

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

MATHEUS BARBARESCO

Propriedades eletrocinéticas e flotabilidade da apatita primária e da
apatita intemperizada

SÃO PAULO
2021

MATHEUS BARBARESCO

Propriedades eletrocinéticas e flotabilidade da apatita primária e da apatita
intemperizada

Monografia

Monografia apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientadora: Livia Marques Faustino

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-Publicação

Barbaresco, Matheus

Propriedades eletrocinéticas e flotabilidade da apatita primária e da apatita intemperizada / M. Barbaresco -- São Paulo, 2021.

43 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo.

1. Potencial zeta - Apatita I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo II.t.

RESUMO

Depósitos de fosfato de gênese ígnea, localizados em regiões tropicais e subtropicais, como os do Brasil, são caracterizados por sua mineralogia diversificada e intensa variabilidade lateral e vertical em relação à composição química, textura, tamanho de grão, morfologia e concentração de lamas. Em um mesmo depósito são encontradas apatita precipitada diretamente do magma (primária) e apatitas com diferentes graus de intemperismo, resultado da reprecipitação de uma apatita primária, a qual foi solubilizada durante o intemperismo da rocha mãe. A flotação aniônica direta de apatita é um desafio para o processo de concentração, devido a coexistência de diferentes de apatitas com diferentes propriedades superficiais presentes em um mesmo depósito, podendo assim comprometer o desempenho do processo e aumentar as perdas para o rejeito. Nesse contexto, foram realizados estudos comparativos de potencial zeta e microflotação com uma apatita primária e outra residual (intemperizada), oriundas de um mesmo depósito, a fim de verificar possíveis diferenças nas propriedades eletrocinéticas, sua influência na adsorção do coletor oleato de sódio e consequente impacto na flotabilidade dos minerais. As curvas de potencial zeta mostraram que a apatita intemperizada apresenta carga superficial mais negativa do que a da apatita primária, especialmente em pH 10, no qual é normalmente conduzida a flotação aniônica direta. Com isto, é necessário utilizar dosagens de coletor de 10 a 100 vezes maior do que a utilizada na flotação da apatita primária, para que a densidade de adsorção de oleato de sódio na superfície da apatita intemperizada permita flotabilidades entre 80 e 96%, sendo o melhor desempenho na microflotação em pH 8, parcialmente devido à menor concentração de carga superficial negativa, que contribui para repulsão do ânion oleato, mas por demais fatores físico-químicos que devem ser futuramente investigados.

Palavras-chave: Potencial Zeta, Apatita, Flotabilidade, Oleato de Sódio, Ponto Isoelétrico

ABSTRACT

Phosphate deposits of igneous genesis, located in tropical and subtropical regions, such as those in Brazil, are characterized by their diversified mineralogy and intense lateral and vertical variability in relation to chemical composition, texture, grain size, morphology and slimes concentration. In the same deposit are found a type of apatite precipitated directly from magma (primary) and apatites with different degrees of weathering, resulting from the reprecipitation of a primary apatite, which was solubilized during the weathering of fresh rock. Direct anionic apatite flotation is a challenge for the concentration process, due to the coexistence of different apatites with different surface properties present in the same deposit, which can compromise the performance of the process and increase losses to the tailings. In this context, comparative studies of zeta potential and microflotation were carried out with a primary and a residual (weathered) apatite, originating from the same deposit, in order to verify possible differences in the electrokinetic properties, its influence on the adsorption of the sodium oleate collector and consequent impact on the flotation of minerals. The zeta potential curves showed that weathered apatite has a more negative surface charge than primary apatite, especially at pH 10, where direct anionic flotation is normally conducted. Therefore, it is necessary to use collector dosages from 10 to 100 times greater than that used in primary apatite flotation, so that the adsorption density of sodium oleate on the surface of the weathered apatite allows for floatability between 80 and 96%, being the better performance in microflotation at pH 8, partially due to the lower concentration of negative surface charge, which contributes to the repulsion of the oleate anion, but due to other physicochemical factors that should be further investigated.

Keywords: Zeta Potential, Apatite, Flotation, Sodium Oleate, Isoelectric point

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FORMAS DE ADSORÇÃO DO OLEATO EM MINERAIS PORTADORES DE CÁTIONS METÁLICOS	11
FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DAS OPERAÇÕES UNITÁRIAS GERAIS NAS USINAS BRASILEIRAS DE CONCENTRAÇÃO DE APATITA ORIUNDA DE ROCHA ÍGNEA	13
FIGURA 3 - GRÃOS DE APATITA OBSERVADAS COM MICROSCÓPICO ÓTICO	16
FIGURA 4 - POTENCIAL ZETA MEDIDO PARA AS APATITAS PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS PROVENIENTES DO MINÉRIO GRANULADO E FRIÁVEL DO COMPLEXO DE MINERAÇÃO DE TAPIRA.	17
FIGURA 5 - DETERMINAÇÃO DE POTENCIAL ZETA EM FUNÇÃO DO pH PARA AS APATITAS DE DIFERENTES TIPOS DE FOSCORITOS E PIROXENITOS.	18
FIGURA 6 - EFEITO NA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITOS NA PARTE DIFUSA DA DCE.....	20
FIGURA 7 - DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DAS DIVERSAS ESPÉCIES DE OLEATO EM FUNÇÃO DO pH. CONCENTRAÇÃO TOTAL DE OLEATO: $1,5 \times 10^{-5}$ MOL/L	23
FIGURA 8 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE OLEATO SOBRE APATITA.....	24
FIGURA 9 - POTENCIA ZETA DA APATITA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OLEATO DE SÓDIO EM pH 10.....	25
FIGURA 10 - MALVERN ZETASIZER NANO-ZS	27
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA ENSAIOS DE MICROFLOTAÇÃO.....	29
FIGURA 12 - RESULTADOS DE MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA PARA APATITAS PRIMÁRIA E RESIDUAL DO COMPLEXO DE JACUPIRANGA (T = 21°C).....	31
FIGURA 13 - RESULTADOS DE MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA PARA APATITAS PRIMÁRIAS E RESIDUAL COM A PRESENÇA DE OLEATO DE SÓDIO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES – pH 10 (T = 21°C)	32
FIGURA 14 - RESULTADOS DE MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA PARA APATITA PRIMÁRIA NA PRESENÇA DO COLETOR (T = 21°C)	33
FIGURA 15 - RESULTADOS DE MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA PARA APATITA RESIDUAL NA PRESENÇA DO COLETOR (T = 21°C)	34
FIGURA 16 - MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA PARA O OLEATO DE SÓDIO (T = 21°C)	34
FIGURA 17 - RECUPERAÇÃO DA APATITA X DOSAGEM DE OLEATO DE SÓDIO (T = 21°C).....	36

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TIPOS E OCORRÊNCIA A DAS APATITAS	10
TABELA 2 - VALORES TÍPICOS DE RECUPERAÇÃO DE P ₂ O ₅ NAS CINCO PRINCIPAIS PLANTAS DE FLOTAÇÃO BRASILEIRAS	14
TABELA 3 – REAGENTES QUÍMICOS	26
TABELA 4 - COMPARAÇÃO ENTRE A ÁREA SUPERFICIAL E A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PRIMÁRIA EM RELAÇÃO À APATITA RESIDUAL	30

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	8
2.	OBJETIVO	9
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
	3.1 <i>Grupo das Apatitas</i>	9
	3.2 <i>Flotação de sais semi-solúveis</i>	10
	3.3 <i>Os desafios na flotação de fosfato</i>	12
	3.4 <i>Propriedades eletrocinéticas</i>	19
	3.4.1 <i>Formação de cargas na superfície mineral</i>	19
	3.4.2 <i>Dupla Camada Elétrica</i>	20
	3.4.3 <i>Íons determinantes de Potencial</i>	21
	3.4.4 <i>Geração de carga superficial na apatita</i>	21
	3.5 <i>Ácidos graxos: coletores para apatita</i>	22
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	26
	4.1 <i>Amostras</i>	26
	4.2 <i>Reagentes</i>	26
	4.3 <i>Caracterização tecnológica</i>	26
	4.3.1 <i>Fluorescência de raios-X</i>	26
	4.4 <i>Pontecial Zeta</i>	27
	4.5 <i>Microflotação</i>	28
5.	RESULTADOS	30
	5.1 <i>Caracterização tecnológica</i>	30
	5.2 <i>Potencial Zeta</i>	31
	5.3 <i>Flotabilidade</i>	35
6.	CONCLUSÃO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
	APÊNDICE	41

1. INTRODUÇÃO

As rochas fosfatadas são aproveitadas economicamente na produção de fertilizantes de insumo na indústria do fósforo e seus derivados, normalmente comercializados na forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5). O principal mineral portador de minério de fósforo dessas rochas pertence ao grupo da apatita que é um fosfato de cálcio constituído por teores de 4% a 15% de P_2O_5 . Tais rochas podem ter diferentes origens, sendo os de depósitos sedimentares localizados nos Estados Unidos, sudeste do México, Marrocos, e Oriente médio, já os minérios com depósitos de origem ígnea são encontrados na África do Sul, Brasil, Rússia e Finlândia.

As rochas fosfáticas encontradas em complexos carbonáticos alcalinos têm origem ígnea, mas sofreram diferentes e sucessivos processos geológicos, resultando em uma alta variabilidade composicional, mineralógica e morfológica entre a rocha mãe e o manto de intemperismo, gerando assim diferentes tipos de apatita em um mesmo depósito (KHAN et al., 2010). As diferentes características e propriedades de superfície das apatitas que alimentam o mesmo processo de flotação resulta na perda dos minerais mais intemperizados para o rejeito.

A baixa performance do processo de flotação quando a apatita primária está associada a residual é um dos desafios enfrentados na indústria mineral. De acordo com Horta (2013), a coexistência da apatita primária e da apatita residual na alimentação das plantas de beneficiamento de fosfato pode ser a principal causa da baixa recuperação na flotação.

Atualmente algumas minas ainda lavraram os horizontes intemperizados e a zona de contato com a rocha mãe e verificam a baixa recuperação devido à presença de apatitas refratárias à flotação. Estudos para aumentar a performance da flotação, recuperar apatitas de baixa flotabilidade e reduzir as perdas para o rejeito são essenciais para produzir mais, bem como para recuperar o que já foi destinado às barragens, desde o início do processo, nos anos 70 no Brasil. Estudos fundamentais são a base para o desenvolvimento de novas tecnologias para viabilizar a flotação de minerais complexos.

Portanto, a interação entre os modificadores de superfície, como os coletores utilizados na flotação direta de apatita, deve ser investigada visando compreender as causas da baixa flotabilidade da apatita residual. Nesse contexto, estudos eletrocinéticos permitem elucidar as diferenças nas cargas superficiais resultantes do processo de intemperismo da apatita, bem como o quanto afetada é a adsorção de coletor por este fator, e consequentemente a flotabilidade do mineral.

