com um determinado ângulo de contato (c), favorável ao processo, e finalmente, os agregados partícula/bolha formados (d) rompem-se ou ascendem-se até a superfície onde são coletados.

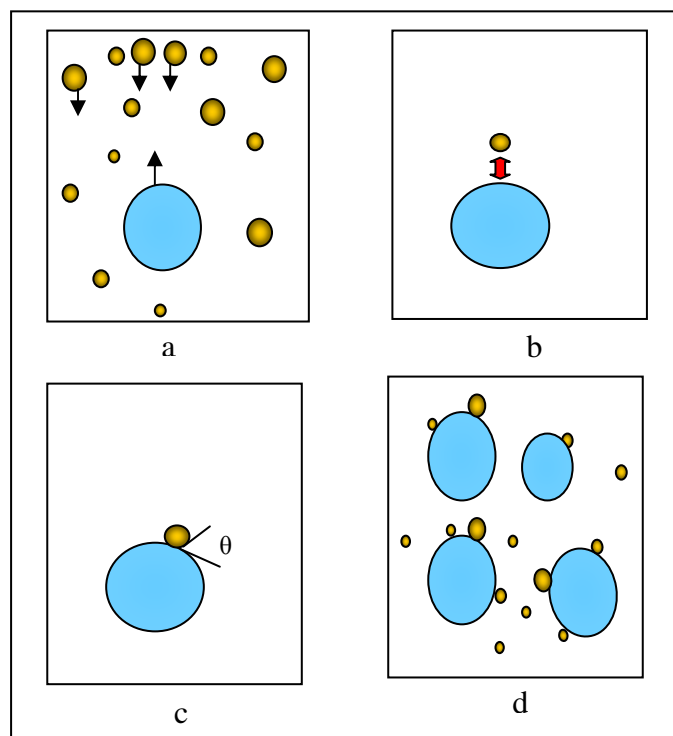


Figura 2.4 - Mecanismos da flotação.

Muitos modelos têm sido usados para calcular as eficiências de colisão, adesão, estabilidade e conseqüentemente de flotação (KING *et al.*, 1971; DUAN *et al.*, 2003). DOBBY e FINCH (1987) descreveram um modelo de flotação no qual considera-se que a coleta da partícula ocorre pela colisão entre partícula e bolha seguido pelo deslizamento da partícula sobre a superfície da bolha. Neste período no qual a partícula desliza, pode ocorrer a fixação e formação do agregado partícula/bolha. O mecanismo descrito é mais adequado para colunas. A colisão foi quantificada pela eficiência de colisão e a anexação pela eficiência de adesão, sendo o produto de ambas igual à eficiência de coleta. Não foi considerado o fenômeno de quebra do agregado. As eficiências de colisão, anexação e coleta e conseqüentemente de flotação, são fortemente influenciadas pelo tamanho de partícula. Relataram também que a eficiência de coleta da partícula é diretamente proporcional à constante da taxa de flotação.

GUO (2001) relatou que a probabilidade de uma partícula flotar está diretamente relacionada com a constante da taxa de flotação de primeira ordem. Conseqüentemente, se esta probabilidade pode ser calculada a partir do conhecimento detalhado dos mecanismos da flotação, então a taxa de flotação pode ser predita.

2.9 - Equipamentos de Flotação

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

O objetivo fundamental de uma máquina de flotação é separar em forma satisfatória de um minério, um concentrado e um produto de rejeito. Para promover este processo deve-se fazer um contato íntimo dos minerais, a fase líquida, os reagentes e o ar. A máquina de flotação tem a função principal de introduzir ar na polpa. Segundo o método de introdução de ar, as máquinas de flotação podem ser classificadas como (LUZ *et al.*, 2004):

- a) Máquinas mecânicas: o ar é introduzido por agitação mecânica;
- b) Máquinas pneumáticas: o ar é introduzido na parte inferior e não existe parte de agitação mecânica.

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

2.9.1 - Máquinas Mecânicas

As máquinas ou células mecânicas são tanques projetados para receber a polpa alimentada, continuamente, por uma das suas faces laterais e descarregá-la pelo lado oposto (LUZ *et al.*, 2004). Cada unidade destes tanques é chamada célula. Numa extremidade do conjunto é instalado um compartimento de alimentação e na extremidade oposta, um compartimento de descarga.

A máquina de flotação é instalada dentro da célula e consiste em um rotor, no fundo da célula, suspenso por um eixo conectado a um acionamento, girando dentro de um tubo. O rotor agita a polpa e a mantém em suspensão. A peça chamada estator tem como função quebrar as bolhas de ar em um grande número de pequenas bolhas.

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

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

2.9.2 - Máquinas Pneumáticas

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

Em consequência da injeção de ar, tem-se um maior consumo de energia, mas em contrapartida, as funções de aeração da polpa e separação de espuma não são afetadas pela agitação mecânica, havendo, portanto condições favoráveis (LUZ *et al.*, 2004). Outra vantagem significativa é a possibilidade de operar melhor na flotação de minérios com distribuição granulométrica mais ampla.

Devido à inabilidade das células convencionais para flotar partículas em faixas de tamanho de finos, existe uma busca para o desenvolvimento de equipamentos novos ou aprimorados para a flotação desta granulometria. Dentre os novos equipamentos têm-se as colunas de flotação e as células Jameson, Contact e Centrifloat. Por exemplo, segundo COWBURN *et al.* (2005), as aplicações iniciais da célula de Jameson focalizaram na flotação de materiais finos (menores que 150 μm) que eram descartadas nos rejeitos do processo.

2.10 - Colunas de Flotação

Na última década o processo de flotação registrou um significativo avanço pela introdução de uma nova tecnologia oferecida pelas colunas de flotação (SOMASUNDARAN *et al.*, 2002).

A importância desse tipo de equipamento pode ser constatada através das melhorias substanciais dos concentrados obtidos nas colunas em diversas unidades industriais, com aplicação a diferentes tipos de minérios. Frequentemente, soma-se às melhorias no desempenho metalúrgico, uma economia nos custos de capital e de operação. Tais fatores têm sido decisivos para a aplicação das colunas em processos de flotação, tanto para novos projetos como para expansões industriais (QUEIROZ, 2003).

SIVAMOHAM (1990) relata que a flotação em coluna é um processo que objetiva aumentar a probabilidade de colisão entre partículas e bolhas e diminuir o arraste de partículas por *entrainment*, melhorando assim a separação de partículas em faixas de tamanhos mais finas quando comparado a flotação convencional.

Segundo PAREKH e MILLER (1999), a concepção básica do processo de flotação em coluna foi desenvolvida no início da década de 60 no Canadá. A partir de então, foram realizados os primeiros programas experimentais em escala de laboratório e desenvolvidas concepções alternativas por outros pesquisadores.

De acordo com LUZ *et al.* (2004), a coluna de flotação difere da célula mecânica convencional principalmente em quatro aspectos básicos:

- ❖ Geometria (maior relação altura/diâmetro);
- ❖ Existência da água de lavagem;
- ❖ Ausência de agitação mecânica;
- ❖ Sistema de geração de bolhas.

O modelo de dimensionamento de uma coluna de flotação baseia-se na divisão do equipamento em duas zonas bastante distintas: a zona de recuperação (também chamada de zona de coleta ou zona de concentração), localizada entre a interface polpa/espuma e o sistema de aeração e a zona de limpeza (também chamada de zona de espuma), localizada entre a interface polpa/espuma e o transbordo. A Figura 2.5 apresenta um desenho esquemático da coluna de flotação, destacando as duas regiões distintas que se formam dentro da coluna.

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

Água de lavagem é adicionada na zona de espuma por um chuveiro que pode ser interno ou externo com finalidade de diminuir o arraste de partículas de ganga (*entrainment*) e estabilizar a espuma. O fluxo líquido de água entre a água de lavagem da camada de espuma e a água do concentrado, expresso em termos de velocidade superficial, recebe o nome de *bias*. Quando o fluxo é descendente tem-se *bias* positivo, garantindo uma melhor eficiência na lavagem do flotado (GUIMARÃES, 1995).

Uma característica que confere a coluna um maior rendimento, resulta de sua configuração vertical, estando a zona de lavagem por cima da zona de recuperação. Assim

quando sob a ação da lavagem ou quando na interface polpa/espuma ocorrer destacamento e drenagem de partículas hidrofóbicas, a probabilidade de ocorrer a sua recuperação é elevada, pois antes delas serem rejeitadas, terão que percorrer toda a zona de recuperação (PITA, 2001).

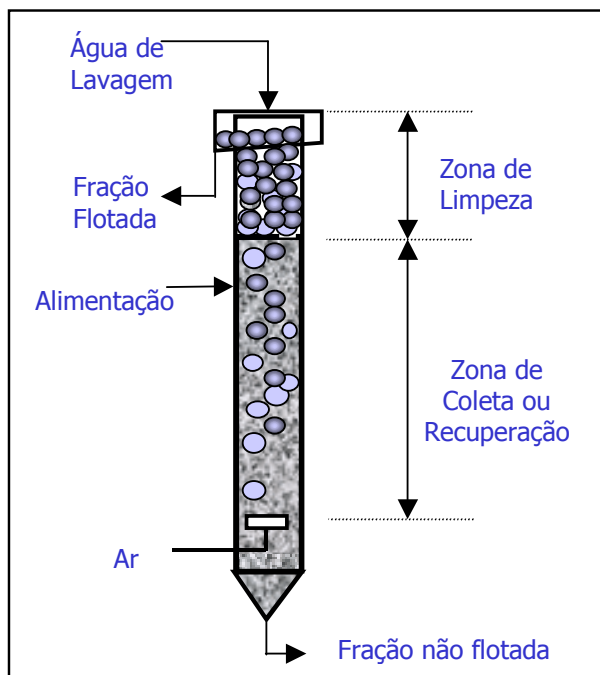


Figura 2.5 - Representação esquemática da coluna de flotação (LUZ *et al.*, 2004).

Na coluna a turbulência é menor que na célula sendo, portanto também menor o risco de destruição dos agregados formados, fazendo-se sentir principalmente na transição polpa/espuma. Segundo TRAHAR (1981), dos vários métodos sugeridos para melhorar a separação na região de tamanho fino, apenas a coluna de flotação combinada com alguma forma de refluxo e lavagem de espuma parece apresentar bons resultados de redução de *entrainment*.

2.10.1 - Principais Variáveis da Coluna de Flotação

O processo de flotação é um processo complexo pela ação de múltiplas variáveis. Atualmente, já há um considerável domínio prático deste campo, entretanto não há um conhecimento completo, tanto teórico como prático, que contemple, por exemplo, a capacidade de prever uma fórmula apropriada de flotação e os resultados práticos obtidos com base em um estudo teórico prévio. Isto deve-se principalmente ao fato que não se conhece

todas as variáveis do processo de flotação e aquelas conhecidas não têm sido completamente estudadas.

As principais variáveis da coluna no processo de concentração por flotação são:

- ❖ Vazão de ar;
- ❖ *Hold up* do ar;
- ❖ Vazão de água de lavagem;
- ❖ Altura da camada de espuma;
- ❖ *Bias*;
- ❖ Tempo de residência;
- ❖ Tamanho das bolhas;
- ❖ Tamanho das partículas minerais.

Estas variáveis podem ter efeito significativo sobre o teor e a recuperação do mineral de interesse. Os efeitos destas variáveis podem estar inter-relacionados e, portanto, dificilmente serão avaliados isoladamente.

2.10.1.1 - Vazão de Ar

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

2.10.1.2 - *Hold up* do Ar

O *hold up* do ar é definido como uma fração volumétrica de ar contida em uma determinada zona da coluna. Constitui um parâmetro que depende da vazão de ar, do tamanho das bolhas, da densidade da polpa, do carregamento dos sólidos nas bolhas e da velocidade descendente da polpa. Através de sua medida é possível estimar o diâmetro médio das bolhas utilizando modelos matemáticos (LUZ *et al.*, 2004).

O *hold up* do ar pode ser medido utilizando manômetros de coluna de água, transdutores ou transmissores de pressão.

2.10.1.3 - Água de Lavagem

Uma das grandes alterações da coluna de flotação em relação às células mecânicas é a introdução da água de lavagem na camada de espuma e esta tem três funções básicas:

- ❖ Substituir a água de alimentação na fração flotada minimizando o arraste hidráulico de partículas hidrofílicas;
- ❖ Aumentar a altura e a estabilidade da camada de espuma;
- ❖ Reduzir a coalescência das bolhas através da formação de um *packed bubble bed*.

Com a adição de água de lavagem a coluna de flotação tem possibilidade de aumentar a seletividade do processo.

A eficiência da água de lavagem está diretamente relacionada com a sua distribuição que deve abranger toda a área da seção da camada de espuma sem prejudicar o transbordo do material flotado.

2.10.1.4 - Altura da Camada de Espuma

A altura da camada de espuma é uma variável importante na seletividade do processo de flotação. As colunas de flotação industriais geralmente operam com camadas de espuma que variam de 0,5 a 1 m. Camadas maiores são usadas quando o processo requer alta seletividade entre as espécies.

Quando se trabalha com elevadas camadas de espuma se o agregado partícula/bolha romper ou se partículas hidrofóbicas forem drenadas, estas partículas ainda poderão ser recuperadas, pois antes delas serem rejeitadas terão que percorrer toda a zona de espuma.

2.10.1.5 - Bias

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

2.10.1.6 - Tempo Médio de Residência

O tempo médio de residência da polpa é um parâmetro de informação limitada numa coluna de flotação. Isto é devido primeiramente ao fato da necessidade de se definir qual fluxo está sendo analisado: rejeito, concentrado ou interface polpa-espuma. Cada um destes fluxos apresenta uma curva peculiar de distribuição do tempo de residência (WHEELER, 1988).

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

2.10.1.7 - Tamanho das Bolhas de Ar

Um dos avanços significativos na utilização das colunas de flotação é a possibilidade de controlar o tamanho das bolhas através de ajuste das condições operacionais do sistema de aeração e da adição de agentes tensoativos (LUZ *et al.*, 2004).

O tamanho médio das bolhas e sua distribuição são importantes na flotação, devido ao seu efeito na eficiência de coleta e no transporte das partículas. A utilização de bolhas pequenas, com elevada área superficial, permite a obtenção de níveis mais elevados da cinética de coleta e transporte dos sólidos por volume de ar. Entretanto, as bolhas de tamanho muito reduzido apresentam uma velocidade de ascensão baixa podendo ser inferior à velocidade descendente da polpa acarretando por consequência, perdas de partículas hidrofóbicas coletadas no fluxo de material não flotado.

2.10.2 - Vantagens e Desvantagens da Coluna de Flotação

Quando comparada a células convencionais, a coluna de flotação possui inúmeras vantagens, dentre as quais podem-se citar:

- ❖ Aumento da altura e da estabilidade da camada de espuma;
- ❖ Aumento da recuperação das partículas finas e grosseiras através da presença de pequenas bolhas de ar com dimensões controladas;
- ❖ Fluxo contracorrente que garante uma maior probabilidade de adesão partícula/bolha e condições hidrodinâmicas adequadas ao processo de flotação na zona de recuperação;

- ❖ Aumento da seletividade através da diminuição do arraste de materiais de ganga garantida pelo controle da altura da camada de espuma e da presença da água de lavagem;
- ❖ Possibilidade de projeto, fabricação e operação de unidades de grande porte;
- ❖ Confiabilidade nas equações de dimensionamento;
- ❖ Diminuição do custo de fabricação devido a sua simplicidade construtiva;
- ❖ Necessidade de espaço reduzido por ser uma unidade predominantemente vertical;
- ❖ Diminuição dos custos de manutenção devido principalmente à ausência de partes móveis;
- ❖ Simplicidade e baixo custo de instrumentação e controle;
- ❖ Minimização de custos com operadores pela possibilidade de controle centralizado;
- ❖ Redução do consumo de energia;
- ❖ Diminuição de peças de reposição.

