

**VALMIR MACHADO**

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA NO DESEMPENHO DA  
FLOTAÇÃO DE FLUORITA COM ÁCIDOS GRAXOS**

**Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia.**

**CONSULTA  
FD-3345**

**São Paulo  
2003.**



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
 ESCOLA POLITÉCNICA  
 TERMO DE JULGAMENTO  
 DE

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 21 dias do mês de março de 2003, às 14:00 horas, no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada pelos Senhores Professores Doutores Laurindo de Salles Leal Filho, orientador(a) do(a) candidato(a), Eldon de Azevedo Masini e Marisa Bezerra de Mello Monte, iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do(a) Sr(a) **VALMIR MACHADO**.

Título da Dissertação: "INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA NO DESEMPENHO DA FLOTAÇÃO DE FLUORITA COM ÁCIDOS GRAXOS"

Concluída a argüição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão Julgadora considerado o(a) candidato(a):

Prof.Dr. Laurindo de Salles Leal Filho.... ( APROVADO )

Prof.Dr. Eldon de Azevedo Masini..... ( APROVADO )

.Dr<sup>a</sup>. Marisa Bezerra de Mello Monte.... ( REPROVADO )

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pela Secretária de Pós-Graduação.

São Paulo, 21 de março de 2003.  
 A COMISSÃO JULGADORA

*Laurindo de Salles Leal Filho*

*[Assinatura]*

*Marisa Bezerra de Mello Monte*

Secretária: Elisabete Ap<sup>a</sup>.F.S.Ramos *[Assinatura]*

Obs: Resolução 4476, de 17.09.1997 Altera dispositivos do Regimento Geral da USP Art.109 - Imediatamente após o encerramento da argüição da dissertação ou da tese cada examinador expressará seu julgamento em sessão secreta, considerando o candidato aprovado ou reprovado.

Homologado pela C.P.G. em reunião realizada 28/04/03.

*39p. + anexos*

*Un. IEP  
2086104*

**VALMIR MACHADO**

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA NO DESEMPENHO DA  
FLOTAÇÃO DE FLUORITA COM ÁCIDOS GRAXOS**

**Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia.**

**Área de Concentração:  
Engenharia de Mineral**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Laurindo de S. Leal Filho**

**São Paulo**

**2003**

*"A mais bela coragem é a confiança que  
devemos ter na capacidade do nosso  
esforço"*

*Coelho Neto*

## **AGRADECIMENTOS**

A toda a minha família, em especial a minha esposa Marilene e aos meus filhos Juliane e João Vítor, que me incentivaram e me deram força para continuar este trabalho

Ao Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho pelas diretrizes, compartilhamento de seus conhecimentos e orientação na realização desse trabalho.

Ao Programa de Pós Graduação da Politécnica da USP e a UNESC.

A equipe do Laboratório de Físico- Química de Interfaces – LFQI, em especial a Ivani Villanova, pelo apoio na realização dos ensaios.

À química Teresinha Lúcio pelo apoio na realização das análises.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra contribuíram para a realização e término deste trabalho, minha eterna gratidão.

## RESUMO

A concentração de fluorita por flotação é usualmente conduzida com ácidos graxos em meio alcalino e a seletividade do processo é implementada através da adição de agentes modificadores. Uma vez que o desempenho de ácidos graxos é considerado como sendo muito sensível à dureza da água onde estes atuam, o presente trabalho estuda a influência da concentração de cálcio e magnésio (dissolvidos na polpa) na seletividade da separação fluorita/quartzo com oleato de sódio (100mg/L) em pH=10. O minério de fluorita usado nos experimentos foi fornecido pela empresa Nitroquímica S.A., de Morro da Fumaça-SC. Os resultados mostraram que quanto maior a concentração de cálcio ( $1 \leq pCa \leq 4$ ) e também magnésio ( $1 \leq pMg \leq 4$ ) na água de flotação, mais baixa a seletividade (S) da separação fluorita/quartzo, onde  $S = R_1 - R_2$  e  $R_1$  representa a recuperação de  $CaF_2$ , enquanto  $R_2$  representa a recuperação de  $SiO_2$ .

A adição de  $Na_2CO_3$  a soluções contendo cálcio ( $pCa=2$ ) ou magnésio ( $pMg=2$ ) em pH=10 foi capaz de aumentar a turbidez das mesmas soluções. Tal comportamento indica que  $Na_2CO_3$  é capaz de precipitar os sais bicarbonato/carbonato de cálcio e/ou magnésio e, conseqüentemente, limpar a água. Experimentos de flotação com oleato de sódio (100 mg/L) em pH=10, variando a concentração de  $Na_2CO_3$  de 0 a 250 g/t, mostraram que tal reagente é capaz de aumentar a seletividade da separação fluorita/quartzo em  $pCa=2$ , mas não em  $pMg=2$ . No primeiro caso, cálculos estequiométricos indicam que a quantidade de  $Na_2CO_3$  (250 g/t) adicionada ao sistema foi capaz de precipitar 67% do cálcio existente em solução; enquanto que no segundo caso a quantidade de  $Na_2CO_3$  adicionada (250 g/t) foi capaz de precipitar somente 40% do magnésio disponível para reação.

## ABSTRACT

The concentration of fluorite by froth flotation is usually carried out with fatty acids at alkaline medium and the selectivity of the process is enhanced by the addition of modifying agents. Since fatty acid performance has long been regarded as very sensitive to water hardness, this work studies the influence of Ca and Mg (dissolved in the pulp) on the selectivity of the separation fluorite/quartz by flotation with sodium oleate (100 mg/L) at pH=10. The fluorite ore used in this research was provided by Cia Nitroquímica, from Morro da Fumaça-SC.

The results have shown that the higher is the concentration of calcium ( $1 \leq pCa \leq 4$ ) and magnesium ( $1 \leq pMg \leq 4$ ) in flotation water, the lower is the selectivity (S) of separation fluorite/quartz, where  $S=R_1-R_2$  and  $R_1$  accounts for  $CaF_2$  recovery whereas  $R_2$  accounts for  $SiO_2$  recovery.

The addition of  $Na_2CO_3$  to solutions containing either calcium ( $pCa=2$ ) or magnesium ( $pMg=2$ ) at pH=10 was capable of increasing the turbidity of those solutions. Such a behavior indicates that  $Na_2CO_3$  is capable of precipitating carbonate/bicarbonate salts of calcium and magnesium and, thus, cleaning the water. Flotation experiments with sodium oleate (100 mg/L) at pH=10, varying the concentration of  $Na_2CO_3$  from 0 to 250 g/t have shown that  $Na_2CO_3$  is capable of increasing the selectivity of the separation fluorite/quartz at  $pCa=2$ , but not at  $pMg=2$ .

In the former case, the amount of  $Na_2CO_3$  added to solution (250 g/t) precipitated 67% of the existing calcium dissolved in the solution, whereas in the latter case, the amount of  $Na_2CO_3$  (250 g/t) added to solution precipitated solely 40% of the existing magnesium available for reaction.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 CEP 05508-900 São Paulo, SP  
Telefone: (011) 818-5322/818-5435 Fax: (011) 818-5721

---

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS E DE PETRÓLEO

## ERRATA

1. Na página 33, onde se escreve  $pMg = -2$ , leia-se  $pMg = 2$ .
2. Na figura 11, página 28, a seletividade calculada para  $pMg = 2$  é igual a 78,7%. Tal ponto não aparece no gráfico por limitações do editor de gráficos (Excel).



## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

1. INTRODUÇÃO, RELEVÂNCIA E OBJETIVOS.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	03
2.1. Propriedades físico-químicas da fluorita .....	03
2.2. Flotação .....	05
2.3. Flotação da fluorita na usina de concentração da Nitroquímica S/A.....	08
2.4. Interação entre coletores aniônicos e oximinerais .....	10
2.5. Ativação dos silicatos durante a flotação aniônica direta de minerais de fluorita.....	14
2.6. Desativação de silicatos: uso de agentes modificadores (carbonato de sódio).....	18
3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL .....	20
3.1. Ensaios de flotação em bancada .....	16
3.1. Aquisição, preparação e caracterização das amostras de minério de fluorita .....	20
3.2. Solução de oleato de sódio .....	21
3.3. Soluções com diferentes concentrações de cálcio .....	22
3.4. Soluções com diferentes concentrações de magnésio .....	22
3.5. Solução de carbonato de sódio (barrilha) .....	23
3.6. Realização dos Ensaios de flotação em bancada.....	23
3.7. Determinação da turbidez de soluções.....	25
3.7.1. Fundamentação teórica.....	25
3.7.2. Procedimento experimental.....	26

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1. Influência da concentração de cálcio e magnésio no desempenho da flotação.....	27
4.2. Influência da concentração de carbonato de sódio .....no desempenho da flotação.....	30
5. CONCLUSÕES.....	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
ANEXOS	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações de Mercado para Concentrado de Fluorita.....	01
Tabela 2 – Reagentes de Flotação Utilizados na Usina da Nitroquímica S/A.....	02
Tabela 3 – Função, tempo de condicionamento e consumo dos reagentes de flotação.....	08
Tabela 4 – Produtos Finais: Quantidades Mensais e Especificações.....	10
Tabela 5 – Distribuição granulométrica da alimentação da flotação.....	21
Tabela 6 – Soluções com diferentes concentrações de cálcio.....	22
Tabela 7 – Preparação das soluções de cloreto de magnésio.....	23
Tabela 8 – Solução de carbonato de sódio (barrilha).....	23

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina da fluorita.....	03
Figura 2 – Quimissorção: Sistema Carboxilato/Fluorita.....	06
Figura 3 – Fluxograma da unidade de flotação de fluorita.....	09
Figura 4 – Ângulo de contato e Hidrofilicidade/hidrofobicidade dos minerais.....	11
Figura 5 – Comparação da adsorção do oleato pela apatita, fluorita e calcita em pH~9,5 a 20°C.....	14
Figura 6 – Diagrama de distribuição da concentração das espécies químicas $Mg^{+2}$ , $MgOH^+$ e $Mg(OH)_2$ em função do pH da solução.....	16
Figura 7 – Diagrama de distribuição da concentração das espécies químicas $Ca^{+2}$ , $CaOH^+$ e $Ca(OH)_2$ em função do pH da solução.....	16
Figura 8 – Interação Hidroxo-complexo/silicato por pontes de hidrogênio.....	17
Figura 9 – Diagrama de concentração de espécies $H_2CO_3$ , $HCO_3^-$ e $CO_3^{-2}$ em função do pH.....	18
Figura 10 – Influência da concentração de cálcio na seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio.....	27
Figura 11 – Influência da concentração de magnésio na seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio.....	28
Figura 12 – Influência do pCa nos teores de $CaF_2$ e $SiO_2$ no concentrado da flotação com oleato de sódio.....	29
Figura 13 – Influência do pMg nos teores de $CaF_2$ e $SiO_2$ no concentrado da flotação de fluorita com oleato de sódio.....	29
Figura 14 – Influência da concentração de carbonato de sódio na turbidez de soluções que apresentam pMg=2.....	30
Figura 15 – Influência da concentração de carbonato de sódio na turbidez de soluções que apresentam pCa=2 e pH=10.....	31

Figura 16 – Influência da dosagem de carbonato de sódio na seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio pH=10 e pCa=2.....	31
Figura 17 – Influência da dosagem de carbonato de sódio na seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio pH=10 e pMg=2.....	32

## 1. INTRODUÇÃO, RELEVÂNCIA E OBJETIVOS

O termo fluorita, do latim *fluere* que significa fluir, é utilizado para denominar um mineral de fórmula  $\text{CaF}_2$  e de composição estequiométrica: 51,2% de cálcio e 48,8% de flúor (1) (2).

Do ponto de vista econômico, trata-se de matéria-prima mineral que encontra aplicação na metalurgia, cerâmica e indústria química. Em função da pureza e granulometria de seus concentrados, estes podem ser classificados em graus ácido, metalúrgico ou cerâmico, de acordo com as especificações apresentadas na tabela 1 (3) (4).

Tabela 1 - Especificações de Mercado para Concentrados de Fluorita (3) (4).

Qualidade → Especificações ↓	Grau Metalúrgico	Grau Ácido	Grau Cerâmico
Granulometria	0,16 a 3,8 mm	< 0,15 mm	50% < 0,15 mm
% $\text{CaF}_2$ mínimo	80	97	85 – 96
% $\text{SiO}_2$ máximo	15	1,5	2,5
% $\text{CaCO}_3$ máximo	N. E. (*)	1,25	1,0
% S máximo	0,3	0,1	N.E.
% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ máximo	N.E.	N.E.	0,12

(\*) N.E. = Não especificado.

Os produtos especificados na tabela 1 raramente são encontrados na natureza, prontos para serem utilizados pelo homem. De fato, sua obtenção em escala industrial demanda a aplicação com sucesso de operações unitárias de beneficiamento mineral:

- cominuição e classificação, para adequação da granulometria do produto;
- concentração, para eliminação dos minerais de ganga (quartzo, óxidos de ferro, calcita, apatita e barita);
- desaguamento, para separar a fase sólida da fase líquida.

A prática industrial para concentração de fluorita, visando à obtenção de produtos com qualidade grau ácido, utiliza a flotação aniônica direta com ácidos graxos de tall oil em meio alcalino (3-5). No Brasil, a única usina de concentração de fluorita, hoje em operação, encontra-se na microrregião de Criciúma, Município de

Morro da Fumaça-SC. Tal usina pertence à empresa Nitroquímica S/A e apresenta capacidade de beneficiar 52 t/h de *run of mine*. O fluxograma de beneficiamento compreende operações unitárias de britagem/peneiramento, moagem/classificação, deslamagem, flotação e desaguamento. A flotação é conduzida em  $\text{pH} \sim 10$ , utilizando os reagentes apresentados na tabela 2 (6).

Tabela 2 - Reagentes de Flotação Utilizados na Usina da Nitroquímica SA.

Reagentes	Função	Dosagem	Fornecedor
Tall Oil	Coletor	350 g/t	CERALIT
Silicato de Sódio	Depressor de Quartzo	250 g/t	PROSIL
Amido de Milho	Depressor de Barita	130 g/t	PROMAPAN
Carbonato de Sódio	Regulador de pH	1.200 g/t	ÁLCALIS

Embora seja seu porte modesto, o beneficiamento de fluorita constitui uma importante atividade econômica no contexto regional do extremo sul catarinense, visto que contribui para a geração de empregos e tributos.

Apesar dos ácidos graxos serem mundialmente consagrados como coletores de fluorita, sabe-se que tais espécies químicas (ácidos carboxílicos e seus sabões alcalinos) têm seu desempenho afetado pela dureza da água utilizada no processo. Esta tendência tem sido verificada para a flotação de fosfato (7) (8), mas pouca informação se tem sobre a influência da dureza da água na flotação de fluorita com tais coletores. Nesse contexto insere-se a presente dissertação, visto serem os minerais apatita e fluorita membros de uma mesma família (sais semi-solúveis) e os minerais de ganga presentes nos minérios de fluorita de Santa Catarina (barita e quartzo) estejam também presentes nas jazidas brasileiras de fosfato.

A compreensão de mecanismos que geram seletividade na flotação permite um maior e melhor controle do processo em escala industrial. Com base nessa premissa, o objetivo desta dissertação é:

- Verificar se existe influência dos íons de cálcio e magnésio na separação fluorita/quartzo (por flotação com oleato de sódio), verificando se agentes modificadores (carbonato e bicarbonato) são capazes de aumentar a seletividade.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Propriedades físico-químicas da fluorita

A fluorita do distrito de Estação Cocal, município de Morro da Fumaça, é formada por ligações químicas do tipo iônica entre os cátions  $\text{Ca}^{+2}$  e ânions  $\text{F}^{-1}$ . Seu peso específico é de  $3,18 \text{ kg dm}^{-3}$ ; sua dureza 4 (frágil); o brilho é vítreo e seus cristais possuem baixo índice de refração ( $n = 1,434$ ). Apresenta-se nas mais variadas cores: incolor, branca, verde, azul, violeta, marrom, rosa e vermelho-azulada, sendo a mais comum a de cor amarela, e mais rara, a roxa. Algumas variedades apresentam o fenômeno da fluorescência (1).

Cristaliza-se no sistema cúbico. A estrutura cristalina é típica para muitos compostos do tipo  $\text{AX}_2$ , onde "A" representa um cátion metálico e "X" um ânion halogênio (figura 1). Distingue-se por dois números de coordenação: 8 para  $\text{Ca}^{+2}$  e 4 para  $\text{F}^{-1}$ . Os vértices de cada cubo são ocupados por  $\text{F}^{-1}$  e os centros por  $\text{Ca}^{+2}$ . Esta estrutura de coordenação (8:4) é caracterizada por clivagem perfeita ao longo do plano  $\langle 111 \rangle$ , localizado entre duas camadas de  $\text{F}^{-1}$ (2).