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo é determinar as propriedades eletrocinéticas da apatita primária e da apatita residual, por meio de curvas de potencial zeta dos minerais puros na ausência e na presença do coletor oleato de sódio, visando compreender os mecanismos de adsorção e sua influência na flotabilidade dos dois diferentes tipos de apatita.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Grupo das Apatitas

A Apatita é um mineral que pertence ao grupo dos fosfatos, sendo assim uma das principais fontes de fosfato, utilizado na indústria como insumo para produção de alimentos e ácido fosfórico. Segundo Barros (2005) o grupo das apatitas é tem fórmula estrutural $A_{10}(XO_4)_6Z_2$, onde:

- A: Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Cd, ETR, Sc, Mg, Mn
- X: P, V, S, C, Si, Cr, As
- Z: F, OH, Cl, Br

De acordo com Toledo e Pereira (2001) as apatitas podem sofrer substituições de íons em sua estrutura cristalina de forma natural. Juntamente às trocas catiônicas e aniónicas, a composição química das apatitas depende também do ambiente de sua formação. Essas substituições de íons que ocorrem na estrutura cristalina das apatitas acontecem com tanta frequência que podem ser consideradas regra e não exceção (MCCELLAN,1980 apud BARROS, 2005). Com isto, a Tabela 1 apresenta a classificação e a fórmula química geral dos diferentes tipos de apatita formadas sob diferentes condições geológicas. Dentro das diferentes gênese e ambientes geológicos, é possível que diferentes cátions se somem à estrutura e/ou à superfície da apatita.

Tabela 1 - Tipos e ocorrência das apatitas.

Tipo de apatita	Fórmula	Ocorrência
Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Rochas ígneas
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Biogênica (excremento de aves, ossos e dentes)
Clorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	Rochas ígneas básicas, rochas afetadas por metassomatismo com cloro e em alguns ambientes sedimentares
Carbonato-fluorapatita	$(\text{Ca},\text{Na},\text{Mg})_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{F},\text{OH})_2$	Rochas sedimentares
Carbonato-hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$	Ossos e dentes

Fonte: Toledo; Pereira, 2001.

Tendo em vista essa grande variabilidade possível que ocorre nas apatitas devido as substituições de íons e suas formações geológicas é importante conhecer todas as características físicas e químicas do depósito mineral e da frente de lavra alimentando a usina de beneficiamento, já que isso estabelece diferentes comportamentos frente aos reagentes utilizados no momento de se realizar a separação por flotação.

3.2 Flotação de sais semi-solúveis

O processo de flotação consiste em aproveitar as diferentes características de superfícies dos materiais envolvidos, fazendo com que o mineral hidrofóbico seja levado pela espuma e com que o mineral hidrofílico permaneça no afundado, ocorrendo assim o processo de separação seletiva. Como a apatita e os demais sais semi-solúveis (calcita, fluorita) apresentam um caráter naturalmente hidrofílico é preciso mudar as suas características físico-químicas (LEAL FILHO, 2020). Os minerais desta família são concentrados através de flotação aniónica com ácidos graxos de cadeia longa (acima de C16) e/ou seus respectivos sabões alcalinos ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$).

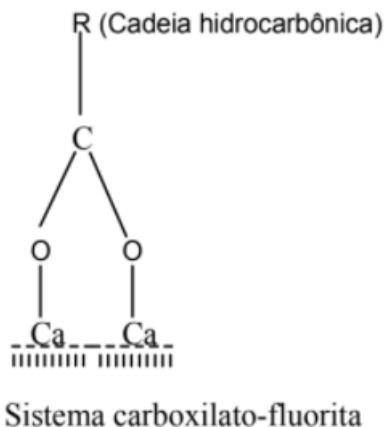
A família dos sais semi-solúveis é composta por diversos minerais que são fontes de importantes metais da indústria metalúrgica, química, civil e agricultura, como a apatita

((Ca₅(PO₄)₃X), calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂), magnesita (MgCO₃), fluorita (CaF₂), entre outros. Normalmente os minerais dessas famílias são concentrados através de flotação aniônica com ácidos graxos (LEAL FILHO, 2020).

O principal mecanismo de interação entre o coletor e os minerais semi-solúveis é a interação entre o ânion do coletor (RCOO⁻) e o cátion metálico presente na superfície ou disponibilizado da rede cristalina do mineral (LEAL FILHO, 2020). De acordo com Miller (2003) existem dois mecanismos que justificam tal comportamento: quimissorção e/ou precipitação na superfície do mineral (Miller 2003 Apud LEAL FILHO, 2020).

O ânion oleato pode também interagir fisicamente com a superfície antes e durante quimissorver na superfície de minerais portadores de cátions metálicos em sua estrutura de diferentes formas, conforme ilustra a Figura 1.

Figura 1 - Formas de adsorção do oleato em minerais portadores de cátions metálicos.



Fonte: Miller e Nalaskowki, 2007.

No mecanismo de precipitação na superfície mineral ocorre a interação dos cátions liberados pela dissolução do mineral com o coletor presente na interface mineral/solução, precipitando um sal que confere hidrofobicidade ao mineral (LEAL FILHO, 2020).

Através da regra de Taggart é possível determinar como a interação coletor-mineral acontece a partir da formação de um sal (MA), resultado da interação entre o ânion coletor (A⁻) e algum cátion metálico (M) presente na superfície do mineral, ocorrendo a formação de oleato de cálcio (Ca(RCOO)₂) se a interação for do mineral fluorita com o coletor (CaF₂) com o coletor oleato (RCOO⁻). Para o mineral barita (BaSO₄), a adsorção do oleato na superfície das partículas ocorre com a formação de oleato de bário (LEAL FILHO, 2020).

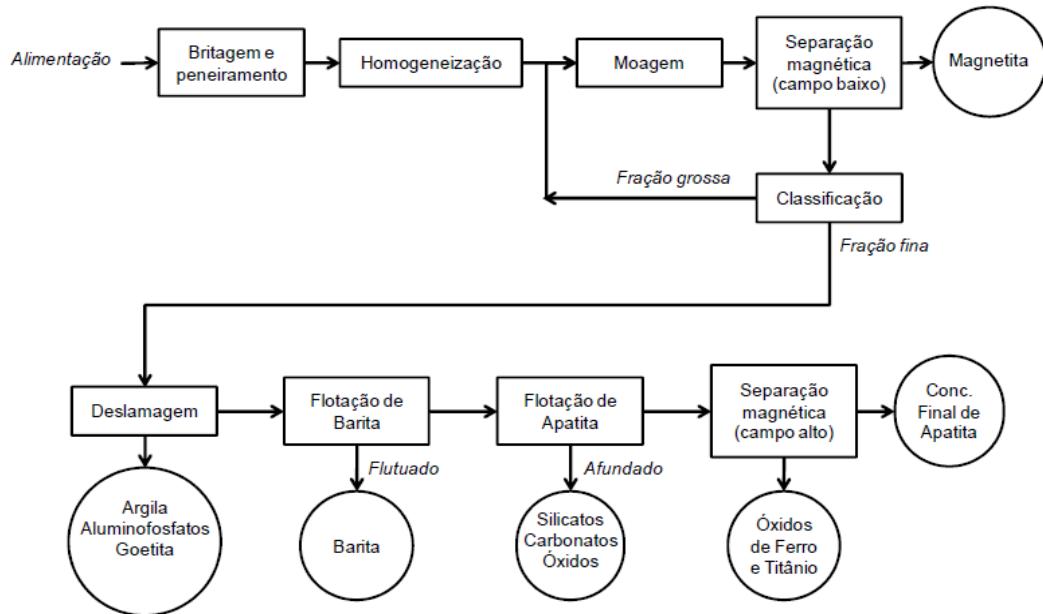
3.3 Os desafios na flotação de fosfato

A diversidade de depósitos de fosfato se dá pela variabilidade de teor de P₂O₅, sendo que depósitos associados a rochas alcalinas ígneas apresentam menores teores, entre 4 e 15%, e uma marcante e variada mineralogia, constituída por fosfatos (fluorapatita, hidroxiapatita, carbonato-apatita, gorceixita, crandalita, goiazita, wavelita), óxidos (magnetita, hematita, goethita, anatase, perovskita, pirocloro), sais pouco solúveis (barita, calcita, dolomita, ankerita) e silicatos (quartzo, piroxênios, anfibólios, olivina, granada, zircão, micas e argilominerais). Rochas frescas primárias geralmente estão localizadas na camada mais profunda dos depósitos, portanto baixos teores de apatita (inferiores a 15%) e altos teores de carbonatos (superiores a 60%). Depósitos ígneos de fosfato são encontrados não apenas em rochas frescas primárias, como carbonatito e glimerito, mas também em mantos de intemperismo, com até 200 metros de espessura, sobrepostos à rocha mãe (KHAN et al., 2010).

A maior parte de depósitos ígneos de fosfato apresentam o manto de intemperismo sobreposto à rocha primária. Este manto exibe alta diversidade mineralógica e textural, mas também altos teores de apatita (20 – 40%) e baixos teores de carbonatos (inferior a 5%), associados à barita (2 – 10%), óxidos de ferro e titânio (50%), quartzo (inferior a 10%) e uma elevada variedade de silicatos em camadas com diferentes graus de intemperismo. Sendo assim, o processo de concentração de apatita proveniente do manto de intemperismo requer a flotação prévia da barita, em pH entre 9,5 e 10 com o surfactante Flotinor®S72 (Sulfato de alquila da Clariant) e o tensoativo Flotanol®D14 (Eterpolialquílico glicol da Clariant). Posterior à separação da barita, a flotação de apatita é realizada em meio básico (pH≥10,5). O amido de milho é utilizado como depressor para óxidos de ferro e titânio, enquanto que ácidos graxos são utilizados como coletores (GUIMARÃES e PERES, 1999).

Frente à formação de diferentes fácies, os minerais de fósforo encontrados em rochas primárias e secundárias (do manto de intemperismo) comportam-se de maneira diferente no processamento mineral, especialmente na flotação (LEAL FILHO; MARTINS; HORTA, 2010). Os minerais secundários, chamados problemáticos, apresentam baixa performance na flotação. Tal complexidade torna-se um impasse da indústria mineral quando as plantas de processamento são alimentadas por minerais primários associados a minerais secundários, resultantes de processos intempéricos, apresentando alta complexidade mineralógica e certa refratariedade no processamento mineral (KHAN et al., 2010). O processamento de rochas ígneas fosfáticas é, em geral, descrito pelo fluxograma apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma das operações unitárias gerais nas usinas brasileiras de concentração de apatita oriunda de rocha ígnea.



Fonte: Leal Filho; Martins; Horta, 2010.

Segundo Leal Filho; Martins; Horta (2010), o beneficiamento de apatitas de origem ígnea envolve as fases de preparação (cominuição e classificação) com o auxílio de separação magnética de baixa intensidade (LIMS), além da operação de deslamagem. Posteriormente, o overflow da deslamagem é tratado via flotação aniónica reversa, afim de se concentrar o mineral barita, e em sequência, o afundado é submetido à flotação aniónica direta afim de se concentrar apatita. Com o objetivo de reduzir o teor de Fe_2O_3 no concentrado de apatita, se necessário, o produto é “purificado” através da separação magnética de alta intensidade (WHIMS).

O controle das variáveis de processo, principalmente da dosagem de reagentes, do pH de flotação e da distribuição do tamanho de partículas, é essencial. Tais parâmetros devem ser otimizados para atingir concentrados de apatita que cumpram com as metas estabelecidas pelo consumidor, com teores entre 35 e 38% de P_2O_5 para a produção de tripolifosfato de sódio, e com teores entre 30 e 35% para a produção de ácido fosfórico e fertilizantes. Os valores de recuperação inerentes às específicas operações unitárias a qual o minério ígneo é submetido em plantas brasileiras são apresentados na Tabela 2 (LEAL FILHO; MARTINS; HORTA, 2010).

Tabela 2 - Valores típicos de recuperação de P₂O₅ nas cinco principais plantas de flotação brasileiras.