Algumas desvantagens podem ser citadas, tais como:

- ❖ Baixa área específica de superfície livre para transbordo do concentrado, comparativamente às células mecânicas de mesmo volume;
- ❖ Menor valor de borda para transbordo do concentrado principalmente quando comparamos um circuito de células mecânicas com uma só coluna. Este efeito pode ser minimizado pela possibilidade de instalação de calhas internas.

As desvantagens apresentadas não comprometem a utilização da coluna de flotação, sendo necessário seu conhecimento para que sejam tomadas providências, tais como, a utilização de subdivisões e calhas internas.

2.11 - Tamanho de Partícula e Flotação

Em processos industriais, para uma variedade de operações, como a flotação, o tamanho de partícula é uma variável crítica no desempenho da operação. Nenhum processo mineral pode ser satisfatoriamente tratado para todos os tamanhos de partícula mineral e a escolha do processo de beneficiamento é amplamente determinada pelo diâmetro dos minerais. Por consequência, o sucesso de qualquer processo de tratamento, como a flotação, depende fortemente da escolha correta da moagem, assim como, da seleção da distribuição granulométrica adequada de todo o material que está sendo processado.

Flotação e moagem são processos intimamente ligados. A moagem libera os grãos minerais, enquanto que a flotação faz a separação entre mineral de valor e ganga. A contínua redução no teor está forçando as mineradoras a produzirem partículas ultrafinas a fim de obter a liberação das partículas minerais de interesse. Como consequência é necessário

desenvolvimento e avanços na tecnologia de flotação e de moagem para permitir que a exploração de complexos depósitos minerais de baixo teor seja viável economicamente.

PEASE *et al.* (2006) apresentam como pontos fundamentais de projeto para beneficiamento de diferentes minerais, com estágios de moagem e flotação:

- ❖ Alcançar a correta liberação mineral necessária para obter teor e recuperação desejados;
- ❖ Aplicar o mais eficiente método de moagem;
- ❖ Produzir superfícies limpas na moagem, e flotar o mais cedo possível antes das superfícies serem oxidadas novamente (para superfícies oxidáveis);
- ❖ Flotar minerais em distribuições de tamanho estreitas;
- ❖ Minimizar carga circulante.

Distribuições de tamanho de partícula mais largas influenciam na flotação através do efeito na distribuição do tempo de residência das partículas, nas taxas de impacto e aderência entre partículas e bolhas e na ruptura do agregado formado.

Segundo PEASE *et al.* (2006), a seleção do tamanho correto de moagem é invariavelmente determinada pelo fator econômico. Se um alto teor no concentrado é requerido, ou se um contaminante (por exemplo, sílica) deve ser eliminado do concentrado, então a moagem tem que alcançar uma liberação alta do mineral designado. Para produtos de alto valor onde a recuperação é muito mais importante que o teor do concentrado (por exemplo, platina), a liberação só precisa ser o suficiente para expor a superfície mineral de valor para recuperação por flotação (embora uma maior liberação, para aumentar o teor do concentrado possa ser ainda econômico).

Alta eficiência de moagem requer uma classificação apropriada e uma boa classificação também produz distribuições de tamanho “estreitas”, ideais para flotação. Frequentemente circuitos de moagem de finos são restringidos pela classificação pobre, causando elevado consumo de energia, produção desnecessária de ultrafinos, e controle pobre de *top-size*. Classificar precisamente abaixo de 20 μm é caro. Por este motivo, a maioria das plantas industriais usa ciclones maiores com uma distribuição de tamanho mais estendida que compromete a eficiência da moagem e o desempenho da flotação (PEASE *et al.*, 2006).

Ao abordar a influência do tamanho de partícula, a maioria dos autores na literatura, normalmente, define o que é partícula “fina” ou “grossa”, partícula “pequena” ou “grande”, de forma indistinta, sem citar um critério ou uma norma que padronize esta classificação. Por esta razão, é preciso cuidado quando se fala em finos ou grossos, porque em muitas situações uma partícula que é fina para um autor pode ser grossa para outro ou vice-versa, ou seja, esses termos são relativos. Além disso, ainda podem ocorrer diferenças numéricas e conceituais em

relação à definição de outras subdivisões como, partículas médias ou intermediárias, lamas (*slimes*), ultrafinas, colóides, partículas nanométricas etc.

Normalmente, define-se ou classifica-se como fino e/ou grosso de acordo com o mineral e/ou com as faixas de tamanho analisadas ou então, a definição de “partícula fina” e “partícula grossa”, não é feita. Às vezes, há apenas uma generalização de acordo com as frações disponíveis que uma determinada faixa é “mais fina” ou “mais grossa” em relação à outra. Esta consideração é importante, por exemplo, para situações em que se faz comparações.

TORTORELLI (1997) menciona que pode ser conveniente considerar uma partícula fina como uma partícula cuja flotabilidade é impedida pelo seu tamanho. Em outras palavras, a faixa de tamanho fino inicia no ponto em que começa a acontecer uma diminuição na recuperação no gráfico de recuperação em função do tamanho de partícula. Entretanto, esta redução pode não ocorrer. SIVAMOHAM (1990) apresenta de acordo com a Tabela 2.5, uma classificação de granulometria. Entre algumas outras citações na literatura que mostram a falta de normalização na definição de tamanho de partícula têm-se:

- ❖ TRAHAR (1981): finos de 5 a 10 μm , partículas de tamanho intermediário entre 10 e 70 μm e grossos acima de 70 μm ;
- ❖ KIMPELL (1989): partículas finas entre 105 e 417 μm e partículas grossas entre 417 e 1168 μm ;
- ❖ VALDERRAMA e RUBIO (1998): finos entre 6 e 50 μm e ultrafinos, menores que 6 μm ;
- ❖ GUO (2001): finos ou lamas, geralmente menores que 10 μm ;
- ❖ BAZIN e PROULX (2001): finos, menores que 37 μm ;
- ❖ VALADÃO (2003) *apud* OLIVEIRA (2004): finos entre 10 e 100 μm , ultrafinos entre 1 e 10 μm e colóides abaixo de 1 μm ;
- ❖ COWBURN *et al.* (2005): finos, menores que 150 μm ;
- ❖ SCHWARZ e GRANO (2005): partículas pequenas, menores que 5 μm e partículas grandes, maiores que 50 μm .

O tamanho da partícula mineral apresenta uma influência muito importante na sucessão de fenômenos físico-químicos que devem ocorrer para se conduzir a flotação. A flotação como uma função da dimensão da partícula é estudada teórica e experimentalmente a várias décadas e ainda não foi completamente compreendida. Por exemplo, GEORGE *et al.*, (2004) mencionam que em 2004 nenhum estudo ainda havia sido concluído para examinar o *entrainment* (arraste de partículas de ganga em líquido intersticial) de partículas coloidais

flotadas separadamente. Além disso, nem sempre o conhecimento adquirido é implementado. TRAHAR (1981) menciona que o proveito do conhecimento disponível neste assunto ainda não é bem explorado:

“Tamanho de partícula é uma variável de grande importância para flotação. Embora o reconhecimento de sua importância seja amplamente citado, a implementação inteligente de suas conseqüências que podem conduzir a eficiências mais elevadas na operação e em uma melhor compreensão das pesquisas, raramente é responsavelmente praticada”.

Tabela 2.5 – Classificação de minerais por tamanho (SIVAMOHAM, 1990).

Classificação	Tamanho (µm)
Grossos	> 500
Médios	< 500
Finos	< 100
Superfinos ou pré-colóides	< 20
Ultrafinos ou quase-colóides	< 10
Colóides	< 1
Supercolóides	< 0,2

A descrição dos efeitos do tamanho de partícula é ainda mais difícil em plantas industriais que têm que lidar com o fluxo contínuo de material heterogêneo do qual a composição normalmente não é conhecida com um alto grau de certeza. Métodos convencionais de análise de flotação industrial dão um quadro global que não revela os detalhes do comportamento de tamanhos diferentes de grãos de partícula (FENG e ALDRICH, 1999).

A faixa de tamanho de partícula relevante para a flotação varia de 1 a 300 µm (TRAHAR, 1981). Mas a flotação só responde bem para partículas minerais em uma estreita faixa de tamanho fora da qual diminui substancialmente (GAUDIN, *et al.*, 1942; TRAHAR, 1976 e 1981). Esta faixa ótima de tamanho varia com o mineral como, por exemplo, entre 6 e 70 µm para galena, 8 e 90 µm para esfarelita, 15 e 60 µm para calcopirita e de 20 a 150 µm para a pirita (TRAHAR e WARREN, 1976 *apud* SONG *et al.*, 2001). Alguns autores citam que o tamanho de partícula ótimo para a recuperação por flotação, de um modo geral, varia entre 10 e 100 µm (TRAHAR e WARREN, 1976 *apud* FUERSTENAU, 1980; JAMESON, 1984 *apud* GEORGE *et al.*, 2004) ou entre 10 e 150 µm (GUO, 2001) ou ainda de 10 a 200 µm (NGUYEN, 2006).

A maioria dos resultados da literatura mostra que na flotação de um determinado mineral, existe uma faixa de tamanho intermediária na qual o desempenho do processo é

melhor e que faixas de tamanhos de partículas muito finas ou muito grossas levam, de uma forma geral, a resultados insatisfatórios, isto é, a recuperação e/ou o teor de partículas finas e grossas normalmente são baixos.

A otimização simultânea da recuperação de partículas finas e grossas em uma mesma máquina de flotação é muito difícil. Entretanto, dependendo do tipo de equipamento, os resultados obtidos para finos e grossos podem ser melhores, quando comparados a outro equipamento.

Partículas intermediárias são freqüentemente liberadas e flotam em uma taxa tal que, a recuperação pode se aproximar de 100 %. A faixa da região intermediária varia com o sistema mineral-coletor como indicado na Figura 2.6 (TRAHAR, 1981).

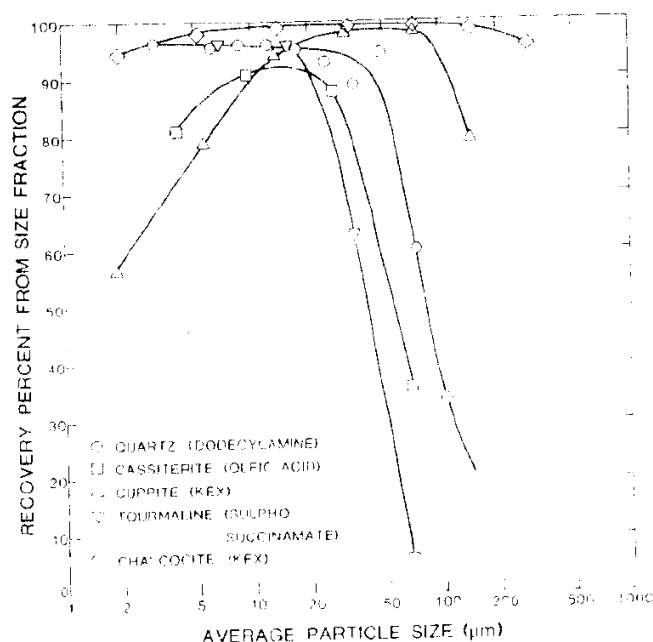


Figura 2.6 - Influência do tamanho de partícula na recuperação para diferentes sistemas mineral-coletor (TRAHAR, 1981).

A relação entre tamanho de partícula e recuperação produz como curvas típicas de um mineral flotado, uma forma convexa característica com uma recuperação mais elevada na faixa de tamanho intermediária, sendo menor para tamanhos mais grossos e mais finos que o para tamanhos intermediários (considerados os tamanhos ideais). A amplitude da região ótima aumenta progressivamente com o tempo de flotação, mas minerais grossos ($+ 100 \mu\text{m}$) e finos ($-5 \mu\text{m}$) em nenhuma condição flotam tão bem quanto tamanhos intermediários (TRAHAR, 1976). A Figura 2.7, citada por PEASE *et al.* (2006), ilustra a visão geral do desempenho da recuperação da flotação em função do tamanho de partícula. Esta mesma tendência pode ser

observada, em alguns trabalhos que analisam o efeito da granulometria, também para a variação da cinética da flotação e do teor do mineral de interesse com a dimensão da partícula.

Os principais mecanismos de recuperação da flotação são a flotação verdadeira (anexação de partícula hidrofóbica a bolha e ascensão) e o *entrainment*. O arraste não seletivo por *entrainment* é um importante mecanismo que afeta a recuperação de partículas finas. Quando acompanhado a uma baixa taxa de flotação verdadeira, pode ter uma considerável responsabilidade no comportamento observado na flotação de tais finos.

O fenômeno de *entrainment* determina um limite mais baixo de tamanho em que a flotação convencional é mais eficiente. Este fenômeno pode ser reduzido pelo decréscimo do fluxo de água no concentrado fazendo uma escolha adequada do espumante, usando modificadores de espuma ou combinações de coletor-espumante ou ainda reduzindo a densidade da polpa. Porém tais métodos raramente resultam em uma solução efetiva. O *entrainment* também pode ser reduzido através da floculação da ganga (TRAHAR, 1981).

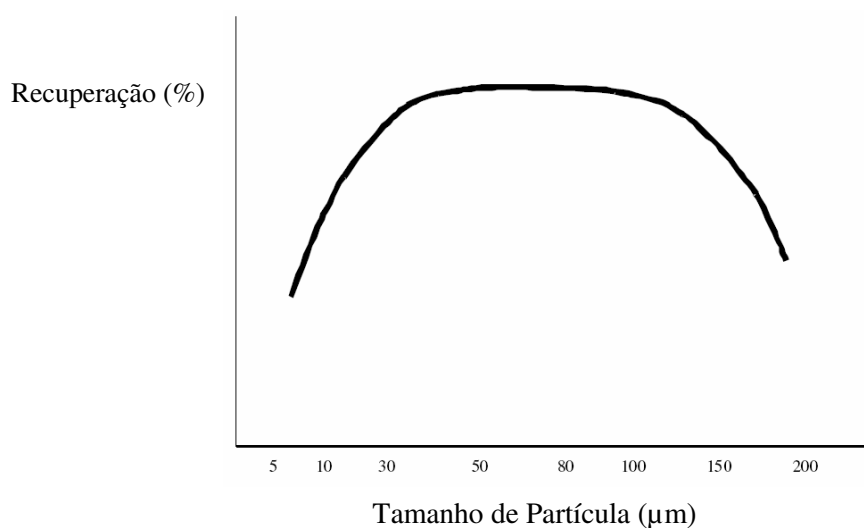


Figura 2.7 - Influência do tamanho de partícula na recuperação (PEASE *et al.*, 2006).

Apesar dos efeitos do tamanho de partícula na flotação terem sido amplamente estudados e muitos fatores físico-químicos relacionados com o tamanho de partícula terem sido identificados, o efeito desses fatores é muito difícil de prever.

Na interação partícula/bolha, sabe-se que o tamanho da partícula desempenha um papel crítico na probabilidade das partículas colidirem com bolhas, na anexação das partículas as bolhas após a colisão, assim como, na permanência estável do agregado formado. Partículas finas apresentam tipicamente baixas taxas de recuperação, devido à diminuição das

colisões entre partículas e bolhas e por serem mais propensas ao *entrainment*. Além disso, partículas muito pequenas tendem a ter grandes áreas específicas, podendo levar a uma excessiva adsorção de reagentes e a outros efeitos associados com partículas quimicamente ativas. Estes fatores podem ter um considerável impacto nos teores e nas recuperações, dependendo dos efeitos dominantes na operação. Em contraste, as recuperações de partículas grossas são afetadas pela ruptura do agregado partícula/bolha em turbulência, assim como, por um decréscimo na capacidade de flotar do agregado partícula/bolha em relação à polpa. Além disso, o aumento do tamanho de partícula pode resultar em um maior tempo de indução e na deterioração na flotabilidade (FENG e ALDRICH, 1999).