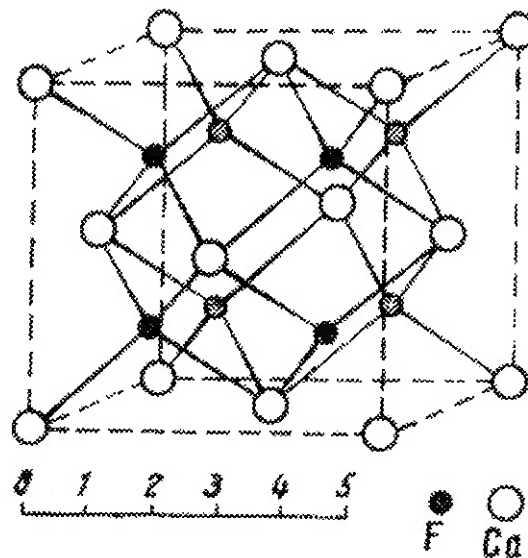


Figura 1 - Estrutura cristalina da fluorita.



Sabendo-se que o plano de clivagem é a orientação cristalográfica de maior fragilidade estrutural, pode-se inferir que cristais de fluorita, durante a moagem, apresentarão tendência de exibir preferencialmente faces paralelas à orientação cristalográfica  $\langle 111 \rangle$ , indicando que a interface fluorita/solução será constituída, predominantemente, de sítios  $\text{Ca}^{2+}$  (7) (9).

Outra característica da fluorita que é relevante para a flotação é o fato do mineral ser membro da família dos sais semi-solúveis. Sua moderada solubilização ( $K_{ps}=1,7 \times 10^{-10}$ ) influencia a composição química da fase aquosa e as características de carga da interface mineral/solução (10). Por exemplo, de acordo com Stumm e Morgan (11), o Ponto Isoelétrico (IEP) deste mineral deve ser caracterizado não somente pela concentração hidrogeniônica (pH), mas também pela concentração de um dos elementos que compõem sua rede cristalina (pCa ou pF): IEP ocorre em  $\text{pH}=6,2$  desde que  $2,6 < \text{pCa} < 7,7$ .

As propriedades físico-químicas da fluorita influenciam seu comportamento no processo de flotação. Algumas dessas propriedades são discutidas a seguir:

- Alta solubilidade se comparada aos minerais de ganga da família dos silicatos. Por ser a fluorita um sólido iônico, suas partículas apresentam solubilidade em líquidos polares, não sofrendo considerável variação com a temperatura (12). Tal característica coloca a fluorita na família dos sais semi-solúveis, onde também se encontram os minerais calcita, dolomita, barita e apatita (10);
- Como a interface fluorita/ solução é rica em íons flúor, isto vai propiciar a formação de pontes de hidrogênio entre átomos de hidrogênio das moléculas de água e sítios  $\text{F}^{-1}$  da interface sólido/líquido. A consequência disso é que partículas de fluorita são molhadas pela água, apresentando comportamento hidrofílico;
- Uma vez que o mineral é naturalmente hidrofílico, para que suas partículas sofram adesão a bolhas de ar e flutuem, faz-se necessário o uso de agentes coletores para mudar o caráter de hidrofílico para hidrofóbico (12);

- O fato da fluorita ser um sal semi-solúvel implica que sua presença, numa polpa de flotação, será capaz de influenciar a composição química dessa polpa, visto que a concentração de cálcio e de flúor na solução será alterada. Reações químicas entre íons da solução e sítios da interface fluorita/solução governarão os mecanismos de geração de carga na interface fluorita/solução e, conseqüentemente, influenciarão no sinal e magnitude do potencial eletrocinético (potencial Zeta).

## 2.2. Flotação

Flotação é um processo de separação de partículas sólidas devidamente moídas e suspensas em um meio aquoso que faz uso da diferença das propriedades físico-químicas interfaciais das mesmas, tais como: solubilidade, composição e estrutura mineralógica, hidrofilicidade, hidrofobicidade, entre outras (13).

Algumas partículas apresentam superfície hidrofílica e outras superfície hidrofóbica. As partículas hidrofílicas permanecem na fase aquosa, enquanto as hidrofóbicas aderem às bolhas de ar. Para que um mineral de caráter hidrofílico passe a apresentar caráter hidrofóbico, necessitam de tratamento com reagentes chamados coletores (13).

Os coletores são reagentes que apresentam uma parte de sua molécula com características polares (grupo funcional), enquanto outra parte é apolar (cadeia hidrocarbônica). Esses coletores se adsorvem na superfície do mineral com o grupo funcional ligado ao mineral e a cadeia hidrocarbônica (parte não-polar) voltada para a solução, resultando no caráter hidrofóbico da superfície (figura 2).

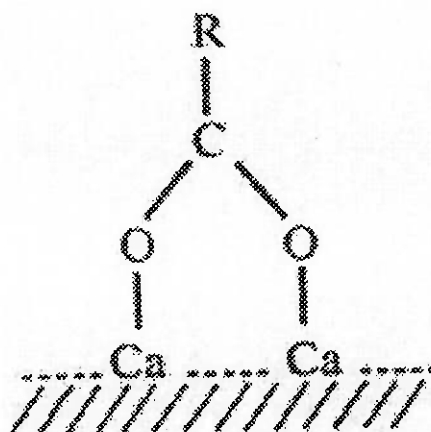


Figura 2 – Quimissorção: Sistema Carboxilato/Fluorita (14).

O ar é apolar, daí a aderência de partículas hidrofóbicas a bolhas de ar. Minerais hidrofóbicos são aqueles cujas superfícies são apolares; portanto, apresentam maior afinidade pelo ar do que pela água. Minerais hidrofílicos, ao contrário, são polares, tendo mais afinidade por água do que por ar (9). A fluorita é naturalmente hidrofílica, então, é necessário torná-la hidrofóbica para que suas partículas sofram adesão a bolhas de ar. Para isto, é necessária a ação dos agentes coletores.

A interação entre coletores e partículas pode ter sua seletividade aumentada através dos modificadores. Dependendo da função principal desse modificador, ele recebe diferentes denominações, tais como (13):

- regulador de pH: ajusta o pH da polpa no ponto mais conveniente à ação do coletor. É comum o uso de ácidos ou bases minerais, tais como: ácido sulfúrico e soda, mas também faz-se uso de carbonato de sódio e cal;
- depressores: são reagentes adsorvidos seletivamente por minerais que não se deseja que sejam coletados. São produtos inorgânicos, tais como: sulfeto de sódio, cianeto de sódio e silicato de sódio; ou orgânicos, como amido e quebracho;

- ativadores: são reagentes inorgânicos que, adicionados à polpa, possibilitam ou melhoram a ação do coletor sobre o mineral que se deseja coletar. Isso ocorre quando o coletor não absorve nenhuma das espécies minerais presentes;

Um terceiro tipo de reagente, utilizado no processo de flotação, são os denominados espumantes, cuja ação é estabilizar a interface líquido/gás, isto é, propiciar a formação de espuma com a persistência e a estrutura requeridas de forma a facilitar a coleta das partículas tornadas hidrofóbicas pela ação do coletor. Os espumantes são substâncias orgânicas não-ionizáveis dotadas de cadeias ramificadas, tais como 2-etil hexanol, alfa-terpeneol, etc (9) (13) (14).

Os principais fatores que influenciam os resultados de um processo de separação por flotação são:

- minério: sua composição e estrutura mineralógica; o grau de cominuição; o grau de liberação; e a ocorrência de ultrafinos, que gera um consumo maior de coletor por adsorção à superfície do mineral a ser flotado;
- água: impurezas existentes na água, como, por exemplo: água dura ( $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ), íons de metais pesados e reagentes influenciam negativamente na seletividade do processo. Isto acontece mais intensamente quando se utiliza água recirculada;
- reagentes: natureza e dosagens dos mesmos.
- pH da polpa: O pH da polpa de flotação influencia a solubilidade dos minerais presentes, as reações de hidrólise dos íons liberados por esses minerais e sinal/magnitude da carga elétrica da interface mineral/solução. São utilizados, como reguladores de pH na flotação de fluorita: NaOH, CaO e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;
- tempo de condicionamento com reagentes: sua importância reside no fato de que os reagentes de flotação demandam certo tempo ótimo para adsorverem na interface mineral/solução. Tempos de condicionamento maiores que o ideal implicam em acentuada perda de seletividade;
- temperatura: quando a flotação da fluorita é executada em 25 °C, ela é lenta e pouco seletiva. O incremento da temperatura ativa a flotação de fluorita, visto que promove rompimento das pontes de hidrogênio formadas entre moléculas de água e sítios flúor da interface mineral/solução (15);

### 2.3. Flotação da fluorita na usina de Concentração da Nitroquímica S/A

Depois da preparação e concentração por meio denso, o minério é homogeneizado no pátio da usina em duas pilhas com capacidade de 1500 t cada. Após tal homogeneização, o minério é transportado por correias para alimentar a usina de flotação (6).