Recuperação por operação unitária		Recuperação na flotação	
Operação unitária	Recuperação P ₂ O ₅ (%)	Granulometria	Recuperação P ₂ O ₅ (%)
Separação magnética – LIMS	90-95	+0,210 mm	30-40
Separação magnética- WHIMS	95-98	-0,210 mm + 0,150 mm	40-60
Deslamagem	85-90	-150 mm + 0,053 mm	>95
Flotação aniónica reversa - Barita	90-95	-0,053 mm + 0,020 mm	70-90
Flotação aniónica direta - Apatita	70-85	-0,020 mm (lamas)	20-30
Global	46-70	Global	70-85

Fonte: Leal Filho; Martins; Horta, 2010.

A partir dos dados apresentados na Tabela 2, é perceptível que a separação magnética é a operação unitária que exibe maior recuperação (90 – 98%). Em sequência, a flotação de barita apresenta 90 a 95% de recuperação, a deslamagem apresenta 85 – 90% e a flotação de apatita exibe 70 – 85% de recuperação. Portanto, ao se analisar recuperação global, o grau de recuperação indica que a flotação de apatita é a operação de menor eficiência, sendo relevante o estudo desta operação para se obter ganhos na recuperação global (LEAL FILHO; MARTINS; HORTA, 2010).

Segundo Horta (2013), a coexistência da rocha primária e da rocha secundária resulta na complexidade mineralógica da alimentação das usinas de tratamento brasileiras. Portanto, a cada minério de peculiar gênese são atribuídos reagentes específicos para a eficiência da flotação de fosfato. Contudo, cada depósito de fosfato está associado a minérios problemáticos, os quais não respondem à concentração por flotação. A refratariedade à operação de flotação destes minérios comprova a relevância da pesquisa fundamental no âmbito de caracterização microestrutural e de mecanismos que expliquem e proponham novas rotas de flotação afim de aumentar a recuperação de usinas que recebem minérios problemáticos.

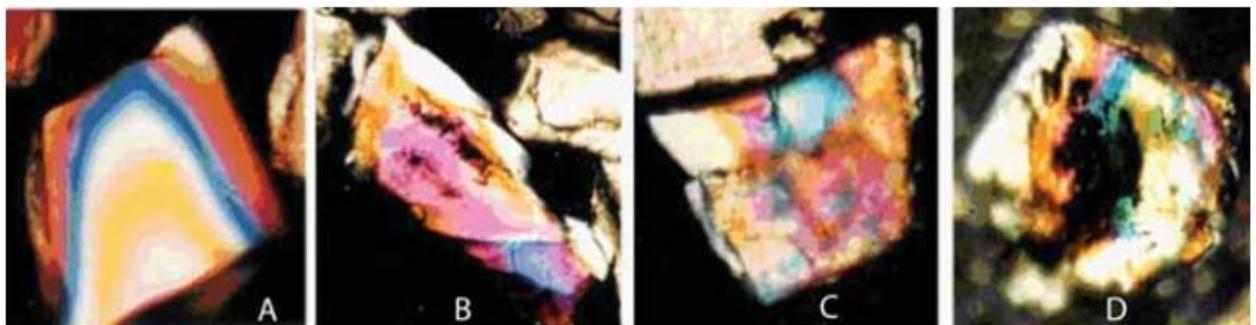
De acordo com Khan et al. (2010), rochas provenientes de complexos alcalino-carbonatíticos apresentam composição variável em poucos metros e até centímetros. Tais rochas são formadas por distintos e sucessivos episódios geológicos que resultam no entrelaçamento tridimensional de diferentes rochas. As significantes diversidades mineralógicas, estruturais, texturais e de tamanho de grão estão relacionadas ao intemperismo vertical destes depósitos.

O perfil, particularmente em carbonatitos, pode ser definido por seis subcamadas ordenadas da superfície à rocha fresca, que segundo Khan et al. (2010), variam desde uma cobertura rica em argila laterítica e/ou ferricrete (horizonte mais superficial) até uma camada apresentando composição muito baixa da rocha intemperizada, predominando a presença da rocha mãe. É importante ressaltar que há uma camada intermediária a qual destaca-se como a camada principal composta por apatita intemperizada (secundária), enriquecida a partir da rocha primária. Neste horizonte os silicatos ferromagnesianos sofrem alteração (biotita e flogopita alteram-se para argilominerais e óxidos de ferro). Quimicamente, esta camada apresenta altos teores de Fe_2O_3 , Mg até 2% e o enriquecimento de P_2O_5 caracteriza a importância desta camada (KHAN et al., 2010).

Processos tardios de intemperismo ou processos hidrotermais estão relacionados aos fenômenos de recristalização e/ou reprecipitação, originando variedades de apatitas ricas em CO_2 (flúor-carbonato-apatita, carbonato-fluor-apatita e carbonato-apatita). A apatita residual, composta por secundárias, recristalizadas e/ou reprecipitadas, exibem a transição do caráter prismático da primária para uma morfologia mais amorfa e diversa, e é frequentemente associada a pequenos grãos dispersos de óxido-hidróxido compostos de ferro. Tais minerais ocorrem na camada intermediária do perfil de alteração, normalmente como agregados microcristalinos granulares, assim como em crostas compactas de fosfato, constituídas por grãos de apatita primária cementados por apatita secundária, rica em carbonato (Khan et al., 2010).

Leal Filho (1991), mostrou através de um microscópio de luz transmitida diferenças na cristalinidade entre a apatita primária e a residual do depósito de Cajati. Ao se observar a Figura 3, pode-se verificar que apatitas mais cristalinas, nomeadas apatitas primárias, exibem padrão de interferência de cores bem definido quando observadas sob nicóis crusados, enquanto que agregados microcristalinos não exibem tal padrão.

Figura 3 - Grãos de Apatita observados com microscópico ótico.



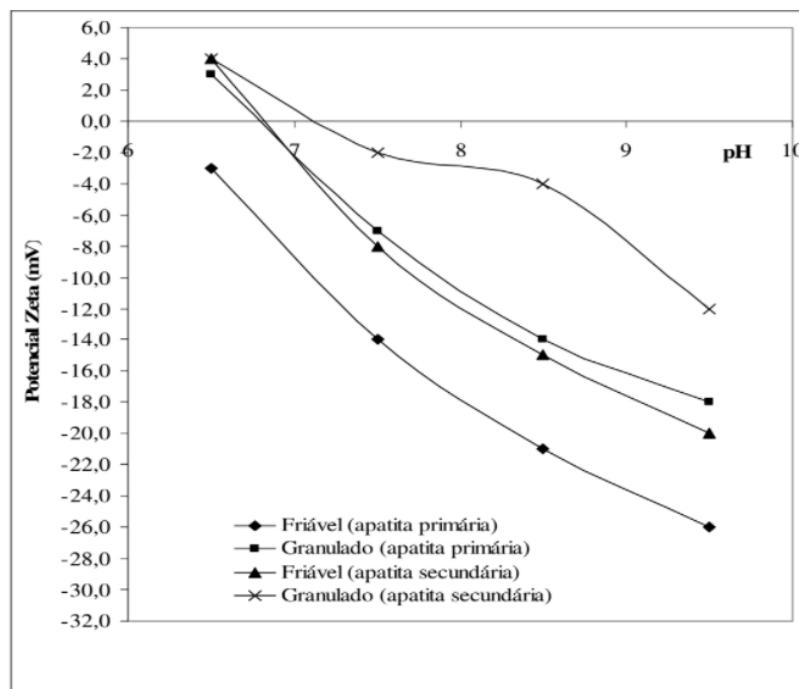
Fonte: Leal Filho, 2010.

A longo do manto de intemperismo dos diversos depósitos, as partículas de apatita podem apresentar-se cobertas por uma fina camada de óxido-hidróxidos de ferro (Figuras 3B e 3D), além de não exibirem alto padrão de cristalinidade, o que interfere diretamente nas propriedades de superfície e de interação com reagentes químicos modificadores, como depressores e coletores. De acordo com Silva et al. (1985) e Khan et al. (2010), quanto maior a cobertura das partículas de apatita, menor é a resposta a flotação com oleato de sódio em meio básico. Além disto, moléculas depressoras podem interagir fortemente com os sítios de ferro, fazendo que uma partícula de apatita coberta por ferro seja reportada ao rejeito.

A fim de solucionar este problema, dosagens consideravelmente superiores de coletor são empregadas para aumentar a recuperação de P_2O_5 , porém, a excessiva dosagem de coletores convencionais pode causar a perda de seletividade na flotação, seja por aumentar a estabilidade da espuma e aprisionar minerais de ganga nas lamelas de água (flotação arraste hidrodinâmico), seja por atingir a tensão crítica de molhabilidade, conforme descrito por Martins (2009).

Nesse sentido, o desempenho e a seletividade do processo de flotação podem variar de acordo com o depósito, com o tipo da apatita (primária e secundária) e do resultado de sua interação com os reagentes de flotação. Uma das propriedades superficiais de grande relevância para distinguir as características superficiais e compreender sua modificação após adsorção de coletor é o potencial zeta, ou a carga superficial do mineral, conforme apresentado no estudo de Barros (1988).

Figura 4 - Potencial zeta medido para as apatitas primárias e secundárias provenientes do minério granulado e friável do Complexo de Mineração de Tapira.



Fonte: Barros, 2005.

Barros (1988) levantou curvas de potencial zeta para as apatitas provenientes tanto do minério granulado quanto do friável de um mesmo depósito, e observou valores de carga superficial distintos em função do pH, para as apatitas primárias e secundárias.

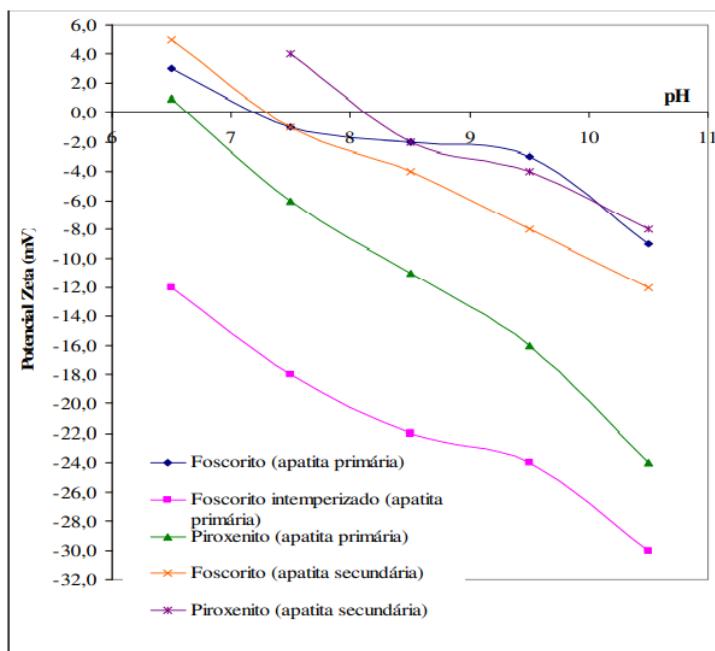
Em 2005, Barros verificou que os valores de potencial zeta para as amostras de apatita primária e secundária foram bastante similares, conforme a Figura 5 a apatita primária e secundária do foscorito apresentaram pontos isoelétricos próximos, entre os pH 7,0 e 7,5. Assim não existe uma grande diferença de carga superficial entre esses tipos de apatita (Barros, 2005).

Para a apatita do foscotirto intemperizado temos valores de potencial zeta mais negativos em comparação aos valores para apatita primária e secundária, tendo valores negativos para pH < 6,0, portanto, um valor para o ponto isoelétrico (PIE) abaixo do pH 6,0 (Barros, 2005).

