

“O esforço é grande e o homem pequeno.

Eu, Diogo Cão, navegador, deixei

Este padrão ao pé do areal moreno

E para diante naveguei.”

Fernando Pessoa
(in Mensagem, 1934)

RESUMO

O presente trabalho procurou investigar o mecanismo de ativação de minerais de ganga silicatados pelos hidroxocomplexos de cálcio e de magnésio formados na polpa durante a flotação aniônica direta da apatita

A compreensão do fenômeno de ativação e a determinação das condições mais favoráveis ao seu surgimento constituem o primeiro passo para serem encontrados meios de reduzir e/ou controlar a flotação excessiva e indesejada de silicatos, garantindo então, recuperação e teores de P_2O_5 (altos) e de SiO_2 (baixos) no concentrado adequados à posterior fabricação do ácido fosfórico.

A tecnologia desenvolvida e utilizada no Brasil para o tratamento de minérios fosfáticos ígneos por flotação consta do emprego de coletores aniônicos, dentre os quais se destaca o oleato de sódio (baixo preço e eficiência na coleta da apatita), e amido como agente depressor dos minerais de ganga em pH alcalino ($pH \approx 10$).

O oleato de sódio, porém é pouco seletivo e promove também a flotação de silicatos, dependendo da quantidade de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} da polpa e do pH de flotação. Já o amido falha como depressor de silicatos.

Foram feitos ensaios de laboratório utilizando dois silicatos bastante comuns nos “minérios-problema”: o quartzo e a flogopita.

A flogopita (da Serrana) apresenta capacidade de liberar na polpa de flotação os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} existentes entre suas placas (CTC).

A metodologia experimental consistiu na realização de medidas de mobilidade eletroforética/potencial zeta dos silicatos, ensaios de flotação em

bancada e de microflotação em tubo de Hallimond modificado em condições diferentes quanto ao pH e concentrações de cálcio (pCa) e magnésio (pMg).

As maiores recuperações de ambos os silicatos foram obtidas em $\text{pH} \geq 10$, $\text{pCa} \leq 2,5$ e $\text{pMg} \leq 2,5$. Sob tais condições críticas, os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} reagem com os íons OH^- e H^+ da água formando respectivamente, os hidroxocomplexos de cálcio e de magnésio (CaOH^+ e MgOH^+).

Estas espécies ativadoras através de pontes de hidrogênio se mantêm fortemente adsorvidas na interface mineral/solução. Os ensaios de potencial zeta apresentaram diminuição da magnitude e a reversão do sinal do potencial zeta das partículas minerais, comprovando a adsorção específica.

Uma vez adsorvidos na superfície mineral ocorre a precipitação de oleato de cálcio e de magnésio entre os íons metálicos dos hidroxocomplexos e os ânions oleato da solução (“Reação de Superfície”).

Hidrofobizados pelo coletor, a mica e o quartzo flutuaram nos ensaios de flotação, apresentando valores significativos de recuperação.

Verificou-se que os íons Mg^{2+} favorecem mais a ativação dos silicatos, pois no pH de flotação ($\text{pH} = 10/10,5$) estão mais sob a forma de hidroxocomplexos, do que os cátions Ca^{2+} .

O mecanismo de ativação pode ser estendido a outros silicatos existentes nos minérios fosfáticos ígneos brasileiros, como o diopsídio e a zirconita e a clorita.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus agradecimentos:

Aos *professores do Departamento de Engenharia de Minas* por estes cinco anos de convivência, muito estudo e aprendizado, sem os quais não poderia realizar este trabalho que é o fecho do meu curso de graduação.

Ao meu orientador *Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho*, com o qual tanto aprendi sobre Flotação e Fenômenos Interfaciais e cujas brilhantes aulas me mostraram a importância da Flotação no Beneficiamento de Minérios, motivando a escolha deste assunto para o trabalho de conclusão de curso.

Ao *Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves* que através da sua sabedoria e didática, despertou o meu interesse pela área de Tratamento de Minérios.

Aos *funcionários do Departamento de Engenharia de Minas*, sempre gentis e cuja colaboração nunca me faltou, especialmente os profissionais da *Secretaria, da Biblioteca, do Laboratório de Tratamento de Minérios, Laboratório do Projeto Gálio, Laboratório de Mecânica de Rochas e Laboratório de Caracterização Tecnológica*.

A *Ivani Villanova*, que muito me auxiliou na operação dos equipamentos e ao *pós-graduando Wendel Johnson Rodrigues*, com quem tive esclarecedoras discussões técnicas, também durante a fase experimental.

Ao *Grupo Votorantim*, pelo incentivo e preocupação com a qualidade dos trabalhos dos formandos em Engenharia de Minas.

À minha mãe *Rosana*, minha irmã *Anna Carolina*, minha avó *Nair* e a *João Paulo Gonçalves Negri*, pelo incentivo e apoio nos momentos difíceis não só durante a realização deste trabalho, mas durante todo o curso de graduação.

Finalmente, ao meu pai *Lineu Azuaga Ayres da Silva*, que tanto admiro como pai, Engenheiro de Minas e Professor e ao qual dedico este trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---|------------|
| Índice de Tabelas..... | ix |
| Índice de Figuras..... | xii |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 2. Objetivos..... | 11 |
| 3. Fundamentos Teóricos..... | 12 |
| 3.1. O Potencial Zeta..... | 12 |
| 3.2. Os Oximinerais e sua Hidrofilicidade Natural..... | 18 |
| 3.3. Interação entre Oximinerais e Coletores Aniônicos..... | 24 |
| 3.4. Ativação dos Silicatos durante a Flotação Aniônica Direta da Apatita..... | 36 |
| 4. Desenvolvimento Experimental..... | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1. Estudo da Ativação do Quartzo por Cálcio e Magnésio..... | 43 |
| 4.1.1. Ensaios de Flotação em bancada..... | 43 |
| 4.1.1.1. Aquisição, Preparação e Caracterização das Amostras de Quartzo e Reagentes..... | 43 |
| 4.1.1.1.1. Amostras de Quartzo..... | 43 |
| 4.1.1.1.2. Água Bidestilada..... | 46 |
| 4.1.1.1.3. Coletor..... | 47 |
| 4.1.1.1.4. Soluções com diferentes concentrações de Cálcio..... | 48 |
| 4.1.1.1.5. Soluções com diferentes concentrações de Magnésio..... | 50 |
| 4.1.1.2. Realização dos Ensaios..... | 52 |
| 4.1.2. Determinação do Potencial Zeta..... | 55 |
| 4.1.2.1. Preparação das Amostras de Quartzo e Reagentes..... | 55 |
| 4.1.2.1.1. Amostras de Quartzo..... | 55 |
| 4.1.2.1.2. Solução de Eletrólito de Suporte..... | 56 |
| 4.1.2.2. Realização das Medições..... | 57 |
| 4.2. Estudo da Ativação da Flogopita por Cálcio e Magnésio..... | 62 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.1. Ensaio de Microflotação no Tubo de Hallimond modificado..... | 62 |
| 4.2.1.1. Aquisição, Preparação e Caracterização das Amostras de Flogopita e Reagentes..... | 62 |
| 4.2.1.1.1. Amostras de Flogopita..... | 62 |
| 4.2.1.1.2. Água Bidestilada..... | 64 |
| 4.2.1.1.3. Soluções com Coletor e diferentes concentrações de Magnésio..... | 65 |
| 4.2.1.1.4. Soluções com Coletor e diferentes concentrações de Cálcio..... | 66 |
| 4.2.1.2. Realização dos Ensaio..... | 68 |
| 4.2.2. Determinação do Potencial Zeta..... | 70 |
| 4.2.2.1. Preparação das Amostras de Flogopita e Reagentes..... | 70 |
| 4.2.2.1.1. Amostras de Flogopita..... | 70 |
| 4.2.2.1.2. Solução de Eletrólito de Suporte..... | 70 |
| 4.2.2.2. Realização das Medições..... | 72 |
| 5. Apresentação e Discussão dos Resultados..... | 72 |
| 5.1. Influência do pH, pCa e pMg na flotação do quartzo..... | 72 |

| | |
|--|-----|
| 5.2. Influência do pH, pCa e pMg na flotação da flogopita..... | 84 |
| 6. Conclusões..... | 93 |
| 7. Referências Bibliográficas..... | 95 |
| 8. Memorial de Cálculo..... | 99 |
| 8.1. Procedimento empregado p/ padronização de soluções de NaOH por titulação com biftalato de potássio..... | 99 |
| 8.2. Cálculo das massas de cloreto de cálcio necessárias à preparação das soluções aquosas com diferentes pCa..... | 101 |
| 8.3. Cálculo das massas de cloreto de magnésio necessárias à preparação das soluções aquosas com diferentes pMg..... | 103 |
| 8.4. Verificação da necessidade da utilização de eletrólito de suporte nas medições de potencial zeta..... | 105 |
| 8.5. Cálculo das massas de cloreto de sódio necessária à preparação da solução de eletrólito suporte..... | 109 |

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA

PÁGINA

| | |
|---|----|
| <u>Tabela 1:</u> Consumo Mundial de fertilizantes por país, por km ² e por habitante/ano..... | 2 |
| <u>Tabela 2:</u> Reserva Mundial de rocha fosfática..... | 3 |
| <u>Tabela 3:</u> Produção Mundial de rocha fosfática..... | 4 |
| <u>Tabela 4:</u> Desempenho do amido como depressor de alguns minerais de ganga na presença dos coletores empregados nas usinas de concentração brasileiras..... | 9 |
| <u>Tabela 5:</u> Alguns oximinerais presentes nos minérios fosfáticos brasileiros..... | 18 |
| <u>Tabela 6:</u> Divisão de coletores aniônicos segundo a função química da sua porção polar..... | 25 |
| <u>Tabela 7:</u> Interações Adsorvente/Adsorvato..... | 30 |
| <u>Tabela 8:</u> Solubilidade de alguns oximinerais..... | 33 |

| | |
|--|----|
| <u>Tabela 9:</u> Mecanismos de Interação entre coletores aniônicos e oximinerais..... | 35 |
| <u>Tabela 10:</u> Técnicas e condições experimentais empregadas na pesquisa do mecanismo de ativação dos silicatos no processo de flotação..... | 42 |
| <u>Tabela 11:</u> Análise Química da Amostra de Quartzo após Preparação..... | 44 |
| <u>Tabela 12:</u> Distribuição Granulométrica da Amostra de Quartzo após Preparação..... | 45 |
| <u>Tabela 13:</u> Preparação das Soluções de Cloreto de Cálcio para os ensaios de flotação em bancada..... | 49 |
| <u>Tabela 14:</u> Preparação das Soluções de Cloreto de Magnésio para os ensaios de flotação em bancada..... | 50 |
| <u>Tabela 15:</u> Valores de pH utilizados nos ensaios de flotação em bancada..... | 53 |
| <u>Tabela 16:</u> Preparação das Soluções de diferentes pH e pCa e pMg iguais a 5 (Série Q.a.)..... | 60 |
| <u>Tabela 17:</u> Preparação das Soluções de diferentes pMg e pCa=5 e pH=10,5 (Série Q.b.)..... | 60 |

Tabela 18: Preparação das Soluções de diferentes pCa, pMg=5 e pH=10,5 (Série Q.c.).....61

Tabela 19: Preparação das Soluções de Cloreto de Magnésio para os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado.....66

Tabela 20: Preparação das Soluções de Cloreto de Cálcio para os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado.....67

ÍNDICE DE FIGURAS

| FIGURA | PÁGINA |
|--|--------|
| <u>Figura da capa:</u> Detalhe de uma das células Rougher da Serrana mineração, Unidade de Cajati (1999 - São Paulo) | |
| <u>Figura 1:</u> Flotação Serrana em Cajati (SP)..... | 6 |
| <u>Figura 2:</u> Complexo de Mineração de Catalão (GO) – Ultrafertil..... | 6 |
| <u>Figura 3:</u> Complexo de Mineração Tapira (MG) – Fosfertil..... | 6 |
| <u>Figura 4:</u> Fluxograma do Processo de Concentração de Apatita a partir do carbonatito (1970: Projeto Serrana)..... | 7 |
| <u>Figura 5:</u> Variação do Potencial Elétrico (ψ) em relação à distância (x) da superfície..... | 14 |
| <u>Figura 6:</u> Ângulo de Contato e Hidrofilicidade/Hidrofobicidade dos Minerais..... | 23 |
| <u>Figura 7:</u> Fórmula estrutural do ácido oléico..... | 26 |
| <u>Figura 8:</u> Aparecimento de cargas elétricas na interface do quartzo em função do pH do meio..... | 29 |

| | |
|--|----|
| <u>Figura 9:</u> Influência dos IDP (H^+ e OH^-) no valor do potencial zeta de uma partícula mineral..... | 30 |
| <u>Figura 10:</u> Faixas de pH onde se concentram os Pontos de Carga Zero (PCZ) dos principais silicatos, óxidos e sais semi-solúveis..... | 32 |
| <u>Figura 11:</u> Interação hidrocomplexo/silicato por pontes de hidrogênio..... | 37 |
| <u>Figura 12:</u> Diagrama de distribuição da concentração das espécies químicas Mg^{2+} , $MgOH^+$ e $Mg(OH)_2$ em função do pH da solução (Concentração total de cálcio = 1×10^{-3} mol/l) [14]..... | 38 |
| <u>Figura 13:</u> Diagrama de distribuição da concentração das espécies químicas Ca^{2+} , $CaOH^+$ e $Ca(OH)_2$ em função do pH da solução (Concentração total de cálcio = 1×10^{-3} mol/l) [14]..... | 39 |
| <u>Figura 14:</u> Vista parcial do LFQI - bancada para homogeneização de amostras..... | 41 |
| <u>Figura 15:</u> Aparelhagem para obtenção de água bidestilada (LFQI)..... | 46 |
| <u>Figura 16:</u> Cloreto de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$ P.A.), cloreto de sódio e cloreto de magnésio utilizado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ P.A.) empregados no trabalho..... | 49 |

| | |
|--|----|
| <u>Figura 17:</u> Utilização de Balança Analítica (LFQI) para determinação da massa de cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A.)..... | 51 |
| <u>Figura 18:</u> Preparação dos ensaios de Flotação de Quartzo em Bancada..... | 54 |
| <u>Figura 19:</u> Condicionamento da polpa por um minuto..... | 54 |
| <u>Figura 20:</u> Ensaio de Flotação até à exaustão..... | 54 |
| <u>Figura 21:</u> Vista Superior e frontal da célula de mobilidade eletroforética do equipamento Zetasizer 3000..... | 59 |
| <u>Figura 22:</u> Zetasizer 3000 produzido pela Malvern Instruments, no Laboratório de Físico-Química de Interfaces..... | 61 |
| <u>Figura 23:</u> Peneiramento da mica para execução das medidas de potencial zeta e ensaios de microflotação..... | 64 |
| <u>Figura 24:</u> Execução dos ensaios de microflotação em Tubo de Hallimond modificado..... | 69 |
| <u>Figura 25:</u> Filtragem dos produtos da microflotação (afundados e flutuados) e preparação para secagem em estufa..... | 69 |
| <u>Figura 26:</u> Recuperação de quartzo versus pH em soluções com diferentes concentrações de cálcio..... | 73 |

| | |
|---|----|
| <u>Figura 27:</u> Potencial Zeta das partículas de quartzo versus pH da solução..... | 74 |
| <u>Figura 28:</u> Potencial Zeta das partículas de quartzo versus pCa da solução..... | 75 |
| <u>Figura 29:</u> Recuperação de quartzo versus pH em soluções com diferentes concentrações de magnésio..... | 76 |
| <u>Figura 30:</u> Potencial Zeta das partículas de quartzo versus pMg da solução..... | 77 |
| <u>Figura 31:</u> Recuperação de quartzo versus pH em soluções com diferentes concentrações de cálcio ou de magnésio..... | 78 |
| <u>Figura 32:</u> Recuperação de quartzo versus "pX", ou seja, menos o logaritmo decimal da concentração de íons de cálcio ou de magnésio em solução. Ensaio executado em pH=10,5..... | 79 |
| <u>Figura 33:</u> Potencial Zeta versus "pX", ou seja, menos o logaritmo decimal da concentração de íons de cálcio ou de magnésio em solução. Ensaio executado em pH=10,5..... | 80 |
| <u>Figura 34:</u> Recuperação de flogopita versus pMg..... | 84 |
| <u>Figura 35:</u> Potencial Zeta das partículas de flogopita versus pH da solução..... | 85 |

| | |
|--|----|
| <u>Figura 36:</u> Potencial Zeta das partículas de flogopita versus pMg da solução..... | 86 |
| <u>Figura 37:</u> Recuperação de flogopita versus pCa da solução..... | 87 |
| <u>Figura 38:</u> Potencial Zeta das partículas de flogopita versus pCa da solução..... | 88 |
| <u>Figura 39:</u> Recuperação de flogopita versus "pX", ou seja, menos o logaritmo decimal da concentração de íons de cálcio ou de magnésio em solução. Ensaios executados em pH=10..... | 89 |
| <u>Figura 40:</u> Potencial Zeta da flogopita versus "pX", ou seja, menos o logaritmo decimal da concentração de íons de cálcio ou de magnésio em solução. Ensaios executados em pH=10..... | 90 |



1. INTRODUÇÃO

O fosfato apresenta um papel cada vez mais importante na indústria e na nossa sociedade.

Concentrados fosfáticos de origem sedimentar, provenientes de fosforitos vêm sendo extensivamente empregados em estudos e pesquisas para a utilização da apatita na área cirúrgica. Deste modo, a apatita carbonatada $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_3\text{F}]$ e principalmente a hidroxifluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}, \text{F}]$ poderiam ser utilizadas em larga escala na fabricação de próteses odontológicas ou ortopédicas [7].

Da mesma forma, a possibilidade de se utilizar a hidroxifluorapatita na estocagem de resíduos radioativos está o sendo largamente analisada em Centros de Pesquisa de universidades européias, como a Universidade de Lyon, na França [7].

No entanto, a aplicação de maior importância dos fosfatos, sejam eles de origem sedimentar (existentes principalmente na América do Norte, Europa e África) ou de origem ígnea, continua sendo a *indústria de fertilizantes*. Em quase todos os países do mundo procura-se aumentar o rendimento da produção agrícola por meio de uma adubação adequada. Na *Tabela 1*, elaborada por Albuquerque [8] podemos observar os altos valores de consumo (per capita e por km^2) de fertilizantes em 24 países do mundo.



Tabela 1: Consumo Mundial de fertilizantes por país, por km² e por habitante/ano

| País | Consumo de N-P-K (1.000 t) | Participação Mundial (%) | Área (km ²) | Consumo (t/km ²) | População (milhões) | Consumo (kg/habitante) |
|----------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|
| China | 33.709 | 24,97 | 9.571.300 | 3,52 | 1.221,50 | 27,60 |
| Estados Unidos | 20.203 | 14,96 | 9.372.614 | 2,16 | 263,3 | 76,73 |
| Índia | 16.195 | 11,99 | 3.287.263 | 4,93 | 935,7 | 17,31 |
| Brasil | 5.492 | 4,07 | 8.547.404 | 0,64 | 155,8 | 35,25 |
| França | 4.989 | 3,69 | 547.026 | 9,12 | 58 | 86,02 |
| Alemanha | 2.857 | 2,12 | 356.945 | 8,00 | 81,6 | 35,01 |
| Canadá | 2.718 | 2,01 | 9.970.610 | 0,27 | 29,5 | 92,14 |
| Paquistão | 2.659 | 1,97 | 796.095 | 3,34 | 140,5 | 18,93 |
| Reino Unido | 2.316 | 1,72 | 258.256 | 8,97 | 58,3 | 39,73 |
| Indonésia | 2.258 | 1,67 | 1.919.443 | 1,18 | 197,6 | 11,43 |
| Austrália | 2.184 | 1,62 | 7.682.300 | 0,28 | 18,1 | 120,66 |
| Espanha | 2.171 | 1,61 | 504.872 | 4,30 | 39,6 | 54,82 |
| Turquia | 1.825 | 1,35 | 779.452 | 2,34 | 61,9 | 29,48 |
| Itália | 1.815 | 1,34 | 301.277 | 6,02 | 57,2 | 31,73 |
| Polônia | 1.604 | 1,19 | 312.683 | 5,13 | 38,4 | 41,77 |
| Rússia | 1.550 | 1,15 | 17.075.400 | 0,09 | 147 | 10,54 |
| Vietnã | 1.544 | 1,14 | 330.341 | 4,67 | 74,5 | 20,72 |
| Japão | 1.505 | 1,11 | 377.815 | 3,98 | 125,1 | 12,03 |
| Tailândia | 1.479 | 1,10 | 513.115 | 2,88 | 58,8 | 25,15 |
| México | 1.456 | 1,08 | 1.967.183 | 0,74 | 93,7 | 15,54 |
| Irã | 1.210 | 0,90 | 1.648.000 | 0,73 | 67,3 | 17,98 |
| Malásia | 1.200 | 0,89 | 329.758 | 3,64 | 20,1 | 59,70 |
| Egito | 1.180 | 0,87 | 997.738 | 1,18 | 62,9 | 18,76 |
| Bangladesh | 1.072 | 0,79 | 147.570 | 7,26 | 120,4 | 8,90 |
| Outros | 19.833 | 14,69 | | | | |
| TOTAL | 135.024 | 100,00 | | | | |

FONTE: Elaborado por Albuquerque, G.S. com dados da ANDA e IMF, referentes a 1998 [8].

A produção brasileira de rocha fosfática se subdivide em duas partes:

- Produção de concentrados com teores mais altos de P₂O₅: variando de 35 a 38% e destinados à utilização industrial, principalmente para a fabricação de ácido fosfórico, SSP (superfosfato simples) e TSP (superfosfato triplo);
- Produção de concentrados de teores de P₂O₅ mais baixos: entre 24% e 28% de P₂O₅, e que por não se adequarem às especificações industriais, são aplicados



diretamente aos solos, finamente moídos ou, acidulados com ácido sulfúrico para melhorar sua solubilidade, fornecendo produtos como os fosfatos parcialmente acidulados [10].

Segundo o Sumário Mineral 2000, publicado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) [9], a produção mundial de concentrado de rocha fosfática, em 1999, foi estimada em 138 milhões de toneladas.

O Brasil ocupa a sétima posição (4,7 milhões de toneladas) entre os maiores produtores mundiais e a oitava posição entre os países com as maiores reservas mundiais de rocha fosfática (272 milhões de toneladas).

As Tabelas 2 e 3 apresentam respectivamente, a relação dos onze países com as maiores reservas e produção mundial de concentrado fosfático.

Tabela 2: Reserva (*) Mundial de rocha fosfática

| Países | | Reservas (milhões de toneladas métricas) |
|-----------|--------------------|---|
| 1º lugar | Marrocos | 21.000 |
| 2º lugar | Estados Unidos | 4.200 |
| 3º lugar | Rep. África do Sul | 2.500 |
| 4º lugar | Jordânia | 1.700 |
| 5º lugar | China | 1.200 |
| 6º lugar | Rússia | 1.000 |
| 7º lugar | Tunísia | 600 |
| 8º lugar | Brasil | 272 |
| 9º lugar | Israel | 180 |
| 10º lugar | Senegal | 160 |
| 11º lugar | Togo | 60 |
| | Outros Países | 2.600 |
| | TOTAL | 35.472 |



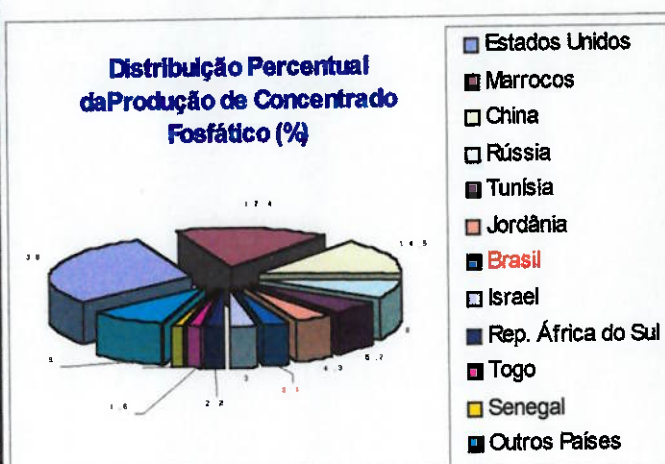
FONTE: DNPM-DEM– Mineral Commodity Summaries 2000. ANDA/IBRAFOS

(*) Observa-se que as reservas consideradas englobam reservas medidas e estimadas.



Tabela 3: Produção Mundial de rocha fosfática

| Países | | Produção (milhares de toneladas métricas) |
|-----------|--------------------|--|
| 1º lugar | Estados Unidos | 41.500 |
| 2º lugar | Marrocos | 24.000 |
| 3º lugar | China | 20.000 |
| 4º lugar | Rússia | 11.000 |
| 5º lugar | Tunísia | 7.800 |
| 6º lugar | Jordânia | 6.000 |
| 7º lugar | Brasil | 4.300 |
| 8º lugar | Israel | 4.100 |
| 9º lugar | Rep. África do Sul | 3.000 |
| 10º lugar | Togo | 2.200 |
| 11º lugar | Senegal | 1.600 |
| | Outros Países | 12.500 |
| | TOTAL | 138.000 |



FONTE: DNPM-DEM– Mineral Commodity Summaries 2000. ANDA/IBRAFOS

Considerando a importância da produção nacional de concentrados de fosfato, a grandeza de nossas reservas e a competitividade da indústria fosfateira brasileira, verifica-se que *é fundamental* a busca de soluções para alguns problemas tecnológicos que ocorrem durante o processo de beneficiamento do minério fosfático.

A existência destes problemas ainda não completamente compreendidos e resolvidos comprometem o futuro desse importante ramo de nossa indústria mineral.

A rocha fosfática brasileira é principalmente de origem ígnea, ocorrendo relacionada a corpos de rochas alcalinas, intrusivas ou extrusivas, ou a veios hidrotermais associados a elas. Em sua maioria, são estruturas anelares, intrusivas, contendo carbonatito, nefelina sienitos, rochas ultra-alcalinas, como por exemplo, ijolitos e urtitos, e ultramáficas alcalinas, como álcali-piroxenitos.



Nessas rochas o fósforo encontra-se na forma de apatita, sobretudo fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, podendo aparecer nos mantos de intemperismo que recobrem os maciços, na forma de fosfatos secundários de bário e estrôncio (gorceixita e goyazita) e de terras-raras (rabdofanita) [11].