A moagem ocorre em moinho de bolas, DENVER, de 2,1 m x 2,1 m, operando em circuito fechado com um classificador espiral de 1,0 m de diâmetro. O produto da moagem (com granulometria 99% passante em 298 mm) é bombeado para dois hidrociclones de 150 mm de diâmetro, os quais adensam a polpa para 55% de sólidos. Tal porcentagem de sólidos é adequada para o condicionamento dos reagentes depressores (6).

O *underflow* do ciclone (que contém de 70 a 75% da massa contida na alimentação da ciclonagem), alimenta o primeiro condicionador enquanto a fração fina segue para o terceiro condicionador (6). Ao primeiro condicionador, adiciona-se silicato de sódio (depressor de minerais silicatados) e amido (depressor de barita). No terceiro condicionador é adicionado carbonato de sódio (regulador de pH). O tall oil (coletor) é adicionado de forma parcelada: 20% no último condicionador e o restante nas células de flotação (tabela 3).

Tabela 3 – Função, tempo de condicionamento e consumo dos reagentes de flotação

Reagentes	Função	Tempo de condicionamento	Consumo
Tall oil	Coletor de CaF <sub>2</sub>	1 minuto	350 g/t
Silicato de sódio	Depressor de silicatos	5 minutos	250 g/t
Amido de milho	Depressor de barita	5 minutos	130 g/t
Carbonato de sódio	Regulador de pH	-	1.200 g/t

O circuito de flotação consta de duas linhas de células: *rougher* e *scavenger*, que operam em paralelo. Cada linha é formada por seis células *rougher* e quatro células *scavenger*, ambas com capacidade de 0,68 m<sup>3</sup>. O rejeito produzido

nas células *rougher* alimenta a *scavenger* que tem seu produto flotado retornado a *rougher*, enquanto que a fração não-flotada constitui o rejeito do processo (6).

Os concentrados produzidos nas células de desbaste, de ambas as linhas, juntam-se para alimentar seis células de limpeza (DENVER) de 1,4 m<sup>3</sup>. O rejeito da etapa de limpeza junta-se aos rejeitos produzidos nas células de recuperação constituindo o rejeito final da usina que contém um teor em torno de 8% de CaF<sub>2</sub> (6).

O produto que flutuou nas células de limpeza passa por mais três estágios de limpeza de duas células cada (DENVER) de 1,4 m<sup>3</sup>. O produto que afundou nessas etapas *re-cleaner* retorna à célula de limpeza (*cleaner*). O flotado no último estágio de limpeza é o concentrado final com teor médio de 96% de CaF<sub>2</sub> e 2% de SiO<sub>2</sub> (6).

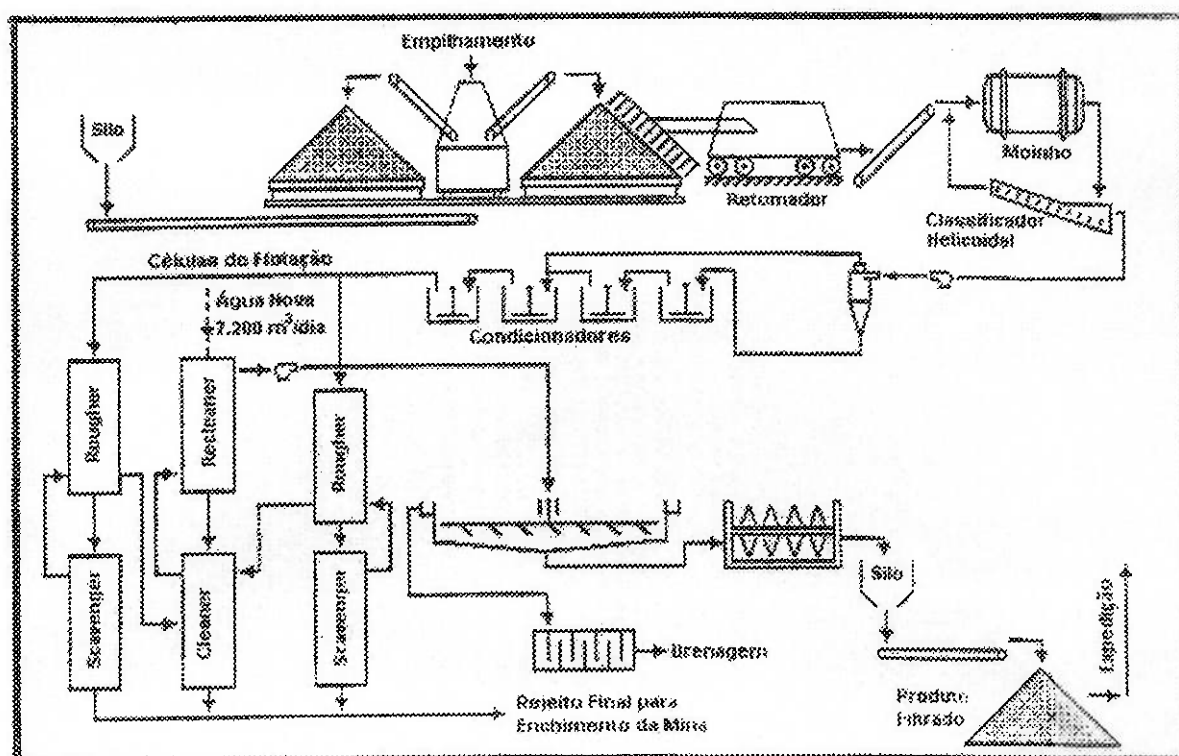


Figura 3 – Fluxograma da unidade de flotação de fluorita (6).

O concentrado da flotação é bombeado para um espessador de 6,0 m de diâmetro. O *overflow* do espessador retorna ao circuito de flotação e o *underflow* (55% de sólidos) segue para a operação de filtragem a vácuo (filtro ENVIROTECH) com 1,8 m de diâmetro, com três discos. Um transportador de correia transporta a

torta com 9,0 a 9,5% de umidade para um silo de estocagem. Parte do concentrado produzido é comercializado úmido. A outra parte passa por um processo de secagem (secador rotativo). Um transportador helicoidal e um elevador de canecas transportam o material seco até o silo de estocagem (6).

O concentrado produzido na unidade de flotação é analisado em termos de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , S, umidade, distribuição granulométrica. O rejeito da flotação é controlado pelas análises de:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , e  $\text{K}_2\text{O}$ .

A produção total de concentrado flotado *filtercake* se situa na faixa de 2.600 t/mês, das quais resultarão 2.380 t/mês de concentrado úmido para venda a granel e 220 t/mês de concentrado Grau Ácido seco ensacado (tabela 4).

Tabela 4 - Produtos Finais: Quantidades Mensais e Especificações

Produtos/Venda	Tons Vendas	Tons Secas	Teor Sílica	Umidade	Teor $\text{CaF}_2$
Concentrado metalúrgico	360	360	14,50	0,00	82,00
<i>Filtercake</i> (concentrado úmido)	2.380	2.041	2,00	8,60	96,00
Concentrado grau ácido	220	220	2,00	0,00	96,00
Total	2.960	2.621			

O processo produz 3.476 t/mês (base seca) de Rejeito Final da Flotação, com teor médio de 8,29% de  $\text{CaF}_2$ , em polpa diluída, contendo 12% de sólidos. Constituindo-se este, o único efluente do processo de Flotação e que será objeto do Plano de Controle Ambiental (6).

#### 2.4. Interação entre coletores aniônicos e oximinerais

Oximinerais são minerais que apresentam oxigênio em sua rede cristalina e possuem uma acentuada hidrofiliabilidade natural, devido à formação de pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênio – presentes na superfície do mineral - e os de hidrogênio, presentes nas moléculas de água. A fluorita, mesmo não

apresentando átomos de oxigênio na sua constituição, forma pontes de hidrogênio devido à presença de sítios  $F^{-1}$  (mais alta eletronegatividade que o oxigênio) (16). Uma maneira de verificar se uma partícula tem características hidrofílicas ou hidrofóbicas é através do valor do ângulo de contato ( $\theta$ ). Esta variável é definida como sendo o ângulo existente entre a superfície sólida e a bolha de ar, medido através da fase líquida (figura 4). Deste modo, quanto maior for a hidrofobicidade do mineral, maior será o ângulo de contato, ou seja, maior será a propensão da partícula para aderir a bolhas de ar. Logo, conclui-se que os oximinerais, sendo bastante hidrofílicos, possuem ângulo de contato próximo de zero e demandam a adsorção de coletores para se tornarem hidrofóbicos (9).