A seleção do ambiente químico adequado para a separação tende a ser um compromisso entre os requerimentos de minerais de tamanhos grossos, intermediários e finos e a condição de operação média escolhida para um sistema pode não ser a ótima para todas as frações. Um método para superar parcialmente esta limitação é conhecido como *split conditioning* ou condicionamento separado por tamanho de partícula. O mineral moído para alimentação da flotação é dividido em frações grossas e finas que são condicionadas separadamente com coletor, sendo o reagente adicionado a fração grossa que é mantida numa densidade de polpa elevada a fim de produzir uma concentração de coletor mais elevada. Os finos são então recombinaados com a fração grossa antes da flotação.

TRAHAR (1976) estudou a flotação em célula para galena e esfarelita com o efeito do tamanho de partícula. Para isto utilizou-se etil xantato de potássio como coletor, espumante, depressores e regulador de pH. Verificou que o condicionamento de uma fração mais grossa e uma mais fina de forma isolada na preparação da flotação, resultou em melhoramentos significativos na seletividade. Além disso, comparando os resultados dos testes realizados com e sem condicionamento separado por tamanho de partícula, para uma mesma adição de coletor, a recuperação de grossos (+ 100 μm) aumentou muito, subindo de 10 para 82 % após um tempo de 16 min de flotação. Observou que o método forneceu meios de superar parcialmente a limitação da flotação de finos e grossos e resultou em um uso mais eficiente de coletor.

TRAHAR (1981) relatou que o condicionamento dividido ou a flotação ou ambos em frações separadas por tamanho parece inevitável assim que a concentração dos minérios se torne mais difícil. Porém, de acordo com BAZIN e PROULX (2001), pelo fato do condicionamento dividido requerer o uso de equipamento de fracionamento por tamanho e tanques de condicionamento extras, isto ainda não é reconhecido como uma prática padrão na indústria (*full scale*).

TRAHAR (1981) fez uma ampla interpretação da influência do tamanho de partícula na flotação, analisando os principais efeitos, para diversos sistemas de flotação, procurando identificar os efeitos gerais que possibilitassem uma explicação física-química a mais genérica possível. O autor discutiu a influência do tamanho de partícula em termos de evidências experimentais de laboratório e industriais. As informações foram apresentadas em sua maioria na forma de curvas de tamanho-recuperação, nas quais a recuperação obtida para uma determinada fração de tamanho é plotada em função do tamanho médio das partículas em cada fração. Estas curvas apresentam a forma característica e o autor as dividiu em três regiões de forma conveniente e arbitrária. A região abaixo de 5-10 μm compreende os finos que são difíceis de flotar e mais difíceis de separar. A região entre 10 e 70 μm abrange partículas de tamanho intermediário que geralmente são mais flotáveis. Acima de 70 μm e abaixo de um limite superior indefinido, encontra-se a região de partículas grossas, na qual a flotação pode ser fácil ou difícil de acordo com o mineral e as condições utilizadas. Pelo fato das fronteiras entre as três regiões frequentemente serem mal definidas e terem localizações variáveis, é mais conveniente referir-se ao comportamento de partículas finas, intermediárias e grossas que designar tamanhos específicos.

BAZIN e PROULX (2001) mostram que uma adequada distribuição dos reagentes no circuito de flotação pode produzir um efeito semelhante a divisão de condicionamento, sem exigir equipamentos de fracionamento por tamanho ou equipamento para um condicionamento isolado. Relatam que como as partículas finas exigem pequena cobertura hidrofóbica para serem arrastadas pelas bolhas de ar, seria estratégico tentar flotá-las rapidamente para fora do equipamento de flotação, com uma adição mínima de coletor suportado por uma dosagem adequada de espumante. Uma vez que as partículas finas são recuperadas, adições subsequentes de coletor podem prover a cobertura hidrofóbica necessária para flotar as partículas grossas.

PITA (2001) estudou o comportamento de quatro frações granulométricas (<25 μm ; 25-45 μm ; 45-63 μm ; >63 μm) na flotação das impurezas do caulim, procurando analisar a influência do equipamento em diferentes faixas de tamanho, mas em mesmas condições químicas. Para tal utilizou dois equipamentos, uma célula e uma coluna. A flotação em coluna conduziu a melhores resultados para as partículas de granulometria mais fina. Já na fração mais grossa estudada, os equipamentos conduziram a resultados semelhantes, verificando que partículas maiores são menos sensíveis ao tipo de equipamento.

A interação entre coletor e tamanho de partícula é razoavelmente bem entendida (BAZIN e PROULX, 2001). O mínimo grau de hidrofobicidade necessário para a flotação

de uma partícula depende de seu tamanho. TRAHAR (1981) sugeriu a interação entre hidrofobicidade, flotabilidade e tamanho de partícula, conforme mostrado na Figura 2.8. A interação assume que para um determinado tamanho de partícula, qualquer aumento na hidrofobicidade - grau de cobertura da superfície da partícula pelo coletor - antes de um máximo conduz a uma maior flotabilidade. A interação tripla da Figura 2.8 mostra que partículas finas exigem uma menor cobertura para flotar que partículas mais grossas.

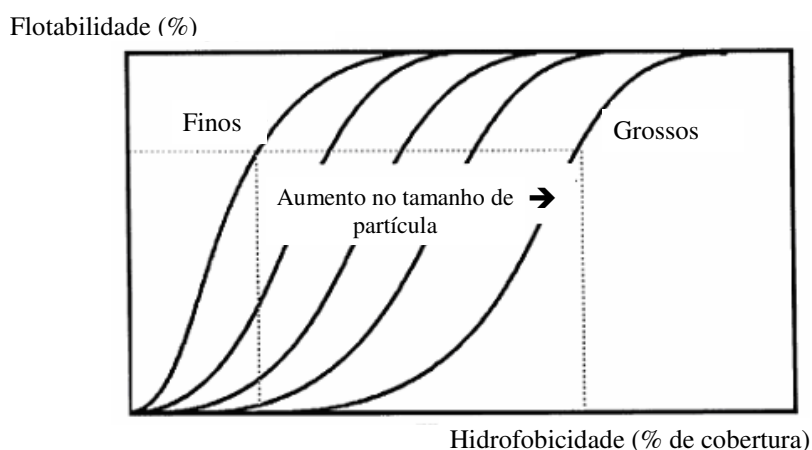


Figura 2.8 - Interação hidrofobicidade, tamanho de partícula e flotabilidade (TRAHAR, 1981 *apud* BAZIN e PROULX, 2001).

Este conceito é verificado nos resultados de KLIMPEL (1995) *apud* BAZIN e PROULX (2001) reproduzidos na Figura 2.9a, a qual mostra a recuperação de minerais de cobre em função do tamanho de partícula para diferentes dosagens de coletor. A recuperação de partículas na faixa ótima de flotação não foi influenciada desfavoravelmente por uma redução de dosagem do coletor de 70 a 30 g/t, enquanto a recuperação de partículas grossas deteriorou significativamente com uma redução na dosagem de coletor. Este efeito é importante uma vez que permite, em determinadas frações granulométricas, a utilização de uma menor quantidade de coletor para obter elevadas recuperações, resultando em redução de custos. Mostra ainda, que é possível melhorar a recuperação de faixas grossas com uma dosagem adequada de coletor. Resultados de SHANNON e TRAHAR (1986) *apud* BAZIN e PROULX (2001) reproduzidos na Figura 2.9b, para a flotação de sulfetos, exibem a mesma tendência.

Segundo BAZIN e PROULX (2001), desde que partículas finas exibam uma maior área superficial específica em relação a partículas grossas, o consumo de coletor exigido para produzir um determinado grau de cobertura hidrófoba é muito mais alto por unidade de

massa de partículas finas do que para partículas mais grossas. Se uma mistura de partículas finas e grossas é posta em contato com uma determinada dosagem de coletor, a maioria do coletor será consumida pelas partículas finas que na realidade precisam de pequena cobertura para serem eficazmente flotadas (Figura 2.8). Por outro lado, não haveria coletor suficiente disponível para produzir a cobertura hidrofóbica exigida para flotar as partículas grossas.

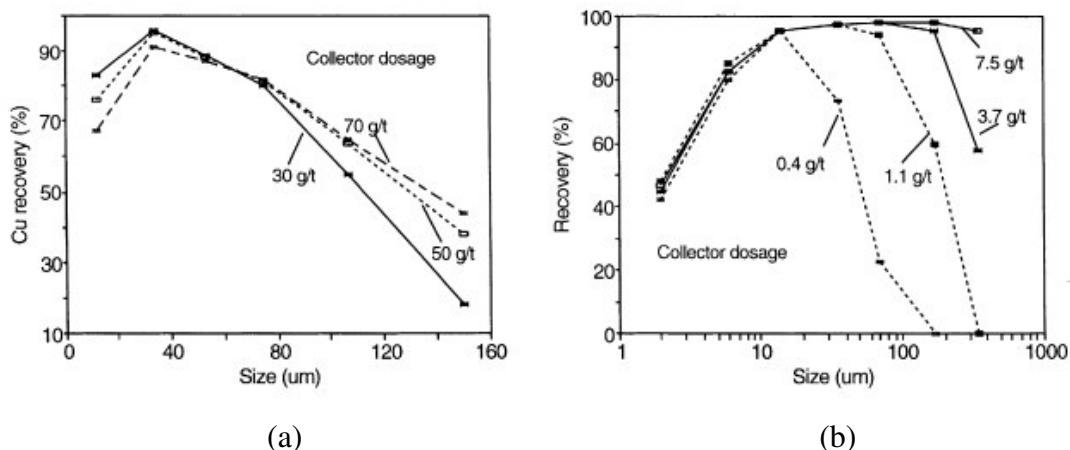


Figura 2.9 - Interação coletor-tamanho de partícula: (a) KLIMPEL (1995) *apud* BAZIN e PROULX (2001) e (b) SHANNON e TRAHAR (1986) *apud* BAZIN e PROULX (2001).

Um grau de hidrofobicidade mais forte das partículas e um maior o efeito estabilizador na espuma dependem do tamanho de partícula. FENG e ALDRICH (1999) verificaram que a destruição da espuma por partículas hidrofóbicas depende do tamanho, havendo um tamanho ótimo para estabilizar ou desestabilizar a espuma. Com frações finas, a estabilidade da espuma foi mais alta e o volume de espuma maior, enquanto que para frações de tamanho grossas a espuma foi instável e o volume de espuma menor.

A prática de distribuição de coletor e para alguns espumantes, embora reconhecida como vantajosa, se não necessária, não é analisada em muitos trabalhos. Um estágio de distribuição do coletor transforma partículas que “flotam de forma lenta” do rejeito de um equipamento em partículas que “flotam de forma rápida” no seguinte. Partículas grossas poderiam ser vistas como tal material que flota lentamente. A flotação de finos é promovida facilmente pela adição inicial de coletor. Por outro lado, a recuperação de partículas grossas só fica significativa depois de um segundo ponto de adição. Se todo o coletor for adicionado ao mesmo tempo, as partículas finas provavelmente consomem a maioria do coletor disponível e flotam, deixando partículas grossas insuficientemente cobertas pelo coletor, no rejeito (BAZIN e PROULX, 2001).

Os resultados de TRAHAR (1976) ilustram um importante aspecto na seletividade da flotação. A seletividade entre dois minerais é muito influenciada pelo tamanho de partícula. Tal dependência da flotação com o tamanho de partícula é frequentemente atribuída a efeitos de interação entre mineral e reagente. A extensão desta interação é dependente do tamanho de partícula tal que não apenas as partículas finas consomem uma quantidade grande e desproporcional de reagente como também em velocidade desproporcional.

FUERSTENAU (1980) fez uma extensa revisão sobre os problemas associados com a flotação de partículas finas e cita as principais técnicas utilizadas na busca para melhorar a recuperação dessas partículas minerais pequenas.

O modelo de flotação, apresentado por DOBBY e FINCH (1987), considera a dimensão da partícula a ser flotada e mostrou concordância com dados experimentais. Por exemplo, foi observado um máximo na recuperação em função do tamanho de partícula. Conforme o diâmetro da partícula aumenta, ocorre um incremento na eficiência de colisão enquanto a eficiência de adesão cai. O decréscimo na seletividade nos tamanhos finos está em acordo com o modelo no qual, para partículas muito pequenas a eficiência de adesão é grande mesmo para longos tempos de indução. Isto acontece porque partículas deste tamanho apresentam uma menor velocidade de deslizamento sobre a superfície bolha e conseqüentemente um longo tempo contato. Para um mesmo tempo de indução, partículas menores resultam em maiores eficiências de adesão, pois apresentam maiores tempos de contato, quando comparadas às partículas grandes. Mencionaram ainda que partículas com densidade elevada diminuem o máximo tamanho de partícula flotável.

YEKELER e SÖNMEZ (1997) examinaram o efeito do tamanho de partícula (180-125 μm ; 125-90 μm ; 90-38 μm ; < 38 μm) na flotação em coluna de um mineral altamente hidrofóbico (talco). Verificaram, a medida que as partículas foram tornado-se mais grossas, que a recuperação bem como as constantes da taxa de flotação diminuíram. A fração mais fina rendeu as mais elevadas recuperação e constante da taxa de flotação (a maioria dos autores da literatura relata que partículas finas levam a baixas taxas e recuperações, mas vale ressaltar a relatividade da definição do termo “fino” e das diferenças entre os sistemas de flotação), enquanto que a fração mais grossa produziu as menores recuperações e constantes da taxa de flotação.

SONG *et al.* (2001), com flotação em flocos (*floc flotation*) de finos (< 20 μm) de galena e esfarelita avaliaram os efeitos de variáveis como pH, dosagem de coletor e tamanho

dos flocos e obtiveram resultados satisfatórios quando comparados com a flotação convencional de finos, melhorando, por exemplo, a eficiência da separação.

COLLINS e JAMESON (1976) analisaram o efeito do diâmetro de partícula na taxa de flotação em célula para partículas de poliestireno na faixa de tamanho de 4 a 20 μm . Verificaram que o tamanho de partícula tem um efeito dominante na taxa de flotação.

A constante de taxa de flotação é dependente no tamanho de partícula e do grau de liberação do mineral (CHATTERJEE, 1998). Na literatura é mencionado que a taxa de flotação diminui com o tamanho de partícula. Análises teóricas sugerem que a relação entre taxa de flotação e tamanho de partícula, na maioria dos casos a relação segue a seguinte tendência (TRAHAR, 1981; TORTORELLI, 1997):

$$k \propto d^n$$

na qual:

k é a constante da taxa de flotação;

d é o diâmetro de partícula;

n é um número entre 1 e 2.

Forças hidrodinâmicas controlam a aproximação de pequenas partículas e bolhas em oposição a forças inerciais na flotação de partículas grossas. (FUERSTENAU, 1980).