No caso das apatitas de origem piroxenítica existe uma diferença considerável entre os valores de potencial zeta para a apatita primária e secundária obtidos por Barros (2005). O autor demonstrou que a apatita primária (piroxenítica) apresentou um ponto isoelétrico (PIE) que ficou entre o pH 6,5 e 7,0 e a apatita secundária com PIE em torno de 8,0. A Figura 5 também mostra como que para valores com pH abaixo de 7,0, o potencial zeta da apatita primária do

tipo piroxenítica tem uma carga bastante negativa em comparação a carga da apatita secundária (Barros, 2005). O autor atribui a menor eletronegatividade à deposição de oxi-hidroxídios de ferro na superfície das apatitas secundárias investigadas. As relações de substituição ânions que constituem as apatitas (SiO_4^{4-} , OH^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) podem influenciar os resultados de potencial zeta, bem como a deposição (cobertura superficial) por precipitados a depender da composição do magma. Assim, cada tipo de apatita de cada depósito poderá apresentar comportamentos diversos de variabilidade das cagas superficiais.

Figura 5 - Determinação de potencial zeta em função do pH para as apatitas de diferentes tipos de foscoritos e piroxenitos.



Fonte: Barros, 2005.

Portanto, é possível perceber que a composição química resultante do processo de alteração altera também a morfologia e as propriedades de superfície das apatitas, incluindo as propriedades eletrocinéticas. Os diferentes valores de potencial zeta para cada tipo de apatita comprovam que o conhecimento de suas propriedades é de suma importância para a elaboração de um projeto de concentração (BARROS, 2005), pois a adsorção dos coletores, mesmo que química, é precedida e controlada por fenômenos elétricos, atrativos ou repulsivos.

Para cada litologia de cada depósito, a determinação das propriedades eletrocinéticas de cada apatita constituinte é de grande valor para prever seu comportamento frente à flotação e

vislumbrar eficientes estratégias para aumento da recuperação, seja modificação de pH ou desenvolvimento de novos coletores. A busca por soluções químicas eficientes depende de estudos fundamentais, que se iniciam pela caracterização tecnológica, permeiam a físico-química de superfície, que fomenta o desenvolvimento mais assertivo e fundamentado de reagentes específicos, mais seletivos e eficientes.

3.4 Propriedades eletrocinéticas

3.4.1 Formação de cargas na superfície mineral

Durante o processo de britagem e moagem que ocorre durante o beneficiamento do minério ocorre a ruptura das suas ligações, formando assim as superfícies minerais. Com a quebra dessas ligações pode acabar gerando uma grande quantidade de energia livre, gerando um excesso ou a falta de elétrons. Essa energia livre gerada na superfície faz com que tenha uma maior interação da partícula mineral com o meio em que ela está inserida, portanto quando estão em suspensão aquosa apresentam uma carga superficial que pode ser definida como excesso de carga positiva ou negativa em sua superfície (BALTAR, 2010).

Quando essas partículas com superfície carregadas são colocadas em uma solução acabam atraindo íons de carga contrária ao da sua superfície chamados de contra-íons, o aparecimento desses contra íons ocorre como uma resposta do meio para garantir a eletroneutralidade (LEAL FILHO, 2020). Esse acúmulo de íons e contra íons acaba gerando uma nuvem eletrônica que resulta no que é chamado na Dupla Camada Elétrica (DCE).

O aparecimento de cargas em um mineral pode ser justificado pelos os seguintes mecanismos (MONTE et al, 2010).

- Ionização da superfície
- Dissolução de íons
- Adsorção dos íons provenientes da solução
- Defeitos na rede cristalina dos minerais

Como apresentando nas seguintes equações, existem partículas que a ionização de sua superfície e a carga elétrica total do meio dependem do valor de pH da solução, (Mello Monte; C. Peres 2010):



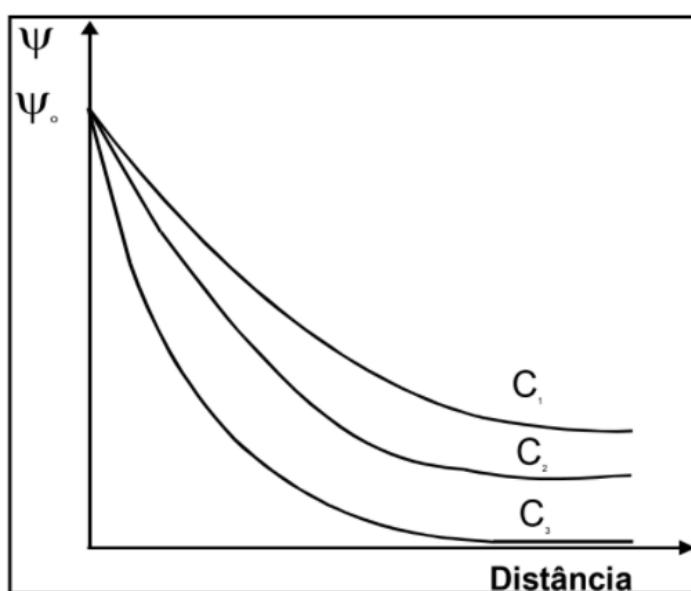


3.4.2 Dupla Camada Elétrica

A teoria da Dupla Camada Elétrica passou por alguns desenvolvimentos teóricos ao longo dos anos que de maneira geral, diz que devido a geração de cargas de superfície do mineral, ocorre o aparecimento dos contra íons. Formando assim duas regiões: a superfície mineral carregada e o meio aquoso com os contra íons gerados para garantir a neutralidade do meio. Inicialmente foi proposto por Helmholtz propôs um modelo de DCE sem considerar a possibilidade de adsorção específica, em seu modelo os contra íons ficavam alinhados de maneira fixa em um plano chamado de Plano Externo de Helmholtz (PEH) (MONTE et al, 2010).

Em seguida Gouy e Chapman vieram com a ideia da camada difusa, em que os íons não ficavam de maneira fixa em um único plano e sim dispersos na camada difusa, mostrando assim que quanto maior a distância da superfície mineral teremos uma menor concentração de contra íons e potencial menor (MONTE et al, 2010).

Figura 6 - Efeito na Concentração de eletrólitos na parte difusa da DCE.



Fonte: Monte et al., 2010.

A principal mudança que Stern propôs para o modelo da DCE foi unindo as ideias de Helmholtz e Gouy considerando os efeitos da adsorção específica, onde os íons podem ser absorvidos na superfície por forças diferentes das de caráter eletrostático. Segundo Stern existe

uma primeira camada próxima à superfície mineral (camada de Stern) onde os íons são adsorvidos de forma específica ou por forças eletrostáticas e os contra íons e co-íons estariam espalhados na camada difusa por efeito da agitação térmica conforme já foi dito por Gouy e Chapman (MONTE et al, 2010).

3.4.3 Íons determinantes de Potencial

Para termos uma melhor seletividade durante o processo de flotação dos minerais é importante conhecer os processos de formação das cargas superfícies e para isso é necessário identificar quais são os íons que exercem um controle sobre as cargas da superfície do mineral e também da fase dispersa (IDP).

Para os minerais levemente solúveis os principais íons determinantes de potencial o ponto de carga zero da superfície acontece justamente quando esses íons determinantes de potencial causa a neutralização da carga elétrica superficial do mineral e o ponto isoelétrico (PIE) é definido como o valor de pH em que o potencial zeta é nulo (BALTAR, 2010).

3.4.4 Geração de carga superficial na apatita

Com a formação das cargas superfícies na interface sólido/líquido do mineral criara uma diferença de potencial eletrostático com o meio e a interface (Ψ_0), porém esse potencial não pode ser medido diretamente (MONTE et al, 2010).

Existe um plano de cisalhamento entre a partícula e a solução aquosa, quando os dois estão em movimentos relativos, esse plano de cisalhamento é de grande importância pois com a carga elétrica que existe dentro dessa região acaba gerando um potencial (potencial zeta Ψ_z) em que é possível fazer a medição por diferentes técnicas conhecidas (LEAL FILHO, 2020).

O potencial zeta pode ser medido por diferentes métodos eletrocinéticos, sendo o que é conhecido como eletroforese o mais aplicado. Esse método consiste na colocação de partículas muito finas imersas com algum meio eletrolítico e então aplica-se um potencial entre dois eletrodos que estão envolvidos. Gerando um campo elétrico em que as partículas serão conduzidas ao eletrodo de carga contrária ao da sua superfície. A partir da velocidade em que estas partículas se movem em direção ao eletrodo temos a sua mobilidade eletroforética, por fim é possível transformar a mobilidade eletroforética no potencial zeta a partir da seguinte equação 3 (LEAL FILHO, 2020).

$$Me = [(2/3) (\Psi_z \epsilon) / \eta] f(ka), \text{ onde:} \quad (3)$$

- Me = Mobilidade eletroforética; $[m^2/(V \cdot s)]$
 - Ψ_z = Potencial eletrocinético ou potencial Zeta; $[V]$
 - ϵ = Permissividade elétrica do meio; $[F/m]$
 - η = Viscosidade dinâmica do meio $[kg / (s \cdot m)]$
 - $f(ka)$ = Fator dependente do produto ka onde k é o comprimento recíproco

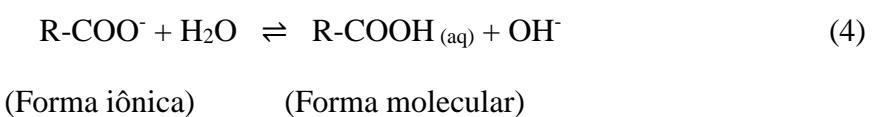
3.5 Ácidos graxos: coletores para apatita

Devido ao seu grande poder coletor e o seu baixo preço de venda no mercado nacional os ácidos graxos e os seus sais alcalinos (oleato de sódio) são amplamente utilizados como coletores no processo de flotação de minerais levemente solúveis como a apatita, devido sua baixa seletividade para sua boa utilização geralmente é necessário o uso reagente auxiliares como depressores e regulares de pH.

O desempenho desses coletores depende das características da cadeia hidrocarbonada de seus carboxilatos ($R-COO^-$). Sendo o tamanho e o grau de insaturação da cadeia carbônica, já que com o aumento do número de átomos de carbono em sua cadeia hidrocarbonada acaba elevando o grau de hidrofobicidade do coletor em meio aquoso.

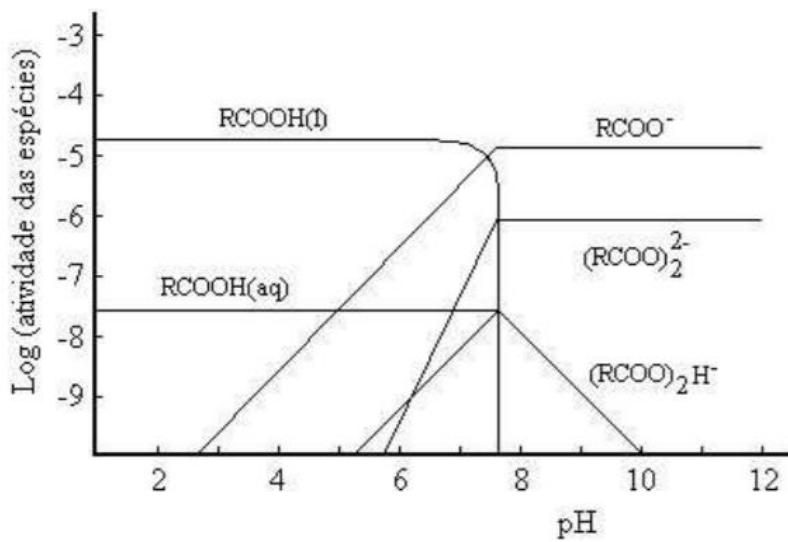
No caso das insaturações, a eficiência do coletor foi estudada por Brandão (1988), com a técnica de espectrometria de infravermelho de reflexão-adsorção múltipla, descobriu que o oxigênio do ar dissolvido no meio aquoso, causava a oxidação da dupla ligação da cadeia hidrocarbonada do oleato adsorvido nas superfícies do mineral, ocorrendo uma polimerização parcial. Assim com as fortes ligações covalentes (C-O-C) geradas e também as ligações de van der Waals faziam com que as partículas adsorvidas ficassem extremamente estáveis, provocando o aumento da sua hidrofobicidade.