Diferente dos minérios fosfáticos de origem sedimentar, tratados pelo tradicional Processo Crago [3] (dupla flotação), foi necessário no Brasil, o desenvolvimento de uma tecnologia adequada para se conseguir concentrar a apatita existente em um minério ígneo mais pobre em fósforo e cuja ganga era em sua maioria constituída por carbonatos, mais especificamente calcita e dolomita.

Então, nos anos 60, sob o comando do Professor Paulo Abib Andery, do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP foi desenvolvido o célebre Processo Serrana, uma rota de processamento pioneira, que tornou possível o aproveitamento de mais de 300 milhões de toneladas de um carbonatito anteriormente considerado com estéril, implantando, assim o um parque industrial no Município de Jacupiranga (São Paulo).

No Processo Serrana a apatita é concentrada por flotação aniônica em pH alcalino ($\text{pH} > 10$), empregando-se como agente coletor ácidos graxos de cadeia longa e como agente modificador (depressor dos minerais de ganga) amido de milho [1, 27 e 28].

Este processo, inédito no mercado, tornou viável também a exploração de jazidas de outras empresas como a Fosfertil (Minas Gerais), a Arafertil (Minas Gerais), a Ultrafertil (antiga Goiasfertil, em Goiás) e a Copebrás (Goiás) que utilizaram a flotação, dispensadas de pagar royalties à Serrana.



**Figura 1: Flotação da Serrana
em Cajati (SP)**



**Figura 2: Complexo de Mineração
de Catalão (GO) - Ultrafertil**



**Figura 3: Complexo de Mineração Tapira
(MG) - Fósforo**

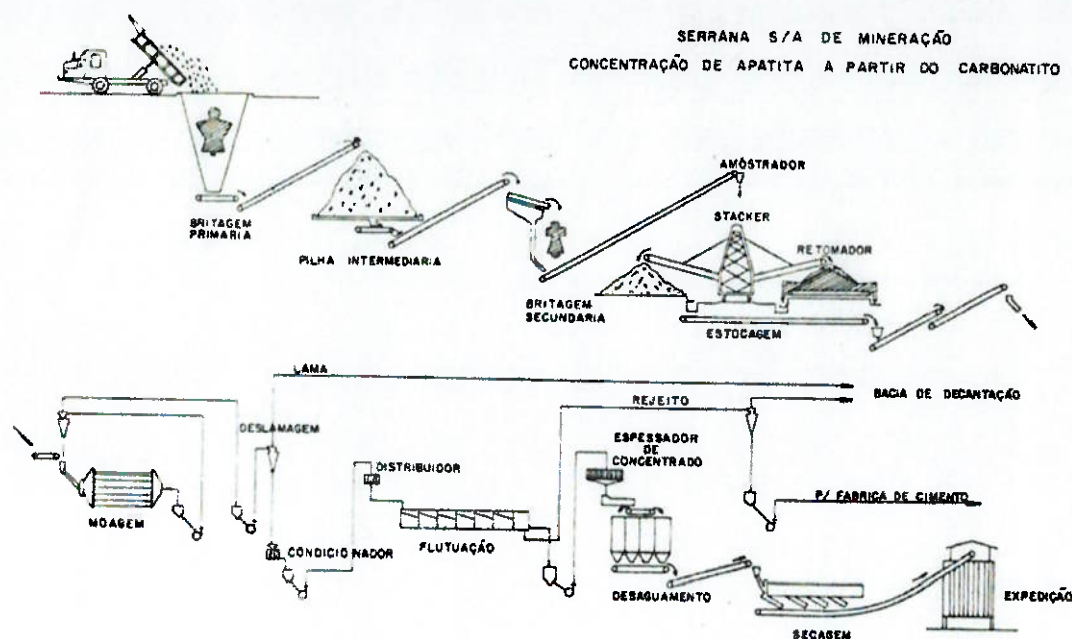


Figura 4: Fluxograma do Processo de Concentração de Apatita a partir do carbonatito (1970: Projeto Serrana)

No entanto, como lembrado por Nagle [12], uma jazida é uma anomalia natural, localizada e mais ou menos conhecida, e conseqüentemente, sempre única. Portanto, por mais que tenha características semelhantes a uma outra jazida, sempre apresentará tipos de minério que não responderão bem à rota de beneficiamento adotada como padrão por suas correspondentes usinas de concentração.

Por outro lado, a medida em que vai sendo explotada uma dada mina, a tendência é serem lavrados e tratados tipos diferentes de minérios, tanto mineralogicamente, quanto quimicamente, do minério para o qual foi projetada toda a usina de beneficiamento. Também é de se esperar, que à medida que a lavra avança, os engenheiros tratamentistas se deparem com minérios menos ricos que anteriormente e encontrem dificuldades na produção de concentrados com as especificações adequadas.



Atualmente em todas as minas brasileiras de rocha fosfática em operação, existem estes tipos especiais de minério, “minérios-problema”, termo empregado com propriedade por Leal Filho [1], que não seguem adequadamente à rota convencional de processamento por flotação (flotação com ácidos graxos em pH alcalino e amido, como depressor). Quando tais minérios alimentam o circuito industrial de flotação, ocorrem perdas de recuperação de P_2O_5 de até 30%, além da produção de concentrados de apatita com um alto teor de contaminantes (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3), o que é extremamente prejudicial à fabricação dos fertilizantes [1,2].

Segundo Leal Filho [1], algumas causas para o mau desempenho da flotação dos “minérios problema” são as seguintes:

- Liberação inadequada mineral do minério: originada pela impregnação e/ou recobrimento dos grãos de apatita por películas de minerais de ganga e pela inadequação granulométrica;
- Carência de seletividade na separação apatita e mineral de ganga pelo mau desempenho dos atuais reagentes de flotação (coletor e depressor).

Quanto aos problemas relacionados à liberação não adequada da apatita, eles são mais facilmente identificáveis e a indústria mineral brasileira já desenvolveu tecnologia para administrá-los.

Já os problemas enfrentados nas usinas de concentração de fosfato brasileiras decorrentes da falta de seletividade são bem mais complexos e exigem ainda muito estudo e pesquisas em escala de laboratorial, piloto e industrial, como nos mostra a *Tabela 4*.



Tabela 4: Desempenho do amido como depressor de alguns minerais de ganga na presença dos coletores empregados nas usinas de concentração brasileiras

| Minerais de Ganga | Coletor Aniônico utilizado | | |
|-------------------------|---|--|---------------------------------|
| | Ácidos Graxos (*) | Sulfocinato de alquila (**) | Sarcosinato de alquila (***) |
| Óxidos de Ferro | Boa Depressão | | |
| Óxidos de Titânio | <ul style="list-style-type: none"> - Depressão deficiente do anatásio - Comportamento desconhecido para perovskita | | Comportamento não estudado |
| Barita (****) | Má depressão | | Comportamento não estudado |
| Dolomita | Depressão deficiente | | |
| Calcita | Razoável Depressão | Boa Depressão | Boa Depressão |
| Silicatos | <ul style="list-style-type: none"> - Péssima depressão para quartzo e alguns tipos de micas (*****) - Comportamento não conhecido para diopsídio e granada | <ul style="list-style-type: none"> - Razoável depressão para quartzo e vermiculita - Comportamento não conhecido para diopsídio e granada | |

FONTE: Referências bibliográficas [1-4]

(*) Coletor utilizado nas usinas de Tapira (MG), Araxá (MG) (Fosfertil) e Catalão (GO) (Copebrás + Ultrafertil);

(**) Coletor utilizado nas usinas de Tapira (MG) e Catalão (GO) (Copebrás);

(***) Coletor utilizado na usina de Cajati (SP);

(****) A deficiência na depressão de barita provoca sua flotação em separado com sulfato de alquila nas usinas de Araxá – MG e Catalão – GO (Copebrás);



(*****) Estudos recentes [1] mostraram que a inibição na flotação dos silicatos se deve à seletividade dos coletores (sulfossucinato de alquila e sarcosinato de alquila) e não ao depressor (amido).

Verifica-se pela *Tabela 4*, que o amido não consegue deprimir os minerais de ganga silicatados, permitindo, portanto que estes sejam coletados pelos coletores aniônicos (restrições são feitas aos sarcosinatos de alquila) juntamente com os minerais de apatita. Esta circunstância traz dificuldades de grandes proporções às usinas concentradoras de minério fosfático relacionadas à:

- Qualidade do concentrado apatítico: já que a produção de concentrados de apatita com altos teores de SiO_2 , acarreta graves problemas na fabricação de ácido fosfórico;
- Quantidade de apatita recuperada: uma vez que há uma notável queda de recuperação de apatita, devida à competição entre apatita e silicatos pelas bolhas de ar [1].

Então o *primeiro passo* para que medidas operacionais adequadas sejam tomadas pelas minerações nacionais visando à solução destes problemas tecnológicos é saber *como se dá o mecanismo de interação entre o agente coletor aniônico, particularmente o ácido graxo, e o mineral silicatado. O ponto-chave é o conhecimento das condições que promovem a ativação deste mineral de ganga no processo de flotação aniônicas direta da apatita.*

Certamente tais informações esclarecedoras poderão contribuir para o aproveitamento de minérios que se têm apresentado extremamente problemáticos nas rotas atualmente adotadas para seu beneficiamento, aumentando desta forma a produtividade da indústria fosfateira brasileira.



2. OBJETIVOS

Este trabalho apresentou como objetivo a investigação do mecanismo de ativação de minerais de ganga silicatados pelos hidroxocomplexos de cálcio e magnésio formados na polpa durante a flotação direta da apatita com o coletor oleato de sódio (ácido graxo).

Os íons de cálcio e de magnésio sob determinadas condições de pH reagem com aos íons da água, formando os hidroxocomplexos de cálcio e magnésio que por sua vez, promovem a flotação indesejada dos silicatos.

Através de ensaios de laboratório utilizando dois silicatos bastante comuns nos minérios que apresentam problemas de concentração por flotação, visou-se verificar e compreender o processo de ativação de silicatos, de modo a determinar as condições de polpa (pH, concentração crítica de íons de magnésio e de cálcio) mais adequadas à flotação da ganga.

Procurou-se também fazer uma comparação entre o efeito da presença dos íons de cálcio e de magnésio em solução para a flotação dos silicatos, determinando qual é o íon mais prejudicial à alta recuperação e qualidade dos concentrados apatíticos, ou seja, qual deles apresenta maior capacidade de ativar a ganga em pH de polpa praticado na indústria ($\text{pH} \approx 10$).

Através deste estudo, espera-se poder identificar e/ou prever a ocorrência do fenômeno de ativação a partir do conhecimento do pH e da composição dos íons da água de flotação, contribuindo desta forma para o controle da operação de flotação nas usinas brasileiras produtoras de concentrados fosfáticos.



3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. O POTENCIAL ZETA

Para compreendermos o mecanismo de ativação dos silicatos durante a flotação de apatita nas usinas brasileiras, é fundamental que façamos previamente uma pequena recordação de importantes conceitos de Físico-Química de interfaces, como a Teoria da Dupla Camada Elétrica (DCE), surgida na segunda metade do século XIX, e o Potencial Zeta.

Sempre que uma camada de cargas elétricas for gerada na interface mineral/solução, isto é, no limite das fases sólida e líquida, uma outra “camada” de sinal oposto aparecerá espontaneamente na solução, de modo a garantir a eletroneutralidade do meio. Surge então, a Dupla Camada Elétrica (DCE).

A DCE é, portanto constituída de:

- Uma camada de íons de mesmo sinal relativamente ligados fase sólida, são os íons determinadores de potencial;
- Uma quantidade igual de íons com carga oposta aos primeiros que se encontram dispersos no meio líquido, próximos da interface sólido-líquido, são os contra-íons.

Este excesso de cargas elétricas na interface sólido/líquido cria uma diferença de potencial entre a interface e o seio da solução (fase “bulk”). Na



superfície da partícula, temos um potencial (ψ_0), conhecido como potencial de superfície. À medida que nos distanciamos da superfície mineral e nos aproximamos da fase “bulk”, o potencial ψ_0 vai diminuindo continuamente até se anular a uma distancia infinita (∞) da superfície (*Figura 5*).

No entanto, ao considerarmos o movimento do mineral em solução, verificaremos que a DCE se divide em duas regiões:

- Uma região que segue o movimento relativo do sólido devido à atuação de forças existentes na interface;
- Uma outra região que permanece estacionária e se encontra sob influência da fase “bulk”.

Desta forma, entre a camada carregada eletricamente que se movimenta junto ao sólido e a camada que permanece estacionária, sempre ocorre um cisalhamento.

Este Plano de Cisalhamento possui particular importância, pois apresenta um potencial que é capaz de ser medido por uma grande diversidade de métodos. Este Potencial é chamado de Potencial Eletrocinético ou Potencial Zeta (ψ_z) (*Figura 5*).

Uma vez medido o potencial zeta da partícula mineral, podemos estimar o potencial em sua superfície através de modelos matemáticos [5].

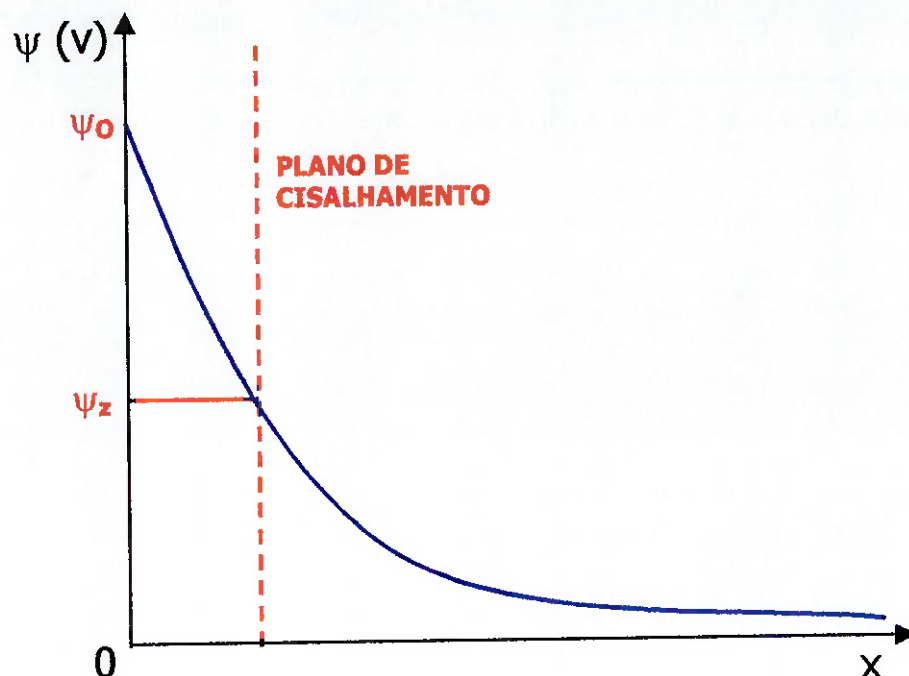


Figura 5: Variação do Potencial Elétrico (ψ) em relação à distância (x) da superfície

Os métodos utilizados para medir o potencial zeta são chamados de métodos eletrocinéticos. Dentre os quais, um método bastante empregado é o da mobilidade eletroforética, que consiste na utilização de partículas muito finas imersas em um meio eletrolítico de suporte, isto é, solução diluída de eletrólitos monovalentes como o NaCl, NaClO₄ e o KNO₃.

Na suspensão são imersos dois eletrodos, através dos quais uma diferença de potencial é aplicada. Sob ação do campo elétrico, as partículas:

- Movem-se em direção do eletrodo positivo, se possuírem na interface sólido/líquido carga negativa resultante;



- Movem-se em direção do eletrodo negativo, se possuírem na interface sólido/líquido carga positiva resultante;
- Permanecem paradas, caso apresentem na interface sólido/líquido carga resultante nula.

A velocidade com a qual as partículas se movem na direção de um dos eletrodos é conhecida com velocidade eletroforética. A mobilidade eletroforética é obtida pela divisão da velocidade eletrocinética pelo gradiente do potencial externo aplicado [1,5].

$$M_e = (V_e/G)$$

Onde:

V_e = velocidade eletroforética, dada em m/s;

G = gradiente do potencial externo aplicado, dado em V/m;

M_e = mobilidade eletroforética, dada em $m^2/(s \times V)$.

A velocidade eletroforética, por sua vez, é tradicionalmente obtida a partir do uso de objetivas, medindo-se o espaço percorrido por várias partículas e o tempo gasto nestes percursos. Trata-se, portanto de uma técnica muito lenta, demandando muita atenção e paciência do operador.

Há, no entanto, outra técnica para a determinação da velocidade eletroforética, na qual não ocorre nenhuma interferência do operador, já que a velocidade das partículas é medida por espalhamento de laser.

Este é o método do equipamento de medição do potencial zeta utilizado neste trabalho, o Zetasizer 3000 da Malvern Instruments.

A célula de mobilidade do equipamento é composta de um capilar de geometria retangular, 50 mm de comprimento e secção transversal de 10 mm^2 e



dois eletrodos de platina. Dentro da mesma, há dois feixes de raios laser coerentes (mesma frequência) que se cruzam, gerando um conjunto de franjas de interferência com espaçamento bem conhecido

Uma partícula ao cruzar ortogonalmente este conjunto de franjas com dada velocidade gera espalhamento da radiação laser e, em consequência uma alteração de frequência.

Um sensor situado ao longo de um dos feixes (feixe de referência) detecta tais mudanças de frequência e cria uma função de autocorrelação da radiação laser espalhada. Esta função apresenta forma cossenoidal e frequência característica de acordo com velocidade da partícula.

Desta maneira, a velocidade eletroforética pode ser facilmente determinada.

$$f = V \times S$$

Onde:

f = frequência da função de autocorrelação da radiação laser espalhada, dada Hz;

V = velocidade da partícula, dada em m/s;

S = espaçamento das franjas de interferência, dada em m.

FONTE: [1]

O módulo do potencial zeta das partículas é calculado através da expressão abaixo, que compreende a magnitude da mobilidade eletroforética e um fator de correção F.

Este fator é função do produto “ka”, sendo “k” o comprimento recíproco de Debye-Hückel que varia conforma a força iônica da solução (ou seja, a concentração e a carga dos íons em solução) e “a” o raio das partículas.



Assim, o equipamento Zetasizer 3000 converte automaticamente as medidas de mobilidade em potencial Zeta, aplicando o fator de correção mais adequado para o diâmetro das partículas e a força iônica empregados nos ensaios.

O potencial zeta e a mobilidade eletroforética apresentam os mesmos sinais

$$\psi = [(2 \times U \times \eta) / (3 \times \epsilon)] \times F$$

Onde:

ψ = potencial zeta ou potencial eletrocinético, dado em V;

U = mobilidade eletroforética, dada em $m^2/(s \times V)$;

η = viscosidade do meio (água), dada em $Kg/(s \times m)$;

ϵ = Permissividade eletrolítica da água = $6,95 \times 10^{-10} F/m$;

F = fator de correção.



FONTE: [1]





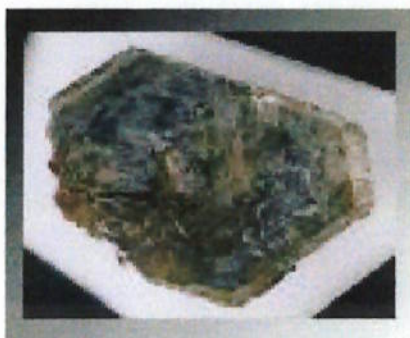

3.2. OS OXIMINERAIS E SUA HIDROFILICIDADE NATURAL

Podemos chamar de oximinerais, os minerais que apresentam oxigênio em sua rede cristalina, tais como a apatita e os minerais de ganga mais frequentes nos minérios brasileiros fosfáticos (silicatos, carbonatos, sulfatos e óxidos), conforme mostrado na *Tabela 5*.





***Tabela 5:* Alguns oximinerais presentes nos minérios fosfáticos brasileiros**

| Oximineral | Fórmula Química | Fotografia exemplificativa |
|--|---|--|
| <ul style="list-style-type: none">- Apatita- Fluorapatita (Fosfato) | <ul style="list-style-type: none">- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ | <p>Minas Gerais, Brasil</p>  |
| <p>Calcita (Carbonato)</p> | CaCO_3 | <p>Minas Gerais, Brasil</p>  |


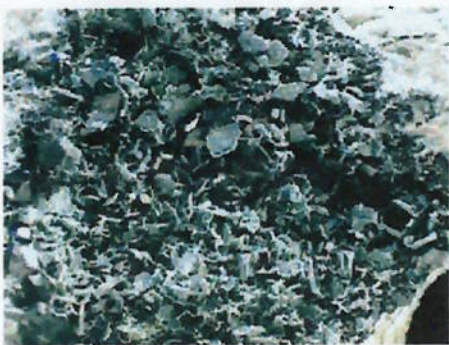



| | | |
|---|---|---|
| Dolomita (Carbonato) | $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ | Mina Jeffrey, Quebec, Canada  |
| Flogopita [Filossilicato (*) –Grupo das Micas] | $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$ | Kovdor, Península Kola, Russia  |
| Vermiculita (Filossilicato – Grupo das Micas) | $(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Palabora, África do Sul  |
| Diopsídio [Inossilicato (**)] | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ | Minas Gerais, Brasil  |



| | | |
|--|--|--|
| Granada | $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ (Grossularita) | Quebec, Canadá  |
| Quartzo [Tectossilicato (***) – Grupo da Sílica] | $\alpha - \text{SiO}_2$ | Minas Gerais, Brasil  |
| Ilmenita (Óxido) | FeTiO_3 | Tormiq, Skardu, N do Paquistão  |
| Magnetita (Óxido) | $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ | Minas Gerais, Brasil  |



| | | |
|------------------------------|------------------------|---|
| Anatásio (Óxido) | $\beta - \text{TiO}_2$ | Hadagavida, Odda, Noruega  |
| Perovskita (Óxido) | CaTiO_3 | San Benito, California, E.U.A.  |
| Barita (Sulfato) | BaSO_4 | Mesa County, Colorado, U.S.A.  |

FONTE: Referências bibliográficas [16-18]

(*) Filossilicato ou “Layer Silicate” consiste num silicato com clivagem perfeita nos planos perpendiculares ao eixo cristalográfico c, hábito placóide ou laminar e cuja estrutura básica de cada folha é $[\text{Z}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, onde Z representa Si^{4+} ou Al^{3+} coordenando tetraedricamente os quatro O^{2-} . É formado em temperatura mais baixa que os Inossilicatos.

(**) Inossilicato ou “Chain Silicate” é o silicato formado em temperatura relativamente baixa, havendo a formação de fios de sílica orientados paralelamente uns aos outros (Inossilicatos de



Cadeia Simples ou “Single-Chain Silicates”) ou a formação de fios do tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ligados lateralmente entre si (Inossilicatos de Cadeia Dupla ou “Double-Chain Silicates”).

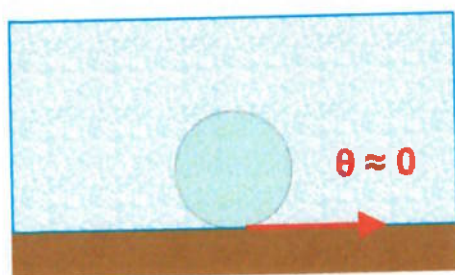
(***) Tectossilicato ou “Framework silicate” é o silicato no qual a proporção do Si^{4+} para o O^{2-} é tão alta que todos os tetraedros passam a ter seus vértices ligados entre si. Conseqüentemente se outros íons não substituírem o silício, a composição final fica sendo de SiO_2 [19].

Os oximinerais possuem uma acentuada hidrofilicidade (*) natural, isto é, uma grande tendência de serem “molhadas” pela água, devido à formação de pontes de hidrogênio, entre os átomos de oxigênio presentes nos minerais e os átomos de hidrogênio existentes nas moléculas de água [6].

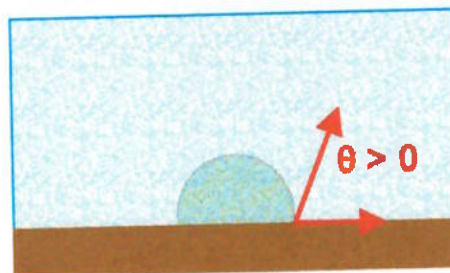
Uma maneira de se verificar se uma partícula tem características hidrofílicas ou hidrofóbicas (*) (tendência de repelir água de sua superfície) é através do valor do ângulo de contato entre a partícula mineral e uma bolha de ar presente no seio da solução (*Figura 6*). Deste modo, quanto maior for a hidrofobicidade do sólido, maior será o ângulo de contato, ou seja, maior será a propensão da partícula para ser carregada pela bolha.

Logo, conclui-se que os oximinerais, sendo bastante hidrofílicos, possuem ângulo de contato próximo de zero.

(*)A palavra *hidrofílica* vem do grego e é composta pela justaposição de dois vocábulos “Hydros”= água e “Phylos”=amigo, enquanto que a palavra *hidrofóbica*, contém o vocábulo grego “Phobos” = aversão, medo.



Mineral hidrofílico



Mineral hidrofóbico

Figura 6: Ângulo de Contato e Hidrofilicidade/Hidrofobicidade dos Minerais

Verifica-se que cada mol de água adsorvido na interface oximineral/água libera uma energia de 25 a 30 kJ.



3.3. Interação entre Oximinerais e Coletores Aniônicos

Os coletores são substâncias químicas que possuem uma estrutura molecular característica, composta por uma porção de natureza molecular (covalente) formada por uma cadeia orgânica (apolar) e por outra porção de natureza polar (iônica).

A porção polar pode apresentar diversas funções químicas e em solução sofre ionização. A porção molecular (apolar) não é ionizável e por causa das características elétricas das ligações covalentes é hidrofóbica, ou seja, não possui muita afinidade pela fase líquida. Assim, existindo no sistema uma interface sólido/gás (decorrente das bolhas de ar sopradas para dentro da célula de flotação), a molécula do coletor tenderá a se posicionar nesta interface, orientando sua porção apolar para que se mantenha em contato com o gás [21].

Os coletores distinguem-se em aniônicos e catiônicos, dependendo da carga iônica da sua porção polar, como por exemplo, as aminas (coletores catiônicos) e os ácidos graxos (coletores aniônicos).