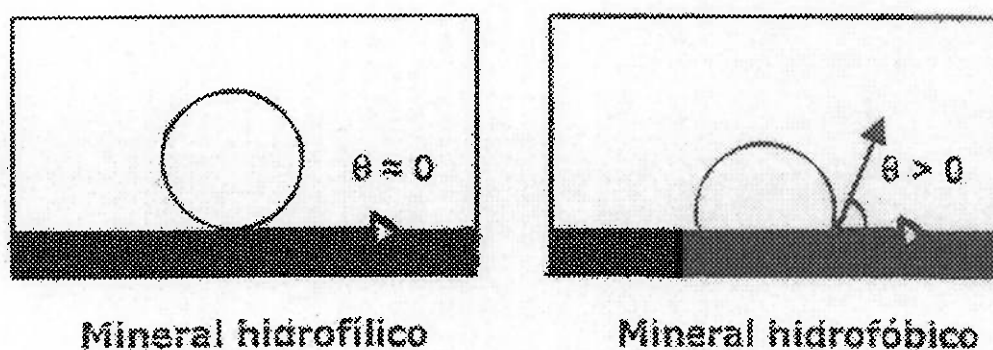


Figura 4 – Ângulo de contato e hidrofilicidade/hidrofobicidade dos minerais.

Vimos na seção 2.2 que coletores são substâncias químicas que possuem uma estrutura composta por uma porção de natureza apolar formada por uma cadeia orgânica e por outra porção de natureza polar que lhe confere funcionalidade:  $\text{COOH}$  (ácidos graxos),  $\text{SO}_3\text{H}$  (sulfonatos),  $\text{NH}_3^+$  (aminas) etc.

A porção polar, em solução, sofre ionização. Já a porção apolar não é ionizável e, sendo hidrofóbica, não possui afinidade pela fase líquida. E, após adesão de bolhas a partículas hidrofóbicas, forma-se a interface sólido/gás.

O coletor usado na flotação de fluorita é o tall oil, mistura de ácidos graxos, sendo o ácido oléico seu principal constituinte (3-5).

Para um coletor aniônico transformar o caráter naturalmente hidrofílico de um oximineral em caráter hidrofóbico, é preciso que espécies do mesmo se adsorvam na interface mineral/solução (17-19).



Existem dois tipos de adsorção: não-específica e a específica (9) (20):

- A adsorção não-específica é decorrente da atração eletrostática entre a espécie química e a partícula mineral que apresentam carga superficial oposta. Sendo estas, interações fracas, facilmente reversíveis, liberam energia inferior a 25 - 30 kJ/mol (insuficiente para remover totalmente as moléculas de água ao redor da partícula mineral, visto que pontes de hidrogênio também liberam mesma quantidade de calor). Espécie química adsorvida não especificamente na interface sólido/líquido é chamada de eletrólito indiferente. Este é incapaz de reverter o potencial Zeta da partícula (carga da partícula no plano de cisalhamento) e poderá apenas diminuir a magnitude desta carga, podendo até zerar, porém nunca revertê-la;
- A adsorção específica decorre de interações químicas entre espécies coletoras e sítios da interface mineral/solução. Tais reações químicas são: complexação, quelação e formação de sal. São interações mais fortes, menos reversíveis e que liberam quantidade de energia (>25-30kJ/mol) capaz de remover as moléculas de água ao redor da partícula mineral, mudando seu caráter de hidrofílico para hidrofóbico.

Espécies químicas adsorvidas especificamente na interface sólido/líquido são chamadas de íons determinadores de potencial (IDP), podendo aumentar, diminuir, zerar e até reverter o potencial Zeta da partícula mineral (20).

A flotação direta da fluorita com coletor aniônico, na Nitroquímica S/A, ocorre em meio alcalino, em  $\text{pH} \sim 10$ . Já os oximinerais de ganga, presentes no minério de fluorita, por exemplo, silicatos, possuem ponto de carga zero (PCZ) em  $\text{pH} \ll 10$  (por exemplo, o PCZ do quartzo ocorre em  $\text{pH} \sim 2$ ). Verifica-se, então, que a interação não-específica não desempenha o principal papel na adsorção de coletores aniônicos sobre os minerais que compõem o minério de fluorita da Nitroquímica. Logo, a interação ácidos graxos/oximinerais ocorre através de adsorção específica, de acordo com o critério de Parks (20).

Podem ser distinguidos três mecanismos de interação entre o coletor oleato de sódio e os oximinerais (silicatos, óxidos e sais semi-solúveis, como a fluorita): quimissorção, reação de superfície e precipitação no "bulk" (17):

- A quimissorção decorre de uma interação entre o ânion do coletor e os cátions da rede cristalina do mineral, sem que estes se desloquem de sua posição de origem. Forma-se uma monocamada com entalpias de adsorção bastante altas ( $> -70$  kJ/mol) que nem mesmo lavagem com água quente pode removê-la. A remoção se dá através de solubilização em meio ácido. Quanto menos solúvel forem os minerais, mais eles se adequam à quimissorção;
- Na reação de superfície (interação coletor/mineral) os cátions saíam de suas posições de origem na rede cristalina do mineral e reagiriam com os ânions do coletor (oleato de sódio) próximo à interface, precipitando o sal oleato de cálcio. Formam-se múltiplas camadas do sal precipitado, possíveis de serem removidas com água quente (entalpias de adsorção próxima de  $-45$  kJ/mol). Esse é o mecanismo de interação, envolvido na ativação de silicatos por hidroxocomplexos de cálcio e magnésio, durante a flotação aniônica direta da fluorita. Tais hidroxocomplexos são:  $\text{CaOH}^+$  e  $\text{MgOH}^+$ (21);
- A precipitação "bulk" refere-se à interação que ocorre no seio da solução entre os cátions metálicos (cálcio e magnésio, por exemplo) e os ânions do coletor (oleato de sódio). Formam-se, então, cristais de oleato de cálcio ou de magnésio que se agregam às partículas minerais por atração eletrostática. Nesta interação, as entalpias de adsorção são mais baixas (entre  $-25$  /  $-30$  kJ/mol) podendo ser desfeitas através de meios físicos, como escrubagem (atrito).

Os mecanismos acima apresentados e discutidos podem ser identificados na figura 5, que apresenta a densidade de adsorção de ânions oleato na superfície dos minerais calcita, apatita e fluorita versus concentração de equilíbrio do coletor. Podemos observar que (22):

- Para baixas concentrações de oleato ( $< 5 \times 10^{-5}$  mol/L), a fluorita apresenta maior adsorção de coletor que a calcita e apatita. Tal situação poderia ser explicada através de uma maior compatibilidade estérica entre a carboxila ( $\text{COO}^-$ ) e a distância entre os cátions  $\text{Ca}^{+2}$  da interface minera/solução (figura 2). Trata-se, pois, de um caso típico de quimissorção. Nessas baixas concentrações de coletor, a precipitação do oleato de cálcio não é favorecida;

- Para concentrações de oleato mais altas ( $> 5 \times 10^{-5}$  mol/L), a adsorção de oleato é tanto maior quanto for a solubilidade dos minerais: calcita ( $pK_{PS}=8,4$ )  $>$  fluorita ( $pK_{PS}=10,3$ )  $>$  apatita ( $pK_{PS}=118$ ). Trata-se, pois, de um exemplo do mecanismo de precipitação na superfície, visto que nessas concentrações mais altas de coletor a precipitação do oleato de cálcio é favorecida.