Quando colocados em uma solução aquosa os sais desses ácidos graxos acabam se dissociando, permitindo com que os seus íons possam interagir com água e estabelecendo a seguinte equação de equilíbrio para a formação do ânion carboxilato (FUERSTENAU et al., 1985).



A predominância das formas depende o pH do meio, quando em pH ácido temos uma maior concentração da forma molecular, já em pH básico temos a maior formação de íons carboxilatos (FUERSTENAU et al., 1985).

Figura 7 - Diagrama de distribuição das diversas espécies de oleato em função do pH. Concentração total de oleato: $1,5 \times 10^{-5}$ mol/L.

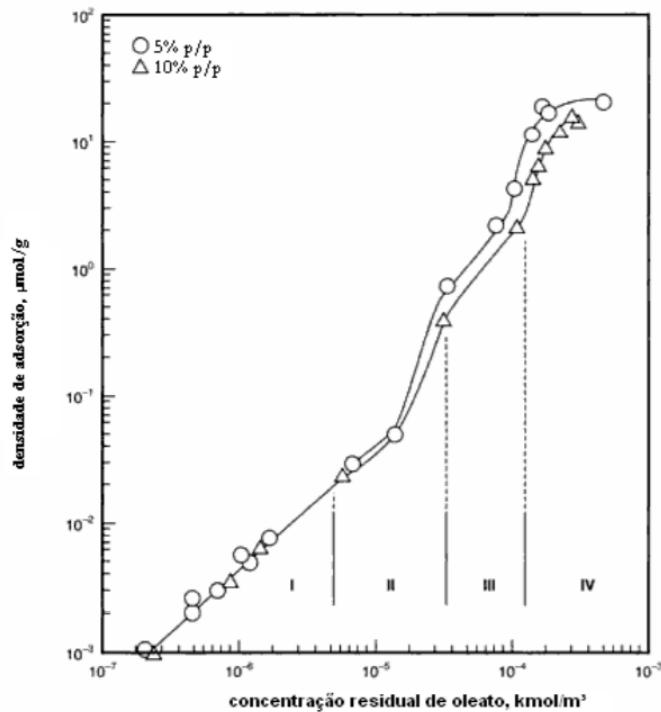


Fonte: Oliveira e Adamian et al, 1987.

As interações que ocorrem entre o oleato de sódio e os minerais semi-solúveis são por interação química e precipitação na superfície mineral. A precipitação na superfície mineral no caso da apatita acontece quando os cátions gerados pela dissolução (Ca^{2+}) e as espécies coletores (RCOO^-) se encontram na interface sólido/liquido, causando a precipitação de um carboxilato como o oleato de cálcio (RCOOCa), conferindo assim um caráter hidrofóbico a partícula.

Os processos que envolvem interação do oleato com os sais semi-solúveis podem ser bastante complexos. A Figura 8 mostra uma isoterma de adsorção de oleato sobre apatita, onde é possível observar que existem 4 regiões diferentes e, portanto, com mecanismos distintos de interação. Na primeira região a concentração de oleato ainda não é suficiente para acontecer a precipitação do oleato de cálcio, acontecendo a quimissorção. Na segunda região ocorre a precipitação de dioleto de cálcio e co-adsorção do oleato. Na terceira região, temos a precipitação na superfície e também a precipitação de oleato de cálcio no meio. Por fim temos a quarta região onde ocorre a aproximação da saturação superficial (LOPES, 2013).

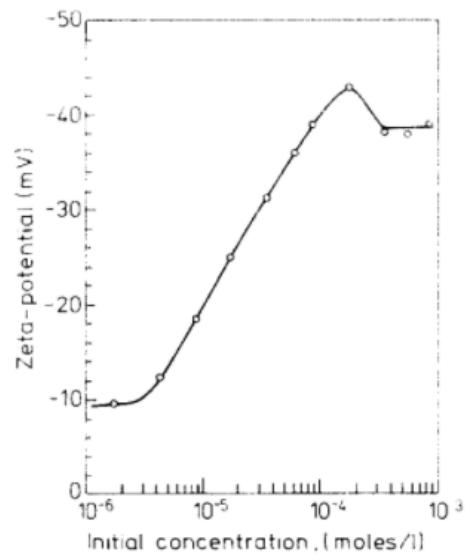
Figura 8 - Isoterma de adsorção de oleato sobre apatita.



Fonte: Fuerstenau e Raghavan, 2007.

Hanumantha et al (1989) mostrou como o oleato de sódio afeta o potencial zeta das apatitas com diferentes concentrações. A figura 9 mostra como pode demonstrar como pode funcionar o comportamento dos mecanismos de adsorção do oleato, os valores de concentração que o potencial zeta é constante corresponde aos valores em que começa a ocorrer a precipitação de oleato.

Figura 9 - Potencia Zeta da apatita em função da concentração de oleato de sódio em pH 10.



Fonte: Hanumantha et al. 1989

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As amostras de apatita primária e residual (intemperizada) foram disponibilizadas pelo trabalho realizado anteriormente por Horta (2013). As amostras foram coletadas no complexo da Jacupiranga, localizada em Cajati-SP.

4.2 Reagentes

Os reagentes utilizados durante a realização desse trabalho são apresentados na tabela 3 a seguir:

Tabela 3 – Reagentes químicos

Reagente	Fórmula química	Função	Fabricante	Percentual ativo/Pureza
Oleato de Sódio	C ₁₈ H ₃₃ O ₂ Na	Coletor aniónico	Riedel-de Haën	≥ 82%
Cloreto de Potássio	KCl	Eletrólito indiferente	Sigma-Aldrich	P.A.
Hidróxido de Potássio	KOH	Regulador de pH	Sigma-Aldrich	P.A.
Ácido Clorídrico	HCl	Regulador de pH	Sigma-Aldrich	37%

4.3 Caracterização tecnológica

4.3.1 Fluorescência de raios-X

As análises de Fluorescência de Raio-X foram realizadas no espectrômetro de fluorescência de raios-X Malvern Panalytical Zetium durante as etapas de purificação conduzidas por Horta (2013) e pela equipe do Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces Aplicados à Engenharia Mineral (LFQI - EPUSP). Os elementos analisados na apatita foram Ca, Mg, Si, P, Fe, Al, Na, K, Ti, Mn, Ba e S na forma de óxido.

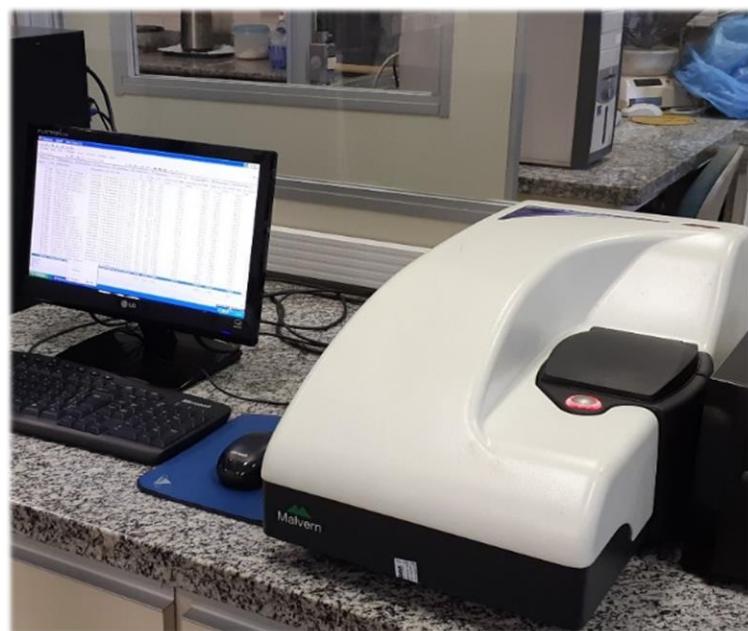
4.3.2 Área superficial específica e porosidade

As áreas de superfície efetivas em 5 gramas de minerais secos e limpos foram determinadas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio usando o equipamento Micrometrics ASAP 2020. As análises foram conduzidas pelas equipes do Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces Aplicados à Engenharia Mineral (LFQI - EPUSP) e do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX - EPUSP). O procedimento de desgaseificação foi realizado sob 300 °C por 12 horas. Durante o processo de adsorção e dessorção de nitrogênio através dos minerais pré- tratados, as células de amostras foram mantidas abaixo de -196 °C com banho de nitrogênio líquido. A área superficial determina por este método difere da área geométrica devido a possível presença de poros abertos e rugosidade superficial. Para a determinação dos resultados de área superficial específica as isotermas de adsorção foram ajustadas à equação BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

4.4 Pontecial Zeta

Os resultados de potencial zeta foram obtidas a partir do uso do aparelho Malvern Zetasizer Nano-ZS disponibilizado pelo Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces Aplicados à Engenharia Mineral (LFQI - EPUSP).

Figura 10 - Malvern Zetasizer Nano-ZS.



Fonte: Elaboração própria.

O equipamento aplica uma voltagem através de um par de eletrodos localizados nas extremidades da célula que contém uma dispersão de micropartículas. As partículas que estão carregadas são atraídas para o eletrodo de carga oposta, calculando assim a sua mobilidade eletroforética e então convertida pelo software em potencial Zeta (mV) utilizando a equação de Henry (equação 5) (considerando o Fator Smoluchowski $f(ka) = 1,5$).

$$v_E = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(kR) \quad (5)$$

Onde v_E é a mobilidade eletroforética, ϵ é a constante dieletrica, ζ é pontencial Zeta e η é a viscosidade e $f(Ka)$ é função de Henry.

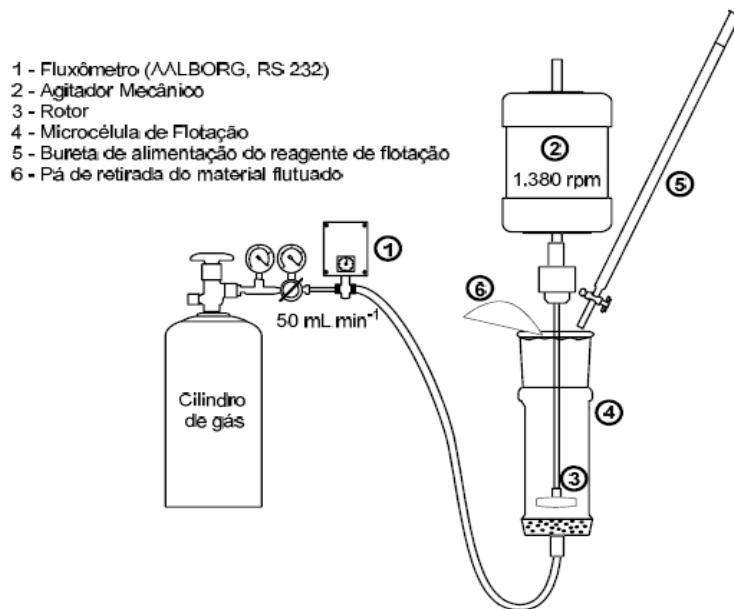
Para cada medida, foram utilizados 0,05 gramas do mineral puro dispersado em 100 mL de água destilada. Como reguladores de pH foi utilizado soluções diluídas de HCl e KOH e como eletrólito indiferente KCl na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ M. Para as medidas com a presença de oleato de sódio a solução foi condicionada por trinta minutos para que o mineral realize as interações necessárias com o coletor e ocorra a sua adsorção na superfície. Após o condicionamento a solução foi colocada dentro da célula e então colocada no Malvern Zesizer para medição do potencial Zeta em 21 graus celsius.