Os coletores aniônicos de acordo com a função química da porção polar são subdivididos em:



Tabela 6: Divisão de coletores aniônicos segundo a função química da sua porção polar

| Tipos de Coletores | Fórmula estrutural |
|---|---|
| Ácidos Graxos e seus sabões | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{Na}^+ \end{array}$ |
| Tiocarbonatos ou xantatos | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{H}^+ \end{array}$ |
| Sulfatos de alcoila ou arila | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H}^+ \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ |
| Tióis (alcoois de enxofre) ou Mercaptana | $\text{R}-\text{S}-\text{H}^+$ |
| Tiouréias | $\begin{array}{c} \text{R}-\text{N} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{S}-\text{H}^+ \\ \parallel \\ \text{R}-\text{N} \end{array}$ |



| | |
|---|--|
| Ditiofosfastos ou Aerofloats | $\begin{array}{c} \text{R-O} \quad \text{S} \\ \quad // \\ \text{P} \\ \quad \\ \text{R-O} \quad \text{S-H}^+ \end{array}$ |
| Tiocarbamatos | $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \\ \quad // \\ \text{N-C} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{S-H}^+ \end{array}$ |

FONTE: [21 e 26]

Industrialmente é comum o uso de óleos naturais, como o “tall oil” (um subproduto da fabricação do papel), óleo de arroz e óleo de mamona. Todos estes óleos são misturas de ácidos graxos.

O ácido oléico é o principal constituinte do “tall oil” e também o mais empregado na flotação da apatita, por ser eficiente e possuir baixo custo [14].

Além do alto peso molecular, o ácido oléico possui dupla ligação, o que favorece a sua solubilidade em água.

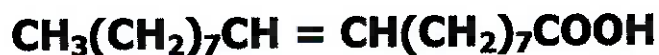


Figura 7: Fórmula estrutural do ácido oléico



Para um coletor aniônico transformar o caráter naturalmente hidrofílico de um oximineral em caráter hidrofóbico, é preciso que espécies do mesmo se concentrem na interface mineral/solução, ou melhor, *se adsorvam* no limite das fases sólida e líquida.

O fenômeno de adsorção positiva, ou simplificada, ocorre quando a porção líquida (ou “bulk”) encerra uma dada espécie química dissolvida (como por exemplo, cátion metálico, ânion do coletor e moléculas de amido) e há uma maior concentração dessa espécie na interface mineral/líquido do que em solução.

Existem dois tipos de adsorção: adsorção não-específica e adsorção específica.

A primeira (adsorção não-específica) caracteriza-se por um excesso da espécie química (ou adsorvato) na superfície da partícula (ou adsorvente) decorrente de atração eletrostática entre a espécie química e a partícula mineral que apresentam cargas superficiais opostas.

Trata-se, portanto, de interações mais fracas, de natureza não-específica e por isso, facilmente reversíveis. Além disso, conforme podemos verificar na *Tabela 7*, são interações que liberam uma energia inferior a 25-30 kJ, ou seja, insuficiente para a remoção total das moléculas de água ao redor da partícula mineral.

Esta espécie química adsorvida não-especificamente na interface sólido/líquido costuma ser chamada de eletrólito indiferente. Como exemplo poderíamos citar um cátion de sódio (Na^+) atraído por uma partícula carregada negativamente ou espécies de um coletor negativamente carregadas (ânion) atraídas por sítios positivos da interface mineral/solução.

Por mais que existam eletrólitos indiferentes na interface sólido/líquido, estes não são capazes de reverter o potencial zeta da partícula (a carga da partícula no plano de cisalhamento), isto é, se a partícula possui uma carga positiva, a presença



dos eletrólitos indiferentes negativos poderá apenas diminuir a magnitude desta carga, e quando muito zerá-la, jamais torná-la negativa.

A diminuição do potencial zeta e/ou sua redução a zero é feita por dois mecanismos:

- Adsorção do eletrólito indiferente como contra-íon na interface, visando manter a neutralidade elétrica do meio;
- Aumento da força iônica do meio, comprimindo a Dupla Camada Elétrica da partícula (DCE) e, conseqüentemente, diminuindo a magnitude do Potencial Zeta.

Já a adsorção específica é decorrente de interações espécie química/ mineral que apresentam natureza específica, tais como complexação, quelação, formação de sal, pontes de hidrogênio. Desta forma, são interações bem mais fortes, bem menos reversíveis e que liberam energia capaz de retirar as moléculas de água ao redor da partícula mineral (liberação de energia > 25-30 kJ/mol).

A espécie química que se adsorve especificamente na interface sólido/líquido é conhecida como íon determinador de potencial (IDP), e como o próprio nome sugere, dependendo de sua quantidade na interface, pode aumentar, diminuir, zerar e também reverter o Potencial Zeta da partícula mineral. Como exemplo podemos mencionar os íons H^+ e OH^- , oriundos da ionização da água e IDP para a maior parte dos sólidos existentes.[5], como ilustra a *Figura 8*:

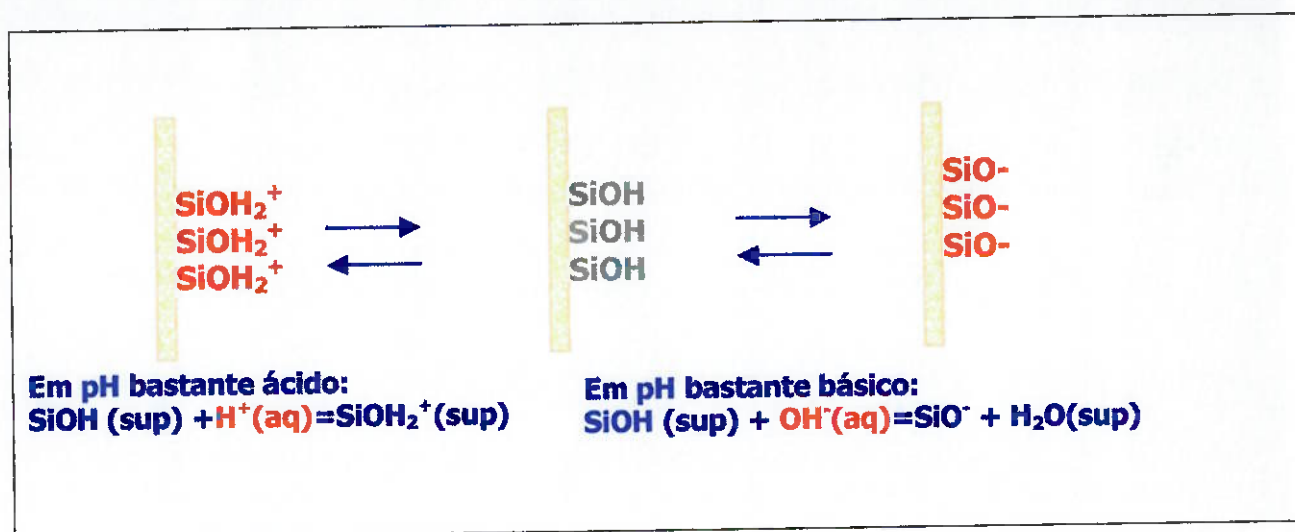


Figura 8: Aparecimento de cargas elétricas na interface do quartzo em função do pH do meio

Conforme sugere a *Figura 8*, há uma certa concentração particular de íons hidrogênio $[\text{H}^+]$, portanto um dado pH, para a qual o módulo do Potencial Zeta da partícula é nulo ($\psi_z=0$). Tal concentração especial de IDP é denominada Ponto Iso-Elétrico (PIE ou IEP de “Iso-Eletric-Point”), como nos mostra a *Figura 9*.

Continuando o mesmo raciocínio, identificaremos também uma certa concentração de íons hidrogênio $[\text{H}^+]$, um dado pH, para a qual o potencial superfície é nulo ($\psi_o=0$). Esta concentração particular é chamada de Ponto de Carga Zero (PCZ).

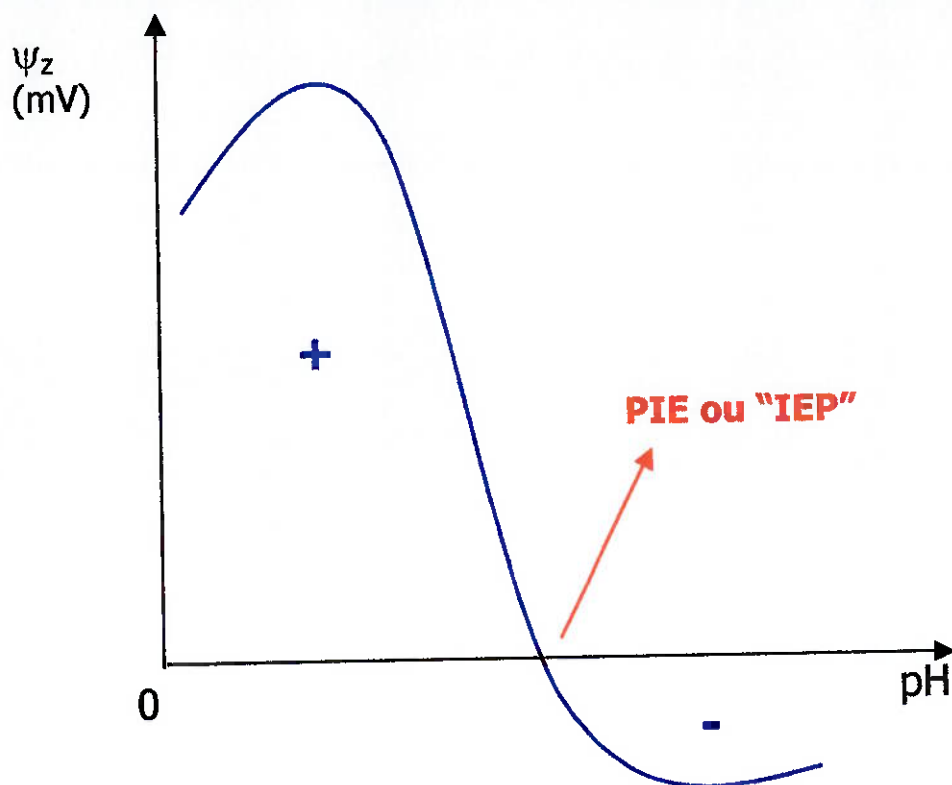


Figura 9: Influência dos IDP (H^+ e OH^-) no valor do potencial zeta de uma partícula mineral

Tabela 7: Interações Adsorvente/Adsorvato

| Tipos de Interação | | Energia Envolvida |
|-----------------------|----------------|------------------------------------|
| Atração eletrostática | Não-específica | < 20 kJ/mol |
| Pontes de Hidrogênio | Específica | 20-30 kJ/mol |
| Interação Química | | > 40 kJ/mol |
| Ligações hidrofóbicas | | 1 KT por grupo CH_2 presente (*) |

FONTE: Fenômenos Interfaciais, Leal Filho [5]



(*) Onde K é a constante de Boltzmann ($1,35 \times 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura absoluta (K).

Exemplo: para uma espécie química com 12 carbonos, a 25°C (298K), teremos uma energia da ordem de 29,7 kJ/mol. Portanto, superior à 25 kJ.

Como nas usinas brasileiras a flotação direta de apatita com coletor aniônico ocorre em meio alcalino, em $\text{pH} > 9,5$ e os oximinerais de ganga presentes no minério fosfático (silicatos, óxidos e sais semi-solúveis) possuem Ponto de Carga Zero (PCZ) em $\text{pH} < 10$, verifica-se que a interação não-específica é importante, porém não desempenha o principal papel na adsorção de coletores aniônicos sobre os minerais que compõem os fosfatos de origem ígnea, como nos esclarece Leal Filho em [1].

Logo a interação coletor aniônico/oximinerais é feita através de adsorção específica.

A *Figura 10* extraída de [1], ilustra muito bem as faixas de pH nas quais ocorrem os pontos de Carga Zero dos principais oximinerais de ganga existentes nos minérios fosfáticos.

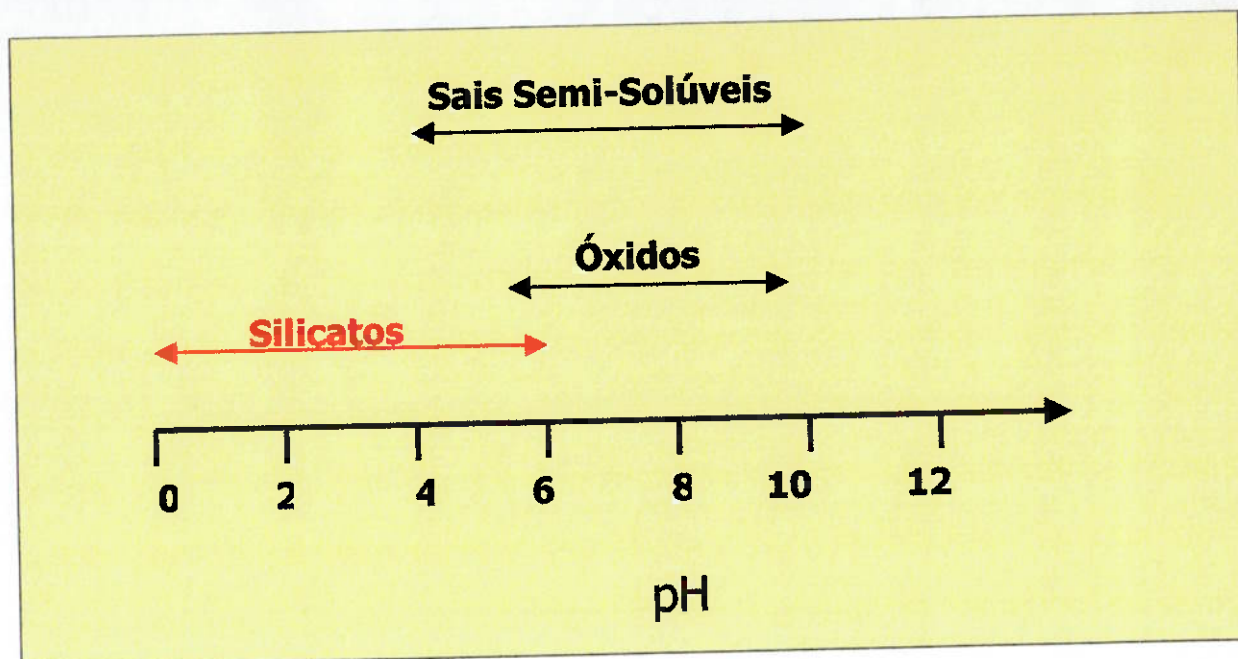


Figura 10: Faixas de pH onde se concentram os Pontos de Carga Zero (PCZ) dos principais silicatos, óxidos e sais semi-solúveis.

Podem ser distinguidos três mecanismos de interação entre o coletor oleato de sódio e oximinerais (silicatos, óxidos e minerais do tipo semi-solúveis, com a apatita, calcita e fluorita): Quimissorção, “Reação de Superfície” e “Precipitação no Bulk” [1,15].

A Quimissorção decorre de uma interação entre o ânion coletor e cátions da rede cristalina do mineral sem que estes sofram deslocamento de sua posição de origem. Há então, a formação de uma monocamada com entalpias de adsorção bastante altas (superiores a -70kJ), de modo que nem mesmo lavagem de água quente será capaz de removê-la. A remoção somente pode ser feita através de solubilização em meio ácido.

Este mecanismo está relacionado à solubilidade do mineral em questão. Quanto menos solúveis forem os minerais, mais eles se adequam à quimissorção. A Tabela 8, indica que os minerais de apatita apresentam uma tendência muito maior



de interagirem com o coletor aniônico através de quimissorção do que a calcita ou dolomita, uma vez que o logaritmo negativo da concentração do produto de solubilidade da apatita é muito maior, (portanto, solubilidade muito menor) do que o da calcita e o da dolomita.

Tabela 8: Solubilidade de alguns oximinerais

| Mineral | Produto de Solubilidade (*) |
|-----------------------|------------------------------------|
| Fluorapatita | 118 |
| Hidroxiapatita | 114 |
| Dolomita | 16,7 |
| Calcita | 8,4 |

FONTE: [1]

(*) Faixa de 22-25°C, diluição infinita, resultados expresso sob forma do logaritmo negativo da concentração do produto de solubilidade.

A “Reação de Superfície” refere-se à interação coletor/mineral, na qual os cátions saíam de suas posições de origem na rede cristalina do mineral e reagiriam com os ânions dos coletores a uma distância muito próxima da interface, havendo ali a precipitação do sal oleato de cálcio. Diferente do mecanismo anterior (Quimissorção), há a formação de múltiplas camadas do sal precipitado, sendo estas possíveis de serem removidas com água quente, já que a entalpia de adsorção é próxima de -45 kJ/mol. Observa-se que este mecanismo mostra-se o mais apropriado para se explicar a interação coletor/calcita e a coletor/dolomita do que a Quimissorção.



A “Reação de Superfície” é o mecanismo de interação envolvido na ativação de silicatos por hidroxocomplexos de cálcio e magnésio durante a flotação aniônica direta da apatita, como será visto com maior detalhe no item 3.4..

A “Precipitação no Bulk” diz respeito à interação que ocorre no seio (“bulk”) da solução entre os cátions metálicos (cálcio e magnésio) e os ânions coletores (oleato), havendo a formação de minúsculos cristais de oleato de cálcio ou magnésio, que posteriormente, irão se agregar às partículas minerais por atração eletrostática ou forças de Van der Waals. Este tipo de interação possui entalpias mais baixas, na faixa de -25 a -30 kJ e portanto, podem ser desfeitas através de meios físicos, como escrubagem.

A “Precipitação no Bulk” é o fenômeno responsável pela interação oleato/óxidos e como mostrou Leal Filho em sua Tese de Livre-Docência [1] também o causador de grande parte da interação oleato/silicatos. Todavia, não será abordada neste trabalho, visto que o mesmo visa à compreensão e verificação da influência dos hidroxocomplexos de cálcio e magnésio na seletividade da separação apatita/silicatos e como já dito, a interação oleato/silicatos se dá pelo mecanismo de “Reação de Superfície”.

Haverá precipitação do oleato de cálcio ou magnésio, seja na interface ou no seio da solução se a seguinte desigualdade for verdadeira (Regra dos sais insolúveis de Taggart):

$$[X^{2+}]x[R-COO^{-}]^2 > K_{sp}$$

onde:

$[X^{2+}]$ = concentração total de íon “X” representando o cálcio ou o magnésio na solução

$[R-COO^{-}]$ = concentração total de ânion oleato na solução

K_{sp} = produto de solubilidade do oleato de “X” (cálcio ou magnésio)

FONTE: [1] (modificado)



A Tabela 9 resume a explicação acima sobre os três mecanismos de interação coletor aniônico/oximinerais.

Tabela 9: Mecanismos de Interação entre coletores aniônicos e oximinerais

| Mecanismo | Interação Mineral/ Coletor | ΔG de Adsorção | Reversibilidade da Adsorção | Minerais a que se Aplica |
|------------------------------------|---|---|---|---|
| Quimissorção | <ul style="list-style-type: none"> - Interação entre $A^- (*)$ e sítios $M (**)$ na rede cristalina dos minerais - Uma única camada | $\Delta G > -50 \text{ kJ/mol}$ | Solubilização em meio ácido | Apatita, Anatásio, Perovskita, Diopsídio, Fluorita, Magnetita, Barita, Goethita e Granada |
| "Reação de Superfície" | <ul style="list-style-type: none"> - Precipitação do Sal $MA (***)$ na superfície dos minerais - Multicamadas | $\Delta G \approx -45 \text{ kJ/mol}$ | Reversível por lavagem com água quente ($> 100^\circ \text{C}$) | Calcita, Dolomita, Quartzo e Minerais micáceos |
| "Precipitação no Bulk" + Agregação | <ul style="list-style-type: none"> - Formação de colóides hidrofóbicos entre A^- e M no "bulk" - Deposição dos colóides na superfície por agregação | $\Delta G \approx - (20/30) \text{ kJ/mol}$ | Remoção dos colóides hidrofóbicos da superfície através de escubagem ou ultrassom | Quartzo e Minerais micáceos |



(*) A⁻: ânion coletor

(**) M: cátion metálico

(***) MA: sal hidrofóbico formado pela interação entre A⁻ e M

3.4. Ativação dos Silicatos durante a Flotação Aniônica Direta da Apatita

Nos circuitos industriais de flotação de fosfatos, a água da flotação contém apreciável quantidade de cátions metálicos, entre se destacam o cátion Ca^{2+} e o cátion Mg^{2+} .

Estas espécies químicas, segundo Leal Filho [1], provêm de fontes diversas, como:

- A geoquímica da região;
- A solubilização de minerais da família dos sais semi-solúveis presentes na polpa de minério, como por exemplo, a calcita, a dolomita e a apatita;
- O fenômeno da troca de cátions próprio dos filossilicatos (capacidade de trocas de cátions ou CTC), como por exemplo, a mica.

Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} dependendo do pH da água de processo sofrem reações de hidrólise e (semelhante ao visto no item 3.3.) se apresentam na forma das seguintes espécies, respectivamente:

- $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{CaOH}^+(\text{aq})$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$;



■ $Mg^{2+}(aq)$, $MgOH^+(aq)$ e $Mg(OH)_2(s)$.

As Figuras 12 e 13 retiradas de [14] indicam em que faixas de pH há maior tendência de formação de cada uma dessas espécies químicas. Estas espécies químicas são chamadas de *complexos* quando resultam da combinação de duas ou mais espécies simples que também existem de forma independente na solução. Usualmente os complexos são compostos por íons negativos ou positivos. No entanto, há também complexos formados por moléculas [23].

Se a flotação for conduzida em faixas de pH, onde os íons metálicos estão na forma de hidroxocomplexos, verifica-se que ocorre interação do tipo pontes de hidrogênio entre os sítios contendo oxigênio presentes na interface quartzo/solução e as espécies $CaOH^+(aq)$ e $MgOH^+(aq)$ (Figura 11).

Esta interação apresenta entalpias da ordem de -40 kJ/mol e é de natureza específica, por conseguinte, sempre acontece reversão do potencial zeta das partículas, isto é os silicatos que no pH de flotação ($pH > 9,5/10$) apresentariam carga negativa (no plano de cisalhamento), passam a exibir carga positiva, por causa da adsorção dos hidroxocomplexos [1,14].

Os hidroxocomplexos de cálcio e magnésio, uma vez na superfície dos minerais de canga silicatados, os ativam, permitindo a interação oleato/mineral por “Reação de Superfície”, ou seja, há a precipitação dos sais oleato de cálcio e oleato de magnésio a uma distância muito próxima da interface.

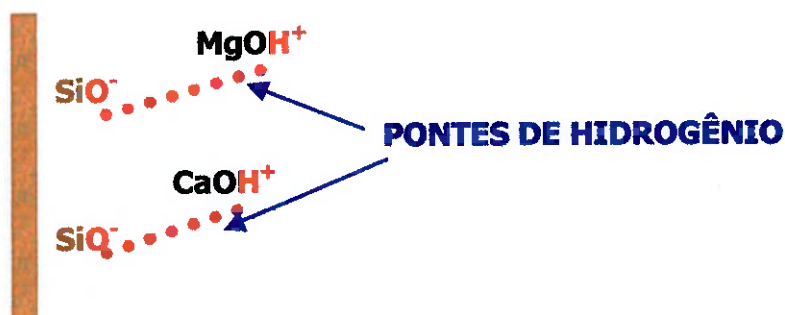


Figura 11: Interação hidrocomplexo/silicato por pontes de hidrogênio



Um exemplo prático dos problemas decorrentes da ativação dos Silicatos é comentado por Leal Filho em [4]. Durante a Flotação do minério da Serrana, a seletividade da separação apatita/ganga apresentou uma queda acentuada quando os teores de cálcio e magnésio na polpa sofreram aumento de 10 vezes.

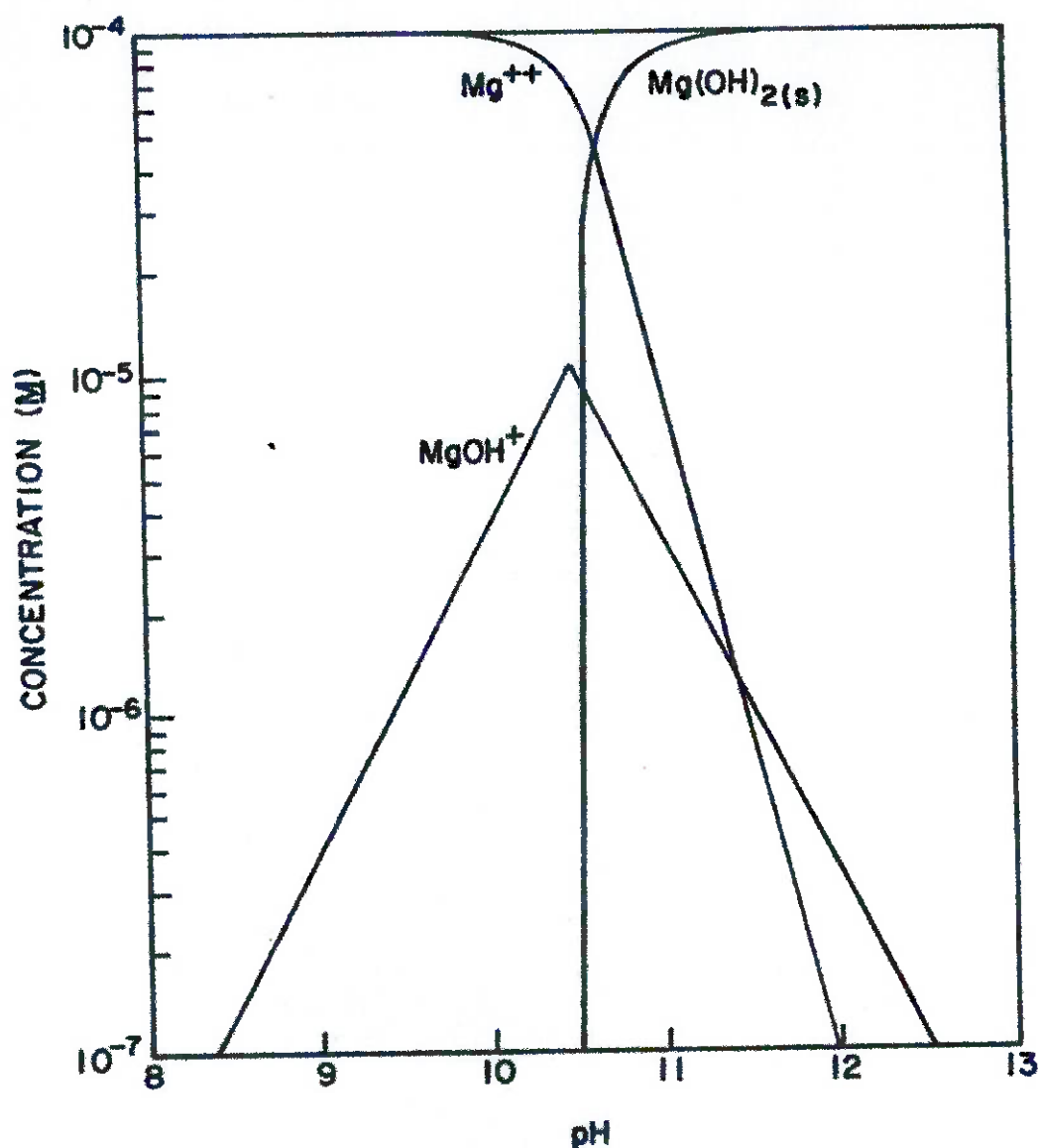


Figura 12: Diagrama de distribuição da concentração das espécies químicas Mg^{2+} , $MgOH^+$ e $Mg(OH)_2$ em função do pH da solução [14].