DUAN *et al.* (2003) estudaram o efeito do tamanho de partícula na flotação em célula de partículas de calcopirita usando 13 faixas de tamanho de 2 a 150 μm . Foram comparadas as constantes da taxa de flotação experimentais destas partículas com taxas calculadas usando um modelo cinético de flotação de primeira ordem. O modelo considera contribuições das eficiências de colisão, anexação e estabilidade entre partículas e bolhas, assim como a frequência de colisão. Verificou-se concordância entre os dados experimentais e as constantes da taxa de flotação calculadas pelo modelo. Conseguiram reproduzir a máxima característica na constante da taxa de flotação para partículas de tamanho de intermediário. Os máximos valores de constantes da taxa foram obtidos para partículas com diâmetro em torno de 40 μm . As constantes da taxa de flotação mais baixas de partículas mais finas e mais grossas foram atribuídos à baixa eficiência de colisão e baixa eficiência de estabilidade, respectivamente, destas partículas com as bolhas.

A Figura 2.10, obtida por DUAN *et al.* (2003), mostra o efeito da dimensão da partícula nas eficiências de colisão, anexação e estabilidade do agregado partícula/bolha. A tendência do comportamento das eficiências explica o decréscimo na constante da taxa de flotação para finos e grossos. Os autores também relatam a dependência direta do tempo de

indução com o tamanho de partícula. Provavelmente isto ocorre porque quanto maior a partícula, menos hidrofóbica ela é ou de uma maior cobertura hidrofóbica ela necessita.

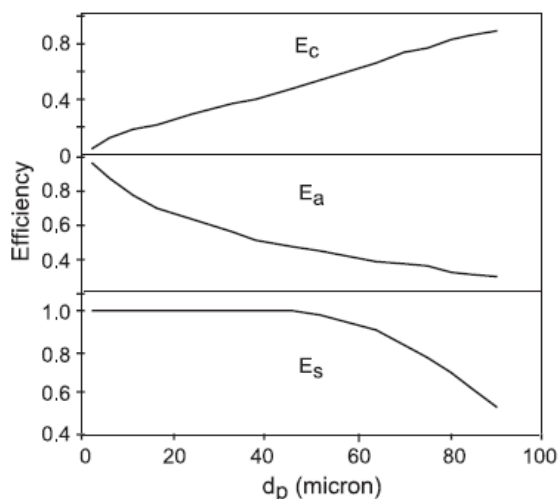


Figura 2.10 – Eficiências de colisão (E_c), adesão (E_a) e de estabilidade (E_s) do agregado partícula/bolha em função do diâmetro da partícula (DUAN *et al.*, 2003).

PITA (2006) apresentou um modelo cinético de flotação em espuma cujas constantes cinéticas de flotação dependem da composição mineralógica e da distribuição de tamanho de partículas. O modelo estima a recuperação, o rendimento em peso e o teor em função do tempo. Foi analisado o comportamento de quatro frações granulométricas (<25 μm ; 25-45 μm ; 45-63 μm ; >63 μm) na flotação em coluna, em escala de laboratório, de impurezas minerais contidas em um caulim. Foi verificado que o tamanho das partículas influencia fortemente o processo de flotação. Com o incremento no tamanho de partícula a taxa de flotação aumentou linearmente e o *entrainment* diminuiu logaritmicamente.

Segundo NGUYEN (2003), ao contrário da colisão da anexação, a interação entre bolhas e partículas na quebra do agregado partícula/bolha ainda não é satisfatoriamente quantificada. Não há nenhuma teoria adequada na estabilidade/quebra do agregado partícula/bolha que possa descrever explicitamente os fenômenos de ruptura do conjunto para uma faixa inteira de tamanho de partícula.

KING *et al.* (1971), em flotação de fosfato em célula analisaram o efeito da distribuição de tamanho de partícula no desempenho. As faixas de tamanho analisadas foram: 37 – 63 μm ; 63 – 88 μm ; 88 – 125 μm ; 125 – 177 μm ; 177 – 250 μm ; > 250 μm . Os melhores resultados experimentais obtidos foram, de uma forma geral, teor na faixa de tamanho de 125 a 177 μm e para recuperação entre 63 a 88 μm . Foi desenvolvido um modelo para predição da recuperação de apatita em qualquer faixa de tamanho em termos da taxa de flotação.

Mostraram que a constante da taxa flotação de primeira ordem pode ser estimada como sendo um efeito de três componentes, isto é, interceptação da partícula pela bolha (colisão), aderência da partícula a bolha e ruptura do agregado formado. A probabilidade da partícula flotar é a probabilidade associada desses três efeitos. Os resultados obtidos pelo modelo foram comparando com dados experimentais.

FENG e ALDRICH (1999) estudaram a dependência da estrutura da espuma e da recuperação com a variação do tamanho de partícula (< 38 μm ; 38 - 53 μm ; 53 - 75 μm ; 75 - 106 μm) na flotação de sulfetos em célula. As frações de tamanho de partícula médias resultaram em um melhor desempenho da flotação. Verificaram que partículas médias produzem bolhas menores e recuperações mais elevadas em relação a partículas grossas. As partículas de tamanho médias formaram bolhas menores e estáveis, e uma flotação eficiente aconteceu nesta faixa de tamanho. Frações de partícula finas foram mais afetadas pelo *entrainment*. Como pode ser visto de Figuras 2.11, as frações de tamanho intermediárias foram associadas com melhores recuperações (a) e teores (b) de enxofre.

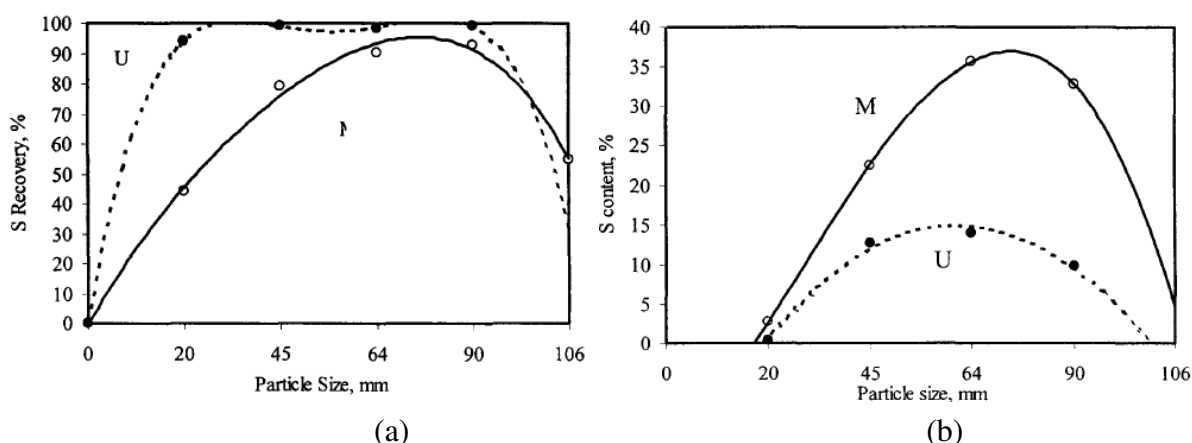


Figura 2.11 – Variação da recuperação e do teor de enxofre com o tamanho de partícula (FENG e ALDRICH, 1999).

GEORGE *et al.* (2004), analisaram em flotação em coluna a recuperação por *entrainment* e por flotação verdadeira em um sistema envolvendo sílica coloidal (faixa de tamanho de 40 a 160 nm de diâmetro) e partículas de alumina. Quatro diferentes técnicas foram utilizadas obtendo altas recuperações em todas. Os autores avaliaram também mecanismos para minimizar o *entrainment* de partículas coloidais em regime laminar com bolhas finas. As recuperações por flotação verdadeira foram sempre altas.

KIMPELL (1989) procurou melhorar a recuperação de partículas grossas de fosfato na flotação. Estudou os efeitos das adições de espumantes e de finos, além de fazer uma análise sobre o papel da emulsificação na flotação de grossos. O trabalho foi feito utilizando

uma célula de flotação, *tail oil* e mistura de óleos combustíveis como coletores, vários espumantes e outras substâncias químicas como modificadores de pH. A porcentagem de sólidos na flotação foi 65 %. Dois dos espumantes utilizados aumentaram a recuperação em 3 %. Os resultados indicam que a presença de partículas mais finas pode criar condições de espuma com uma influência positiva na flotação de fosfatos grossos melhorando a flotação destas partículas sobre determinadas condições. Tamanho, quantidade e hidrofobicidade dos finos adicionados foram fatores que tiveram maior influência na eficiência da flotação dos grossos. O teor dos produtos com e sem espumante não foi alterado. Acredita-se que o incremento na recuperação dos grossos foi devido a mudanças na estabilidade e viscosidade.

CHATTERJEE (1998) revisou algumas técnicas de beneficiamento abordando os efeitos do tamanho de partícula. O autor relatou que a flotação de um minério diminui lentamente a medida que a partícula torna-se mais fina, principalmente devido a fatores como, aumento no número de partículas por unidade de peso, condições de deterioramento do contato partícula/bolha e aumento da oxidação da superfície das partículas. Por outro lado, a atividade da flotação diminui muito rapidamente acima do tamanho de partícula ótimo devido a um grau de liberação mais baixo dos minerais e a habilidade decrescente das bolhas para erguer as partículas grossas. O aumento na proporção de materiais mais grossos em uma mistura mineral também afeta a flotação diminuindo o rendimento do processo.

2.11.1 - Flotação de Partículas Finas

O problema do processamento de partículas finas é um grande desafio na indústria mineral. Com o crescimento na demanda por minérios e com a contínua diminuição dos teores dos minerais de interesse faz-se necessário o processamento de grandes quantidades destes materiais e conseqüentemente uma grande porção de finos é produzida e necessita ser beneficiada.

O tratamento de minérios de granulometria fina constitui um grande problema para o aproveitamento racional dos recursos minerais. Há uma tendência cada vez mais acentuada de que os minérios a serem explorar, quando comparados com os minérios beneficiados no passado, sejam de teores mais baixos e requeiram moagem mais fina para que ocorra a liberação adequada dos minerais de interesse. Acrescente-se a isto a produção involuntária de finos nas etapas da cominuição, e daí resultam as principais causas da existência de frações significativas de minérios não aproveitadas ou tratadas com baixa eficiência. Para se ter uma

idéia das perdas na forma de finos, as seguintes estimativas mundiais foram citadas: 1/3 do fosfato, 1/6 do cobre, 1/10 do ferro e 1/5 do tungstênio (LINS e ADAMIAN, 2001).

Avanços nas técnicas de mineração, a fim de reduzir a produção de finos, é uma das áreas que necessita ser explorada. É preciso também, desenvolver tecnologia visando ao aproveitamento e processamento de frações finas, pois como mencionado, a ocorrência de minerais de valor com liberação em granulometria mais fina, exige minerais finamente moídos para a correta liberação e uma subsequente separação física. O processamento de partículas finas requer extensivas pesquisas. Além disso, qualquer novo método de tratamento de finos tem de satisfazer simultaneamente restrições energéticas, ambientais e econômicas (FUERSTENAU, 1980).

Por terem pequenas massa e quantidade de movimento, partículas finas podem ser carregadas para a espuma sendo arrastadas até esta região nas camadas de água presas a bolhas de ar por *entrainment* ou mecanicamente presas entre aglomerados de partículas grossas flotáveis por *entrapment*. Quando tais partículas são de minerais de ganga, o efeito é uma redução no teor do concentrado. O *entrapment* de partículas acontece quando em um sistema poli-disperso partículas finas são presas e arrastadas entre aglomerados de partículas mais grossas ou entre aglomerados de partículas mais grossas e bolhas. Assim quando não há presença de partículas grossas no sistema, a recuperação de partículas finas é uma função apenas da flotação verdadeira, e da flotação por *entrainment* (GEORGE *et al.*, 2004). O processo de flotação verdadeira acontece quando uma partícula hidrofóbica colide com uma bolha ascendente e é presa a sua superfície. A partícula arrastada é então coletada como parte da espuma. Por outro lado, *entrainment* acontece quando partículas são arrastadas da polpa para a espuma em líquido intersticial entre bolhas. Enquanto a flotação verdadeira é um processo seletivo, a captura de partículas no líquido intersticial é um mecanismo não seletivo. Um nível alto de *entrainment* de partícula resulta em um produto de baixo teor.

Partículas finas e de tamanhos intermediários precisam de uma quantidade pequena de coletor para flotarem (Figura 2.8), isto é, para serem capturadas por flotação verdadeira requerem uma baixa hidrofobicidade quando comparadas a partículas grossas. Entretanto, as partículas finas, por exibirem maior área superficial específica que partículas grossas, quando flotadas sem fracionamento por tamanho, apresentam grande capacidade de adsorção dos reagentes e consomem uma significativa proporção do coletor disponível na polpa (BAZIN e PROULX, 2001). Isto implica que quando o minério é flotado sem ser fracionado, as

partículas finas podem ser prejudiciais para a flotação devido a um consumo excessivo de reagentes. Deste modo, fica clara uma das vantagens de se fazer o fracionamento.

Como já abordado, geralmente é aceito que o problema de flotação de minerais finos é principalmente devido à pequena massa e alta área superficial, conduzindo a uma baixa probabilidade de colisão de partículas minerais e bolhas de ar. Porém, outros fatores, como composição da superfície, oxidação, alterações mineralógicas, concentração dos íons dissolvidos, etc., também são atribuídos ao problema (SOMASUNDARAN, 1980 *apud* SONG *et al.*, 2001).

Partículas finas se anexam a interface líquido/gás. Quando estas partículas na interface são de ganga, dificultam a colisão de partículas de interesse para a adesão a bolhas e assim o teor do concentrado torna-se pobre. Além disso, partículas finas podem estabilizar a espuma, causando problemas de manejo do concentrado com uma espuma estável mesmo após a remoção do equipamento.

Para um mesmo material, as propriedades de superfície e eletroquímicas de partículas finas tendem a serem diferentes das propriedades de partículas grossas. Segundo TRAHAR (1981) muitos fatores considerados relevantes para a flotação de finos originam supostamente da elevada energia superficial das partículas nesta faixa de tamanho. Estes fatores incluem rápidas reações superficiais e especialmente oxidação (normalmente associado a flotação de sulfetos) e aumento de solubilidade.

O aumento da dissolução da superfície de finos pode resultar na introdução de impurezas indesejáveis na solução, afetando as interações entre coletor e mineral. A elevada energia superficial específica de partículas também aumenta a tendência de adsorção não-seletiva de reagentes e conseqüentemente pode causar a flotação de minerais indesejáveis. Isto implica que as propriedades absorvíveis dos minerais, especialmente de ganga, dependem do tamanho de partícula.

A elevada área superficial por unidade de volume ou peso, que é inversamente proporcional ao tamanho de partícula, resulta em elevada energia superficial total. Os finos têm elevada energia superficial, o que torna imprecisa a interpretação da função desta energia na adsorção e na flotação. O aumento da energia superficial específica por unidade de área superficial com o decréscimo no tamanho é atribuído ao aumento proporcional no número de arestas, extremidades e fendas, além de imperfeições cristalográficas originadas da redução de tamanho (TRAHAR, 1981).

De acordo com FUERSTENAU (1980), o processo de *slime coatings* refere-se à anexação de partículas finas a partículas grandes, e é controlado por forças intermoleculares

similares a aquelas que determinam as interações entre uma bolha e uma partícula. Este fenômeno pode ser prejudicial a flotação em vários aspectos. Se as partículas finas são de minerais de valor e as grossas são de minerais de ganga o teor do concentrado diminui. Quando os finos são minerais indesejáveis que revestem grossos de interesse, estas partículas impedem a anexação de bolhas de ar e a recuperação pode então decrescer significativamente.

O revestimento com partículas finas (*slime coatings*) nem sempre é prejudicial e indesejável na flotação, sendo a base do processo como *carrier flotation/ultraflotation* no qual, partículas finas podem revestir partículas mais grossas do mesmo mineral para que possam flotar. Algumas evidências para a flotação de finos desta maneira foi verificada por alguns autores na flotação de minérios fosfatados (FUERSTENAU, 1980).