Foram feitas medidas de potencial Zeta com a Apatita Primária e Residual em diferentes pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12) sem a presença do Oleato de Sódio. Após isso foram realizados testes com as Apatitas na presença do coletor em diferentes concentrações ($1,0 \times 10^{-3}$ M, $1,0 \times 10^{-4}$ M, $5,0 \times 10^{-5}$ M, $1,0 \times 10^{-5}$ M e $1,0 \times 10^{-6}$ M) em um mesmo pH (10). Com isso foi determinada a concentração de 10^{-5} M para a realização de medidas com os outros pH na presença do coletor e para a Apatita Residual foi definido a concentração de 10^{-4} M de Oleato de Sódio. Por fim foi determinado os potenciais Zeta do Oleato de Sódio puro na concentração de 10^{-5} M e 10^{-4} M.

4.5 Microflotação

A resposta das apatitas à flotação foi determinada por meio de ensaios de microflotação, realizados em aparato experimental, ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Representação do aparato experimental utilizado para ensaios de microflotação



Fonte: Horta; Monte; Leal Filho (2016)

A agitação de 1380 rpm foi proporcionada por agitador mecânico com controlador de velocidade conectado a um impelidor de 1,3 cm. Os ensaios foram conduzidos em micro célula de flotação com dimensões 32,2 mm de diâmetro e 92,2 mm de altura. Cada ensaio de microflotação deve ser alimentado por 1,0 gramas de mineral com 60 mL de solução de oleato de sódio durante 1 minuto. Em seguida a flotação é conduzida durante 1 minuto através da adição de N₂ ultrapuro com 50,0 mL min⁻¹, controlado por fluxômetro. Os produtos da flotação devem ser coletados e secos a 40 °C. Após a secagem, a massa dos produtos é medida para o cálculo da flotabilidade de acordo com a equação 6.

$$F = \frac{mFL}{mFL+mAF} * 100\% \quad (6)$$

Em que F é a flotabilidade e mFL e mAF representam as massas do flutuado e do afundado, respectivamente.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização tecnológica

Conforme observado na Tabela 4, as seguintes diferenças podem ser observadas quanto à área superficial e composição química da apatita primária e da apatita residual:

- A apatita primária, estudada por Horta (2013), demonstrou alta pureza (percentual de apatita > 99%), apresentando apenas traços de óxidos estrôncio (SrO).
- A apatita residual apresenta grandes impurezas, como sílica, óxido de ferro, óxido de magnésio e óxido de cálcio, e principalmente alta PPC (perda por calcinação), o que sugere a maior presença de carbonatos, argilominerais e/ou micas (presença de grupos hidroxilas das sílicas hidratadas), aumentando o teor de CaO e a diminuição do teor de P₂O₅.
- A apatita residual (-38 µm) apresentou área superficial BET quase 7 vezes maior que a da apatita primária (-38 µm), o que pode contribuir para as diferenças nos valores de potencial zeta e dosagem de coletor necessária para aumentar sua flotabilidade.

Tabela 4 - Comparaçāo entre a área superficial e a composiçāo química da primária em relaçāo à apatita residual.

Parâmetro	Apatita primária*	Apatita residual
Área superficial BET (m²/g)	1,0	6,7
P₂O₅ (%)	42,30	40,40
CaO (%)	55,40	54,30
SiO₂ (%)	< 0,10	0,60
Al₂O₃ (%)	< 0,10	< 0,10
Fe₂O₃ (%)	< 0,10	0,61
MgO (%)	< 0,10	0,64
TiO₂ (%)	< 0,10	< 0,10
BaO (%)	-	< 0,10
SO₃ (%)	< 0,10	< 0,10
SrO (%)	0,40	-
PPC (%)	0,30	1,70
CaO/P₂O₅	1,31	1,34

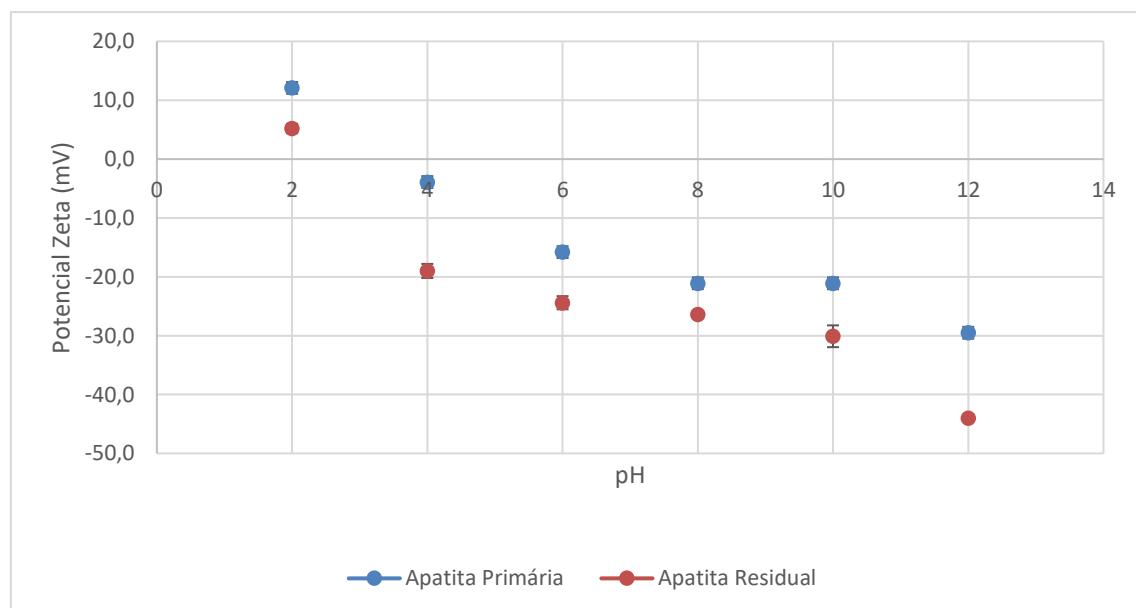
*Composição química determinada por Horta (2013)

5.2 Potencial zeta

Os valores de Potencial zeta para as apatitas primária e residual do complexo de Jacupiranga apresentam valores distintos como mostra a Figura 12, sendo que a apatita residual tem valores mais negativos em comparação a apatita primária. Isso pode ser explicado por sua maior área superficial, conforme previamente mencionado. Quanto maior a área superficial específica do mineral, maior é a concentração e a magnitude das cargas superficiais.

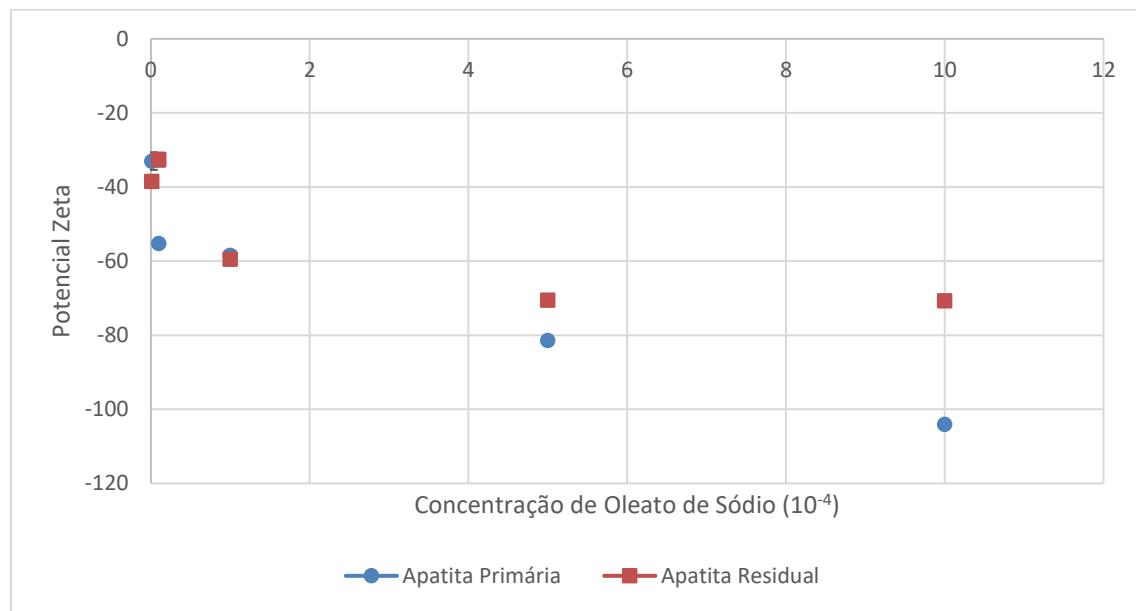
Outro fator que evidencia a diferença superficial, estrutural e composicional da apatita residual em relação à apatita primária do mesmo depósito é a mudança do ponto isoelétrico (PIE). O PIE da apatita residual foi inferior ao da apatita primária, embora ambos tenham apresentado valores baixos comparados aos valores obtidos por Barros (1988; 2005). Porém foram encontrados em outros trabalhos apatitas com ponto isoelétrico com pH próximo de 2, como no trabalho realizado por Ramos (2018) com apatitas provenientes da cidade de Lagamar/MG, o que mostra como as apatitas de origens/depósitos diferentes podem apresentar pontos isoelétricos completamente diferentes, variando de 2 a 8. O baixo valor de potencial zeta pode estar associado à maior presença dos contaminantes em relação à apatita primária, como verificado na análise química. Os maiores percentuais de sílica associada às micas, e o maior teor de óxido de ferro pode ser a causa do abaixamento do PIE. Os valores de potencial zeta foram obtidos na presença de eletrólito indiferente (solução de KCl).

Figura 12 - Resultados de medidas de potencial zeta para apatitas primária e residual do complexo de Jacupiranga ($T = 21^\circ\text{C}$)



Em seguida foram realizadas as medidas do potencial zeta para as apatitas primária e residual com o Oleato de Sódio em diferentes concentrações em pH 10 para que fosse possível definir qual seria a concentração ideal para as medidas na presença do coletor. A Figura 13 mostra os resultados obtidos.