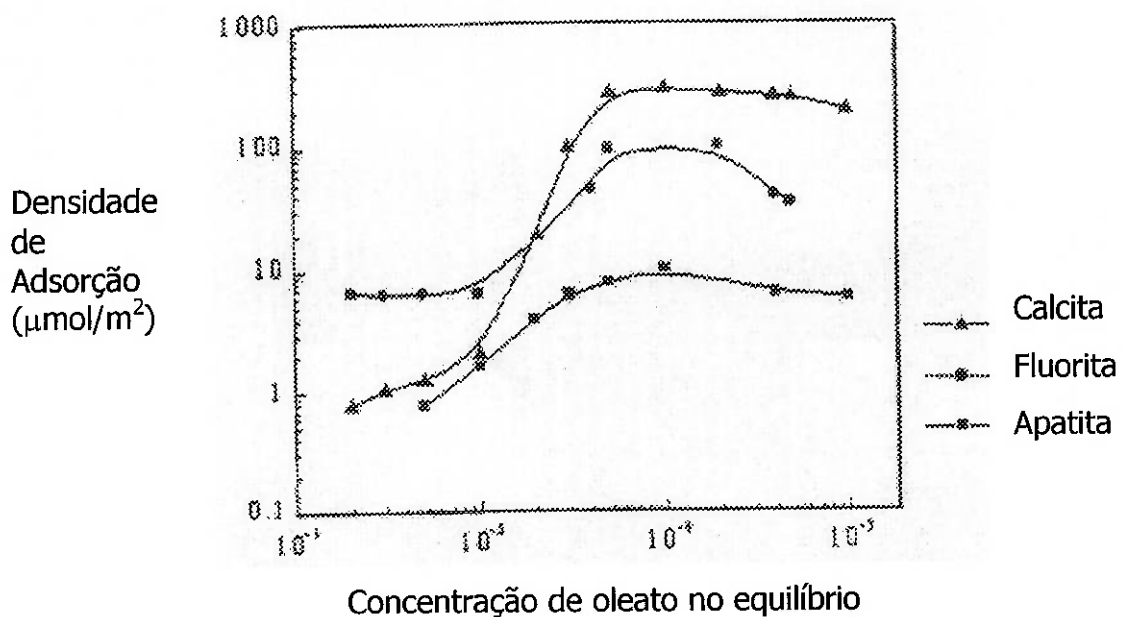


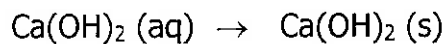
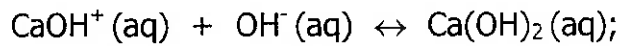
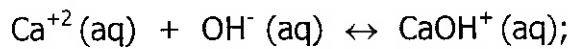
Figura 5 – Comparação da adsorção do oleato pela apatita, fluorita e calcita em  $pH \sim 9,5$  a  $20^{\circ}C$  (22).

## 2.5. Ativação dos Silicatos durante a Flotação Aniônica Direta da Fluorita

A água de flotação, nos processos de flotação de fluorita, contém cátions metálicos (laudo no Anexo 1). Entre eles se destacam os cátions  $Ca^{+2}$  (19,6 mg/L) e  $Mg^{+2}$  (1,62 mg/L) oriundos de fontes diversas, como a geoquímica da região e a solubilização de minerais (fluorita e barita) presentes na polpa de minério.

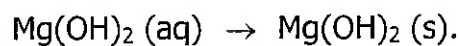
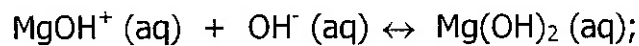
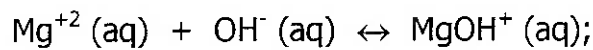
Dependendo do pH da água de processo, os íons  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$  sofrem reações de hidrólise:

- Reações de hidrólise do íon  $\text{Ca}^{+2}$ :



- Reações de hidrólise do íon  $\text{Mg}^{+2}$ :

- 



Deste modo, espera-se que as espécies que contêm cálcio e magnésio presentes na polpa sejam, respectivamente:

- $\text{Ca}^{+2}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2_{(\text{aq})}$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2_{(\text{s})}$ ;
- $\text{Mg}^{+2}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{MgOH}^{+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2_{(\text{aq})}$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2_{(\text{s})}$ .

$\text{CaOH}^{+}(\text{aq})$  e  $\text{MgOH}^{+}(\text{aq})$  são chamadas de hidroxocomplexos (23).

As figuras 6 e 7 mostram em que faixas de pH há maior tendência de formação de cada uma dessas espécies químicas (21).

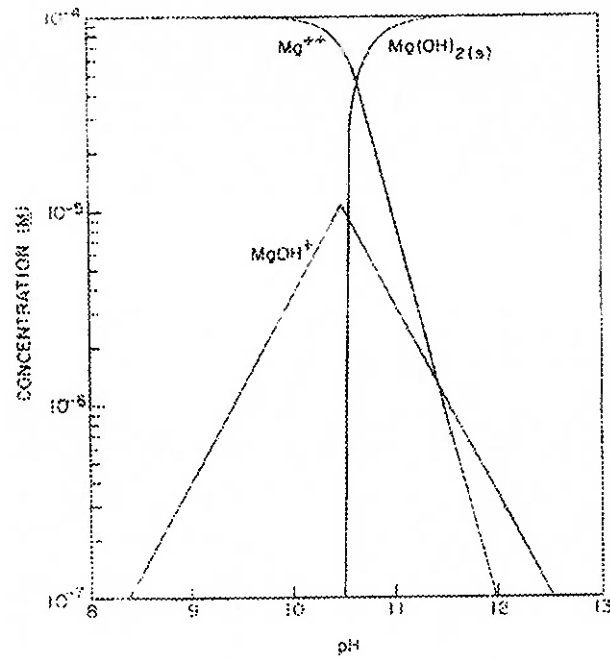


Figura 6 – Diagrama de distribuição da concentração das espécies químicas  $Mg^{2+}$ ,  $MgOH^+$  e  $Mg(OH)_2$  em função do pH da solução (21).

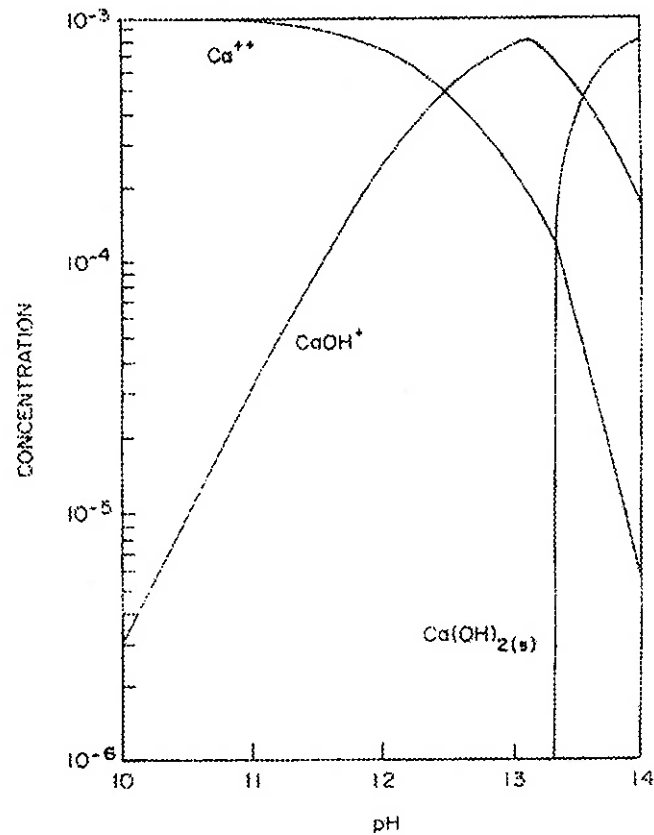


Figura 7 - Diagrama de distribuição da concentração das espécies químicas  $Ca^{2+}$ ,  $CaOH^+$  e  $Ca(OH)_2$  em função do pH da solução (21).

As figuras 6 e 7 são importantes para se prever a faixa de pH em que poderá ocorrer adsorção de  $\text{CaOH}^+(\text{aq})$  e  $\text{MgOH}^+(\text{aq})$  na interface quartzo/solução. Sempre que ocorrer tal fenômeno, é realista esperar que o mineral de ganga quartzo sofrerá ativação, prejudicando a seletividade da flotação aniônica. Tal fenômeno é reportado em várias referências bibliográficas (21) (24-26).

A adsorção de hidroxocomplexos na interface quartzo/solução ocorrerá predominantemente através de pontes de hidrogênio (figura 8) entre os sítios contendo oxigênio (presentes na interface quartzo/solução) e o hidrogênio presente nas espécies  $\text{CaOH}^+(\text{aq})$  e  $\text{MgOH}^+(\text{aq})$ . Muito importante também lembrar o papel da atração eletrostática, visto que o IEP do quartzo ocorre em  $\text{pH} \sim 2,0$ . As faixas críticas de pH em que ocorrerá ativação de quartzo são (com base nas figuras 6 e 7):

- $9,5 < \text{pH} < 11,5$  para  $\text{MgOH}^+$ ;
- $\text{pH} > 11$  para o  $\text{CaOH}^+$ .