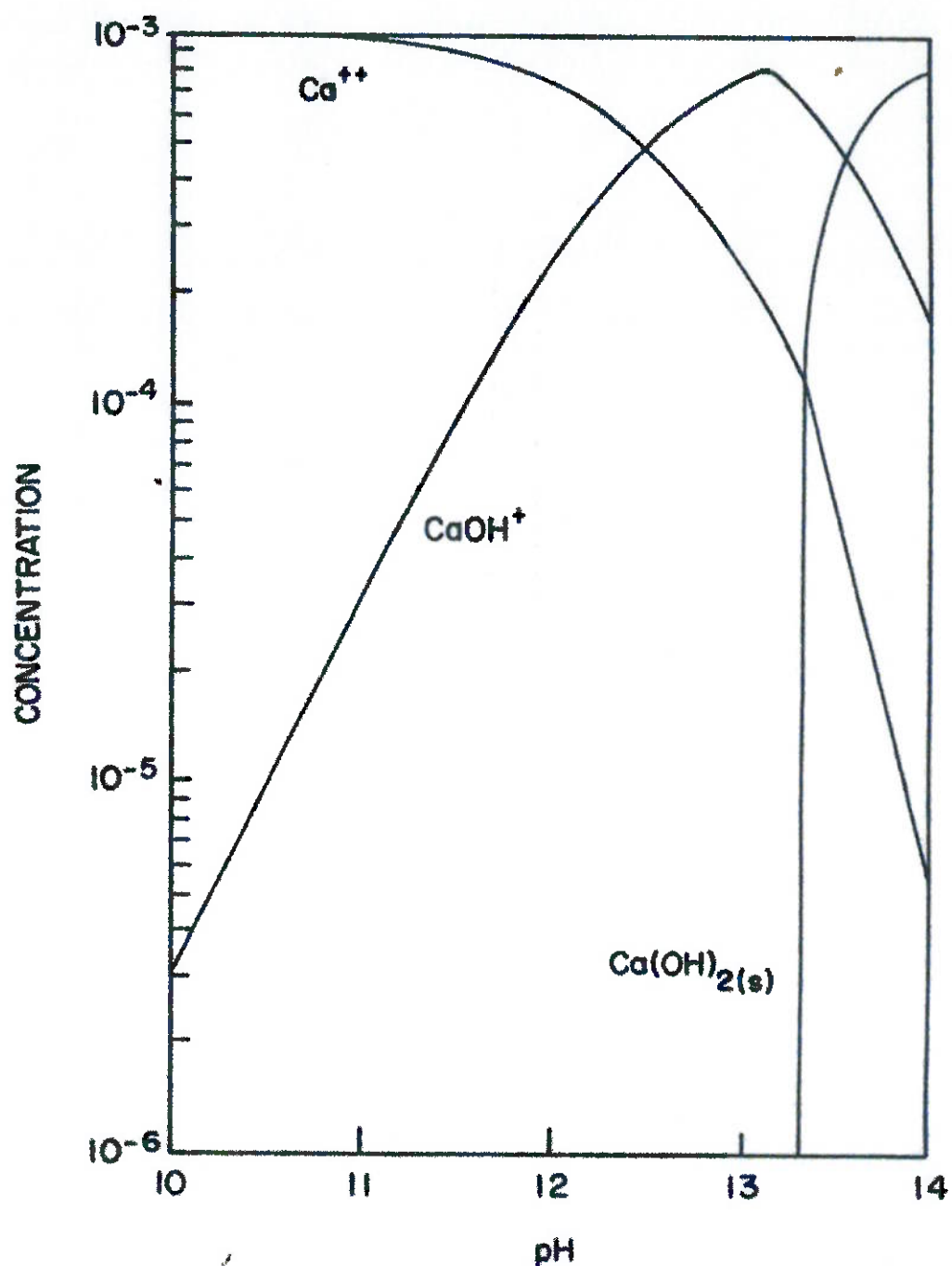


Figura 13: Diagrama de distribuição da concentração das espécies químicas Ca^{2+} , CaOH^+ e Ca(OH)_2 em função do pH da solução [14].



4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Como representantes da classe dos silicatos no estudo do mecanismo de ativação de silicatos na flotação por influência dos hidroxocomplexos foram escolhidos os dois seguintes minerais: quartzo e flogopita (filossilicato pertencente ao Grupo das micas).

O quartzo e a flogopita foram selecionados por serem minerais de ganga presentes em quantidades significativas nos “minérios problema” das grandes empresas brasileiras produtoras de concentrados fosfáticos, como o quartzo da Copebrás, Fosfértil, Ultrafértil e a flogopita da Serrana.

A mica, no entanto, também foi escolhida pelo fato de apresentar uma característica particular e bastante importante que favorece a sua flotação no lugar da apatita. Este filossilicato têm a capacidade de liberar íons metálicos, entre eles o Ca^{2+} e Mg^{2+} , presentes entre suas placas, auxiliando então a formação de hidroxocomplexos de cálcio e magnésio no pH de flotação ($\text{pH} > 9,5/10$) e a conseqüente interação mica/ácido graxo. Este mecanismo é chamado de Capacidade de Troca de Cátions (CTC) [20].

A metodologia experimental seguida neste trabalho consistiu na realização de medidas de potencial zeta destes dois silicatos e ensaios de flotação em condições diferentes quanto ao pH e concentrações de cálcio (pCa) e magnésio (pMg).

Observa-se que os resultados dos ensaios identificados neste trabalho por Série Q.I., Série Q.II. e Série F.II. foram fornecidos pelo Professor Leal Filho [1].

Desta forma, através dos valores de potencial zeta, foi possível se compreender o que ocorria na superfície dos minerais, verificar a formação dos



hidroxocomplexos de cálcio e magnésio responsáveis pela flotação do quartzo e da mica. Também foi possível a determinação de faixas de pCa, pMg e pH nas quais este mecanismo de ativação de silicatos é mais intensa.

Os ensaios (exceto os de flotação em bancada) foram realizados no *Laboratório de Físico-Química de Interfaces (LFQI) do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP*, criado e coordenado pelo *Prof. Dr. Laurindo Leal Filho*.

Além do equipamento para determinação de potencial zeta (Zetasizer 3000) e do aparato para ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado, o LFQI colocou à disposição da aluna phmetro (Modelo B374, da Micronal) balanças, vidraria e todo o material de consumo (água bidestilada e reagentes químicos) para a realização deste trabalho.



Figura 14: Vista parcial do LFQI - bancada para homogeneização de amostras

A *Tabela 10* apresenta um resumo da metodologia e condições experimentais empregadas.



Tabela 10: Técnicas e condições experimentais empregadas na pesquisa do mecanismo de ativação dos silicatos no processo de flotação

| Minerais Utilizados | Ensaaios de Flotação | Medidas de Mobilidade Eletroforética/Potencial Zeta |
|----------------------------|---|---|
| Quartzo | <ul style="list-style-type: none"> - <i>Equipamento:</i> Célula de Flotação de laboratório Denver - <i>Coletor:</i> Ácido oléico - <i>Reguladores de pH:</i> NaOH, HCl - <i>Ativadores:</i> $MgCl_2$ e $CaCl_2$ - <i>Granulometria do Quartzo:</i> -100# +400# (<0,149 mm e >0,037 mm) | <ul style="list-style-type: none"> - <i>Equipamento:</i> Zetasizer 3000 - <i>Reguladores de pH:</i> NaOH, HCl - <i>Ativadores:</i> $MgCl_2$ e $CaCl_2$ - <i>Granulometria do Quartzo:</i> -600# Tyler (<< 0,037 mm) |
| | <p><i>Tratamento dos Resultados:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Gráfico: Recuperação X pH - Gráfico: Recuperação X pCa - Gráfico: Recuperação X pMg: | <p><i>Tratamento dos Resultados:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Gráfico: Potencial zeta X pH - Gráfico: Potencial zeta X pCa - Gráfico: Potencial zeta X pMg: |
| Flogopita (Mica) | <ul style="list-style-type: none"> - <i>Equipamento:</i> (Microflotação) Tubo de Hallimond - <i>Coletor:</i> Ácido oléico - <i>Reguladores de pH:</i> NaOH, HCl - <i>Ativadores:</i> $MgCl_2$ e $CaCl_2$ - <i>Granulometria da Flogopita:</i> -100# +400# (<0,149 mm e >0,037 mm) | <ul style="list-style-type: none"> - <i>Equipamento:</i> Zetasizer 3000 - <i>Reguladores de pH:</i> NaOH, HCl - <i>Ativadores:</i> $MgCl_2$ e $CaCl_2$ - <i>Granulometria da Flogopita:</i> -400# Tyler (< 0,037 mm) |
| | <p><i>Tratamento dos Resultados:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Gráfico: Recuperação X pCa - Gráfico: Recuperação X pMg: | <p><i>Tratamento dos Resultados:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Gráfico: Recuperação X pCa - Gráfico: Recuperação X pMg: |



4.1. Estudo da Ativação do Quartzo por cálcio e magnésio

4.1.1. Ensaios de Flotação em bancada

4.1.1.1. Aquisição, preparação e caracterização das amostras de quartzo e reagentes

4.1.1.1.1. Amostras de Quartzo

Amostras de 300 g de quartzo acondicionadas em sacos plásticos foram utilizadas nos ensaios de flotação em bancada (no *Laboratório de Tratamento de Minerais, LTM do Departamento de Engenharia de Minas da USP*).

Estas amostras são provenientes da Mineração Jundu e foram preparadas no Laboratório de Físico-química de Interfaces da seguinte forma:

Primeiramente foi feita a homogeneização em pilha alongada da areia da Jundu (foi fornecido um lote de 100 kg de amostra de areia AB-50) e foram retiradas alíquotas de 1kg para ensaios de moagem à seco.

Após a cominuição em moinho de porcelana por 60 minutos, o produto foi peneirado a 65# Tyler (0,210 mm), sendo fração retida nesta malha novamente submetida à moagem juntamente com alimentação nova.



A etapa seguinte foi a de acréscimo de água de torneira (SABESP) ao passante de modo a se formar uma polpa. Esta polpa foi então, deslamada e o “underflow” secado em estufa (40°C) e homogeneizado em pilhas alongadas. Destas pilhas, foram removidas alíquotas de 300 g e finalmente guardadas em sacos plásticos.

Os resultados de análise química (apresentados na *Tabela 11*) e análise mineralógica qualitativa da amostra de quartzo foram obtidas respectivamente, por fluorescência de raios-X e por difração de raios-X no *Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP (Anexo)*.

Tabela 11: Análise Química da Amostra de Quartzo após Preparação

| Óxidos | Teor (%) |
|--------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 100 |
| Al ₂ O ₃ | <0,01 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,02 |
| MnO | <0,01 |
| MgO | 0,01 |
| CaO | <0,01 |
| Na ₂ O | <0,01 |
| K ₂ O | <0,01 |
| TiO ₂ | 0,02 |
| P ₂ O ₅ | 0,01 |
| Cr ₂ O ₃ | <0,01 |



Já a análise granulométrica (*Tabela 12*) foi realizada por peneiramento a úmido.

Tabela 12: Distribuição Granulométrica da Amostra de Quartzo após Preparação

| Peneira Série ABNT | Abertura (mm) | Retido Simples (%) | Acumulado Acima (%) | Passante (%) |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| 70 | 0,210 | 0,23 | 0,23 | 99,77 |
| 100 | 0,150 | 8,68 | 8,91 | 91,09 |
| 140 | 0,105 | 38,18 | 47,09 | 52,91 |
| 200 | 0,075 | 17,98 | 65,07 | 34,93 |
| 270 | 0,053 | 16,30 | 81,37 | 18,63 |
| 325 | 0,044 | 7,43 | 88,80 | 11,20 |
| 400 | 0,037 | 3,92 | 92,72 | 7,28 |
| -400 | | 7,28 | 100,0 | 0,00 |



4.1.1.1.2. Água Bidestilada

Para conseguirmos verificar a influência dos íons de cálcio e magnésio na flotação dos silicatos, foi preciso existir um controle rigoroso dos íons nas soluções. Desta maneira, optou-se em todo o trabalho, pela utilização de água duplamente destilada.

O destilador usado é o Deionizador Permutation da E.J. Krieger & Cia Ltda, existente no LFQI.

A água bidestilada foi analisada pelo *Laboratório de Análises Químicas da Associação Brasileiras de Cimento Portland (ABCP)*, pelo método de espectrometria de absorção atômica. Sendo as concentrações de cálcio, magnésio, ferro e alumínio da águas muito baixas, estes elementos químicos não puderam ser detectados pelo método.



Figura 15: Aparelhagem para obtenção de água bidestilada (LFQI)



4.1.1.1.3. Coletor

Utilizou-se nos ensaios de flotação ácido oléico P. A. produzido pela Synth.

Como o ácido oléico é muito pouco solúvel em água, foi preciso saponificá-lo de forma a aumentar sua solubilidade. Logo, foram preparadas soluções de oleato de sódio 1% (1g de oleato em 100 ml de solução) através da reação do ácido oléico com hidróxido de sódio P. A., produzido pela Merck, seguindo-se as seguintes etapas:

Primeiramente em um béquer, pesava-se 5 g de ácido oléico.

Depois se adicionava 20 ml de água destilada, sendo então esta mistura heterogênea óleo/água em seguida, titulada com solução de NaOH (0,25 molar) até o pH 11.

O cálculo para a determinação da normalidade desta solução encontra-se no *Memorial de Cálculo* deste trabalho.

Por fim, a solução era diluída para 500 ml em balão, tinha seu pH corrigido para 11,0-11,2 e era submetida à contínua agitação até apresentar uma completa dissolução das gotas de óleo na água, tornando-se uma solução límpida e de coloração amarelada. Caso contrário, se a solução apresentasse pequenas micelas (aparentemente, como fragmentos de sabão), seria preciso refazer a preparação do oleato de sódio.



4.1.1.1.4. Soluções com diferentes concentrações de Cálcio

Para a preparação das soluções de diferentes concentrações de cálcio, foi usado o cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P.A.) fabricado pela Dinâmica Reagentes Analíticos e a água bidestilada produzida pelo LFQI.

Foram preparados para os ensaios de flotação em bancada três baldes, contendo cada um 5 litros de solução com quantidades diferentes de íon Ca^{2+} conforme nos mostra a *Tabela 13*. Para facilitar a expressão das concentrações de CaCl_2 , os expoentes negativos da base 10 foram substituídos pelo termo pCa que é o logaritmo negativo da concentração de cálcio presente na solução. Utiliza-se, portanto, uma notação semelhante à proposta pelo químico Sørensen [22] para evitar o uso de concentrações de H^+ com expoentes negativos (pH).

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}]$$

A determinação das massas de cloreto de cálcio necessárias à preparação destas três soluções foi feita a partir de cálculos estequiométricos, levando em consideração naturalmente o grau de pureza do reagente. Estes cálculos são explicados no *Memorial de Cálculo* (9.2.) deste trabalho.



Tabela 13: Preparação das Soluções de Cloreto de Cálcio para os ensaios de flotação em bancada

| Soluções | pCa | Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Pura (*) (g) | Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Impura (**) (g) | Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (***) (g) |
|----------|------|---|--|--|
| Água A | 2,12 | 0,842 | 1,111 | 5,554 |
| Água B | 2,62 | 0,266 | 0,351 | 1,756 |
| Água C | 3,12 | 0,084 | 0,111 | 0,555 |

FONTE: [1]

(*) Massa pura de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 1 l de água bidestilada.

(**) Massa impura de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 1 l de água bidestilada.

(***) Massa impura de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 5 l de água bidestilada.



Figura 16: Cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P.A.), cloreto de sódio e cloreto de magnésio utilizado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A.) empregados no trabalho



4.1.1.1.5. Soluções com diferentes concentrações de Magnésio

Seis soluções com diferentes concentrações de magnésio foram preparadas da mesma forma que as soluções de cálcio, descrita no item acima (4.1.1.1.4).

Lembramos que:

$$pMg = -\log [Mg^{2+}]$$

O cloreto de magnésio utilizado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ P.A.) foi fabricado pela Synth e a água bidestilada feita no LFQI.

Na *Tabela 14* temos os valores de massa do sal usados nas soluções.

Já os cálculos estão no item 9.3. do *Memorial de Cálculo*.

Tabela 14: Preparação das Soluções de Cloreto de Magnésio para os ensaios de flotação em bancada

| Soluções | pMg | Massa de $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ Pura(**) (g) | Massa de $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ Impura (***) (g) | Massa de $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ (****) (g) |
|------------|------|--|--|--|
| Água D | 2,12 | 0,723 | 0,726 | 3,630 |
| Água E | 2,62 | 0,229 | 0,230 | 1,148 |
| Água F | 3,12 | 0,072 | 0,073 | 0,363 |
| Água G | 3,62 | 0,023 | 0,023 | 0,115 |
| Água H | 4,12 | 0,007 | 0,007 | 0,036 |
| Água I | 5,12 | 0,001 | 0,001 | 0,004 |
| Água J (*) | 6,12 | | | |

(*) Observa-se que água J apresenta uma quantidade tão pequena de íons Mg^{2+} , que pode ser considerada uma água destilada.

(**) Massa pura de $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ dissolvida em 1 l de água bidestilada.



(*) Massa impura de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 1 l de água bidestilada.**

(**) Massa impura de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 5 l de água bidestilada.**

Nota-se que este volume é o indicado para a realização de maneira adequada de dois ensaios de flotação em bancada.



Figura 17: Utilização de Balança Analítica (LFQI) para determinação da massa de cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A.)



4.1.1.2. Realização dos Ensaios

Os ensaios de flotação de quartzo em bancada foram executados em célula Denver (Laboratório de Tratamento de Minerais, LTM) com rotação de 1.200 rpm.

Os ensaios foram divididos da seguinte maneira:

■ Ensaios de Flotação para estudo da influência dos íons de Cálcio:

- **Série Q.I.:** Ensaios com pCa constante = 3,12 (Água C, *Tabela 13*) e variação do pH de Flotação (*Tabela 15*)
- **Série Q.II.:** Ensaios com pH constante = 10,5 e variação do pCa de Flotação (*Tabela 13*)

■ Ensaios de Flotação para estudo da influência dos íons de Magnésio:

- **Série Q.III.:** Ensaios com pMg constante = 3,12 (Água F, *Tabela 14*) e variação do pH de Flotação (*Tabela 15*)
- **Série Q.IV.:** Ensaios com pH constante = 10,5 e variação do pMg de Flotação (*Tabela 14*)

O procedimento seguido nas duas rotas de flotação era o mesmo. Primeiramente colocava-se uma amostra com 300 g de quartzo em uma cuba de 1,5 l.

Em seguida, adicionava-se 1,2 l de água com uma dada concentração bem controlada de cátions metálicos, fazendo com que o volume da polpa estivesse sempre na faixa 1,38 – 1,4 l.

A temperatura da solução também era anotada.



O rotor era acionado, sendo depois acrescentado 12 ml de oleato de sódio 1% (, cuja preparação foi explicada em 4.1.1.1.3). A concentração deste coletor na flotação era de 100 ml/l.

Em seguida acertava-se o pH no valor adequado e logo após acionava-se o cronômetro para marcar um minuto de condicionamento.

Ambos produtos, flutuado e afundado eram então filtrados, secados em estufa e pesados.

Por último foram calculadas as recuperações mássicas de cada ensaio e calculadas as médias aritméticas, já que cada ensaio foi realizado duas vezes.

Observa-se que antes da realização de tais experimentos, foi preciso se fazer vários “ensaios-testes”, para realmente ser possível manusear a célula de forma adequada e obter resultados confiáveis.

Tabela 15: Valores de pH utilizados nos ensaios de flotação em bancada

| pH |
|------|
| 7,5 |
| 8,5 |
| 9,5 |
| 10,5 |
| 11,5 |



Figura 18: Preparação dos ensaios de flotação do quartzo em bancada



Figura 19: Condicionamento da polpa por um minuto



Figura 20: Ensaio de Flotação até à exaustão



4.1.2. Medição do Potencial Zeta

4.1.2.1. Preparação das Amostras de Quartzo e dos Reagentes

4.1.2.1.1. Amostras de Quartzo

Através do equipamento Zetasizer 3000, fabricado pela Malvern Instruments, foi possível a medição do Potencial Zeta (carga no plano de cisalhamento) das partículas de quartzo em soluções com diferentes pH, pCa e pMg.

Para que o Zetasizer apresente bons resultados, é necessário que as partículas minerais tenham tamanho inferior a 37 μm (ou seja, sejam passantes em 400 #).

Portanto, foi preciso preparar as amostras de quartzo fornecidas pela Jundu Mineração para as medições. Fez-se então, um peneiramento a úmido com tela de 600 # Tyler (0,020 mm), sendo ambos os produtos (“oversize” e “undersize”) posteriormente filtrados e secados (em estufa) .

A fração passante em 600 # Tyler foi homogeneizada em pilha cônica e por fim foram retiradas alíquotas de quartzo de 0,5g e guardadas em pacotinhos de papel.



4.1.2.1.2. Solução de Eletrólito de Suporte

Os íons em solução, como por exemplo, o H^+ e o OH^- , oriundos da ionização da água comprimem a Dupla Camada elétrica (DCE) ao redor das partículas minerais, diminuindo a sua espessura.

Quanto maiores forem as cargas dos íons e/ou maiores forem suas concentrações na solução (maior força iônica (*)), mais a DCE será comprimida. Esta compressão causa, conseqüentemente uma diminuição na magnitude do potencial zeta medido.

(*) A força iônica (I) é uma grandeza que quantifica esta influência dos íons em solução sobre a DCE ao redor das partículas.

$$I = 0,5 \times \sum (z_i^2 \times c_i)$$

onde:

z_i = carga do íon "i"

c_i = concentração do íon "i"

Esta discrepância dos valores medidos de potencial zeta é mais acentuada em soluções bastante ácidas (pH bastante baixo) e em soluções bastante básicas (pH bastante alto), já que nestas condições a força iônica é bem maior (como demonstrado através de equações no *Memorial de Cálculo, item 9.4.*) que em outras faixas de pH.

Logo, no trabalho foi necessária a utilização de soluções aquosas de um eletrólito de suporte (com uma dada concentração) ao invés de simplesmente água bidestilada para a medição do potencial zeta das partículas de quartzo, de forma a



equiparar os valores de força iônica e assim garantir medidas de potencial igualmente corrigidas e confiáveis em todas as faixas de pH.

O eletrólito de suporte empregado foi o cloreto de sódio P.A., produzido pela ACS Reagente Analítico.

Em balões de vidro de 1 l foram então, preparadas soluções de NaCl de concentração 10^{-3} mol/l a partir de uma solução-mãe de 10^{-1} mol/l (o cálculo da massa de NaCl encontra-se no item 9.5 do Memorial de Cálculo deste trabalho).

4.1.2.2. Realização das Medições

Foram realizadas três séries de medições de potencial zeta no Zetasizer 3000:

- **Série Q.a.:** medições do potencial zeta do quartzo em soluções com $pCa=$ $pMg= 5$ e pH variável;
- **Série Q.b.:** medições do potencial zeta do quartzo em soluções com $pCa=$ 5, pH= 10,5 e pMg variável;
- **Série Q.c:** medições do potencial zeta do quartzo com $pMg=5$, pH=10,5 e pCa variável.

Para a *Série Q.a.* foram efetuadas as seguintes etapas experimentais. Primeiramente foram selecionados seis béqueres de 250 ml. Em cada um, foi colocado um pacotinho correspondente a 0,5 g de quartzo (4.1.2.1.1.).

Em seguida, foram adicionadas à solução de NaCl 10^{-3} M, as massas de cloreto de cálcio e de cloreto de magnésio indicadas na *Tabela 16*.



Após leve agitação do balão volumétrico, (1000 ml /6) 166 ml desta solução de pCa e pMg iguais a 5 foram acrescentadas no primeiro béquer.

A suspensão teve então seu pH corrigido para 1 e foi posteriormente injetada na célula capilar do Zetasizer 3000.

O equipamento foi programado para executar 5 conjuntos de 10 medidas de potencial zeta, apresentando então como potencial zeta das partículas de quartzo nestas condições, a média de 50 medidas.

O mesmo procedimento acima descrito foi seguido nos demais 5 béqueres, corrigindo-se porém o pH da solução para respectivamente 3; 5; 8; 10,5 e 11,5.

A *Tabela 16* apresenta as massas calculadas dos reagentes e a faixa de pH utilizadas nesta Série. O cálculo foi feito conforme mostra o item 9.2 do *Memorial de Cálculo*.

As Séries *Q.b.* e *Q.c.* foram executadas com rotina semelhante à *Série Q.a.* Eram preparadas respectivamente suspensões com diferentes massas de cloreto de magnésio e cloreto de cálcio e o pH das mesmas era sempre corrigido para 10,5.

As *Tabelas 17 e 18* trazem os valores de massa calculados para a preparação das suspensões.

É importante ressaltarmos neste item, o cuidado que se teve em manter a célula de mobilidade (3.1.) limpa após cada utilização do equipamento.

Sendo feita de cristal e extremamente delicada qualquer risco, sujeira ou partícula mineral que eventualmente se depositasse na célula poderia atrapalhar o bom andamento dos trabalhos [1, 24 e 25].

A limpeza era feita cuidadosamente com lenços de papel, detergente neutro, água destilada, álcool e limpador de cachimbo.