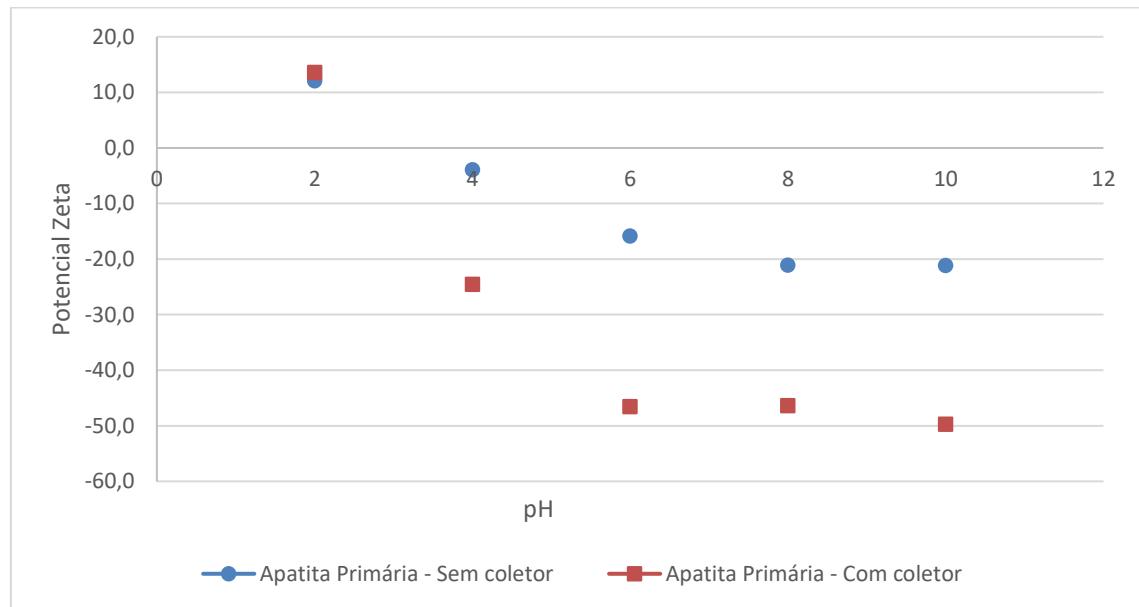
Figura 13 - Resultados de medidas de potencial zeta para apatitas primárias e residual com a presença de Oleato de Sódio em diferentes concentrações – pH 10 (T = 21°C)



Foi definido como concentração ideal de $1,0 \times 10^{-5}$ M de oleato de sódio para apatita primária, já que após essa concentração foi considerado que a redução excessiva do potencial zeta foi devido ao excesso de coletor no meio, o que não ocorreu significativamente para a apatita residual. Essa diferença evidencia a necessidade de maiores dosagens de coletor para suprir a densidade de adsorção na superfície da apatita residual, o que é esperado, devido à sua maior área superficial. Portanto, a concentração estabelecida para continuidade dos estudos eletrocinéticos para a apatita residual na presença de coletor foi de $1,0 \times 10^{-4}$ M, 10 vezes superior à concentração utilizada para a apatita primária, o que se aproxima da razão dimensional das áreas superficiais.

A Figura 14 mostra a diferença de valores de potencial zeta para a apatita primária sem a presença do coletor e com Oleato Sódio em 10^{-5} M que são mais negativos, evidenciando a ocorrência da adsorção na superfície mineral. Verificou-se que a carga superficial aumenta em magnitude negativa à medida que o coletor aniónico adsorve.

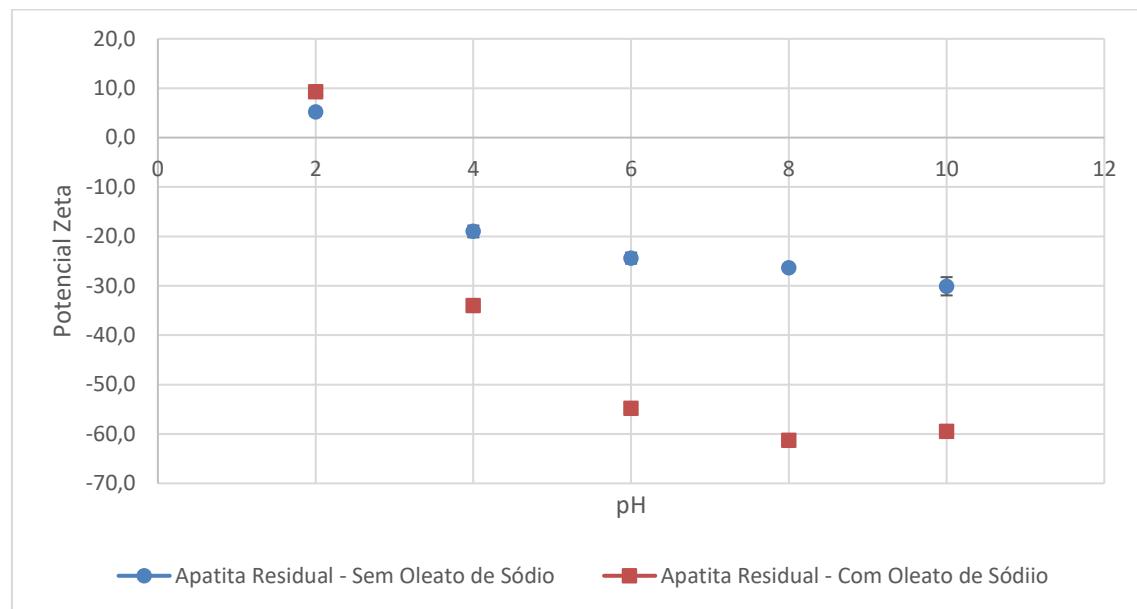
Figura 14 - Resultados de medidas de potencial zeta para apatita primária na presença do coletor ($T = 21^\circ\text{C}$)



Quando foi adicionado oleato de sódio na apatita residual foi observado que o potencial zeta não apresentou mudança significativa na mesma dosagem em que foi trabalhado com a apatita primária, como é possível observar na Figura 15, sendo necessário aumentar em dez vezes a concentração do coletor em relação ao que foi utilizado para a apatita primária, tralhando assim em 10^{-4} M de Oleato de Sódio para realizar os testes de potencial zeta para a apatita residual.

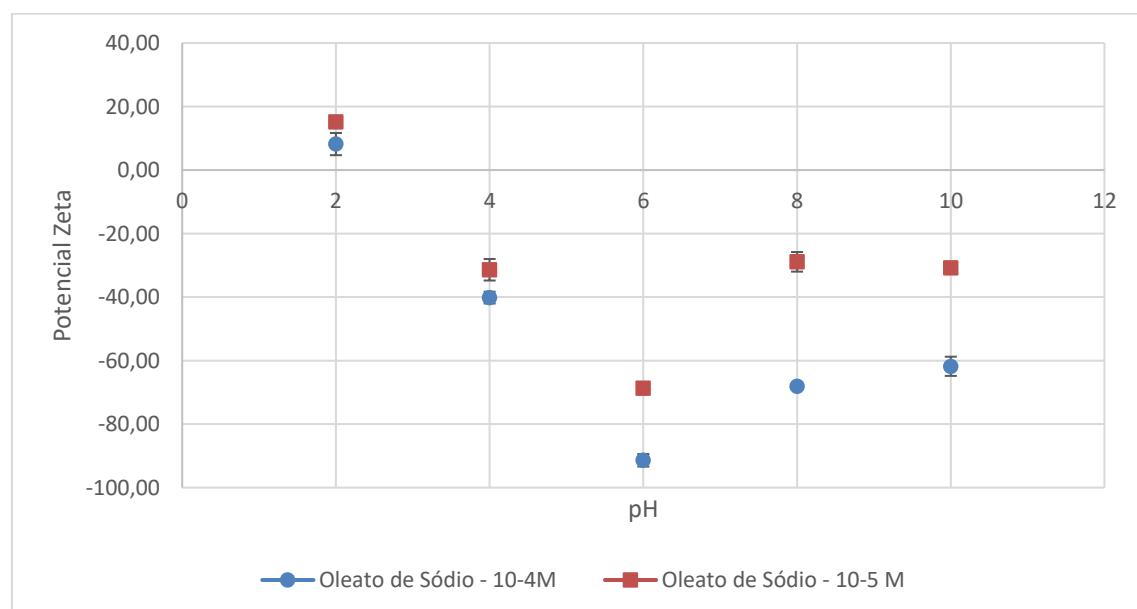
Ao utilizar a dosagem superior, foi verificada adsorção do coletor e aumento em magnitude da carga negativa na superfície da apatita residual. O que significa que o coletor interage com o mineral intemperizado, porém, que o mesmo requer dosagens superiores. O coletor oleato de sódio em dosagem adequada, interage na mesma intensidade em pH 10 com a apatita primária e com a apatita residual, indicado pelo diferencial de carga (potencial zeta sem coletor menos o potencial zeta com coletor) em torno de 29 mV para ambos os minerais.

Figura 15 - Resultados de medidas de potencial zeta para apatita residual na presença do coletor ($T = 21^\circ\text{C}$)



Também foi realizada a medição do potencial zeta do oleato de sódio nas concentrações de 10^{-4} M e 10^{-5} M para ter uma melhor compreensão de como o coletor utilizado se comporta em diferentes pH. Os resultados dessas medidas são apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Medidas de potencial zeta para o Oleato de Sódio ($T = 21^\circ\text{C}$)



Analizando a Figura 7 do subitem 2.5, verifica-se que em pH 4,8 há um equilíbrio entre as espécies moleculares (sem carga) e aniónicas. Nas concentrações entre 10^{-5} e 10^{-4} M,

utilizadas nos estudos de potencial zeta, em pH 6 aproxima-se do ponto máximo de concentração dos ânions $(RCOO^-)$ e $(RCOO)_2^{2-}$. Em torno do pH 7,8 encontra-se o ponto de atividade máxima dos ânions, e a partir deste pH a concentração destes é estabilizada e a espécie iônico-molecular $(RCOO)_2H^-$ decresce, contribuindo para valores de potencial zeta menos negativos em pH 10. Já para valores onde o potencial zeta começa a ficar positivo é justamente a região onde o diagrama de especiação mostra a formação de $RCOOH_{(l)}$ e $RCOOH_{(aq)}$.

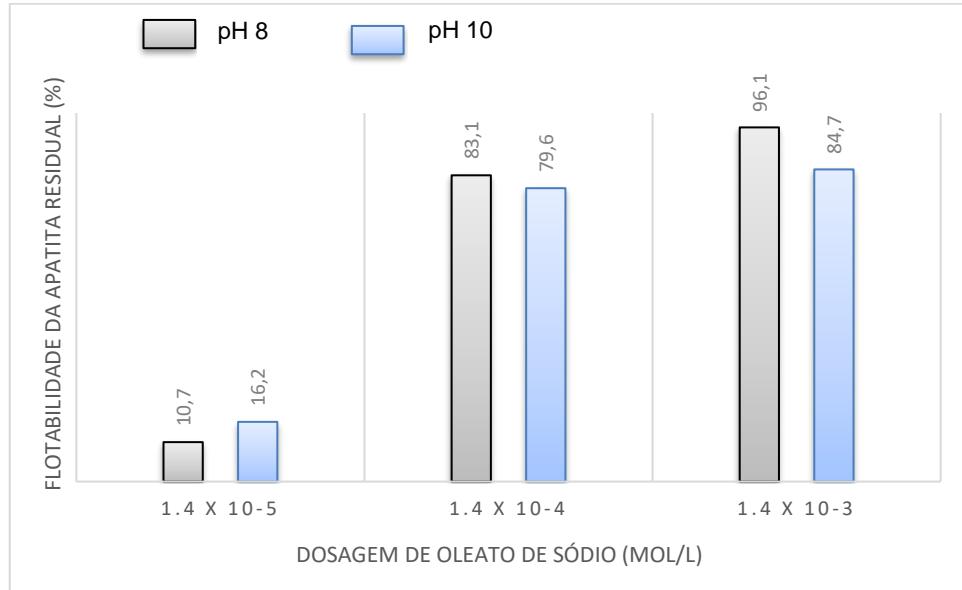
Verifica-se que quanto maior a concentração de oleato de sódio, mais negativa é a sua carga superficial, o que cria uma maior barreira energética/eletrostática a ser vencida (repulsão entre a superfície negativa da apatita e a carga negativa do coletor). Tal fato corrobora o mecanismo de quimissorção proposto pela literatura (MILLER, 2003) e apresentado no subitem 2.2, visto que é incompatível a interação eletrostática entre a superfície negativa e o íon oleato, altamente negativo, em pH alcalino. Verifica-se que as fenômenos elétricos interfaciais influenciam negativamente, neste caso. Mas que os mecanismos de quimissorção e precipitação na superfície permitem a hidrofobização da apatita. A fim de verificar a ocorrência da precipitação na superfície, é preciso explorar de forma mais profunda a atividade dos íons cálcio solubilizados pela apatita, a influência da cinética de dissolução e da sua concentração nos fenômenos de superfície.