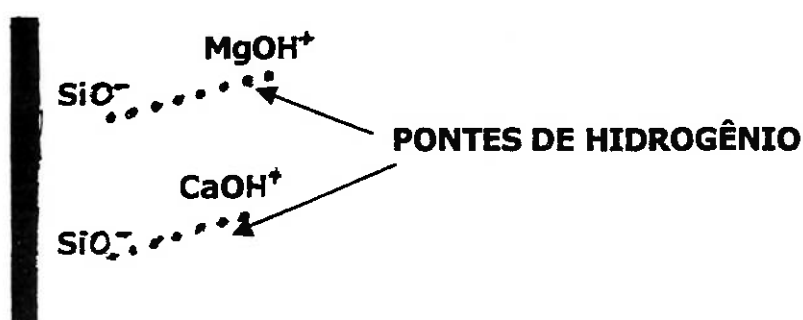


Figura 8 - Interação hidroxocomplexo / silicato por pontes de hidrogênio.

A adsorção das espécies  $\text{CaOH}^+$  ou  $\text{MgOH}^+$  na interface quartzo/solução favorecerá a adsorção de espécies oleato nesta mesma interface, ativando a flotação do quartzo e causando prejuízo à seletividade da separação fluorita/quartzo (26-28). Tal fenômeno tem sido muito estudado no Brasil para o sistema apatita/quartzo (7) (8) (29).

## 2.6. Desativação de silicatos: uso de agentes modificadores (carbonato de sódio).

A ativação dos silicatos pode ser controlada pela adição de agentes modificadores inorgânicos que são adicionados à polpa de flotação (7) (8). Tais modificadores devem ser capazes de precipitar e/ou complexar os cátions metálicos presentes na solução, reduzindo, em grande parte, sua concentração na polpa (30).

No que diz respeito ao carbonato de sódio, agente modificador que será utilizado na parte experimental desta dissertação, de acordo com a figura 9, em  $\text{pH} \sim 10$ , podemos verificar que tal reagente será capaz de introduzir tanto espécies carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) como bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) em iguais quantidades na polpa de flotação. A literatura oferece fortes indicativos de que tais espécies sejam capazes de atenuar a ativação de silicatos durante a flotação aniônica direta da apatita com ácidos graxos (7). Esta pesquisa pretende verificar se o carbonato de sódio também apresenta mesma ação benéfica durante a flotação aniônica da fluorita.

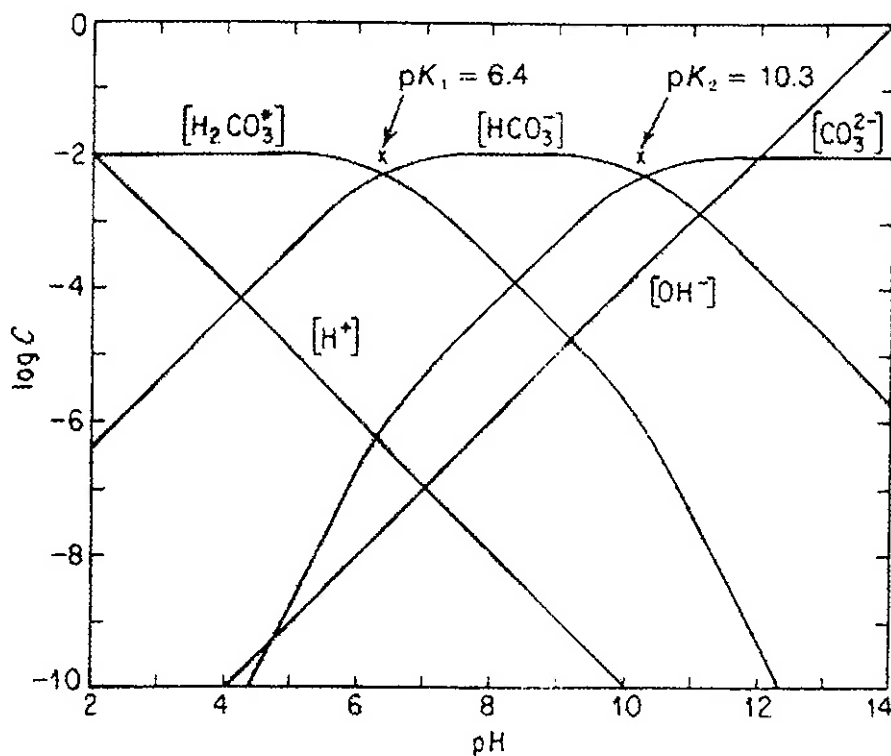
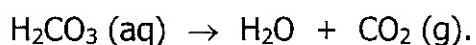
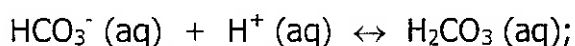
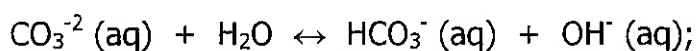
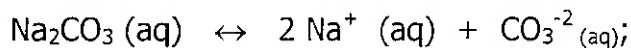


Figura 9. Diagrama de concentração de espécies  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  em função do pH. (Concentração total de ácido carbônico =  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ) (31).

No que diz respeito às reações que ocorrem com o agente modificador carbonato de sódio em meio aquoso, é importante ressaltar as reações de hidrólise:



Estas espécies químicas reagem com íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  presentes na polpa de flotação formando: carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ), bicarbonato de cálcio ( $\text{CaHCO}_3^+$ ) e bicarbonato de magnésio ( $\text{MgHCO}_3^+$ ) (32).



### 3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Aquisição, preparação e caracterização das amostras de minérios de fluorita

Amostras de 400g de minério de fluorita foram utilizados nos ensaios de flotação em bancada no Laboratório de Tratamento de Minerais, - LTM - do Departamento de Engenharia de Minas da USP.

Essas amostras são provenientes da alimentação da flotação da empresa da Nitroquímica S/A e foram preparadas no laboratório de físico-química de interfaces da seguinte forma:

- a lama sofreu desaguamento por decantação em baldes, secagem em estufa (40° C) e foi acondicionada em sacos plásticos.
- foi feita a homogeneização em pilhas alongadas, de onde foram retiradas alíquotas de 400g para futuros ensaios de flotação em escala de bancada. Cada alíquota de 400g foi acondicionada em sacos plásticos, lacrados até o momento de serem utilizados.
- uma das alíquotas de 400g foi escolhida aleatoriamente para ser submetida à análise química por difratometria de raio X (realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT – da EPUSP). Os resultados encontram-se no anexo 2 deste documento, análise granulométrica, por peneiramento a úmido e composição química realizada no IPAT – UNESC, (anexo 3).

Em linhas gerais, o minério que foi utilizado nos ensaios de flotação apresenta as seguintes características:

- Mineralogia: fluorita e quartzo como minerais predominantes;
- Composição química: %CaF<sub>2</sub>=42,0%; %SiO<sub>2</sub>=49,7%; %BaSO<sub>4</sub>=6,4%.
- Distribuição granulométrica (tabela 5).

Tabela 5. Distribuição granulométrica da alimentação da flotação

Fração Granulométrica	% Peso Simples (Retida)	% Peso Acumulada
+65 mesh	3,7	3,7
-65+100 mesh	14,2	17,9
-100 +200 mesh	30,5	48,4
-200 +400 mesh	25,3	73,7
< 400 mesh	26,3	100,0
Total	100,0	-

### 3.2. Solução de oleato de sódio

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

Como o ácido oléico é 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 dissolvidos 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:

- em um béquer, pesavam-se 5g de ácido oléico;
- Adicionavam-se a seguir 20 mL de água destilada, sendo então esta mistura heterogênea ácido oléico/água em seguida, saponificada com solução de NaOH (0,25 molar) até o pH=11;
- esta solução era diluída para 500 mL em balão, tendo seu pH corrigido para 11 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.

### 3.3. Soluções com diferentes concentrações de cálcio

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

Foram preparados, para os ensaios de flotação em bancada, 4 soluções de 5 L cada com quantidade diferentes de íons  $\text{Ca}^{+2}$  (tabela 6). Para evitar o uso de concentrações de  $\text{Ca}^{+2}$  com expoentes negativos usou-se o termo pCa, que significa:  $\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{+2}]$ .

Tabela 6 - Preparação das soluções de cloreto de cálcio para os ensaios de flotação em bancada.

Solução	P Ca	Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g) – 5 L
Água A	1	73,501
Água B	2	7,3501
Água C	3	0,73501
Água D	4	0,073501

### 3.4. Solução com diferentes concentrações de magnésio

Quatro soluções de 5 L com diferentes concentrações de magnésio foram preparadas da mesma forma que as soluções de cálcio, descritas no item 3.3.

Lembramos que:  $\text{pMg} = -\log [\text{Mg}^{+2}]$ .