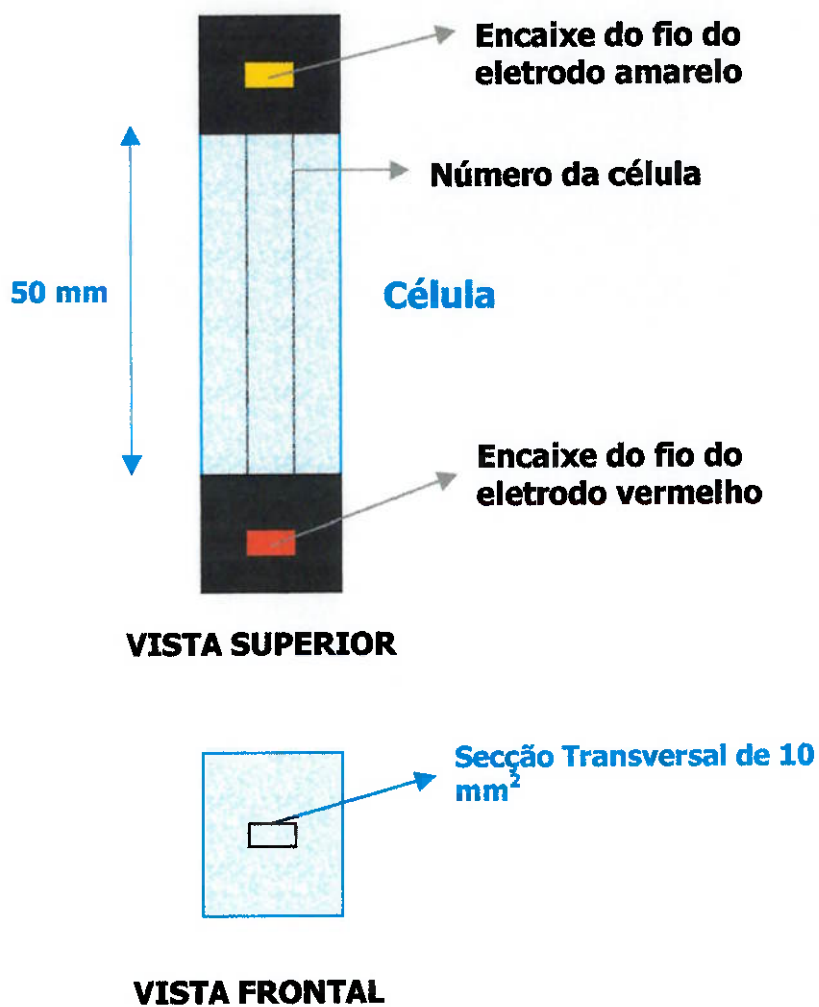


Figura 21: Vista Superior e frontal da célula de mobilidade eletroforética do equipamento Zetasizer 3000



Tabela 16: Preparação das Soluções de diferentes pH e pCa e pMg iguais a 5 (Série Q.a.)

| pH | Íon de Cálcio | | | Íon de Magnésio | | |
|------|---------------|---|---|-----------------|---|--|
| | pCa | Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Pura (g) | Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Impura (*) (g) | pMg | Massa de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Pura (g) | Massa de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Impura (**) (g) |
| 1 | 5 | 0,00111 | 0,00146 | 5 | 0,00001 | 0,00001 |
| 3 | | | | | | |
| 5 | | | | | | |
| 8 | | | | | | |
| 10,5 | | | | | | |
| 11,5 | | | | | | |

(*) Massa impura de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 1 l de solução de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

(**) Massa impura de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 1 l de solução de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

Tabela 17: Preparação das Soluções de diferentes pMg e pCa=5 e pH=10,5 (Série Q.b.)

| pH | Íon de Cálcio | | | Íon de Magnésio | | |
|------|---------------|---|---|-----------------|---|--|
| | pCa | Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Pura (g) | Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Impura (*) (g) | pMg | Massa de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Pura (g) | Massa de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Impura (**) (g) |
| 10,5 | 5 | 0,00111 | 0,00146 | 2 | 0,01000 | 0,01004 |
| | | | | 3 | 0,00100 | 0,00100 |
| | | | | 4 | 0,00010 | 0,00010 |
| | | | | 5 | 0,00001 | 0,00001 |

(*) Massa impura de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 1 l de solução de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

(**) Massa impura de $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 1 l de solução de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.



Tabela 18: Preparação das Soluções de diferentes pCa, pMg=5 e pH=10,5 (Série Q.c.)

| pH | Íon de Cálcio | | | Íon de Magnésio | | |
|------|---------------|--|--|-----------------|--|---|
| | pCa | Massa de CaCl ₂ .2H ₂ O Pura (g) | Massa de CaCl ₂ .2H ₂ O Impura (*) (g) | pMg | Massa de MgCl ₂ .2H ₂ O Pura (g) | Massa de MgCl ₂ .2H ₂ O Impura (**) (g) |
| 10,5 | 2 | 1,11000 | 1,46438 | 5 | 0,00001 | 0,00001 |
| | 3 | 0,11100 | 0,14644 | | | |
| | 4 | 0,01110 | 0,01464 | | | |
| | 5 | 0,00111 | 0,00146 | | | |

(*) Massa impura de CaCl₂.2H₂O dissolvida em 1 l de solução de NaCl 10⁻³ M .

(**) Massa impura de MgCl₂.2H₂O dissolvida em 1 l de solução de NaCl 10⁻³ M .



Figura 22: Zetasizer 3000 produzido pela Malvern Instruments, no Laboratório de Físico-Química de Interfaces



4.2. Estudo da Ativação da Flogopita por cálcio e magnésio

4.2.1. Ensaios de Microflotação no Tubo de Hallimond modificado

4.2.1.1. Aquisição, preparação e caracterização das amostras de flogopita e reagentes

4.2.1.1.1. Amostras de Flogopita

Amostras puras da mica flogopita foram obtidas a partir de minérios mais ricos em silicatos (“minérios problema”) oriundos da mina de Cajati (da Serra da Mineração, em São Paulo).

A separação da mica dos demais minerais foi executada por ensaios tipo afunda-flutua em líquidos de densidade conhecida (tetrabromoetano e iodeto de metileno), seguidos de separação magnética em separador isodinâmico Frantz [1,2 e 4].

Análises químicas certificando a pureza das amostras foram realizadas pela Serra.



Após a etapa de aquisição, algumas placas de flogopita (totalizando 200g) foram aleatoriamente escolhidas das amostras. Em seguida, foram fragmentadas manualmente, tomando-se o cuidado de se utilizar luvas de borracha por causa da oleosidade natural da pele, que poderia contaminar o material.

Os fragmentos de mica foram então, cominuídos a seco, no moinho de ágata (*do Laboratório de Caracterização Tecnológica, LCT, do Departamento de Engenharia de Minas*) por 60 minutos. Depois de cada moagem, o produto era submetido a peneiramento, também a seco, em um conjunto de peneiras de: 48# Tyler, 65# Tyler, 100 # Tyler, 150 # Tyler, 200 # Tyler e 400 # Tyler. A fração passante em 400 # Tyler (0,037 mm) era guardada em saco plástico; a fração passante em 100 # Tyler (0,149 mm) e retida em 400 # Tyler era colocada em outro saco plástico e a fração retida em 100 # Tyler, retornava ao moinho juntamente à alimentação nova, simulando uma carga circulante.

Embora tais operações a seco tenham sido bastante trabalhosas, em grande parte devido ao hábito placóide da mica, observa-se que foram fundamentais à obtenção de resultados experimentais confiáveis. Se a moagem e/ou o peneiramento tivessem sido efetuados a úmido, certamente haveria a liberação dos íons metálicos entre as placas da flogopita na água, atrapalhando a análise da influência dos mesmos na posterior flotação do silicato.

Com a fração passante em 400 # Tyler (0,037 mm) foi feita uma pilha alongada, da qual foram extraídas e guardadas em pacotinhos de papel alíquotas de 1g para serem utilizadas nas medições de potencial zeta.

Com a fração passante em 100 # Tyler (0,149 mm) e retida em 400 # Tyler também foi construída uma pilha alongada, de onde foram retiradas e conservadas em pacotinhos alíquotas de 1g para os ensaios de microflotação em tubo Hallimond.



Figura 23: Peneiramento da mica para execução das medidas de potencial zeta e ensaios de microflotação

4.2.1.1.2. Água Bidestilada

Nos ensaios de microflotação em Tubo de Hallimond e medições de potencial zeta da flogopita a água utilizada também foi duplamente deionizada (4.1.1.1) com o Deionizador Permution da E.J. Krieger & Cia Ltda, existente no LFQI.



4.2.1.1.3. Soluções com Coletor e diferentes concentrações de Magnésio

Foram preparadas em balões de vidro de 1 litro soluções de água bidestilada com $pMg=2$, $pMg=2,5$ e $pMg=3$ (Tabela 19).

Em seguida foram preparados 100 ml de solução de oleato de sódio 1% (1g de oleato em 100 ml de solução) a partir do ácido oléico da Synth, da água bidestilada e do hidróxido de sódio P. A da Merck. Posteriormente, o pH desta solução foi corrigido para o $pH=11$. As etapas de preparação do coletor foram explicadas detalhadamente anteriormente no item 4.1.1.1.3..

Através da fórmula de diluição, calculou-se o volume de oleato adequado à obtenção de uma concentração de coletor na flotação de 100 mg/l.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Onde:

$C_1 = 1\% = 1g$ de oleato em 100 ml de solução = 1.000 mg de oleato em 0,1 l de solução = 10.000 mg de oleato em 1 l de solução

$C_2 = 100$ mg de oleato /l de solução

$V_2 = 1$ l de solução

$$10.000 \times V_1 = 100 \times 1$$

$$V_1 = 0,01 \text{ l} = 10 \text{ ml de oleato de sódio } 1\%$$

Desta forma, misturaram-se estes 10 ml de oleato de sódio 1% à 90 ml de cada solução com dada concentração de cloreto de magnésio, resultando então, em 3 balões volumétricos com soluções de $pMg = 2$, $pMg = 2,5$ e $pMg = 3$, respectivamente.



Tabela 19: Preparação das Soluções de Cloreto de Magnésio para os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado (**)

| pMg | Massa de $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ Pura (g) | Massa de $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ Impura (*) (g) |
|-----|--|--|
| 2 | 0,953 | 0,957 |
| 2,5 | 0,301 | 0,303 |
| 3 | 0,095 | 0,096 |

(*) Massa impura de $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ dissolvida em 1 l de água bidestilada.

(**) O cálculo de tais massas foi feito segundo explicado no item 9.3. do Memorial de Cálculo

4.2.1.1.4. Soluções com Coletor e diferentes concentrações de Cálcio

As soluções com diferentes concentrações de cloreto de cálcio para os ensaios de microflotação da flogopita em tubo de Hallimond modificado foram preparadas de maneira semelhante à exposta acima item 4.2.1.1.3.[1].

A Tabela 20 apresenta as massas calculadas de cloreto de cálcio, necessárias à obtenção de três balões volumétricos de 1 litro contendo respectivamente, soluções de $pCa=2$, $pCa=2,5$ e $pCa=3$.



Tabela 20: Preparação das Soluções de Cloreto de Cálcio para os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado ()**

| pCa | Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Pura (g) | Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Impura (*) (g) |
|-----|---|---|
| 2 | 1,110 | 1,464 |
| 2,5 | 0,351 | 0,463 |
| 3 | 0,111 | 0,146 |

(*) Massa impura de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 1 l de água bidestilada.

(**) O cálculo de tais massas foi feito segundo explicado no item 9.2. do Memorial de Cálculo



4.2.1.2. Realização dos Ensaios

Os ensaios de microflotação da flogopita em tubo de Hallimond modificado foram divididos em duas séries:

■ **Série F.I.:** Ensaios para estudo da influência dos íons de Magnésio. Foram consideradas 3 faixas de pMg: pMg=2 (alto), pMg=2,5 (intermediário) e pMg=3 (mais baixo), sendo executados quatro ensaios para cada uma (*Tabela 19*) em pH=10.

■ **Série F.II.:** Ensaios para estudo da influência dos íons de Cálcio, sendo consideradas 3 faixas de pCa: pCa=2, pCa=2,5 e pCa=3 e efetuados quatro ensaios para cada uma (*Tabela 20*) também em pH=10.

Os ensaios de microflotação foram realizados sob condições hidrodinâmicas controladas ($0,8 < N^{\circ}_{\text{FROUDE}} < 1,0$; $N^{\circ}_{\text{REYNOLDS}} \approx 10^5$).

A rotação empregada no ensaio foi de 636 rpm, a qual corresponde ao botão 4 na escala do equipamento. Escolheu-se o rotor de 15,5 mm de comprimento.

A vazão do gás nitrogênio foi regulada para 50 Nml/min.

Em cada ensaio, seguiu-se a rotina abaixo.

No tubo era colocado 1g de flogopita ($< 0,149$ mm e $> 0,037$ mm).

O pH da solução com coletor e dado pMg (ou pCa) era corrigido para 10, e em seguida 180 ml da mesma eram adicionadas no tubo.

Após condicionamento por 1 minuto, admitia-se nitrogênio no sistema (50 Nml/min), executando a flotação por 1 minuto.

Tanto o produto flutuado, quanto o produto afundado eram então, filtrados, secados em estufa e pesados.



Para a filtração à vácuo, utilizou-se o DIA- Pump, Compressor Aspirador Modelo CA. da Fanen Ltda e para a secagem, a estufa de Secagem e esterilização Modelo 315 SE. Ambos equipamentos do LFQI.

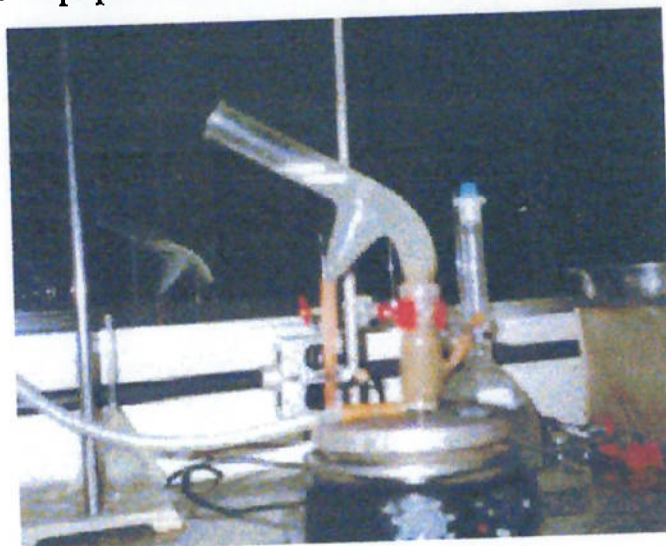


Figura 24: Execução dos ensaios de microflotação em Tubo de Hallimond modificado



Figura 25: Filtragem dos produtos da microflotação (afundados e flutuados) e preparação para secagem em estufa

4.2.2. Medição do Potencial Zeta



Foram realizadas três séries de medições de potencial zeta no Zetasizer 3000:

- **Série F.a.:** medições do potencial zeta da flogopita em soluções com $pCa = 5$ e pH variável;
- **Série F.b.:** medições do potencial zeta da flogopita em soluções com $pCa = 5$, pH = 10,5 e pMg variável;
- **Série F.c.:** medições do potencial zeta da flogopita com $pMg = 5$, pH = 10,5 e pCa variável.

As suspensões de flogopita foram preparadas do mesmo modo que as suspensões de quartzo e as *Tabelas 16, 17 e 18* presentes no item 4.1.2.2. também se referem às massas calculadas dos reagentes e as faixas de pH utilizadas nas Séries F.a., F.b. e F.c.



4.2.2.1. Preparação das Amostras de Flogopita e dos Reagentes

4.2.2.1.1. Amostras de Flogopita

Conforme mencionado anteriormente (no item 4.2.1.1.1), construiu-se uma pilha alongada com a fração passante em 400 # Tyler (0,037 mm) e foram retiradas alíquotas de 1g de flogopita para as medições de potencial zeta.

Observa-se que não foi possível cominuí-las mais (como feito com o quartzo), devido ao hábito placóide da mica que dificultava sobremaneira as etapas de moagem e peneiramento a seco.

Apesar disso, felizmente não obtivemos problemas para determinar o potencial zeta das partículas minerais.

4.2.2.1.2. Solução de Eletrólito de Suporte

Foram empregadas soluções aquosas de NaCl (da ACS Reagente Analítico) de concentração 10^{-3} mol/l para assegurar medidas confiáveis de potencial zeta em todos os valores de pH estudados.

4.2.2.2. Realização das Medições



5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para os produtos dos ensaios de flotação (flutuado e afundado) tanto do quartzo e quanto da mica, foi calculada a recuperação mássica, conforme definido abaixo:

$$\text{Recuperação mássica (\%)} = \frac{\text{FL}}{\text{(AF+FL)}} \times 100$$

Onde:

FL = Massa do Flutuado

AF = Massa do Afundado

5.1. INFLUÊNCIA DO pH, pCa E pMg NA FLOTAÇÃO DO QUARTZO

Através dos gráficos abaixo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios com o quartzo.



Resultados dos Ensaios Q.I. e Q.II.

| Condições Gerais dos Ensaios de Flotação de Quartzo em Bancada: | |
|---|-------------------------------|
| Massa de Quartzo: | 300 g |
| Dosagem do Coletor: | 400 g/t de Oleato de Sódio 1% |
| Temperatura: | 23 oC |
| Rotação: | 1200 rpm |
| Tempo de condicionamento: | 1 minuto |
| Flotação até Exaustão | |

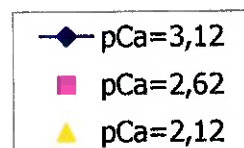
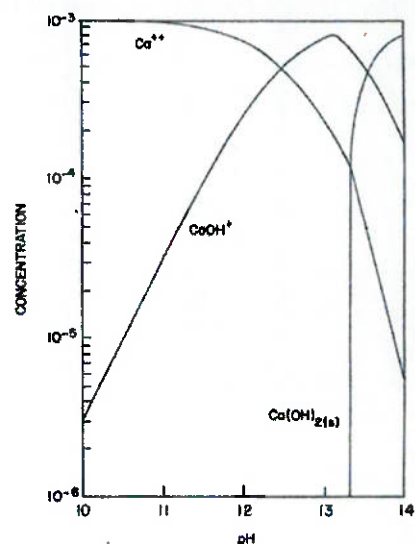
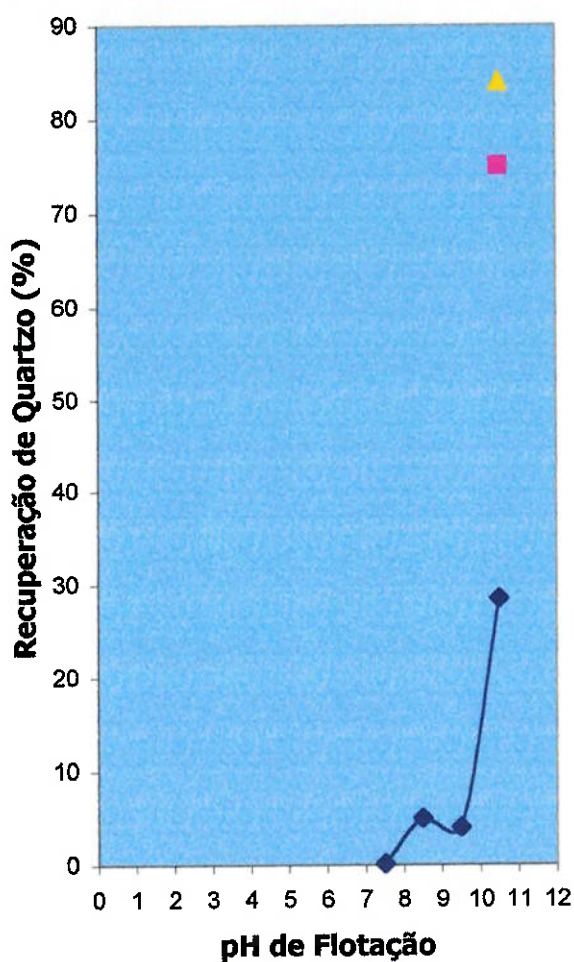


Figura 26: Recuperação de quartzo versus pH em soluções com diferentes concentrações de cálcio

FONTE: [1]



Resultados do Ensaio Q.a.

| Condições dos Ensaios de Determinação do Potencial Zeta: | |
|--|--|
| Equipamento | Zetasizer 3000 |
| Granulometria do Quartzo: | passante em 600# Tyler |
| Eletrólito de Suporte: | solução aquosa de NaCl com concentração de 0,001 mol/L |
| Números de medidas | 5 conjuntos de 10 medidas |
| pCa = pMg = 5 | |

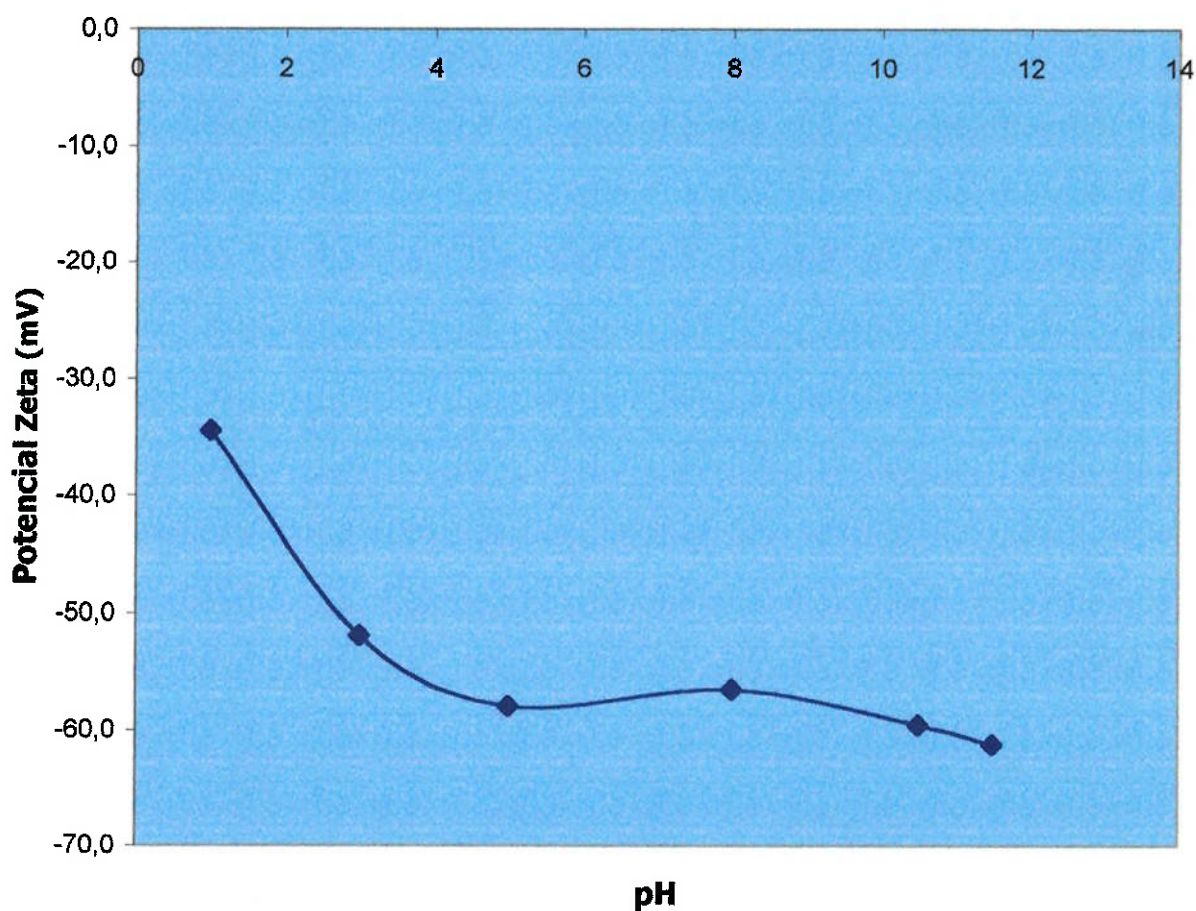


Figura 27: Potencial Zeta das partículas de quartzo versus pH da solução



Resultados do Ensaio Q.c.

| Condições dos Ensaios de Determinação do Potencial Zeta: | |
|--|--|
| Equipamento | Zetasizer 3000 |
| Granulometria do Quartzo: | passante em 600# Tyler |
| Eletrolito de Suporte: | solução aquosa de NaCl com concentração de 0,001 mol/L |
| Números de medidas | 5 conjuntos de 10 medidas |
| pMg=5 e pH=10,5 | |