5.3 Flotabilidade

Visando investigar a flotabilidade da apatita residual, os resultados de microflotação obtidos foram comparados com os obtidos para a apatita primária por Horta (2013). A apatita primária apresentou elevada recuperação com $1,4 \times 10^{-5}$ mol/L, sendo a recuperação maior em pH 8 (97%) do que em pH 10 (72%).

A mesma dosagem foi testada para a apatita residual para fins de comparação e os valores de flotabilidade obtidos foram de apenas 11% em pH 8 e 16% em pH 10, justificando a perda para o rejeito quando esse tipo de apatita intemperizada é tratada sob a mesma estratégia de flotação que a apatita primária. Todavia, com a dosagem 10 vezes superior à dosagem utilizada na microflotação da apatita primária foi possível atingir recuperações iguais ou superiores a 80%, conforme observado na Figura 17.

Figura 17 - Recuperação da apatita x dosagem de oleato de sódio ($T = 21^\circ\text{C}$)



Fonte: Elaboração própria

Ao observar os resultados de potencial zeta e microflotação, é importante destacar, que mesmo com maior delta de carga superficial entre a superfície da apatita residual e a maior concentração de oleato de sódio utilizada (10^{-4} M), foi possível a adsorção do coletor de forma eficiente para atingir flotabilidade de até 96%. O que significa que a maior área superficial do mineral é o fator limitante para que a apatita intemperizada não seja recuperada. Embora o aumento da concentração tenha se provado eficiente para recuperar a apatita residual, é necessário avaliar outros coletores que permitam uma cobertura de superfície em menores concentrações, pois o aumento excessivo da dosagem de oleato de sódio, além de oneroso, pode ocasionar a perda de seletividade tratando-se do sistema real de flotação.

6. CONCLUSÕES

Após a finalização dos testes foi comprovada a diferença de potencial zeta para as apatitas primárias e residual. Verificou-se ainda, que é possível flotar a apatita intemperizada, porém com elevada dosagem de oleato de sódio, pois a área superficial da mesma é cerca de sete vezes maior que a da apatita primária. Como no processo de flotação utiliza-se uma única estratégia para recuperar apatita de uma forma geral, as perdas da apatita residual ocorrem porque esta requer dosagens superiores de coletor para tornar-se hidrofóbica.

O presente trabalho contribuiu para a compreensão da baixa flotabilidade da apatita residual sob o ponto de vista de suas propriedades eletrocinéticas. Estudos futuros devem

considerar a maior eletronegatividade da mesma para desenvolver estratégias para sua efetiva recuperação na flotação. Assim, sugere-se, futuramente, investigar:

- O desenvolvimento de coletores ou cocoletores para aumentar a densidade de adsorção na superfície da apatita residual, mantendo ou reduzindo a dosagem de reagentes químicos, a fim de conservar a seletividade do processo, reduzir perdas para o rejeito e aumentar a recuperação de P_2O_5 ;
- A possibilidade de uma etapa scavenger adicional, específica para recuperação da apatita residual que é perdida no rejeito do primeiro processo de flotação;
- A possibilidade de recuperar a apatita perdida para o rejeito, dentro das novas tendências de mineração secundária, visando recuperar o valor perdido e contido em barragens/estruturas de contenção de rejeitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minérios**. ed. 2, c. 1, p. 27-40; c. 4, p. 121, Recife, PE. 2010.
- BARROS, L. A. F. **Desafios tecnológicos e industriais no aproveitamento dos minerais de fosfato de Tapira e Patos de Minas**. IV Encontro Nacional de Rocha Fosfática – Ibrafos, 1988, pag 95 a 187.
- BARROS, L.A.F. **Caracterização tecnológica de minério fosfático de Salitre-Patrocínio – MG**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- BRANDÃO, P.R.G. **A OXIDAÇÃO DO OLEATO DURANTE A FLOTAÇÃO DE OXIMINERAIS E SUAS CONSEQUÊNCIAS**. Contagem: Magnesita S.A, 1988.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H; TELLER, E. **Journal of American Chemical Society**, 1938, 60, 309.
- CHAVES, Arthur. **Teoria e prática do Tratamento de Minérios** Vol. 4: A flotação no Brasil. São Paulo: Oficina de Textos, 2013
- FUERSTENAU, D.W., RAGHAVAN. Flotation Fundamentals. In: FUERSTENAU, D.W. . G. J. R.-H. Y. (Ed.). **Froth Flotation: a century of innovation**. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2007. p.904
- FUERSTENAU, M.C. *et al.* **American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers**. Nova York: Society of Mining Engineers of The Aime, 1985.
- GUIMARÃES, R. C., Peres, A. E. C. 1999. **Interfering ions in the flotation of phosphate ore in a batch column**. Minerals Engineering, Vol. 12, n.7, p. 757-768
- HORTA, D. G. **Efeito da cristalinidade e da cinética de dissolução no desempenho da flotação de apatitas e calcitas**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- HORTA, D. G.; MONTE, M. B. M. ; Leal Filho, L.S. The effect of dissolution kinetics on flotation response of apatite with sodium oleate. **International Journal of Mineral Processing**, v. 146, p. 97 – 104. 2016.
- KAHN, H. **Apatite from Alkaline Complexes – Geological Aspects, Behaviour in Mineral Processing and Characterization Techniques**, 2008.
- KAHN, H. et al. Apatite from alkaline complexes-behaviour in mineral processing and characterization techniques, in **Beneficiation of Phosphates: Technology Advance and Adoption** (ZHANG, P.; SWAGER, K.; LEAL FILHO, L.S.; EL-SHALL, H.). The Society of Mining, Metallurgy, and Exploration Inc: Littleton, 2010. p 53-63.

LEAL FILHO, L. S. **Notas de Aula. Disciplina PMI3217:Tópicos Especiais de Química Aplicados à Engenharia de Minas**, 2020.

LEAL FILHO, L. S.; MARTINS, M. ; HORTA, D.G. . Concentration of igneous phosphates via froth flotation: challenges and developments. In: XXV International Mineral Processing Congress (IMPC), 2010, Brisbane. **Proceedings[...]** XXV International Mineral Processing Congress. Brisbane: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy (AusImm), 2010. v. 1. p. 63-75.

LEAL FILHO, L.S. **Aspectos relevantes na separação apatita minerais de ganga via processo serrana**, Tese (Doutorado em Ciências) - University of São Paulo, São Paulo, 1991.

LOPES, G. M. **COLETORES POTENCIALMENTE SELETIVOS NA SEPARAÇÃO DE APATITA, CALCITA E DOLOMITA**, 2013.

MARTINS, M. **Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação**. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2009.

MILLER, J D., NALASKOWSKI. Semisoluble salts. In: FUERSTENAU, M.C., GRAEME JAMESON, R.-H. Y. (Ed.). **Froth Flotation: a century of innovation**.Littleton, Colorado: [s.n.]. p. 513–519.

MONTE, Marisa Bezerra de Mello *et al.* **Química de Superfície na Flotação**. 5. ed. Rio de Janeiro: Cetem, 2010.

OLIVEIRA, J. F.; Adamian, R. (1987). **Adsorção de ácido oléico em cassiterita e fluorita**. In: II ENCONTRO DO HEMISFÉRIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, XII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA. Anais... Rio de Janeiro, p.296-311.

RAMOS, Kennedy da Silva. **Flotação de metafosforito silicatado de Lagamar/MG**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.

RAO, K. Hanumantha *et al.* Mechanism of Oleate Interaction on Salt-Type Minerals, Part II. Adsorption and Electrokinetic Studies of Apatite in the Presence of Sodium Oleate and Sodium Metasilicate. **International Journal Of Mineral Processing**. Amsterdam, p. 59-79. 12 de junho 1989.

SILVA, J. M. et al. Continuação de apatitas brasileiras e hidrofobicidade na presença de oleato de sódio. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIO E MINERALOGIA EXTRATIVA, 11, Natal, 1985. **[Proceedings...]** Natal: URRGN, 1985, p. 87-101.

TOLEDO, M. C. M.; PEREIRA, V. P. **A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos**. Revista do Instituto Geológico, v. 22, 2001.

APÊNDICE

A – Potencial Zeta em função do pH – Apatita primária (T = 21°C)

Apatita Primária - Sem coletor				Apatita Primária - Com coletor			
pH	Potencial Zeta		Desvio Padrão	pH	Potencial Zeta		Desvio Padrão
10	-21,1	-20,7	0,379	10	-49,7	-50,3	0,814
		-21,4				-50,1	
		-21,3				-48,8	
8	-21,1	-20,4	0,624	8	-46,4	-46,6	0,265
		-21,6				-46,1	
		-21,3				-46,5	
6	-15,8	-15,5	0,577	6	-46,5	-45,9	0,551
		-15,5				-46,8	
		-16,5				-46,9	
4	-3,9	-3,23	0,695	4	-24,5	-24,3	0,208
		-4,62				-24,7	
		-3,97				-24,6	
2	12,1	11,9	0,289	2	13,6	13,4	0,289
		11,9				13,4	
		12,4				13,9	

B – Potencial Zeta em função do pH – Apatita Residual (T = 21°C)

Apatita Residual - Sem coletor				Apatita Residual - Com coletor			
pH	Potencial Zeta		Desvio Padrão	pH	Potencial Zeta		Desvio Padrão
10	-30,1	-28	1,85	10	-59,5	-60	0,47
		-31,3				-59,3	
		-31,1				-59,1	
8	-26,4	-26	0,61	8	-61,3	-60,9	0,35
		-26,1				-61,6	
		-27,1				-61,3	
6	-24,4	-23,1	1,12	6	-54,8	-55,4	0,78
		-24,8				-55	
		-25,2				-53,9	
4	-19,0	-17,7	1,19	4	-34,0	-33,2	0,72
		-20				-34,6	
		-19,4				-34,2	
2	5,2	5,69	0,79	2	9,3	9,19	0,21
		5,71				9,58	
		4,33				9,25	

C – Potencial Zeta em função do pH – Oleato de Sódio (T = 21°C)

Oleato de Sodio 10 ⁻⁴ M				Oleato de Sodio 10 ⁻⁵ M			
pH	Potencial Zeta		Desvio Padrão	pH	Potencial Zeta		Desvio Padrão
10	-61,8	-61,3	0,78	10	-30,8	-34,1	3,09
		-62,7				-28	
		-61,4				-30,2	
8	-68,1	-67,5	1,97	8	-28,9	-28,8	1,21
		-66,5				-30,2	
		-70,3				-27,8	
6	-91,4	-90	1,85	6	-68,7	-66,3	3,39
		-90,7				-67,3	
		-93,5				-72,6	
4	-40,2	-38,1	3,49	4	-31,4	-32,2	1,65
		-38,2				-32,5	
		-44,2				-29,5	
2	8,2	8,58	0,38	2	15,1	15,2	0,40
		8,12				14,7	
		7,83				15,5	