Normalmente, uma maior recuperação em frações finas é alcançada as custas de uma substancial queda no teor do concentrado conforme pode ser visto na Figura 2.12 (TRAHAR, 1981).

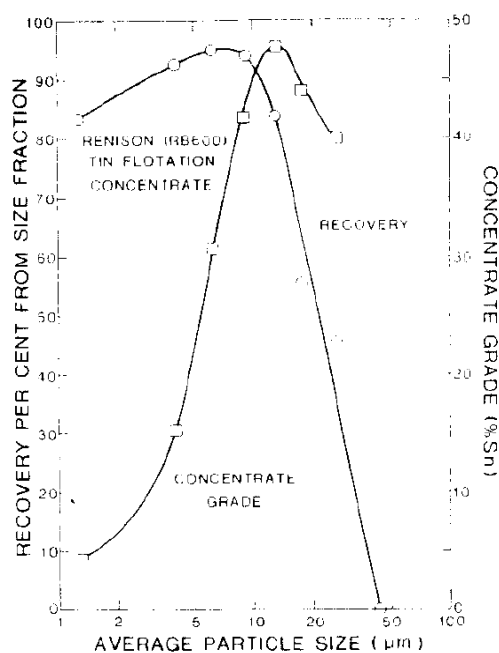


Figura 2.12 – Efeito do tamanho de partícula na recuperação e no teor de cassiterita (TRAHAR, 1981).

A taxa de flotação de finos é relativamente mais baixa que para quaisquer outros tamanhos, principalmente porque há um decréscimo na probabilidade de colisão entre partículas e bolhas conforme o tamanho de partícula é reduzido (TRAHAR, 1981).

PEASE *et al.* (2006) fazem uma diferente análise em relação a grande maioria dos autores que estudam os efeitos dos finos na flotação. Segundo eles há muita discussão sobre o comportamento diferente de finos na flotação, e sobre a necessidade de uma atenção especial

(máquinas de flotação de elevada energia, impelidores especiais na flotação mecânica, pequenos tamanho de bolha, atrição, diferentes reagentes, *entrainment*). Afirmam que, embora os efeitos comuns aos finos tornem-se mais fortes conforme as partículas ficam mais finas, não há nenhuma distinção aguda entre partículas grossas e finas. Ocorre “apenas” uma gradação permanente conforme partículas tornam-se menores. Os finos respondem diferentemente porque (PEASE *et al.*, 2006):

- ❖ Têm maior área superficial por unidade de massa;
- ❖ Têm menor quantidade de movimento. Por conseqüência, tendem a seguir a água mais facilmente que partículas grossas. Menor energia para fixação a bolha e maior tendência para *entrainment*;
- ❖ As taxas de flotação são mais lentas, e pode-se precisar de lavagem da espuma para opor-se ao *entrainment*;
- ❖ Têm maior tendência a serem afetados nas camadas superficiais. Talvez porque a alta área superficial os faz mais reativos;
- ❖ Tendem ser mais afetados pela química da água e íons em solução;
- ❖ A cinética de flotação pode ser mais lenta e pode ser semelhante a taxa de partículas compostas grossas. Eles podem flotar com bolhas grandes, mas bolhas menores aumentam a taxa de flotação.

Como já mencionado duas características começam a dominar quando o tamanho de partícula é reduzido, a área superficial torna-se grande e a massa da partícula torna-se muito pequena. A Figura 2.13 mostra um esquema das relações entre as propriedades físicas e químicas de partículas finas e a suas influências na flotação (FUERSTENAU, 1980).

O processo de deslamagem é comum quando existe grande quantidade de finos no circuito. Há numerosos exemplos de sistemas de processamento nos quais, o minério deve ser deslamado, para reduzir o consumo de reagentes ou eliminar ineficiências na flotação resultantes da interferência de finos. Segundo FUERSTENAU (1980), na indústria de fosfatos da Florida (EUA), aproximadamente um terço do fosfato é descartado na forma de lama. A principal razão é o elevado consumo de reagentes causado pela tentativa de flotar frações de finos.

PEASE *et al.* (2006) afirmam que a flotação pode alcançar recuperações muito altas nas faixas de tamanho finos. Segundo estes autores, isto não exige equipamentos especiais ou reagentes exóticos. Requer primeiramente uma compreensão do efeito tamanho de partícula na liberação do minério. O projeto adequado de um estágio de moagem e de um circuito de

flotação deve ser considerado. Atenção também, para química superficial, química da água, classificação e manejo dos materiais.

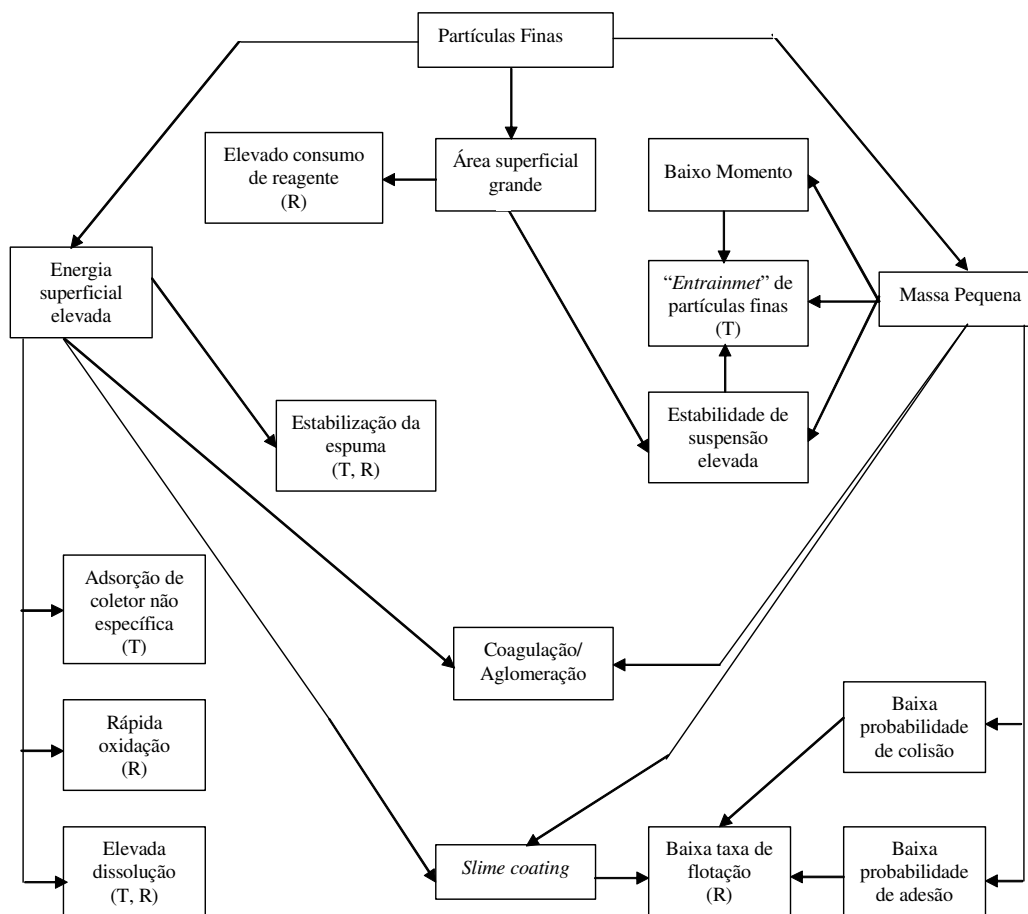


Figura 2.13 - Diagrama esquemático mostrando as relações entre as propriedades físicas e químicas de finos e o comportamento destas partículas na flotação. (T) e (R) indica se o fenômeno afeta o teor e/ou recuperação (FUERSTENAU, 1980).

Devido às perdas de minerais de valor em faixas de tamanho finas, há um considerável interesse no desenvolvimento de processos que melhorem a recuperação de partículas pequenas. Vários métodos para tratamento de partículas finas são propostos, estudados e citados na literatura. FUERSTENAU (1980) revisa técnicas de flotação modificadas utilizadas para flotar partículas finas:

- ❖ Uso de coletor que faz quimissorção;
- ❖ Elevada temperatura de flotação;
- ❖ *Carrier flotation/Ultraflotation*;
- ❖ Flotação oleosa e extração líquido-líquido (modificações da flotação *bulk oil*);
- ❖ Flotação por aglomeração/floto-floculação;
- ❖ Eletroflotação;

- ❖ Flotação a vácuo ou Flotação por alívio de pressão (*vacuum or pressure release flotation*);
- ❖ Flotação por precipitação;
- ❖ Floculação seletiva;
- ❖ Aglomeração esférica;
- ❖ Flotação com dispersão controlada;
- ❖ Coluna de Flotação.

Segundo FUERSTENAU (1980), os principais desenvolvimentos na flotação de partículas finas podem ser classificados em duas categorias. Aqueles processos que são baseados principalmente no aumento da probabilidade de colisão entre bolhas de ar e partículas minerais (aumentado o tamanho efetivo da partícula) e aqueles baseados em mudanças que propiciam condições mais favoráveis na eficácia do contato partícula/bolha. TRAHAR (1981) divide estes métodos em três.

O primeiro método, o aumento da probabilidade de colisão entre bolhas de ar e partículas minerais, pode ser obtido quando os sólidos desejáveis estão presentes como aglomerados ou são anexados a partículas (hidrofóbicas) grandes que atuam como transportador de partículas (FUERSTENAU, 1980; TRAHAR, 1981).

Outra possibilidade para aumentar a probabilidade de colisão entre bolhas de ar e partículas finas é produzir bolhas menores. Produção de bolhas pequenas no equipamento de flotação melhora a recuperação de partículas finas, possivelmente por estas apresentarem um maior tempo de residência no equipamento.

O tempo de residência das bolhas pode ser aumentado empregando, por exemplo, a técnica de flotação em colunas. Também nas colunas, o fluxo contracorrente leva a uma maior probabilidade de colisão e a adição da água de lavagem ajuda a remover a ganga arrastada por *entrainment*, conduzindo a um produto com teor mais elevado melhorando a flotação de finos. A coluna de flotação foi o equipamento utilizado neste trabalho.

O segundo procedimento é a utilização de coletores que atuam por quimissorção (TRAHAR, 1981). FUERSTENAU (1980) observa que aglomeração de finos é intensificada por coletores que atuam por quimissorção.

O terceiro tipo de técnicas são aquelas cujo objetivo é promover um mecanismo de colisão partícula/bolha diferente daquele encontrado na flotação convencional.

SIVAMOHAN (1990) observa que técnicas como flotação por carregamento (*carrier flotation*), flotação por aglomeração, flotação por emulsificação e flotação óleo-em-água (*oil-in-water flotation*), sugeridas como caminhos para aumentar as taxas de flotação de ultrafinos, têm deficiências e não são muito amplamente aplicadas. Entretanto, destaca que estes avanços

na tecnologia de flotação de ultrafinos através de modificações em métodos já estabelecidos são considerados mais viáveis que o desenvolvimento de processos completamente novos.

PEASE *et al.* (2006) citam algumas empresas que investiram em pesquisa para obter bons resultados na recuperação de finos. Mas os estudos não foram a respeito dos mecanismos da flotação e sim sobre como alcançar o nível correto de liberação do mineral e sobre a química de superfície correta. Segundo eles, uma vez que isto é alcançado a flotação é “fácil” em qualquer equipamento.

Os finos podem gerar um problema de interação indesejada entre bolhas de ar (principalmente quando as bolhas não são pequenas), sendo incapazes de prever a coalescência de bolhas vizinhas. Partículas no tamanho ótimo, entretanto, pode atuar como um divisor entre duas bolhas evitando a união delas e conseqüentemente aumentar a estabilidade. Bolhas grandes flutam finos hidrofóbicos, só que mais lentamente.

Segundo PEASE *et al.* (2006), concentrados com ganga minimizada podem ser obtidos a partir de partículas liberadas. Em alguns casos alcançar liberação significa moer a tamanhos abaixo de 10 μm . Nestes casos, os finos gerados são absolutamente essenciais para uma boa recuperação na flotação. Os autores citam plantas industriais nas quais, são produzidos concentrados por flotação de partículas mais finas que 10 μm , com recuperação superior a 80 %.

A razão de finos não flotarem bem em muitos circuitos é porque eles estão misturados com partículas grossas e com compostos. As condições ótimas de flotação das partículas são diferentes para distintas granulometrias, mas normalmente têm que serem ajustadas às frações mais grossas. Finos e grossos não flutam bem no mesmo equipamento, pois é difícil encontrar condições que aperfeiçoam, ao mesmo tempo, as dosagens dos reagentes para ambas faixas de tamanho.

A Figura 2.14 apresenta uma solução conceitual adaptada às condições de flotação para diferentes distribuições de tamanho visando a alcançar elevada recuperação para diferentes faixas de tamanho. Verifica-se que finos não deveriam ser misturadas com partículas grossas em flotação (PEASE *et al.*, 2006).

Conforme mencionado, partículas finas são altamente reativas e suscetíveis a oxidação. Moagem em um meio de aço pode ser muito prejudicial, pois embora alcance liberação adequada, o benefício pode ser em grande parte perdido devido ao impacto negativo em química de superfície. Para flotação é ideal que as superfícies novas criadas pela fina moagem estejam limpas para a adsorção do coletor (sem impregnação de material do meio moedor). Se a química da água e reagentes são controlados para manter a superfície limpa por

um tempo longo o bastante para adquirir de cobertura coletor, então os minerais resultantes podem ser flotados de forma rápida (PEASE *et al.*, 2006).

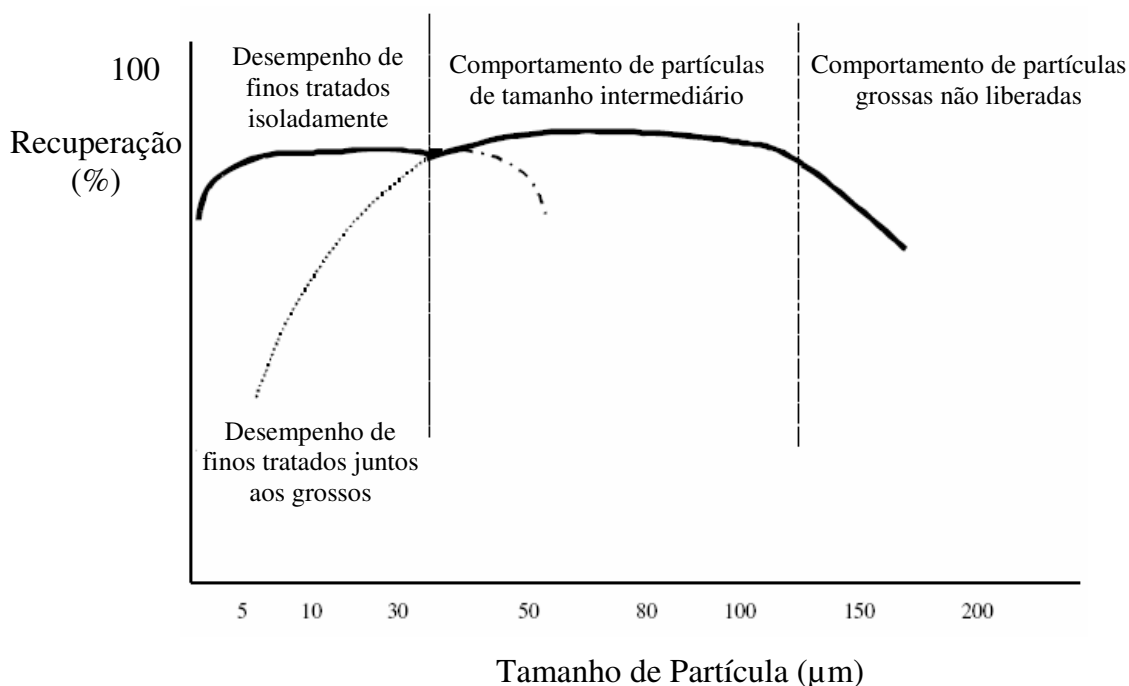


Figura 2.14 - Solução conceitual para melhorar a flotação de finos (PEASE *et al.*, 2006).