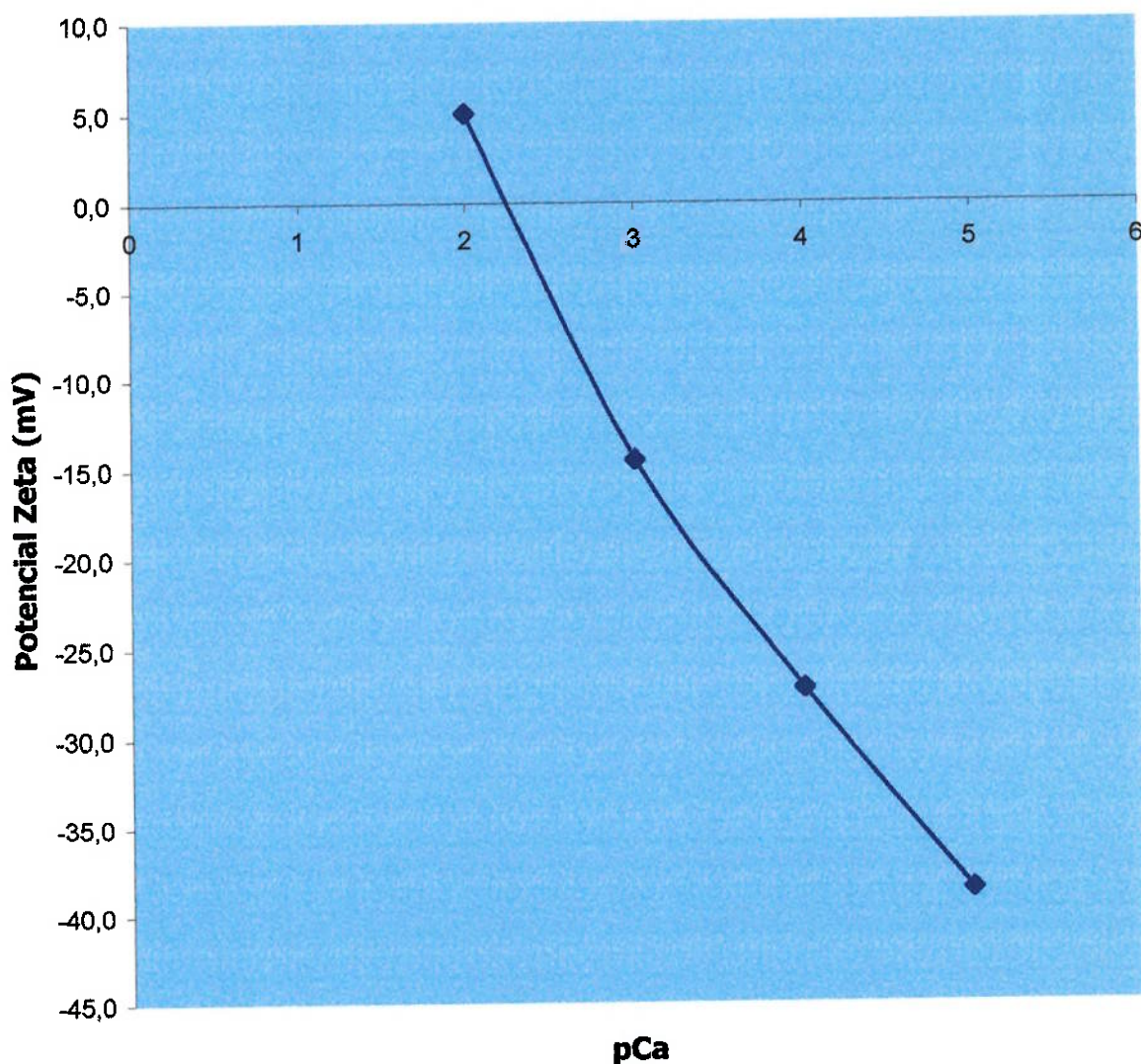


Figura 28: Potencial Zeta das partículas de quartzo versus pCa da solução



Resultados dos Ensaios Q.III. e Q.IV.

| Condições Gerais dos Ensaios de Flotação de Quartzo em Bancada: | |
|---|-------------------------------|
| Massa de Quartzo: | 300 g |
| Dosagem do Coletor: | 400 g/t de Oleato de Sódio 1% |
| Temperatura: | 23 oC |
| Rotação: | 1200 rpm |
| Tempo de condicionamento: | 1 minuto |
| Flotação até Exaustão | |

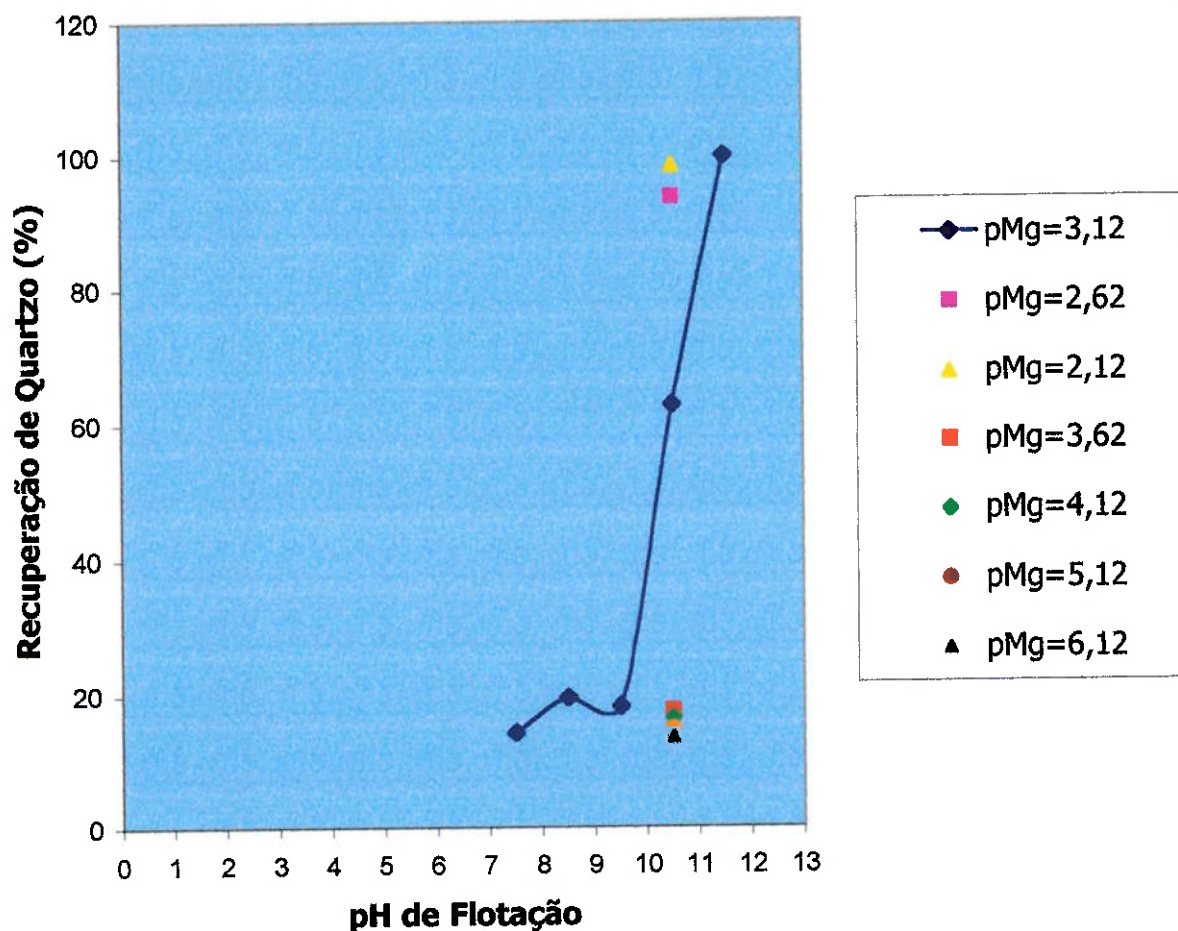
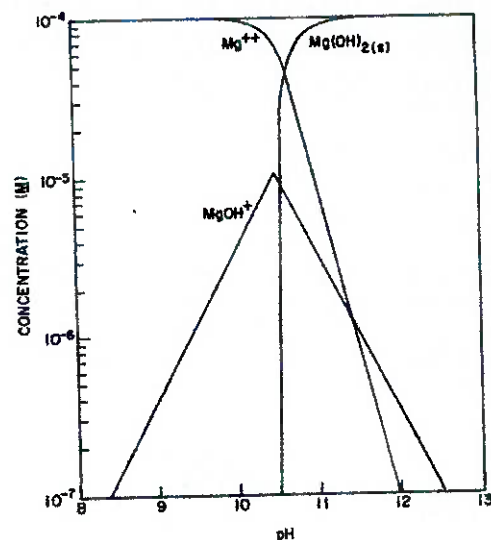


Figura 29: Recuperação de quartzo versus pH em soluções com diferentes concentrações de magnésio



Resultados do Ensaio Q.b.

| Condições dos Ensaios de Determinação do Potencial Zeta: | |
|--|--|
| Equipamento | Zetasizer 3000 |
| Granulometria do Quartzo: | passante em 600# Tyler |
| Eletrolito de Suporte: | solução aquosa de NaCl com concentração de 0,001 mol/L |
| Números de medidas | 5 conjuntos de 10 medidas |
| pCa=5 e pH=10,5 | |

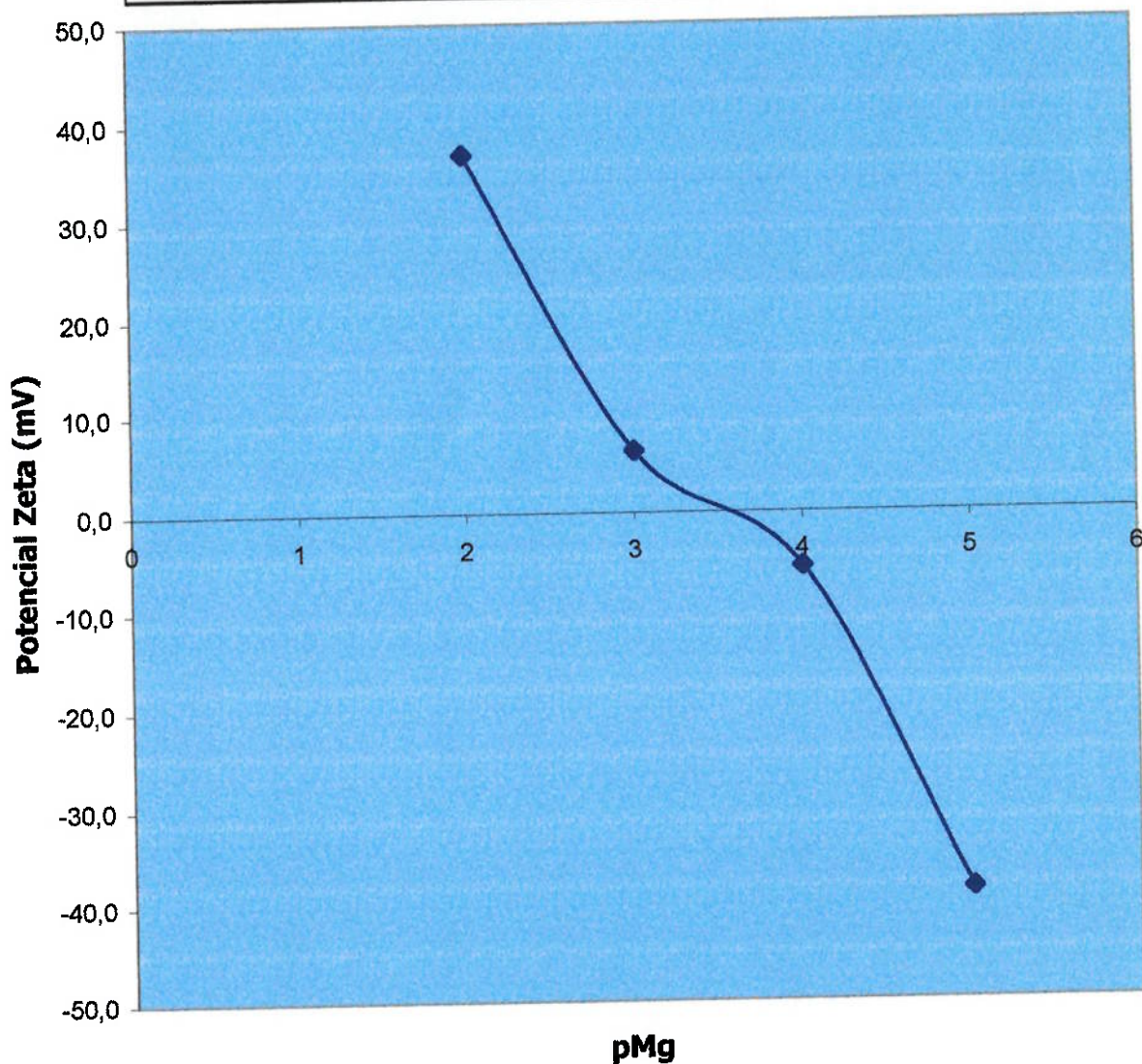


Figura 30: Potencial Zeta das partículas de quartzo versus pMg da solução



Análise e Comparação dos Resultados de Q. I. e Q. III.

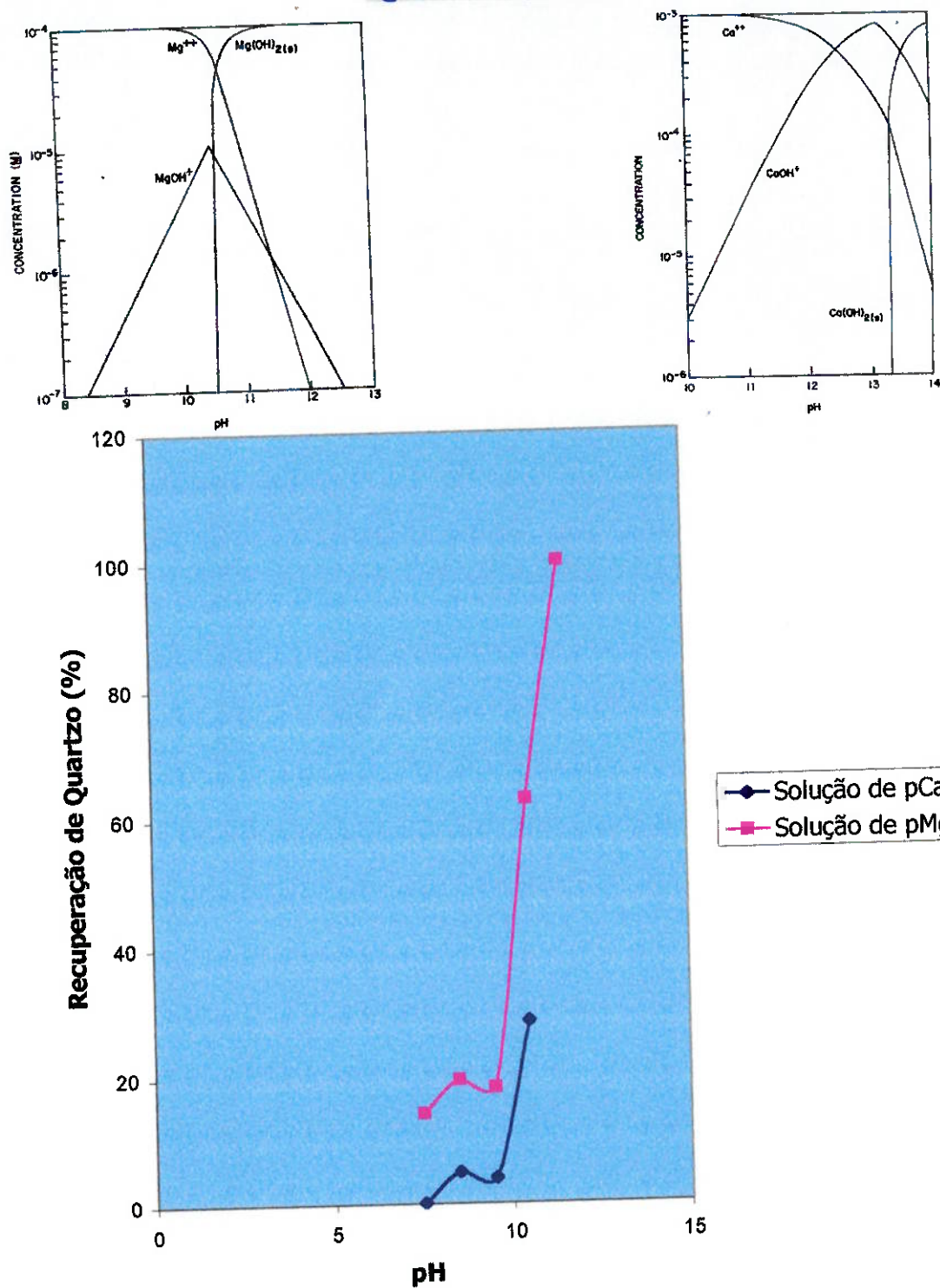


Figura 31: Recuperação de quartzo versus pH em soluções com diferentes concentrações de cálcio ou de magnésio



Análise e Comparação dos Resultados de Q. II. e Q. IV.

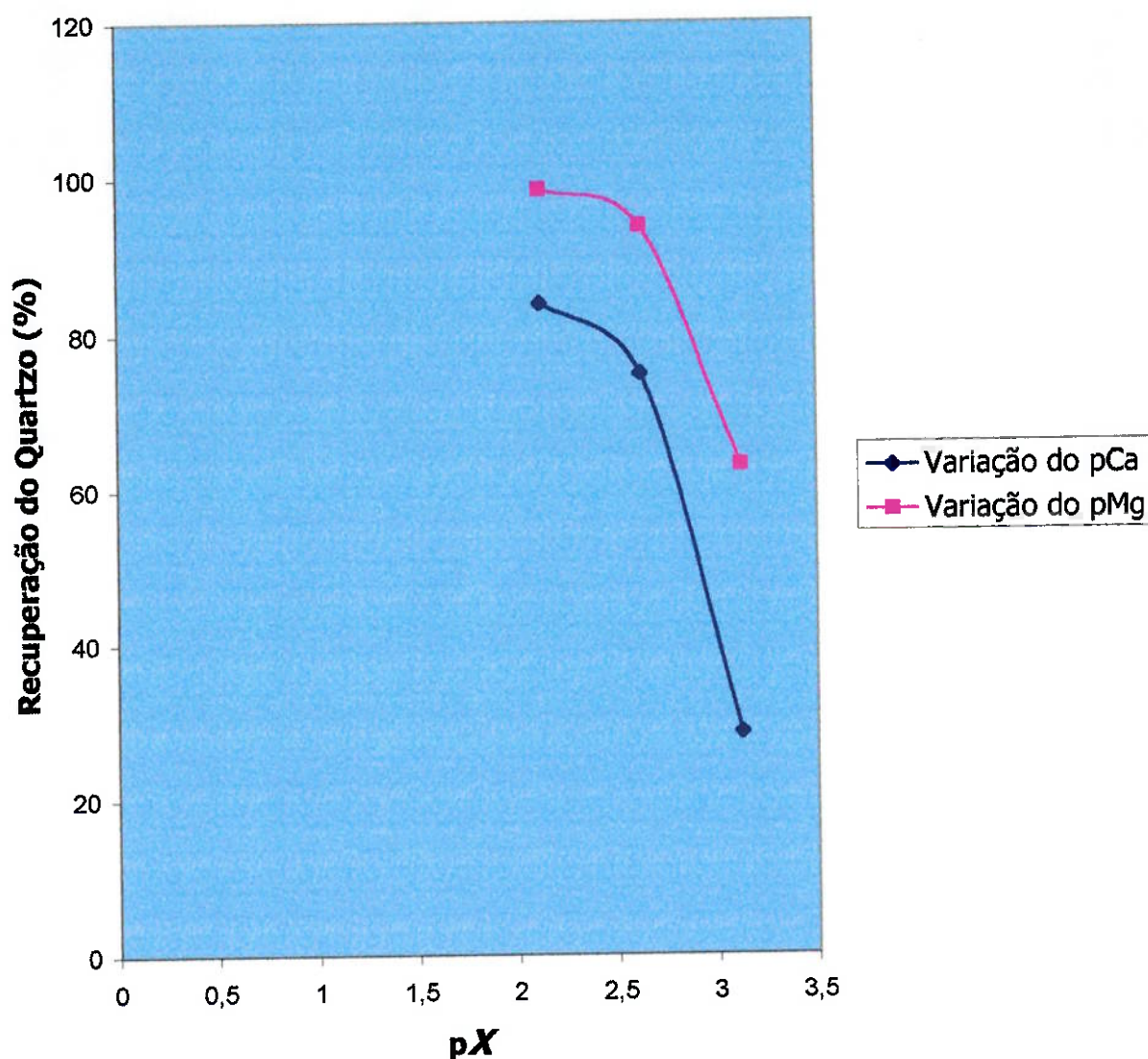


Figura 32: Recuperação de quartzo versus “pX”, ou seja, menos o logaritmo decimal da concentração de íons de cálcio ou de magnésio em solução. Ensaios executados em pH=10,5.



Análise e Comparação dos Resultados de Q. b. e Q. c.

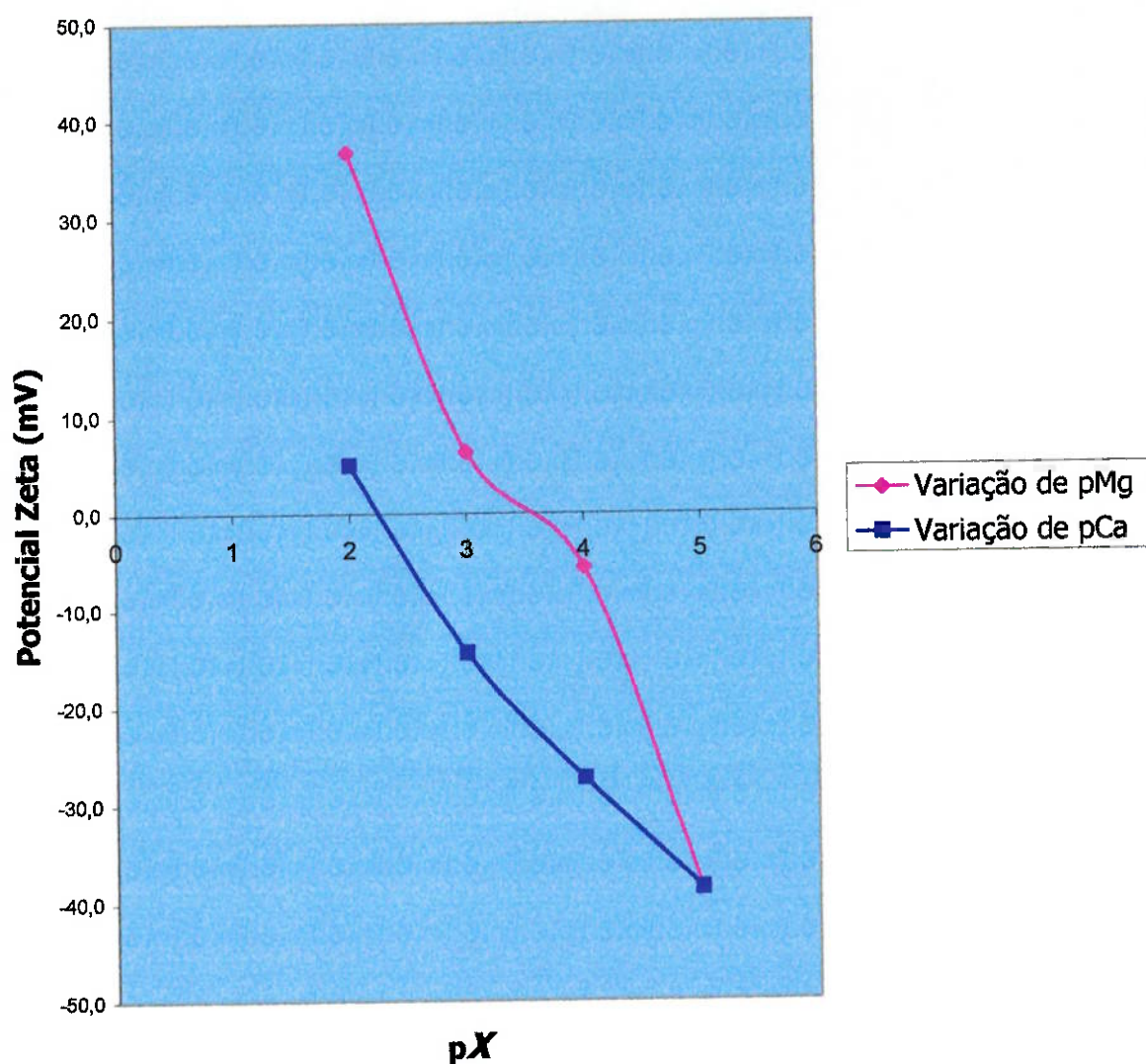


Figura 33: Potencial Zeta versus “pX”, ou seja, menos o logaritmo decimal da concentração de íons de cálcio ou de magnésio em solução. Ensaios executados em pH=10,5.



Na *Figura 26*, verifica-se que os maiores valores de recuperação do quartzo ocorrem em faixas de pH de polpa bastante básicas. A partir do pH= 10,5 podemos notar que os valores de recuperação se tornam mais significativos, da ordem de 30%.

A mesma figura indica também que em pH constante de 10,5, a recuperação do mineral cresce com o aumento do número de cátions Ca^{2+} em solução. Nota-se que quando o pCa diminui de 3,12 para 2,62, ocorre um “salto” na recuperação de 28% para 76%.

A *Figura 28* (Potencial Zeta do Quartzo versus pCa da solução) confirma a hipótese de que são os hidroxocomplexos de cálcio os responsáveis por tal ativação do quartzo. A partir de pH=10,5, há mais hidroxocomplexos de cálcio de primeira ordem (CaOH^+) em solução resultantes de reações de hidrólise do cátion Ca^{2+} presente na água (Diagrama de Distribuição da concentração das espécies químicas do cálcio). Estes hidroxocomplexos então, se adsorvem especificamente na superfície do quartzo (por pontes de hidrogênio ou pela formação de moléculas de água), pois como se observa no gráfico, há diminuição da magnitude do potencial zeta das partículas minerais e reversão do seu sinal negativo para positivo.

Na *Figura 28*, vemos que a reversão do sinal do potencial zeta das partículas de quartzo ocorreu com um valor de pCa na solução próximo de 2,12. Desta maneira, concluímos que foi esta grande quantidade de hidroxocomplexos de cálcio na interface quartzo/solução que causou o alto valor de recuperação de 86%.

Os ânions oleato (RCOO^-) estando próximos da superfície do quartzo e encontrando o cálcio nela adsorvido precipitam o oleato de cálcio “in loco” e hidrofobilizam o mineral.

A *Figura 27*, por sua vez, mostra que um pequeno número de íons de cálcio ($\text{pCa}=5$) e de íons de magnésio ($\text{pMg}=5$) em solução não é suficiente para diminuir



a magnitude do potencial zeta do quartzo, mesmo em pH favorável à existência de hidroxocomplexos em maior quantidade.

Na *Figura 29* podem ser feitas considerações semelhantes às feitas na *Figura 28*. Se a polpa possuir um pMg de 3,12, as maiores recuperações de quartzo acontecerão em faixas de pH mais alcalinas, uma vez que os hidroxocomplexos de magnésio, tal como os de cálcio, são mais abundantes em solução nestas faixas de pH.

Fixando o pH da suspensão em 10,5, quantias cada vez maiores de íons de magnésio em solução acarretam maiores valores de recuperação de quartzo, já que mais hidroxocomplexos de magnésio são formados por hidrólise do cátion Mg^{2+} e se adsorvem na interface quartzo/solução. Na *Figura 30* verifica-se a diminuição e reversão do potencial zeta do mineral.

Na *Figura 31* podemos observar melhor a similaridade das curvas de Recuperação de Quartzo versus pH, mostrando que a influência do pH na ativação do quartzo seja por íons de cálcio, seja por íons de magnésio em solução é bastante análoga.

No entanto, é interessante notarmos na *Figura 31* que em todas as faixas de pH considerados, a curva referente aos íons de magnésio está acima da curva relativa aos íons de cálcio, indicando, portanto, que se tivéssemos os dois íons em mesma quantidade na polpa, a flotação do quartzo seria sempre mais favorecida pelos hidroxocomplexos de magnésio do que pelos hidroxocomplexos de cálcio.

Em pH=10,5, por exemplo, a recuperação de quartzo em solução com pCa=3,12 é de 28% e a recuperação em solução com pMg=3,12 é de 62,8% (superior ao dobro da primeira recuperação). Isto ocorre porque em pH=10,5 temos a máxima tendência de formação dos hidroxocomplexos de magnésio a partir dos íons Mg^{2+} e OH^- em solução (Diagrama de Distribuição da concentração das espécies químicas do magnésio).



Por outro lado, a máxima concentração dos hidroxocomplexos de cálcio ocorre em pH ainda mais alcalino, próximo do pH=13 (Diagrama de Distribuição da concentração das espécies químicas do cálcio). Logo em pH=10,5, grande parte dos íons de cálcio presentes na solução não está sob a forma de hidroxocomplexo de primeira ordem e sim como cátion Ca^{2+} e deste modo, acabam não favorecendo a flotação do quartzo.

A *Figura 33* confirma o fato, mostrando que para uma mesma concentração de íons de cálcio e magnésio em solução de pH=10,5 haveria uma maior quantidade de hidroxocomplexos de magnésio adsorvida (especificamente) na interface quartzo/solução do que hidroxocomplexos de cálcio.

A *Figura 32* também ilustra esta situação. Para termos uma dada recuperação do silicato em pH de flotação de 10,5, basta uma concentração de íons de magnésio na polpa bem menor que a de íons de cálcio.



5.2. INFLUÊNCIA DO pH, pCa E pMg NA FLOTAÇÃO DA FLOGOPITA

Resultados do Ensaio F.I.

| Condições Gerais dos Ensaios de Microflotação de Flogopita: | |
|---|--------------------------------|
| Massa de Flogopita: | 1 g |
| Concentração do Coletor na flotação: | 100 mg/l de Oleato de Sódio 1% |
| Temperatura: | 24 oC |
| Rotação: | 636 rpm (botão 4) |
| Comprimento do Rotor: | 15,5 mm |
| Vazão do Nitrogênio | 50 Nml/min |
| Tempo de condicionamento: | 1 minuto |
| Tempo de flotação: | 1 minuto |
| pH=10 | |

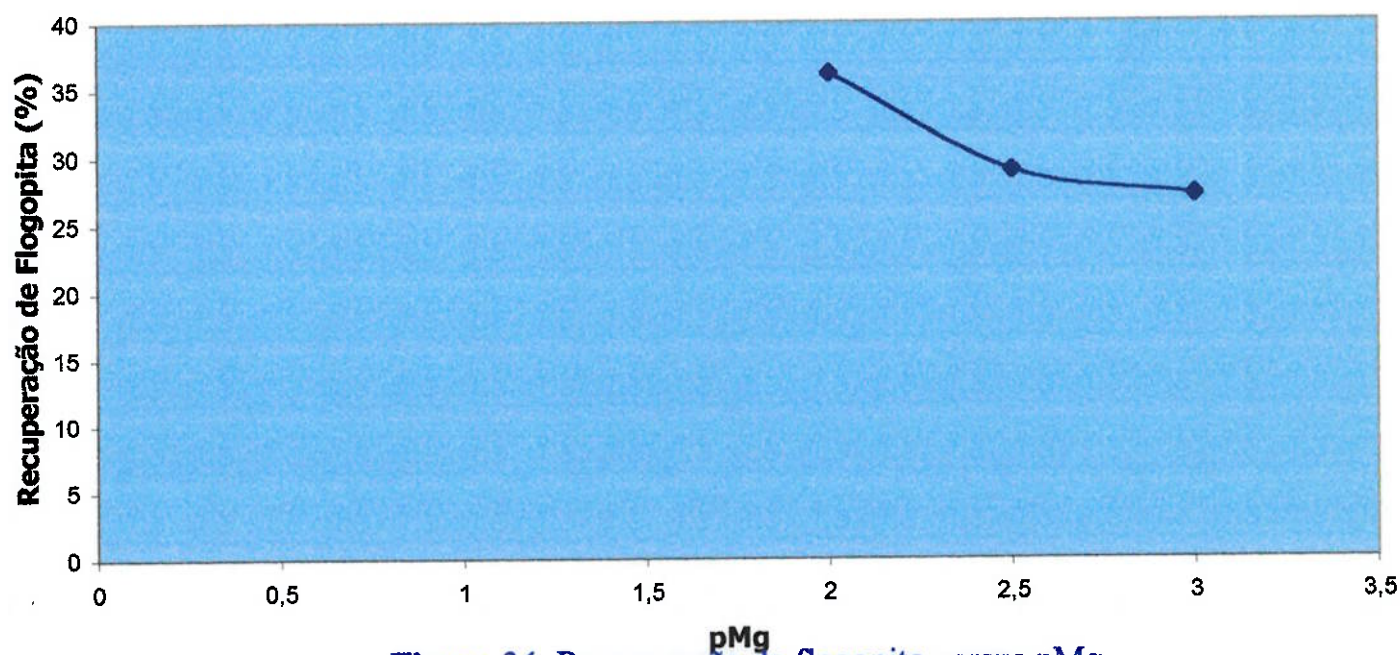
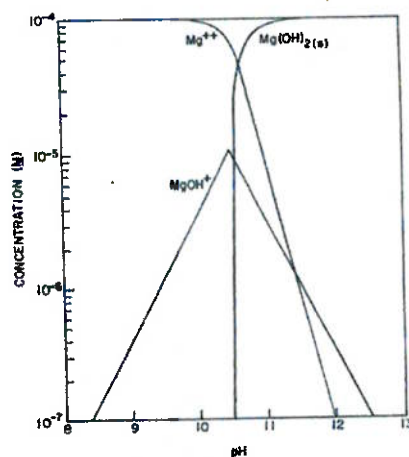


Figura 34: Recuperação de flogopita versus pMg



Resultados do Ensaio F.a.

| Condições dos Ensaios de Determinação do Potencial Zeta: | |
|--|--|
| Equipamento | Zetasizer 3000 |
| Granulometria da Flogopita: | passante em 400# Tyler |
| Eletrolito de Suporte: | solução aquosa de NaCl com concentração de 0,001 mol/L |
| Números de medidas | 5 conjuntos de 10 medidas |
| $pCa = pMg = 5$ | |

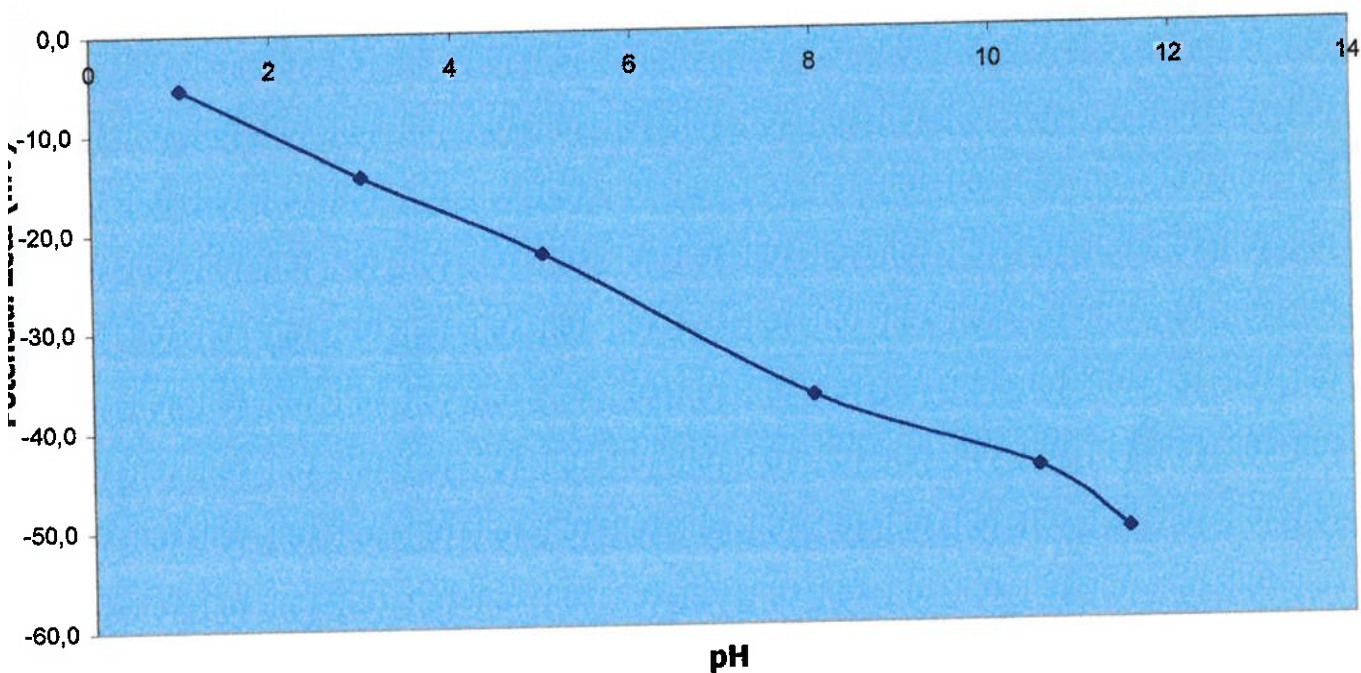


Figura 35: Potencial Zeta das partículas de flogopita versus pH da solução



Resultados do Ensaio F.b.

| Condições dos Ensaios de Determinação do Potencial Zeta: | |
|--|--|
| Equipamento | Zetasizer 3000 |
| Granulometria da Flogopita: | passante em 400# Tyler |
| Eletrolito de Suporte: | solução aquosa de NaCl com concentração de 0,001 mol/L |
| Números de medidas | 5 conjuntos de 10 medidas |
| pCa=5 e pH=10,5 | |

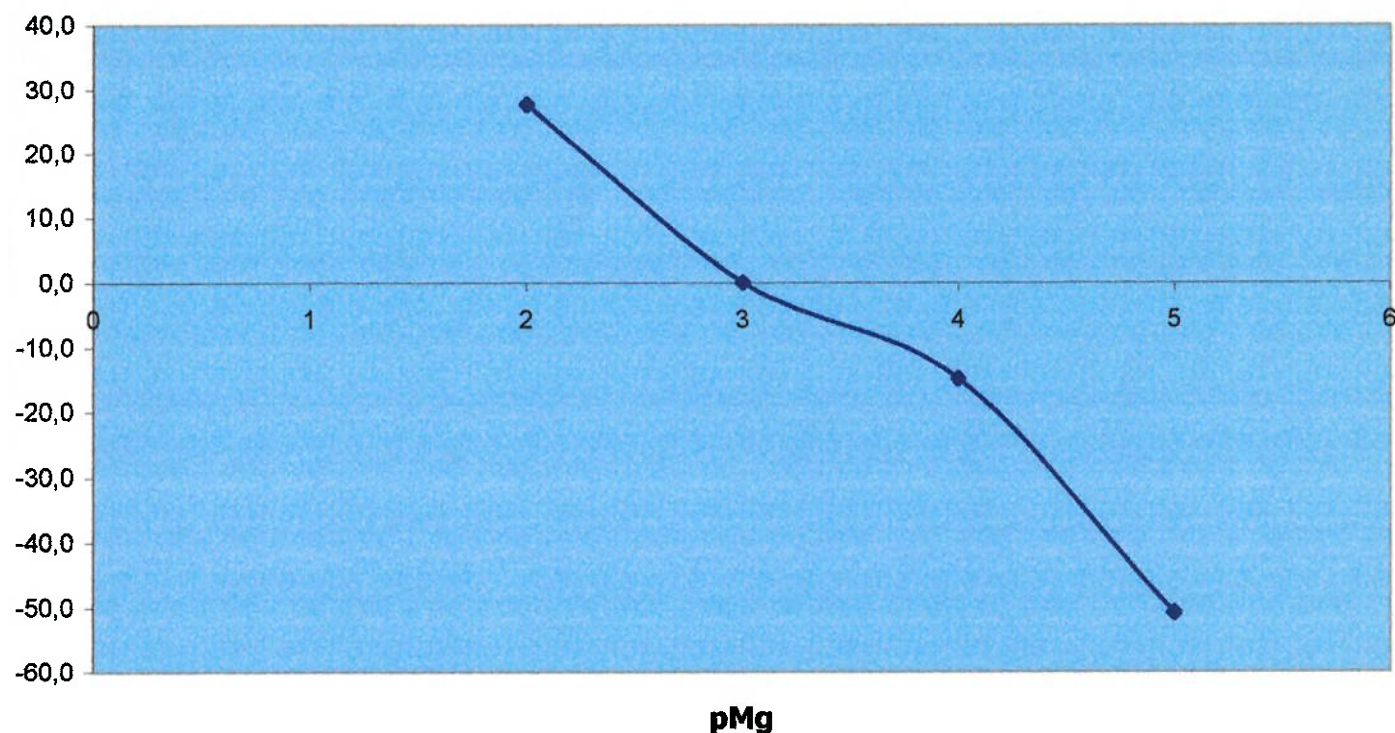


Figura 36: Potencial Zeta das partículas de flogopita versus pMg da solução



Resultados do Ensaio F.II.

| Condições Gerais dos Ensaios de Microflotação de Flogopita: | |
|---|--------------------------------|
| Massa de Flogopita: | 1 g |
| Concentração do Coletor na flotação: | 100 mg/l de Oleato de Sódio 1% |
| Temperatura: | 24 °C |
| Rotação: | 636 rpm (botão 4) |
| Comprimento do Rotor: | 15,5 mm |
| Vazão do Nitrogênio | 50 Nml/min |
| Tempo de condicionamento: | 1 minuto |
| Tempo de flotação: | 1 minuto |
| pH=10 | |

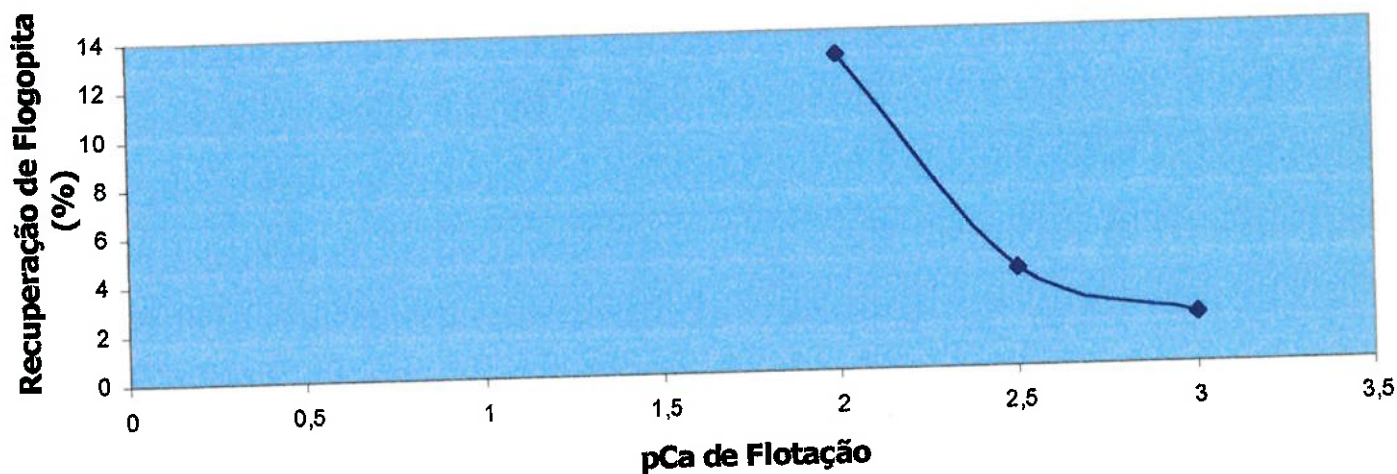
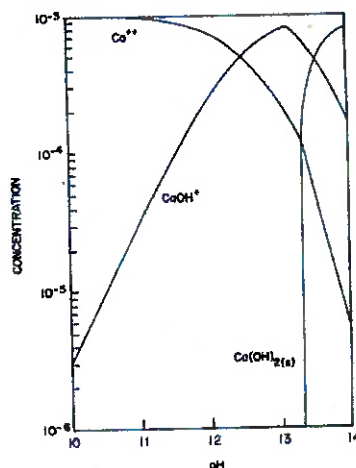


Figura 37: Recuperação de flogopita versus pCa da solução

FONTE: [1]



Resultados do Ensaio F.c.

| Condições dos Ensaios de Determinação do Potencial Zeta: | |
|--|--|
| Equipamento | Zetasizer 3000 |
| Granulometria da Flogopita: | passante em 400# Tyler |
| Eletrólito de Suporte: | solução aquosa de NaCl com concentração de 0,001 mol/L |
| Números de medidas | 5 conjuntos de 10 medidas |
| pMg=5 e pH=10,5 | |

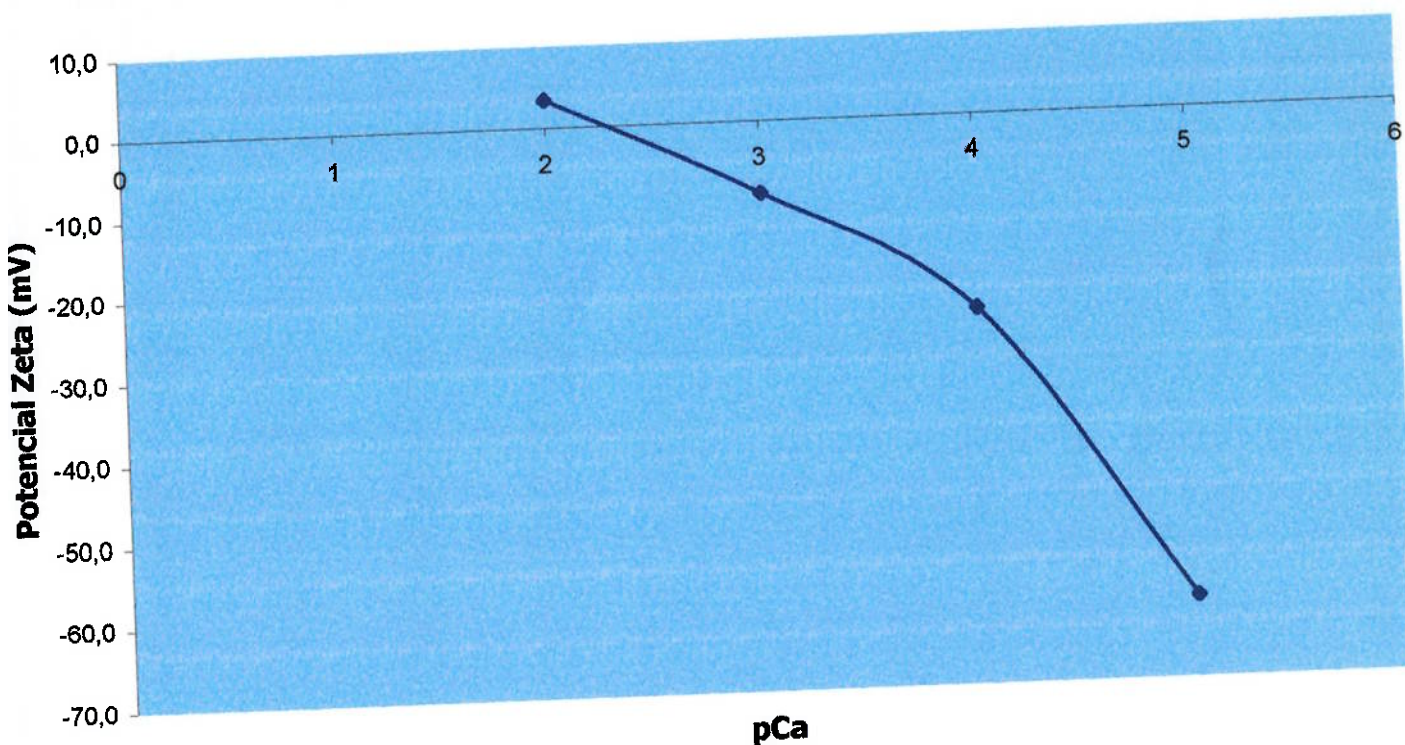


Figura 38: Potencial Zeta das partículas de flogopita versus pCa da solução



Análise e Comparação dos Resultados de F. I. e F. II.

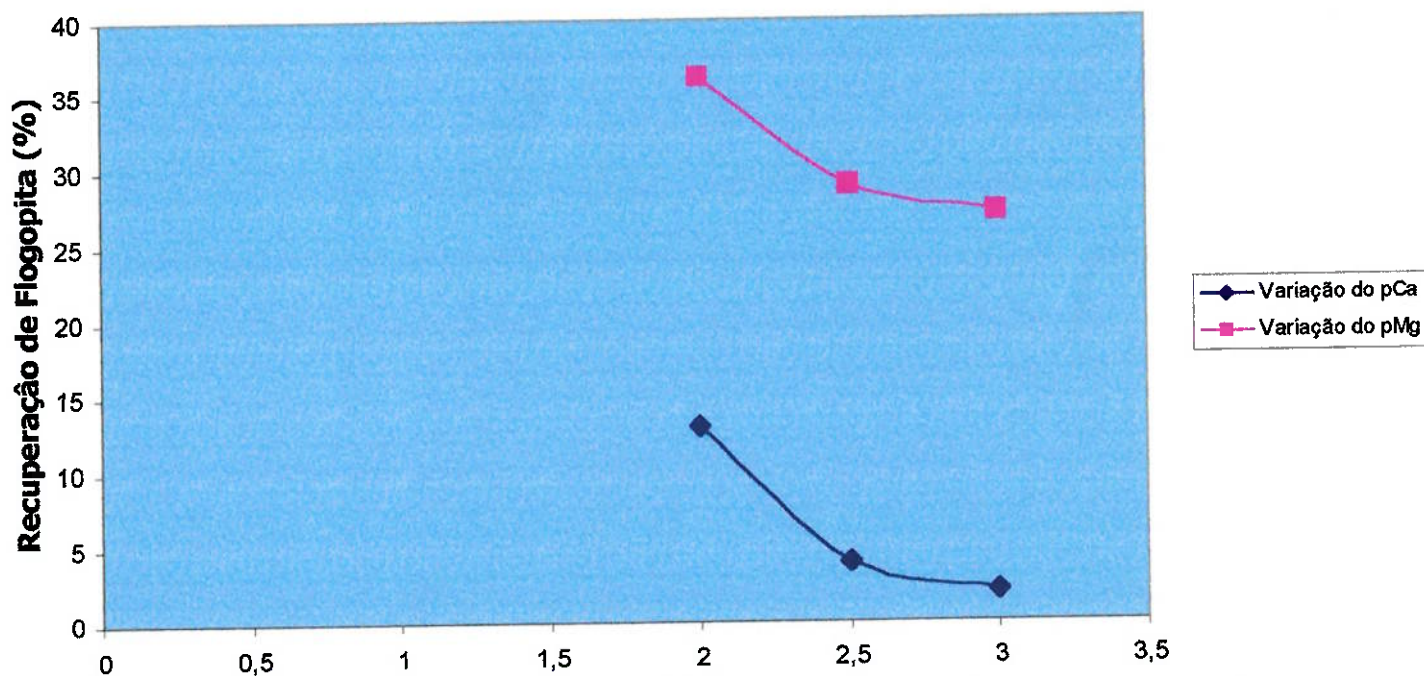
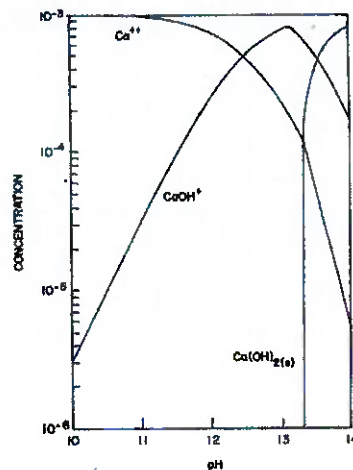
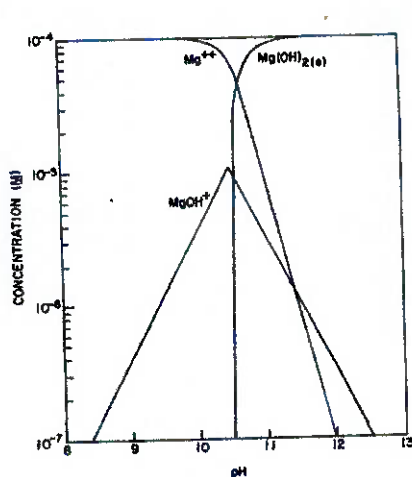


Figura 39: Recuperação de flogopita versus “pX”, ou seja, menos o logaritmo decimal da concentração de íons de cálcio ou de magnésio em solução. Ensaios executados em pH=10.



Análise e Comparação dos Resultados de F. b. e F. c.