2.11.2 - Flotação de Partículas Grossas

A dificuldade de recuperar partículas grossas com as técnicas convencionais de flotação é bem conhecida. Várias modificações têm sido feitas nestes sistemas.

Há várias razões potenciais que explicam porque a recuperação diminui como o aumento de tamanho de partícula. Uma das principais possibilidades é o nível de turbulência no equipamento (principalmente na flotação mecânica). Outra é a existência de forças de arraste nas quais o agregado partícula/bolha está sujeito, conforme flui para a zona de espuma.

Partículas grossas flotam mal principalmente porque os agregados partículas/bolhas não são forte o bastante para evitar a separação da partícula da superfície da bolha. Esta ruptura pode ser causada pelo peso da partícula e pela turbulência durante a ascendência dos agregados da fase polpa para a fase de espuma e então para a lavagem da espuma.

Segundo COWBURN *et al.* (2005), a literatura relata algumas condições necessárias para a flotação de partículas grossas e estabelece fatores que podem aumentar a recuperação de grossos. Tais fatores incluem o aumento da hidrofobicidade da superfície usando um coletor e uma dosagem apropriados, flotação por agrupamentos de bolhas de ar, aumento da

aeração, entre outros. Estes autores analisaram a possibilidade de melhorar a recuperação de partículas grossas (maiores que 500 μm) de carvão usando uma célula Jameson.

Partículas grossas flutam mal principalmente porque o agregado partícula/bolha não é forte o bastante para evitar a separação da partícula da superfície da bolha. Esta ruptura do agregado é causada pelo efeito peso da partícula durante a ascensão dos agregados da fase polpa para a fase de espuma. A eficiência da estabilidade do conjunto partícula/bolha depende do tamanho de partícula, de forças externas de separação e da hidrofobicidade da partícula. Segundo BAZIN e PROULX (2001) partículas grossas precisam significativamente de maior cobertura pelo coletor para serem recuperadas através da flotação.

Em geral, a recuperação de partículas grossas é feita por flotação verdadeira com uma negligenciável contribuição de *entrainment*. A recuperação de partículas grossas normalmente é menor que nos tamanhos intermediários, mas isto nem sempre verdade (TRAHAR, 1981).

DEVENTER *et al.* (2002) desenvolveram um modelo fundamental a fim de simularem as tendências observadas experimentalmente e investigarem vários mecanismos qualitativos na flotação reversa de partículas grossas.

Segundo TRAHAR (1981) excluindo os efeitos causados pelas condições de espuma ou aqueles relacionados ao fenômeno de revestimento de partículas, dois mecanismos são considerados no comportamento de partículas grossas (flotabilidade reduzida) em termos de competitividade de adsorção entre tamanhos de partículas:

- ❖ O grau de hidrofobicidade requerido para promover um elevado nível de flotabilidade aumenta com o tamanho de partícula;
- ❖ O presumido rápido e desproporcional consumo de coletor pelas partículas finas que conduz a uma cobertura hidrofóbica superficial incompleta das partículas grossas.

Quando no material a ser flotado, a proporção de finos é grande, a elevada cobertura hidrofóbica requerida pelas partículas mais grossas para flotarem pode não ser atingida. Deste modo, a recuperação alcançada será menor em relação àquela atingida se as partículas estivessem com uma completa e adequada cobertura.

Os primeiros sinais da deficiência de coletor ou ativador, de um excesso de depressor, ou ainda, de um pH desfavorável, são mostrados pela diminuição na taxa de flotação de partículas grossas. TRAHAR (1981) mostrou que a adição de coletor tem um grande efeito na recuperação, principalmente de grossos. Para pequenas adições de coletor, a região de máxima flotabilidade é estreita e está localizada em tamanhos pequenos. Conforme a quantidade de coletor aumenta, a faixa de tamanho onde a recuperação é máxima pode se

tornar progressivamente mais ampla, bem como a fronteira entre partículas intermediárias e grossas pode mudar para tamanhos mais grossos.

Resultados da literatura mostram que a adição de reagentes necessária para flotar as partículas mais grossas é mais elevada que para outros tamanhos. Um filme monomolecular completamente adsorvido na superfície mineral é requerido para flotar minerais mais grossos, o que não é necessário para finos (GAUDIN, 1927 *apud* TRAHAR, 1981).

BRAVO *et al.* (2005) investigaram o efeito do tamanho de partícula na recuperação. A flotação de ouro e de sulfeto foi realizada em célula. Para isto as amostras do minério foram moídas e separadas em diferentes faixas de tamanho (1700-1168 μm , 1168-833 μm , 833-89 μm , 589-417 μm , 417-295 μm , 295-208 μm , 208-147 μm , 147-104 μm , 104-74 μm , 74-53 μm , 53-43 μm , 43-38 μm e <38 μm). Os resultados evidenciaram que é possível alcançar altas recuperações de partículas mais grossas, permitindo uma diminuição no tempo de moagem. Para uma flotação de partículas grossas e de tamanhos intermediários mais eficiente, foi necessário uma dosagem de coletor mais elevada, a fim de obter um grau de cobertura hidrofóbica maior nas partículas, favorecendo a estabilidade do agregado partícula/bolha.

Na flotação de agregados de partículas grossas (que pode ser interpretado como uma partícula grossa) a probabilidade de colisão provavelmente aproxima-se de 1 porque a bolha formada é pressionada contra o leito de partículas e de agregados de partículas. Entretanto, a estabilidade do conjunto agregado de partículas/bolha, é provavelmente reduzida de forma significativa, devido ao aumento da inércia (DRZYMALA, 1999).

Partículas grossas desestabilizam a espuma devido a sua massa. Segundo KIMPELL (1989), a baixa recuperação de partículas grossas é devido:

- ❖ Pobre transporte de partículas da polpa para a espuma nesta faixa de tamanho;
- ❖ Rápida drenagem de partículas da espuma para a polpa.

Estas limitações podem ser superadas pela adequada modificação das propriedades da espuma. Esta mudança na espuma pode ser alcançada com a ajuda de substâncias químicas (como os espumantes e coletores) e com a adição de partículas finas, permitindo assim, aumentar a recuperação nesta faixa de tamanho. Sugestões para alcançar alta eficiência de fosfatos grossos (KIMPELL, 1989):

- ❖ Hidrodinâmica do equipamento: boa mistura, tempo de residência adequado na polpa, e uma apropriada velocidade de ascensão do líquido. O tempo de residência influencia na probabilidade de colisão entre partícula e bolha.
- ❖ Adição de espumante: os espumantes podem modificar as propriedades da química da superfície das partículas e bolhas afetando a estabilidade do agregado partícula/bolha.

Assim decresce a taxa de drenagem de partículas grossas da espuma para a camada de polpa podendo conduzir a um aumento na recuperação de partículas grossas;

- ❖ Adição de partículas finas: a presença ou ausência de finos na alimentação influencia na formação da espuma. A quantidade e o tamanho de partículas, bem como a hidrofobicidade delas, são os principais fatores que governam o comportamento da espuma em presença de finos. Geralmente mudanças na espuma são atribuídas a modificação da viscosidade superficial pela adição de finos. Estudos mostram que a presença de finos melhora a eficiência da espuma e por isso eleva a recuperação de frações grossas. Mas há uma quantidade ideal, pois, um excesso de cobertura de finos na superfície das bolhas pode ser um obstáculo a anexação de partículas (grossas) às bolhas em uma amplitude que a recuperação dos grossos diminui;
- ❖ Emulsificação do coletor: considerando a utilização de *tall oil* (ácido graxo) e de mistura de óleos combustíveis como coletores para flotar apatita de sílica, emulsificação do coletor pode influenciar na recuperação.

A presença de espumantes não apenas pode facilitar o transporte de partículas grossas da polpa para a camada de espuma, como também pode reduzir a taxa de drenagem da espuma para a polpa.

2.11.3 - Tamanho Máximo de Partículas Flotáveis

O tamanho máximo de um mineral recuperável por flotação depende principalmente de dois fatores: da reduzida estabilidade do agregado partícula/bolha, devido ao peso da partícula e da limitada capacidade da bolha de carrear partículas grandes para a superfície da polpa (LINS e ADAMIAN, 1991). O tamanho máximo de partícula flotável diminui para minerais mais densos (DOBBY e FINCH, 1987).

A força de ruptura do agregado partícula(s)/bolha, causada pelo peso de partículas aderidas individualmente ou pelo peso de agregados de partículas, influencia no tamanho máximo de partículas flotáveis, diminuindo este valor DRZYMALA (1999).

Mesmo quando os minerais encontram-se totalmente liberados, o tamanho máximo de partícula para o qual a recuperação seja significativa é determinado pela seletividade. Se a seletividade é elevada, a região para altas recuperações pode ser estendida para partículas muito grossas (300 μm ou mais), mas se a seletividade é baixa, partículas acima de 40 ou 50 μm podem tornar-se difíceis de recuperar (TRAHAR, 1981).

DRZYMALA (1999) mencionou que em uma curva de recuperação em função do tamanho de partícula, d_{50} corresponde ao máximo tamanho de partículas flotáveis, se os testes são feitos em um sistema ideal de flotação. Pode ser definido em relação a partículas flotando individualmente ou não. Este ponto indica o tamanho de partícula que tem igual probabilidade de flotar e de ficar na fase líquida. Foram citados modelos envolvendo uma única partícula esférica e também para um agregado de partículas aderindo a uma bolha. Nestes modelos o raio máximo de partículas flotáveis é função, por exemplo, da tensão superficial da água, das densidades da partícula e da água, do raio da bolha, da aceleração gravitacional e indiretamente da hidrofobicidade. As equações citadas para o máximo diâmetro de partícula flotável são complexas e podem ser simplificadas chegando a modelos mais simples.

LINS e ADAMIAN (1991) apresentaram equações para a granulometria máxima de flotação em termos do ângulo de contato entre partícula e bolha, da tensão superficial entre o líquido e o gás, das massas específicas da partícula e do líquido, da aceleração da gravidade e para o caso de células mecânicas, também em função do vórtice ou da aceleração média na célula de flotação. Segundo estes autores é sugerido na literatura que a despeito da dificuldade de se obter modelos teóricos apropriados à previsão da granulometria máxima de flotação, pouco esforço tem sido realizado para determinar o tamanho limite de flotação da partícula. Conseqüentemente, a indústria opera com granulometria muito menor do que aquela teoricamente possível. Verificaram que o tamanho máximo de partícula de ouro recuperado experimentalmente em célula de forma eficiente apresentou concordância com o previsto por equações que não consideram as condições de turbulência no interior da célula.

De acordo com NGUYEN (2003) nas últimas décadas, aconteceram avanços na análise das forças que influenciam a estabilidade e a quebra do agregado partícula/bolha. Estudos mostram que a separação partícula/bolha pode ser caracterizada por equações altamente não lineares que descrevem os fenômenos que controlam a estabilidade do agregado partícula/bolha. Estes fenômenos são matematicamente descritos para flotação mecânica através de equações em termos do tamanho de partícula, da densidade da partícula e ângulo de contato entre a partícula e a bolha entre, muitos outros parâmetros.

NGUYEN (2003) desenvolveu um método que utiliza equações para determinar o tamanho máximo de partícula flotável a partir de aproximações de equações altamente não lineares da literatura que consideram a flotação mecânica. Equações simples para o tamanho máximo de partículas flotáveis foram obtidas como funções explícitas do ângulo de contato entre partícula e bolha, da tensão superficial, da densidade da partícula e da aceleração centrífuga média no vórtice.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Coleta da Amostra

A jazida de fosfato da Bunge Fertilizantes faz parte da chaminé alcalina do Barreiro em Araxá (MG) e está localizada a 340 km de Belo Horizonte (MG). O complexo industrial instalado junto à jazida tem como objetivo a lavra, o beneficiamento da rocha fosfática e a fabricação de alguns tipos de fertilizantes. O beneficiamento da rocha fosfática é realizado através dos processos de cominuição, separação magnética e flotação.

Para realização deste estudo foi coletada uma amostra do rejeito da coluna de barita, que corresponde à alimentação do circuito de grossos da coluna de flotação da apatita. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma simplificado da usina de concentração da Bunge Fertilizantes e a posição da coleta do minério, localizada após a flotação da barita e antes da flotação da apatita.

Para a avaliação da influência da dimensão da partícula, a amostra coletada foi transportada na forma de polpa para o CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear) em Belo Horizonte (MG), onde foi separada por peneiramento por via úmida em sete faixas de tamanho e em seguida secada. Nesta caracterização quanto à granulometria foi empregado um conjunto de peneiras da série Tyler de acordo com a Tabela 3.1, que mostra também a massa retida em cada fração. A massa total da amostra após o fracionamento foi 175,25 kg, entretanto algumas faixas apresentaram pequena fração retida e além disso, houve perda de material, principalmente na fração abaixo de 400 malhas. Após esta classificação a amostra foi enviada para a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, onde o material em cada fração foi quarteado antes de se desenvolver o trabalho.

Tabela 3.1- Faixas de tamanho das partículas do minério.