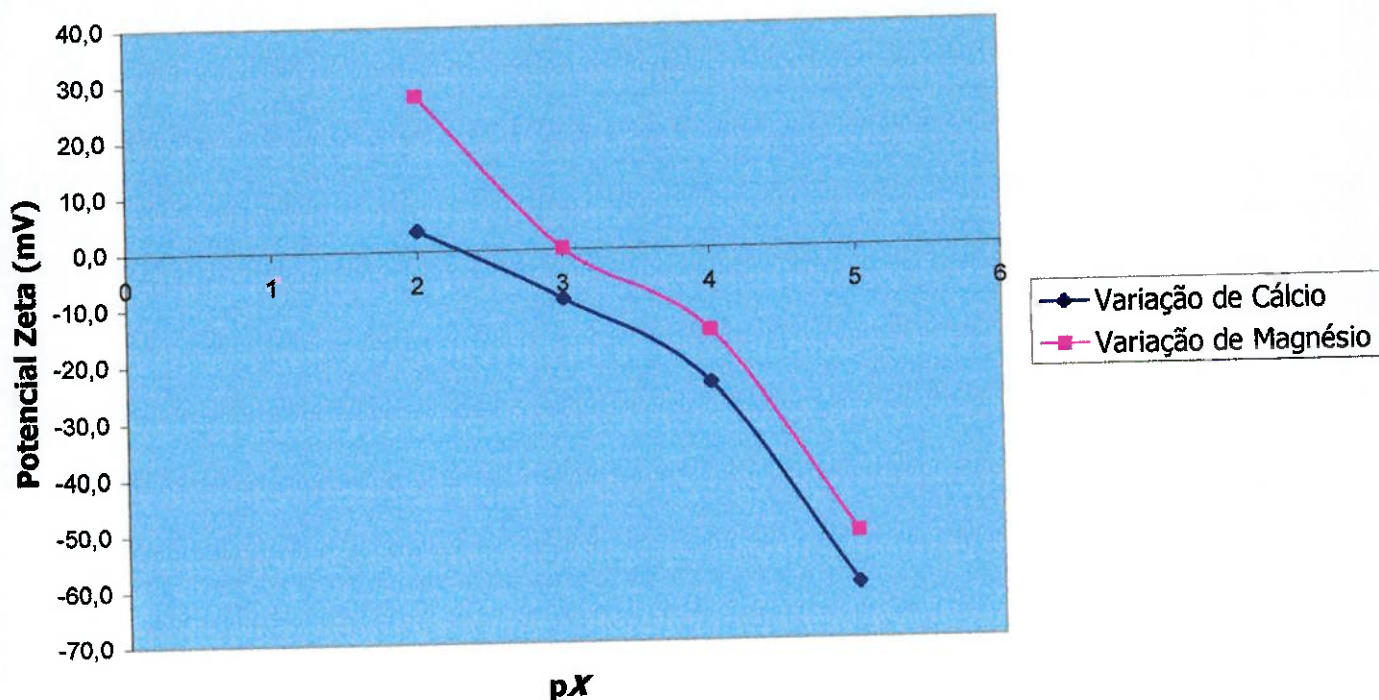


Figura 40: Potencial Zeta da flogopita versus “pX”, ou seja, menos o logaritmo decimal da concentração de íons de cálcio ou de magnésio em solução. Ensaios executados em pH=10.

Analizando os resultados dos ensaios com a flogopita, verificamos que o mecanismo ativação desta mica por hidroxocomplexos de cálcio e de magnésio é bastante semelhante ao do quartzo.

A flogopita utilizada neste trabalho, no entanto apresenta singularidade de ser fonte natural de íons ativadores (Ca^{2+} e Mg^{2+}).

Amostras de flogopita provenientes de uma jazida da Serrana S.A. Mineração, cujos minérios apresentam problemas de concentração, foram



estudadas por Assis [13] e foi verificado que apresentam alta capacidade de troca de cátions (CTC). Por conseguinte, a flotação da flogopita nos ensaios deve ter sido favorecida liberação dos cátions tanto de magnésio quanto de cálcio entre as placas do filossilicato.

Examinando a *Figura 34* verificamos que em pH igual a 10 a recuperação da flogopita, da mesma maneira que a do quartzo (*Figura 26*), cresce com o aumento do número de cátions Mg^{2+} da suspensão, já que neste valor de pH mais cátions poderão reagir com os íons da água e formarem os hidroxocomplexos de magnésio.

Há um aumento de 27,2% para 36,2% na recuperação, quando o pMg da polpa diminui de 3 para 2.

Observa-se que não é muito adequado comparar os valores de recuperação de flogopita com os valores de recuperação de quartzo, uma vez que as condições experimentais dos ensaios são diferentes, embora a quantidade de ativadores (cloreto de cálcio e de magnésio) e a dosagem de coletores empregadas nos ensaios tenham sido semelhante. Os ensaios de flotação de flogopita foram realizados no tubo de Hallimond modificado em pH=10. Já os ensaios de flotação de quartzo foram realizados em pH=10,5 e célula de bancada, sob condições mais próximas da realidade.

Na *Figura 36* podemos notar que em pH=10,5, a reversão do sinal do potencial zeta das partículas de flogopita em ocorreu em pMg próximo de 3.

Sendo conduzida a flotação da mica em pH=10, conforme apresenta a *Figura 37*, há um aumento de recuperação da mesma de 2% para 13%, quando o pCa diminui de 3 para 2. A reversão do potencial zeta (pH=10,5) próximo de pCa=2,2 (*Figura 38*).

A *Figura 35* indica que mesmo em pH bastante básico, favorável à formação dos hidroxocomplexos, a pequena quantidade de íons de cálcio (pCa=5) e de íons



de magnésio ($pMg=5$) em solução não é suficiente para diminuir a magnitude do potencial zeta da flogopita que é bastante negativo (carga estrutural).

Na *Figura 39* podemos observar que como o quartzo (*Figura 32*), a ativação da flogopita em $pH=10$ é mais facilmente promovida pelos hidroxocomplexos de magnésio do que pelos hidroxocomplexos de cálcio.

A recuperação da mica em solução com $pCa=2$ é de 13% e a recuperação em solução com $pMg=2$ é de 36,2%, visto que em $pH=10$ há mais íons Mg^{2+} na forma ativadora de $MgOH^+$ do que íons de Ca^{2+} como $CaOH^+$.

Finalmente a *Figura 40* confirma que em uma polpa com mesma concentração de íons de cálcio e magnésio e $pH=10$ encontrar-se-iam adsorvidos especificamente na superfície da flogopita um número maior a de hidroxocomplexos de magnésio do que hidroxocomplexos de cálcio.



6. CONCLUSÕES

No trabalho pudemos verificar que o coletor aniônico oleato de sódio, embora seja considerado industrialmente como coletor da apatita, também é capaz de promover a flotação dos minerais de ganga silicatados (quartzo e mica), dependendo do pH e da concentração dos íons de cálcio (pCa) e de magnésio (pMg) na polpa.

As maiores recuperações de ambos os minerais foram obtidas em $\text{pH} \geq 10$, $\text{pCa} \leq 2,5$ e $\text{pMg} \leq 2,5$.

Nesta faixa alcalina de pH, os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} tendem a reagir com os íons provenientes da ionização da água (OH^- e H^+), formando respectivamente, hidroxocomplexos de primeira ordem de cálcio e de magnésio (CaOH^+ e MgOH^+).

Tais espécies químicas através de pontes de hidrogênio entre seus átomos de hidrogênio e o oxigênio do mineral se mantêm fortemente adsorvidas na interface mineral/solução.

A partir dos ensaios com o Zetasizer, pode ser verificada a diminuição da magnitude e também a reversão do sinal do potencial zeta das partículas minerais, comprovando então, a adsorção específica dos hidroxocomplexos na superfície dos minerais.

A reversão do potencial zeta do quartzo em polpa de $\text{pH} = 10,5$ ocorreu em $\text{pMg} = 3,6$ ($10^{-3,6}$ mol/l de Mg^{2+}) e em $\text{pCa} = 2$ (10^{-2} mol/l de Ca^{2+}).

Já a reversão do potencial zeta da flogopita em polpa de $\text{pH} = 10,5$ foi detectada em $\text{pMg} = 3$ (10^{-3} mol/l de Mg^{2+}) e em $\text{pCa} = 2$ (10^{-2} mol/l de Ca^{2+}).

Uma vez adsorvidos na interface mineral/solução ocorreu a reação entre o cátion e o magnésio dos hidroxocomplexos e os ânions oleato, resultando



relativamente na precipitação de oleato de cálcio (Ca(RCOO)_2) e oleato de magnésio (Mg(RCOO)_2) (“Reação de Superfície”).

As partículas de mica e de quartzo então hidrofobilizadas pelo coletor puderam flutuar nos ensaios de flotação, apresentando valores significativos de recuperação.

Verificou-se no trabalho que os íons de magnésio favorecem mais a ativação de ambos os minerais do que os íons de cálcio, pois no pH de flotação estudado ($\text{pH}=10/10,5$), cátions Mg^{2+} estão primordialmente hidroxocomplexados, diferente dos os cátions Ca^{2+} .

Este mecanismo de ativação pode ser estendido a outros silicatos existentes nos minérios fosfáticos ígneos brasileiros, como o diopsídio, zirconita e a clorita.

Na indústria, portanto, falhando o amido no seu papel de depressor dos silicatos, concluímos que sempre existirá o problema da ativação indesejada da ganga silicatada durante a flotação da apatita, desde que existam em polpa concentrações significativas de íons de cálcio e de magnésio.

Levando em conta o pH no qual é efetuada a flotação da apatita nas usinas nacionais ($\text{pH}=10/10,5$), conclui-se também que o magnésio é industrialmente mais inconveniente à operação.

A ativação dos silicatos pode ser controlada pela adição de agentes inorgânicos à polpa de flotação. Tais modificadores precipitam e/ou complexam dos cátions metálicos, reduzindo em grande parte sua concentração na polpa.

De qualquer forma, os engenheiros tratamentistas devem sempre se preocupar com as prováveis fontes provedoras dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} durante a flotação da apatita, de modo a garantir uma alta produção de concentrados fosfáticos adequados (com baixo teor de SiO_2 e alto teor de P_2O_5) à indústria de fertilizantes.



7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEAL FILHO, L. S. *A seletividade na separação apatita/silicatos por flotação: subsídios para a solução de problemas tipicamente brasileiros*. São Paulo, 1999. 160 p. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
2. LEAL FILHO, L. S. Influence of some modifying agents on the separation of apatite/silicates by froth flotation. In: ZHANG, P.; EL-SHALL, H.; WIEGEL, R. Beneficiation of phosphates-Advances in research and practice. Cap. 5, p. 53-62. *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, Littleton, 1999.
3. LEAL FILHO, L. S.; DAMASCENO, E. C.; CHAVES, A. P. A evolução do beneficiamento de rocha fosfática no Brasil. *Cadernos do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas*, v.3, n.2, p.96-108, dez.1993. Volume Especial.
4. LEAL FILHO, L.S. *Aspectos relevantes na separação apatita/minerais de ganga via processo Serrana*. São Paulo, 1991. 265 p. Tese (Doutorado)-EPUSP, Universidade de São Paulo.
5. LEAL FILHO, L.S. *Fenômenos Interfaciais*. Apostila, 28 páginas.



6. LEAL FILHO, L.S. *Concentração por Flotação*. Apostila, São Paulo: 1995. 123 páginas.
7. LACOUT, J. L. *Les principales voies de préparation des apatites et deux exemples d'utilisation: les biomatériaux et le stockage des déchets radioactifs*. Palestra ministrada na USP: Instituto de Geociências. São Paulo: 5/09/2000.
8. ALBUQUERQUE, G.S. *The Industry of Fertilizers and Sustainability*. In: TECHNOLOGICAL CHALLENGES POSED BY SUSTAINABLE DEVELOPMENT: THE MINERAL EXTRACTION INDUSTRIES. Madrid, 2000. *Proceedings*. p.239-262.
9. SOUZA, A. E. *Sumário Mineral 2000. Oferta Mundial – 1999. Fosfato* Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM).
10. KULAIF, Y. *A indústria de Fertilizantes Fosfatados no Brasil: Perfil regional e distribuição regional*. Estudos e Documentos. V.43. MCT - CETEM. São Paulo: 1999.
11. KULAIF, Y. *A nova configuração da indústria de Fertilizantes Fosfatados no Brasil: Estudos e Documentos*. V.42. MCT - CETEM. São Paulo: 1999.
12. NAGLE, A. J. *Aide l'Estimation des Paramètres Economiques d'un Projet Minier dans les Etudes de Pré-faisabilité*, ENSMP, Paris: 1998.



13. ASSIS, S. M. *Aspectos fundamentais da seletividade da flotação apatita/minerais micáceos da jazida de Tapira-MG*. Belo Horizonte, 1996. 211 p. Tese (Doutorado)-Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
14. FUERSTENAU, M.C.; PALMER, B. R. Anionic flotation of oxides and silicates. In: Fuerstenau, M.C., ed. *Flotation: A.M. Gaudin memorial volume*. New York, *American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, 1976. V. 1., cap 7, p 148-96.
15. FINKELSTEIN, N.P. Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*. Section C, v. 98, p. 157-78, 1989.
16. SIMONS & SCHUSTER'S . *Guide to Rocks and Minerals*. The American Museum of Natural History. Spain: 1990
17. Internet. Site: <http://mineral.galleries.com>
18. Internet. Site <http://corbis.com>
19. JULIANI, C. *Introdução a Mineralogia e Petrologia*. Engenharia de Minas. Apostila, 80 páginas. Instituto de Geociências. Departamento de Mineralogia e Petrologia, USP. São Paulo: 1996. Páginas 27 a 29.
20. ASSIS, S. M.; BRANDÃO, P.R.G.; LEAL FILHO, L.S.; OLIVEIRA, R. N. The influence of mineralogy and solubility behavior on the flotation of a



- carbonatite phosphate ore. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 17., Dresden, 1991. Preprints. Freiberg, Bergakademie Freiberg, 1991. v.4., p.13-23.
21. CHAVES, A. P. & LEAL FILHO, L. S. *Flotação*. Tratamento de Minérios. CETEM/CNPq. Capítulo 9. Páginas 363 a 426.
22. FELTRE, Ricardo. *Fundamentos da Química*. Volume Único. São Paulo: 1992
23. BUTLER, J. N. *Ionic Equilibrium. A mathematical approach*. United States: 1963
24. MALVERN INSTRUMENTS LTD. *Manual do Zetamaster 3000*. Worcesterhire, 1993. n.p.
25. RIBEIRO, L.P.B. & RODRIGUES, W. J. & VILLANOVA, I. *Manual de Operação do Zetasizer*. São Paulo: 1999
26. BAKI, Y. Flotation. Colorado School of Mines. Volume B2. United States. 30 páginas.
27. ANDERY, P.A. *Concentração de Apatita do Carbonatito de Jacupiranga, Estado de São Paulo*. Tese. São Paulo: 1967.
28. IBRAFOS. Anais. Encontro Nacional de Rocha Fosfática, I. Brasília, 1979.



8. MEMORIAL DE CÁLCULO

8.1. Procedimento empregado p/ padronização de soluções de NaOH por titulação com biftalato de potássio

- Preparação da solução de hidróxido (NaOH) 0,25 M:

Considerando que 1 mol de NaOH corresponde a 39,99707 g/mol, através da fórmula de Molaridade (M), se obtém a massa de NaOH:

$$M = \frac{n_1}{V} = \frac{m_1}{(V \times M_1)}$$

Onde:

M = molaridade em mols/l

n_1 = número de mols do soluto

m_1 = massa do soluto em g

M_1 = massa molecular do soluto em g/mol

V = volume da solução em l

$$m_{\text{NaOH}} = M \times M_1 \times V$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,25 \times 39,99707 \times 1$$



$$m_{\text{NaOH}} = 9,99927 \text{ g de NaOH puro}$$

Não esquecendo de levar em conta a pureza do reagente. O NaOH da Synth apresenta um mínimo de pureza de 97%:

$$m_{\text{NaOH}} = 9,99927 \text{ g de NaOH puro}$$
$$m_{\text{NaOH}} = \frac{9,99927}{0,97} = 10,30853 \text{ g de NaOH impuro}$$

■ Padronização com Biftalato de Potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) [1]:

Massa molecular biftalato de sódio = 204,2234 g/mol

As seguintes etapas são seguidas:

- Seca-se o Biftalato de Potássio é secado em estufa a 110°C , por 48 horas.
- Pesa-se entre 0,5 – 1,0 g do dado sal, transferindo-se para um béquer de 400 ml.
- Dissolve-se com 200 ml de água destilada, em um erlemeyer.
- Três gotas de fenolftaleína a 0,5% são adicionadas como indicador
- Titula-se em uma bureta, até a viragem com a solução de NaOH a ser padronizada.
- O volume é anotado e a normalidade da solução de NaOH calculado, pela fórmula abaixo:

$$N_{\text{NaOH}} \times V (\text{L})_{\text{NaOH}} = \text{massa}_{\text{biftalato de sódio}} \times \frac{Z}{\text{mol}_{\text{biftalato de sódio}}}$$



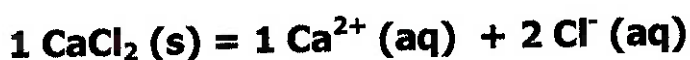
8.2. Cálculo das massas de cloreto de cálcio necessárias à preparação das soluções aquosas com diferentes pCa

Em todos os ensaios, as massas de cloreto de cálcio necessárias à preparação das soluções de diferentes pCa foram calculadas, seguindo-se os procedimentos abaixo:

1 mol de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta massa de 147,0g .

Descontando as moléculas de água, se tem $(147,0\text{g} - 36,0\text{g} =) 111\text{g}$ de CaCl_2 .

Considerando o equilíbrio químico abaixo, observa-se que 1 mol de CaCl_2 , gera 1 mol de Ca^{2+} na solução.



Logo, para se obter uma solução com por exemplo um $\text{pCa} = 2,12$, ou seja, $10^{-2,12}$ mol de Ca^{2+} em 1 l de solução ou $10^{-2,12}$ M, será necessário a utilização de $10^{-2,12}$ mol de CaCl_2 /l de solução.

Pela fórmula de molaridade:

$$M = \frac{n_1}{V} = \frac{m_1}{V \times M_1}$$

Onde:



M = molaridade em mols/l

n_1 = número de mols do soluto

m_1 = massa do soluto em g

M_1 = massa molecular do soluto em g/mol

V = volume da solução em l

$$m_{\text{CaCl}_2} = M \times M_1 \times V$$

$$m_{\text{CaCl}_2} = 10^{-2,12} \times 111 \times 1$$

$$m_{\text{CaCl}_2} = 0,8420 \text{ g de CaCl}_2 \text{ puro}$$

Como o $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ da Dinâmica Reagentes Analíticos possui um grau de pureza de 75,8 %:

$$m_{\text{CaCl}_2} = 0,84202 \text{ g de CaCl}_2 \text{ puro}$$

$$m_{\text{CaCl}_2} = \frac{0,842 \text{ g}}{0,758} = 1,111 \text{ g de CaCl}_2 \text{ impuro}$$

Nos ensaios de flotação em bancada particularmente, foram preparados sempre 5 l de cada solução para a realização de mais de um ensaio de flotação. Assim:

$$m_{\text{CaCl}_2 \text{ final}} \approx 5,554 \text{ g de NaOH impuro}$$



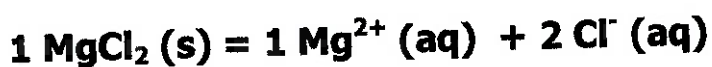
8.3. Cálculo das massas de cloreto de magnésio necessárias à preparação das soluções aquosas com diferentes pMg

As massas de cloreto de magnésio necessárias à preparação das soluções de diferentes pMg foram também calculadas em todos os ensaios seguindo-se as seguintes etapas:

Em 1 mol de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ há uma massa molecular de 203,3 g/mol.

Descontando as moléculas de água, resulta em uma massa de $(203,3\text{g} - 108) = 95,3\text{g}$.

De acordo com o equilíbrio químico abaixo, nota-se que 1 mol de MgCl_2 , gera 1 mol de Mg^{2+} na solução.



Então para se ter uma solução com, por exemplo, $\text{pMg} = 2,12$, ou seja, $10^{-2,12}$ mol de Mg^{2+} em 1 l de solução ou $10^{-2,12}$ M, será necessária a utilização de $10^{-2,12}$ mol de MgCl_2 /l de solução.

Pela fórmula de molaridade:



$$M = \frac{n_1}{V} = \frac{m_1}{(V \times M_1)}$$

Onde:

M = molaridade em mols/l

n₁ = número de mols do soluto

m₁ = massa do soluto em g

M₁ = massa molecular do soluto em g/mol

V = volume da solução em l

$$m_{\text{MgCl}_2} = M \times M_1 \times V$$

$$m_{\text{MgCl}_2} = 10^{-2,12} \times 95,3 \times 1$$

$$m_{\text{MgCl}_2} = 0,723 \text{ g de MgCl}_2 \text{ puro}$$

O cloreto de magnésio (MgCl₂.6H₂O P.A.) da Synth tem um grau de pureza de 99,58 %, logo:

$$m_{\text{MgCl}_2} = 0,723 \text{ g de MgCl}_2 \text{ puro}$$

$$m_{\text{MgCl}_2} = \frac{0,723 \text{ g}}{0,9958} = 0,726 \text{ g de MgCl}_2 \text{ impuro}$$

Nos ensaios de flotação em bancada em particular, sendo preparados sempre 5 l de cada solução, temos:

$$m_{\text{MgCl}_2 \text{ final}} = 3,630 \text{ g de NaOH impuro}$$



8.4. Verificação da necessidade da utilização de eletrólito de suporte nas medições de potencial zeta

A força iônica de uma solução pode ser determinada pela fórmula abaixo:

$$I = 0,5 \times \sum (z_i^2 \times c_i)$$

onde:

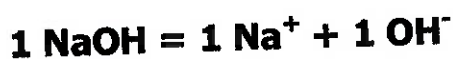
z_i = carga do íon "i"

c_i = concentração do íon "i"

Ao calcularmos a força iônica (I) da água bidestilada em diferentes faixas de pH, obtemos:

■ pH = 1:

Considerando, portanto, $[H^+] = 10^{-1}$ M; $[Cl^-] = 10^{-1}$ M (do ácido clorídrico para acerto do pH); $[OH^-] = 10^{-13}$ M e $[Na^+] = 10^{-13}$ M (segundo as equações abaixo):



$$I = 0,5 [1^2 \times 10^{-1} + (-1)^2 \times 10^{-1} + (-1)^2 \times 10^{-13} + 1^2 \times 10^{-13}]$$

$$I = 0,1 \text{ mol/l}$$



■ pH = 11:

Existindo então, $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Na}^+] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 10^{-11} \text{ M}$ e $[\text{Cl}^-] = 10^{-11} \text{ M}$:

$$I = 0,5 [1^2 \times 10^{-3} + (-1)^2 \times 10^{-3} + (-1)^2 \times 10^{-11} + 1^2 \times 10^{-11}]$$

$$I = 0,001 \text{ mol/l}$$

■ pH = 6:

Existindo então, $[\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ M}$; $[\text{Na}^+] = 10^{-8} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 10^{-6} \text{ M}$ e $[\text{Cl}^-] = 10^{-6} \text{ M}$:

$$I = 0,5 [1^2 \times 10^{-8} + (-1)^2 \times 10^{-8} + (-1)^2 \times 10^{-6} + 1^2 \times 10^{-6}]$$

$$I = 0,00000101 \text{ mol/l} \approx 0$$

Se utilizarmos um eletrólito de suporte, tal com o NaCl e prepararmos uma solução de 10^{-3} M , para os mesmos pH, os valores de força iônica serão muito mais próximos entre si:

$$[\text{Na}^+] = 10^{-3} \text{ M e } [\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ M}$$

■ pH = 1:

Logo, $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = (10^{-1} + 10^{-3}) \text{ M}$; $[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ M}$ e $[\text{Na}^+] = (10^{-13} + 10^{-3}) \text{ M}$

$$I = 0,5 [1^2 \times 10^{-1} + (-1)^2 \times (10^{-1} + 10^{-3}) + (-1)^2 \times 10^{-13} + 1^2 \times (10^{-13} + 10^{-3})]$$

$$I = 0,101 \text{ mol/l}$$



■ pH = 11:

Logo, $[H^+] = 10^{-11}$ M; $[Cl^-] = (10^{-11} + 10^{-3})$ M; $[OH^-] = 10^{-3}$ M e $[Na^+] = (10^{-3} + 10^{-3})$ M

$$I = 0,5 [1^2 \times 10^{-11} + (-1)^2 \times (10^{-11} + 10^{-3}) + (-1)^2 \times 10^{-3} + 1^2 \times (10^{-3} + 10^{-3})]$$

$$I = 0,002 \text{ mol/l}$$

■ pH = 6:

$[H^+] = 10^{-6}$ M; $[Cl^-] = (10^{-6} + 10^{-3})$ M; $[OH^-] = 10^{-8}$ M e $[Na^+] = (10^{-8} + 10^{-3})$ M

$$I = 0,5 [1^2 \times 10^{-6} + (-1)^2 \times (10^{-6} + 10^{-3}) + (-1)^2 \times 10^{-8} + 1^2 \times (10^{-8} + 10^{-3})]$$

$$I = 0,002 \text{ mol/l}$$

Existindo então, $[OH^-] = 10^{-8}$ M; $[Na^+] = 10^{-8}$ M; $[H^+] = 10^{-6}$ M e $[Cl^-] = 10^{-6}$ M:

$$I = 0,5 [1^2 \times 10^{-8} + (-1)^2 \times 10^{-8} + (-1)^2 \times 10^{-6} + 1^2 \times 10^{-6}]$$

$$I = 0,001 \text{ mol/l}$$



8.5. Cálculo das massas de cloreto de sódio para preparação da solução de eletrólito de suporte nas determinações de potencial zeta

Para a obtenção da solução de NaCl de concentração 10^{-3} mol/l, foi preparada em primeiro lugar uma solução bastante concentrada de 10^{-1} mol/l, sendo esta em seguida diluída à concentração desejada.

1 mol de NaCl possui uma massa molecular de 58,44 g/mol.

De acordo com o equilíbrio químico abaixo, nota-se que 1 mol de NaCl, gera 1 mol de Na^+ e 1 mol de Cl^- na solução.



Então para se ter uma solução aquosa com 10^{-1} mol/l de NaCl, pela fórmula de molaridade:

$$M = \frac{n_1}{V} = \frac{m_1}{(V \times M_1)}$$

Onde:

M = molaridade em mols/l

n_1 = número de mols do soluto



m_1 = massa do soluto em g

M_1 = massa molecular do soluto em g/mol

V = volume da solução em l

$$m_{\text{NaCl}} = M \times M_1 \times V$$

$$m_{\text{NaCl}} = 10^{-1} \times 55,4 \times 1$$

$$m_{\text{NaCl}} = 5,54 \text{ g de NaCl puro}$$

O cloreto de magnésio (NaCl P.A.) da ACS Reagente analítico possui um grau de pureza de 99,5 %, logo:

$$m_{\text{NaCl}} = 5,54 \text{ g de NaCl puro}$$

$$m_{\text{NaCl}} = 5,54 \text{ g} = 0,557 \text{ g de NaCl impuro}$$
$$0,995$$

Diluindo a solução-mãe para se obter um 1 litro de solução de concentração 10^{-3} mol/l, pela fórmula abaixo:

$$C_{\text{solução-mãe}} \times V_{\text{solução-mãe}} = C_{\text{solução alvo}} \times V_{\text{solução alvo}}$$

$$10^{-1} \times \text{mol/l } V_{\text{solução-mãe}} = 10^{-3} \text{ mol/l} \times 1$$

$$V_{\text{solução-mãe}} = 10^{-2} \times 1 = 10 \text{ ml}$$

Devemos adicionar 10 ml de solução-mãe a 990 ml de água destilada.