Malhas - Escala Tyler (Mesh)	Abertura da Peneira (mm)	Massa Retida (kg)
- 48 # + 65 #	- 0,297 + 0,210	32
- 65 # + 100 #	- 0,210 + 0,149	43
- 100 # + 150 #	- 0,149 + 0,105	26
- 150 # + 200 #	- 0,105 + 0,074	6
- 200 # + 325 #	- 0,074 + 0,044	51
- 325 # + 400 #	- 0,044 + 0,037	8
- 400 #	- 0,037	9,25

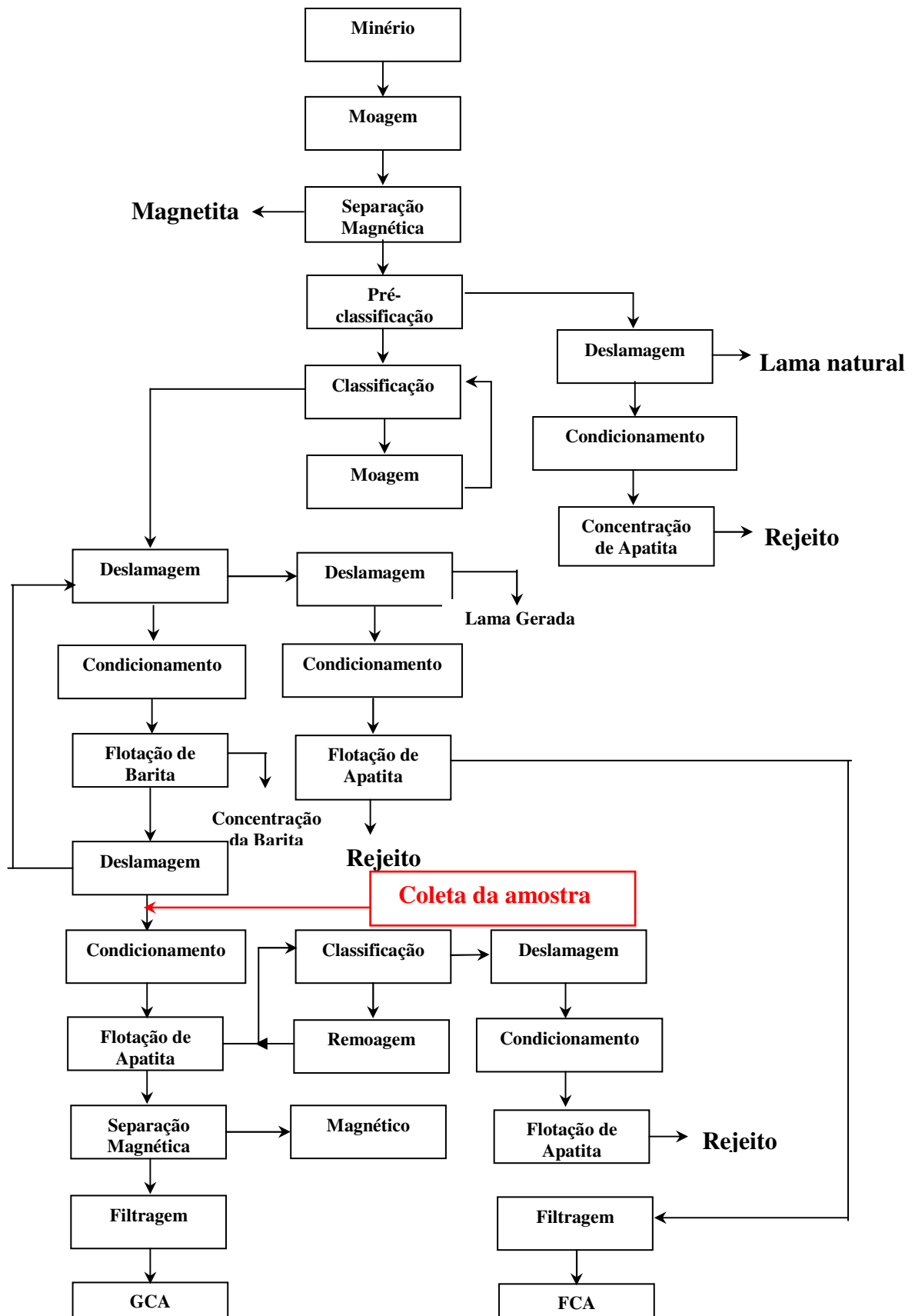


Figura 3.1 - Fluxograma de blocos do circuito industrial da Bunge Fertilizantes e posição da coleta da amostra.

3.2 - Caracterização das Amostras de Alimentação

3.2.1 - Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química das amostras de alimentação foi identificada por fluorescência de raios X em um laboratório da Bunge Fertilizantes S.A. em Araxá (MG).

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

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

O espectrômetro de fluorescência de raios X é constituído basicamente de quatro sistemas distintos: produção de raios X, excitação da amostra, sistema óptico e sistema de detecção.

As formas mais comuns de preparação de amostras são: polimento da superfície, prensagem de pós com aglomerados e fusão para eliminação de interferências e obtenção de pastilhas.

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

3.2.2 - Difratometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X da amostra coletada na usina de concentração de fosfato foi utilizada como uma ferramenta de identificação de sua mineralogia principal.

As análises de difração de raios X das frações granulométricas de cada amostra foram feitas em um laboratório do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

(CDTN/CNEN), utilizando-se difratômetro de raios X de fabricação Rigaku, modelo Geigerflex, semi-automático, com monocromador de cristal de grafita curvo e tubo de cobre. Na Tabela 3.2 são apresentadas as condições de operação ajustadas no difratômetro de raios X.

Tabela 3.2 – Condições de operação do difratômetro de raios X.

Parâmetro	Operação
fator de escala	8×10^3
constante de tempo	0,5s
velocidade do registrador	40mm/min
velocidade do goniômetro	$8^\circ 2\theta/\text{min}$
intensidade de corrente	30mA
tensão	40KV

3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise Química (EDS)

Com o objetivo de detalhamento das fases presentes identificadas, bem como a identificação das fases mineralógicas minoritárias no minério fosfático, foram estudadas ao microscópio eletrônico de varredura/microsonda eletrônica, lâminas delgadas polidas de grãos de cada fração granulométrica.

As lâminas polidas de partículas foram preparadas misturando-se cerca de 3 g do material com uma resina sintética, seguido de seu desbaste até atingir a espessura de aproximadamente 0,03 mm.

O microscópio eletrônico utilizado foi o equipamento da marca JEOL, modelo JSM-5410 pertencente ao Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. As microanálises químicas foram obtidas através do equipamento da marca Noran, modelo TN-M3055, composto de EDS – espectrômetro dispersivo em energia, acoplado ao MEV, que permite a detecção de todos os elementos de número atômico igual ou superior ao boro.

3.2.4 - Difração de Raios Laser

Para as setes diferentes faixas de tamanho, nas quais o material foi separado inicialmente, foram obtidas as distribuição de tamanhos de partículas da alimentação, através da técnica de difração de raios *laser*, utilizando o equipamento *Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001*[®].

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

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

Feito isto, realizava-se a aquisição da distribuição granulométrica do material particulado em suspensão, mediante o uso do *software* do equipamento *Malvern Mastersizer*[®]. Ao término de cada análise, o *software* fornecia o diâmetro médio de Sauter, assim como os dados da distribuição granulométrica na forma de diâmetros de partículas e suas correspondentes frações volumétricas acumulativas. Além do valor fornecido pelo equipamento, o diâmetro médio de Sauter também foi calculado a partir da Equação 3.1.

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

na qual:

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

d_{p_i} é o diâmetro da sub-faixa;

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

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

Finalmente, com estas informações da distribuição granulométrica foi feita uma regressão não linear utilizando o *software* STATISTICA[®] 5.0, estimando assim os parâmetros do modelo RRB dado pela Equação 3.2. No modelo, d_p é o diâmetro das partículas, X é a fração acumulativa e D' e N os parâmetros estimados.

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

3.3 - Descrição do Equipamento e da Unidade Experimental

O equipamento de bancada utilizado na realização deste trabalho consiste numa coluna cilíndrica de 1,48 m de altura e diâmetro interno de 40 mm. A coluna foi construída em acrílico, o que facilita a observação visual da flotação. Estas dimensões foram escolhidas tendo em vista os bons resultados obtidos em trabalhos anteriores (QUEIROS, 2003; OLIVEIRA, 2004) utilizando esta mesma coluna. As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam uma foto e um esquema da unidade experimental, respectivamente.



Figura 3.2 – Unidade experimental.

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

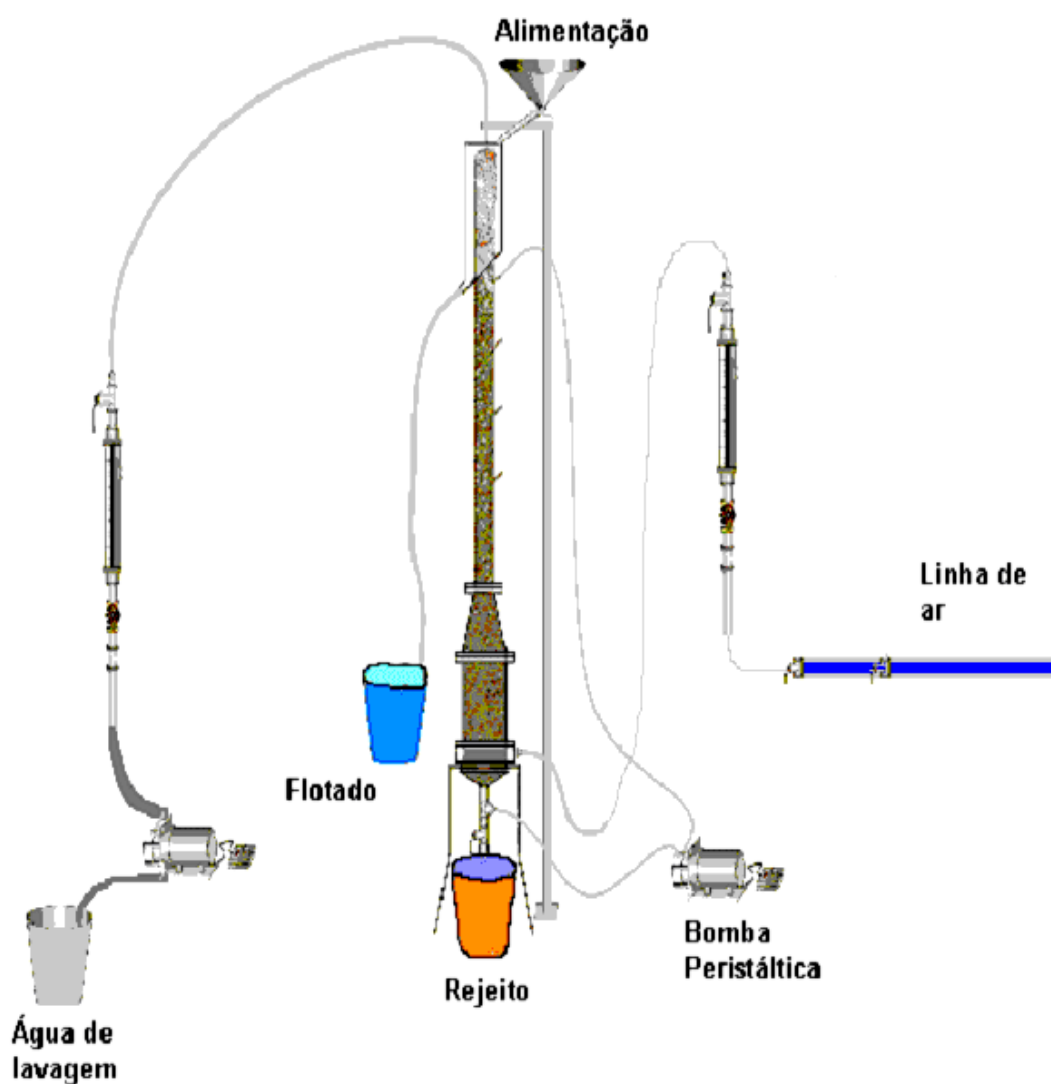


Figura 3.3 – Esquema detalhado da unidade experimental.

3.3.1 - Procedimentos Preliminares de Operação da Unidade de Flotação

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

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

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

3.4 - Condicionamento da Polpa

Antes da realização dos testes de flotação é necessário que a polpa passe por uma etapa de condicionamento onde as partículas minerais entram em contato com os reagentes. O procedimento de condicionamento do minério e os tipos de reagentes utilizados neste estudo foram definidos de acordo com os resultados obtidos nos trabalhos anteriores (MARTINS, 2000; QUEIROZ, 2003) e com a prática da Bunge Fertilizantes S.A.

3.4.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados foram o fubá de milho gelatinizado, como depressor, sabão de óleo de soja, como coletor e solução de NaOH a 10 % como regulador de pH. Os reagentes utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Bunge Fertilizantes S.A. O coletor natural foi obtido por uma reação de saponificação do óleo de soja e o depressor foi preparado utilizando fubá de milho misturado hidróxido de sódio a 10% e água de processo numa reação de gelatinização. A seguir, são descritos os procedimentos de preparação do coletor e do depressor.

3.4.1.1 – Procedimento de Saponificação do Óleo de Soja

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

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

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

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

3.4.1.2 – Procedimento de Gelatinização do Fubá de Milho

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

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

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

(150 mL) era adicionada à solução, mantendo a agitação durante mais 10 minutos. A concentração da suspensão do depressor era de 3 %.

3.4.2 - Preparação da Polpa

A polpa era preparada numa bancada sob sistema de agitação com as devidas substâncias adicionadas a um béquer apropriado. Durante o preparo da polpa adicionava-se primeiro o depressor e depois o coletor, ambos sob agitação. O controle do pH foi feito de modo cauteloso, mantendo-o em torno de 11,5 ao final da etapa de condicionamento da polpa. Ao final de seu condicionamento, a polpa era alimentada no topo da coluna.

3.4.2.1 - Procedimento de Condicionamento do Minério

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

Primeiro, eram colocados 225 mL de água de processo em um béquer de vidro (250 mL), 1726 mL de água de processo em outro béquer de plástico (2L) e 200 mL em uma pisseta. As massas do depressor e do coletor, requeridas de acordo com as dosagens definidas no planejamento experimental, eram pesadas nos respectivos béqueres de vidro (50 mL), bem como 340 g do minério em um béquer de plástico (500 mL).

Em seguida, uma hélice adequada era inserida no agitador e este era colocado no béquer de plástico (2L) juntamente com a referida massa do minério e 225 mL de água de processo. Montou-se então o suporte universal com a bureta contendo a solução de NaOH a 10 %. Após o início da mistura da suspensão com agitador, ajustava-se o pH em 11,3 por meio da adição da solução de NaOH contida na bureta, monitorando o pH neste valor durante 5 minutos.

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

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

Por fim, a água de diluição contida no béquer de plástico (2L) foi adicionada à polpa e aumentou-se a velocidade do agitador. O pH da polpa diluída foi ajustado em 11,5.

Após este procedimento a polpa estava pronta para ser alimentada na coluna de flotação.

3.5 - Operação da Coluna de Flotação

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

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

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

Em todos os testes de flotação, bem como na preparação dos reagentes e no condicionamento da polpa, foi utilizada água de processo oriunda da usina de concentração da Bunge Fertilizantes S.A. em Araxá (MG).

3.6 - Caracterização das Amostras dos Produtos da Flotação

Após sedimentação dos produtos da flotação por aproximadamente 12 horas, o excesso de água contida nos baldes era retirado cautelosamente e o sólido transferido a cadinhos de porcelana previamente identificados. Os cadinhos com o concentrado e o rejeito eram levados para uma estufa numa temperatura de 115 °C durante 24 horas. Decorrido este tempo, os cadinhos, já secos, eram retirados da estufa. Após o resfriamento até temperatura ambiente durante aproximadamente 30 minutos, determinava-se a quantidade em massa dos produtos. A determinação da massa de flotado e de rejeito era feita pela diferença entre o peso dos cadinhos contendo os produtos já secos e o peso dos cadinhos vazios. Em seguida, o material era transferido aos sacos de plástico e identificados.

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

3.7 - Planejamento Experimental

O planejamento das condições experimentais deste estudo foi realizado utilizando a técnica do planejamento fatorial de experimentos (BOX *et al.*, 1978).

O minério utilizado neste presente trabalho tinha um teor de P_2O_5 que variava de 15,24 % na fração que passou pela peneira de 400 #, até 21,20 %, na fração retida na peneira de 100 #. O diâmetro médio de cada faixa de tamanho variou de 25,4 μm na fração que passou pela peneira de 400 #, até 306,1 μm na fração retida na peneira de 65 #.

A grande variação de tamanho de partícula do material implica em condições ideais diversas de dosagens dos reagentes para se obter em cada faixa, resultados de flotação satisfatórios para as respostas teor e recuperação de P_2O_5 . Por isto, primeiramente realizou-se testes manipulando as dosagens de coletor e depressor, visando a obter níveis apropriados para se fazer o estudo abrangendo todas as frações disponíveis. Após estes ensaios iniciais, fez-se outros planejamentos variando as dosagens de reagentes e analisando todas as diferentes granulometrias disponíveis. Na sequência, analisou-se outras condições operacionais: vazões de ar e de reciclo. Finalmente, estudou-se outros níveis de dosagem, procurando explorar a região próxima de onde foram encontrados os melhores resultados.

3.7.1 – Testes Preliminares

Em função da maior disponibilidade de material em determinadas faixas de tamanho de partícula, os testes preliminares foram conduzidos com apenas duas frações, uma com partículas grossas (+100 #), e outra fração com partículas finas (+325 #). Estes ensaios visaram a obter uma visão inicial do comportamento das respostas estudadas (teor e recuperação de P_2O_5) em condições diversas de granulometrias, ou seja, em faixas de tamanho com grossos e finos. Nestes experimentos, estudou-se o efeito dos reagentes. Estes testes acabaram servindo também para determinar níveis de dosagens que possibilitassem a obtenção de massa de flotado em todas as faixas de tamanhos analisadas.

Foram elaborados quatro planejamentos fatoriais a dois níveis. As variáveis e os níveis estudados estão apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4 para as frações +100 # e +325 #,

respectivamente. As demais condições operacionais utilizadas na realização destes testes podem ser observadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.3 - Planejamento preliminar: Influência dos reagentes para a fração grossa +100 #.

- 65 # + 100 #				
Teste	Coletor (g/t)	Depressor (g/t)	X ₁	X ₂
01	50	200	-1	-1
02	80	200	1	-1
03	50	300	-1	1
04	80	300	1	1
05	120	200	-1	-1
06	200	200	1	-1
07	120	300	-1	1
08	200	300	1	1

Tabela 3.4 - Planejamento preliminar: Influência dos reagentes para a fração fina +325 #.

- 200 # + 325 #				
Teste	Coletor (g/t)	Depressor (g/t)	X ₁	X ₂
09	50	200	-1	-1
10	80	200	1	-1
11	50	300	-1	1
12	80	300	1	1
13	120	200	-1	-1
14	200	200	1	-1
15	120	300	-1	1
16	200	300	1	1

Tabela 3.5 – Demais condições operacionais.

Condição	Valor
% sólido na flotação	14 %
% sólido no condicionamento	60 %
Vazão de ar	80 L/h
Vazão de chuveiro	0,15 L/min
Vazão de reciclo	0,50 L/min
Tempo de condicionamento do depressor	5 min
Tempo de condicionamento do coletor	5 min

A partir dos resultados destes testes elaborou-se outros planejamentos fatoriais buscando encontrar melhores condições de dosagens dos reagentes nas distintas faixas de tamanho. Nesta etapa do trabalho além das frações +100 # e +325 # executou-se também, experimentos com a faixa de tamanho + 65 #, visando a verificar se com os níveis de dosagem analisados conseguiria-se flotar nesta que era uma das condições extremas de tamanho de

partícula (fração com partículas mais grossas) do minério disponível. As condições de dosagem dos reagentes são mostradas nas Tabelas 3.6, 3.7 e 3.8. As condições operacionais utilizadas na realização destes testes foram as mesmas dos testes preliminares descritas Tabela 3.5.

Tabela 3.6 - Variáveis do planejamento: Influência dos reagentes para a fração grossa +65 #.
- 48 # + 65 #

Teste	Coletor (g/t)	Depressor (g/t)	X ₁	X ₂
17	280	100	-1	-1
18	360	100	1	-1
19	280	200	-1	1
20	360	200	1	1

Tabela 3.7 - Variáveis do planejamento: Influência dos reagentes para a fração +100 #.
- 65 # + 100 #

Teste	Coletor (g/t)	Depressor (g/t)	X ₁	X ₂
21	280	100	-1	-1
22	360	100	1	-1
23	280	200	-1	1
24	360	200	1	1

Tabela 3.8 - Variáveis do planejamento: Influência dos reagentes para a fração +325 #.
- 200 # + 325 #

Teste	Coletor (g/t)	Depressor (g/t)	X ₁	X ₂
25	280	300	-1	-1
26	360	300	1	-1
27	280	400	-1	1
28	360	400	1	1

3.7.2 - Influência do Tamanho de Partícula

Com os resultados de todos os testes anteriores definiu-se os níveis de dosagem de coletor e de depressor para os experimentos com as sete faixas de tamanho disponíveis, visando a verificar a influência da dimensão da partícula e qual a melhor faixa de tamanho para a flotação em coluna da apatita do minério do Barreiro em Araxá (MG). As dosagens foram escolhidas analisando quais eram os níveis que forneciam maior número de resultados de recuperação e de teor de P₂O₅ dentro ou próximos dos valores desejados pela indústria. Ao mesmo tempo procurou-se evitar níveis de dosagem que resultavam em massas de flotado insuficientes para se fazer a análise da composição química.

A Tabela 3.9 apresenta os vinte e oito experimentos resultantes de sete planejamentos fatoriais a dois níveis, um para cada faixa de tamanho.

Tabela 3.9 - Influência do tamanho de partícula e da dosagem dos reagentes.

Teste	Malha - Escala Tyler (#)	Coletor (g/t)	Depressor (g/t)	X ₁	X ₂
29	+ 65	120	100	-1	-1
30		360	100	1	-1
31		120	300	-1	1
32		360	300	1	1
33	+ 100	120	100	-1	-1
34		360	100	1	-1
35		120	300	-1	1
36		360	300	1	1
37	+ 150	120	100	-1	-1
38		360	100	1	-1
39		120	300	-1	1
40		360	300	1	1
41	+ 200	120	100	-1	-1
42		360	100	1	-1
43		120	300	-1	1
44		360	300	1	1
45	+ 325	120	100	-1	-1
46		360	100	1	-1
47		120	300	-1	1
48		360	300	1	1
49	+ 400	120	100	-1	-1
50		360	100	1	-1
51		120	300	-1	1
52		360	300	1	1
53	- 400	120	100	-1	-1
54		360	100	1	-1
55		120	300	-1	1
56		360	300	1	1

As demais condições operacionais utilizadas na realização destes testes foram as mesmas descritas na Tabela 3.5.

3.7.3 – Influência das Variáveis Operacionais

A partir dos resultados obtidos nos experimentos anteriores foi possível verificar qual a melhor faixa de tamanho de partícula para a flotação da apatita, bem como o melhor nível de dosagem de coletor e depressor dentre os valores estudados. Deste modo, dentro da

faixa ideal de tamanho fixou-se a fração +325 # para fazer os testes visando a estudar o efeito de outras variáveis operacionais. Além de verificar que a fração +325 # está dentro da faixa ideal de tamanho de partícula, também observou-se que os resultados mais satisfatórios foram alcançados para dosagens de coletor de 120 g/t e de depressor de 100 g/t, mantendo esses valores para os próximos experimentos.

Os dois planejamentos fatoriais a dois níveis destes experimentos são mostrados na Tabela 3.10 e as demais condições na Tabela 3.11. Os resultados destes ensaios estão apresentados no ANEXO II.

Tabela 3.10 - Variáveis do planejamento: Influência de variáveis operacionais.

Teste	Vazão de Ar (L/h)	Vazão de Reciclo (L/min)	X ₁	X ₂
57	60	0,4	-1	-1
58	80	0,4	1	-1
59	60	0,5	-1	1
60	80	0,5	1	1
60	80	0,5	-1	-1
61	100	0,5	1	-1
62	80	0,6	-1	1
63	100	0,6	1	1

Tabela 3.11 – Condições fixas.

Condição	Valor
% sólido na flotação	14 %
% sólido no condicionamento	60 %
Fração	- 200 # +325 #
Dosagem de coletor	120 g/t
Dosagem de depressor	100 g/t
Vazão de chuveiro	0,15 L/min
Tempo de condicionamento do depressor	5 min
Tempo de condicionamento do coletor	5 min

3.7.4 - Efeito dos Reagentes dentro da Faixa Ótima de Tamanho de Partícula

Além da influência de variáveis vazão de ar e vazão de reciclo apresentados em anexo, após definir qual é a melhor faixa de tamanho, de acordo com a Tabela 3.12, avaliou-se outros níveis de dosagens de coletor e de depressor, procurando atingir melhores resultados. Para isto, utilizou-se a fração +325 #, a qual possui uma granulometria dentro da

faixa encontrada como ideal para a flotação da apatita. As demais condições foram fixadas e são as mesmas já mostradas na Tabela 3.5.

Tabela 3.12 - Variáveis do planejamento: Influência dos reagentes na faixa ótima.

Teste	Coletor (g/t)	Depressor (g/t)	X ₁	X ₂
64	200	60	-1	-1
65	100	60	1	-1
66	200	150	-1	1
67	100	150	1	1
68	280	200	-1	-1
69	320	200	1	-1
70	280	250	-1	1
71	320	250	1	1
72	50	60	-1	-1
73	80	60	1	-1
74	50	100	-1	1
75	80	100	1	1
76	120	100	-1	-1
77	200	100	1	-1
78	120	150	-1	1
79	200	150	1	1
80	100	250	-1	-1
81	200	250	1	-1
82	100	400	-1	1
83	200	400	1	1

3.8 – Avaliação dos Resultados de Flotação

A avaliação da qualidade dos concentrados foi realizada com base no teor de fósforo nos produtos da flotação, bem como pela seletividade da separação da apatita em relação aos principais minerais de ganga. Já a produtividade foi determinada pela recuperação de P₂O₅ na massa flotada. Como mencionado anteriormente, são considerados satisfatórios os teores de P₂O₅ acima de 33 %, e as recuperações maiores que 60 %.

As recuperações de P₂O₅ (R) nas amostras flotadas foram calculadas de acordo com a Equação 3.3.

$$R (\%) = \frac{M_F x_{P_2O_5}}{M_A x_A} \times 100 \quad (3.3)$$

onde:

M_F é a massa flotada (g)

M_A é a massa do minério na alimentação (g)

$x_{P_2O_5}$ é o teor de P_2O_5 na massa flotada (%)

x_A é o teor de P_2O_5 na alimentação (%)

A seletividade foi analisada para os minerais de ganga de ferro (Fe_2O_3) e de silício (SiO_2) em relação ao P_2O_5 . Foi calculada uma razão de seletividade como indicado nas Equações 3.4 e 3.5 para as espécies indesejáveis Fe_2O_3 e SiO_2 . A razão de seletividade indica quantas vezes o teor de P_2O_5 é maior que das o teor das espécies Fe_2O_3 e SiO_2 . Quanto maior a relação entre os teores melhor é a seletividade do processo.

$$RS_{Fe_2O_3} = \frac{Teor(\%P_2O_5)}{Teor(\%Fe_2O_3)} \quad (3.4)$$

$$RS_{SiO_2} = \frac{Teor(\%P_2O_5)}{Teor(\%SiO_2)} \quad (3.5)$$

A avaliação das respostas obtidas foi feita com suporte do *software* STATISTICA[®] 5.0.

2.9 - Análise Canônica

Uma vez realizados os experimentos, segundo as orientações de um planejamento experimental, é possível também obter equações empíricas que representem a resposta $\hat{y}$ em função das variáveis relevantes. Esta função permite a identificação dos efeitos das variáveis significativas, bem como previsão de respostas futuras.

As Equações 3.6 e 3.7 apresentam a forma da superfície ajustada da resposta estudada ($\hat{y}$) em função das variáveis de interesse por meio da metodologia da superfície de resposta (Myers, 1976), bem como sua representação matricial em função das variáveis independentes.

$$\hat{y} = b_o + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (3.6)$$

$$\hat{y} = b_o + \underline{x} \underline{b} + \underline{x} \underline{B} \underline{x} \quad (3.7)$$

na qual:

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \end{bmatrix} \quad \underline{b} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix} \quad \underline{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & \frac{b_{12}}{2} & \dots & \frac{b_{1k}}{2} \\ \frac{b_{21}}{2} & b_{22} & \dots & \frac{b_{2k}}{2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{b_{k1}}{2} & \frac{b_{k2}}{2} & \dots & b_{kk} \end{bmatrix}$$

A partir dessas equações ajustadas é possível encontrar condições ótimas para as respostas de interesse pela técnica da superfície de resposta utilizando para isso uma análise canônica. A análise canônica feita neste trabalho foi realizada utilizando o *software* MAPLE®.

O ponto estacionário (onde as derivadas se anulam) é dado pela Equação 3.8. O ponto estacionário (x_0) pode ser um ponto de mínimo global, máximo global ou de sela (*saddle point*) da superfície ajustada para a resposta $\hat{y}$.

$$x_0 = -\frac{1}{2} \underline{B}^{-1} \underline{b}. \quad (3.8)$$

Para determinar a natureza do ponto estacionário, deve-se realizar uma translação da superfície ajustada da origem ($x_1 = 0, x_2 = 0, \dots, x_k = 0$) até o ponto estacionário x_0 . A superfície de resposta é então, expressa por novas variáveis, $w_1, w_2, \dots, w_k$ cujos eixos correspondem aos eixos principais do novo sistema de contornos. A função em termos dessas novas variáveis é chamada de forma canônica da superfície ajustada e pode ser representada pela Equação 3.9.

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (3.9)$$

na qual:

$\hat{y}_0$ é a resposta estimada no ponto estacionário $\hat{y}_0 = b_0 + \underline{x}_0' \underline{b} + \underline{x}_0' \underline{B} \underline{x}_0$ e λ_i são as raízes características da matriz B. A redução da superfície de resposta ajustada para a forma canônica é chamada de análise canônica.

Devido à translação de eixos da origem até o ponto estacionário $\underline{x}_0$, a Equação 3.7 deve ser escrita em termos de um novo vetor, $\underline{z}$, tal que $\underline{z} = \underline{x} - \underline{x}_0$ conforme as Equações 3.10 ou 3.11.:

$$\hat{y} = b_0 + (\underline{z}' + \underline{x}'_0) \underline{b} + (\underline{z}' + \underline{x}'_0) B (\underline{z} + \underline{x}_0) \quad (3.10)$$

ou

$$\hat{y} = b_0 + \underline{x}_0' \underline{b} + \underline{x}_0' B \underline{x}_0 + \underline{z}' \underline{b} + \underline{z}' B \underline{x}_0 + \underline{x}_0' B \underline{z} + \underline{z}' B \underline{z} \quad (3.11)$$

Considerando que $\underline{z}' B \underline{x}_0 = \underline{x}'_0 B \underline{z}$ e que os três termos representam a resposta avaliada no ponto estacionário ($\hat{y}_0$), a Equação 3.12 pode ser escrita como:

$$\hat{y} = \hat{y}_0 + \underline{z}' (\underline{b} + 2B \underline{x}_0) + \underline{z}' B \underline{z} = \hat{y}_0 + \underline{z}' B \underline{z} \quad (3.12)$$

A Equação 3.12 representa a superfície de resposta ajustada, após a translação para a nova origem. Ante ao exposto, existe uma transformação ortogonal $\underline{z} = M \underline{w}$ tal que (Equação 3.13):

$$\underline{z}' B \underline{z} = \underline{w}' M' B M \underline{w} = \hat{y}_0 + \lambda_1 w_1^2 + \lambda_2 w_2^2 + \dots + \lambda_k w_k^2 \quad (3.13)$$

na qual:

M é a matriz $k \times k$ ortogonal ($M' M = I_k$) e $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ são as raízes características da matriz B e I_k é a matriz identidade. A determinação da matriz M é importante, pois a transformação $\underline{w} = M' \underline{z}$ permite relacionar as variáveis $\underline{z}_i$ (conseqüentemente x_i , pois $\underline{z} = \underline{x} - \underline{x}_0$) com as variáveis canônicas w_i . A matriz M é a matriz dos autovetores normalizados associados às raízes características.

A natureza do ponto estacionário é determinada através da análise das raízes características. Se $\lambda_i < 0$, um deslocamento a partir do ponto estacionário em qualquer direção implicará em um decréscimo na resposta $\hat{y}$. Neste caso, $\underline{x}_0$ é um ponto de máximo. Caso $\lambda_i > 0$, um deslocamento a partir do ponto estacionário em qualquer direção implicará em um acréscimo na resposta $\hat{y}$. Neste caso, $\underline{x}_0$ representa um ponto de mínimo. Se as raízes características possuírem sinais diferentes, então $\underline{x}_0$ é um ponto de sela.