Utilizou-se cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – P.A.) fabricado pela Synth e água deionizada.

Na tabela 7, temos os valores de massa do sal usado nas soluções.

Tabela 7 - Preparação das soluções de cloreto de magnésio para os ensaios de flotação em bancada.

Solução	p Mg	Massa de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (g) – 5 L
Água A	1	101,65
Água B	2	10,165
Água C	3	1,0165
Água D	4	0,10165

### 3.5. Solução de Carbonato de Sódio (barrilha)

Para a preparação da solução de  $Na_2CO_3$ , foi usada barrilha da usina da Nitroquímica S/A e água deionizada.

Foi preparada uma solução de 100 mL (2%), conforme tabela 8.

Tabela 8 – Preparação da solução de carbonato de sódio para os ensaios de flotação em bancada.

Ensaio	Concentração de $Na_2CO_3$	Quantidade de solução usada em cada ensaio
A	0 g/t	0 mL
B	50 g/t	1 mL
C	250 g/t	5 mL

### 3.6. Realização dos Ensaio de Flotação em Bancada

Os ensaios de flotação com minério de fluorita foram executados, no Laboratório de Tratamento de Minérios da EPUSP, em célula Denver, com rotação 1.200 rpm.

Os ensaios foram divididos da seguinte maneira:

- ensaios de flotação para estudo da influência dos íons de cálcio com pH constante (pH=10) e variação do pCa ( $1 \leq pCa \leq 4$ );

- ensaios de flotação para estudo da influência dos íons de magnésio com pH constante (pH=10) e variação de pMg ( $1 \leq \text{pMg} \leq 4$ );
- ensaios de flotação para estudo de influência da concentração de carbonato de sódio na seletividade da separação fluorita/quartzo (pH= 10, pCa=2);
- ensaios de flotação para estudo da influência da concentração do carbonato de sódio na seletividade da separação fluorita/quartzo (pH=10, pMg= 2).

Os procedimentos seguidos nesses ensaios foram:

- colocava-se uma amostra com 400 g de minério de fluorita em uma cuba de 1,5 L;
- adicionavam-se 1,1 L de água com uma dada concentração bem controlada de cátions metálicos, fazendo com que o volume da polpa estivesse aproximadamente em 1,4 L;
- a temperatura da solução era anotada (média de 21 °C);
- o rotor era acionado, sendo depois acrescentados 14 ml de oleato de sódio 1%;
- acertava-se o pH com NaOH no valor adequado (pH=10) e, logo após acionava-se o cronômetro para marcar um minuto de condicionamento;
- flotava-se até total exaustão da espuma;
- os produtos, flotado e afundado eram então filtrados, secados em estufa, pesados e encaminhados ao Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas – IPAT – para análises químicas: %CaF<sub>2</sub> pelo método volumétrico e %SiO<sub>2</sub> pelo método gravimétrico (anexo 4).

Foram calculadas as recuperações mássicas de cada ensaio (anexo 5).

Os ensaios de flotação em bancada, com variação na dosagem de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0 g/t, 50 g/t e 250 g/t) com pCa =2 ou pMg = 2 e mantendo constante o pH=10, seguiu o mesmo procedimento dos ensaios mencionados acima.

### 3.7. Determinação da turbidez de soluções

#### 3.7.1. Fundamentação Teórica

Uma vez que partículas coloidais ( $1\text{nm} < \text{diâmetro} < 100\text{nm}$ ) apresentam dimensões maiores que o comprimento de onda médio da luz branca, sempre que um feixe de luz visível passar através de uma suspensão coloidal, seus raios se chocarão contra as partículas, sofrendo reflexão. Este fenômeno é chamado de "efeito Tyndall" em homenagem ao físico inglês que estudou os fundamentos científicos do fenômeno (31)(33).

O efeito Tyndall não ocorrerá com suspensões que abrigam partículas não-coloidais ( $\text{diâmetro} \gg 100\text{ nm}$ ) ou ainda com soluções verdadeiras ( $\text{diâmetro} \ll 1\text{ nm}$ ). Sejam três regiões A, B e C posicionadas em linha reta. No centro da região A existe uma fonte de luz colimada na direção de C, passando por B. Na região B existem partículas coloidais em suspensão aquosa e em C uma célula fotoelétrica. Uma vez que os raios de luz (emitidos em A) sofrem desvio de trajetória ao se chocarem com as partículas em B; menor número de raios chegará em C. A célula fotoelétrica, então, registrará uma queda na intensidade luminosa. Este é o princípio da turbidimetria (31).

Quando um feixe de raios de luz atravessa uma solução que não contém partículas em suspensão, esses raios não sofrem desvio de trajetória e a solução apresenta aspecto límpido e transparente (não turvo). Por outro lado, quando os raios de luz penetram em uma solução e se chocam com material particulado que existe em suspensão, os raios sofrem desvio de trajetória e o "efeito Tyndall" manifestar-se-á através de um aumento da turbidez da solução.

A maior ou menor turbidez de uma solução será função tanto da quantidade de material particulado presente, como da granulometria das partículas em suspensão.

Equipamentos existentes para medir a turbidez de uma solução se utilizam do decaimento da quantidade de luz transmitida (turbidímetros) ou aumento da quantidade de luz espalhada (nefelômetros). As unidades de medida para turbidez são arbitrárias, isto é, dependem dos padrões utilizados para calibração do aparelho.

A escala NTU (Nephelometric Turbidity Units) se encontra na faixa 0-40, enquanto que a escala FTU (Formazine Turbidity Units) fica na faixa 0-1.000 (7).

### **3.7.2. Procedimento experimental**

As medidas de turbidez foram realizadas no turbidímetro B250 (Micronal), que expressa a turbidez em FTU (Formazine Turbidity Units), do Laboratório de Físico-Química de Interfaces – LFQI da EPUSP.

Os ensaios foram divididos da seguinte maneira:

- Medição da turbidez de uma solução de  $pCa=2$  pelo carbonato de sódio com  $pH=10$ , constante;
- Medição da turbidez de uma solução de  $pMg=2$  pelo carbonato de sódio com  $pH=10$ , constante.

Estas medidas foram feitas a partir dos seguintes procedimentos:

- Ligou-se o turbidímetro para prévio aquecimento por, no mínimo, 60 min;
- Verificou-se o posicionamento do foco;
- Verificou-se o zero do aparelho;
- Pipetou-se uma alíquota da solução cuja turbidez se deseja conhecer em uma cubeta apropriada;
- Introduziu-se a cubeta no feixe de luz, anotando-se os resultados.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Influência da concentração de cálcio e magnésio no desempenho da flotação

A seletividade (S) da separação fluorita/quartzo pode ser definida pela expressão 1, reportada por Schulz (34) para quantificar a eficiência da separação de minerais.

$$S = R_1 - R_2 \quad \text{Expressão 1}$$

Onde:

$R_1$  = Recuperação do mineral útil (fluorita);

$R_2$  = Recuperação do mineral de ganga (quartzo).

Através das figuras 10 e 11, podemos observar que um aumento na concentração de cálcio (diminuição de pCa) ou magnésio (diminuição de pMg) é capaz de diminuir consideravelmente a seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio.

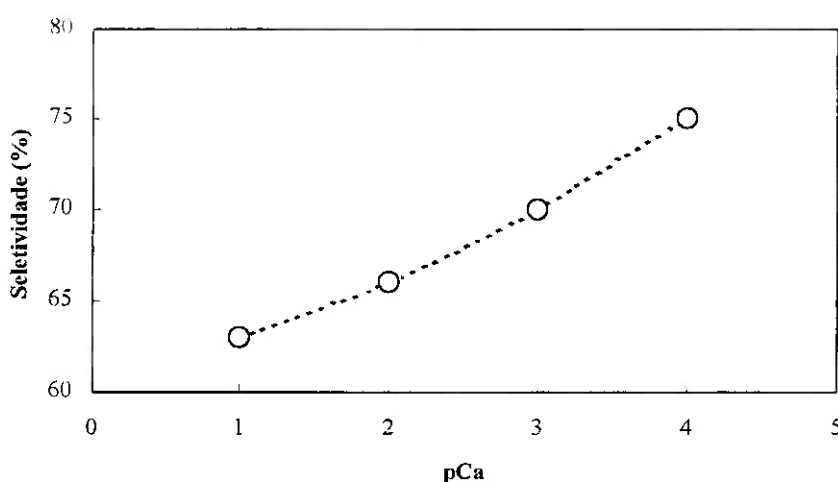


Figura 10. Influência da concentração de cálcio na seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio (350 g/t ou 100 mg/L), pH=10.



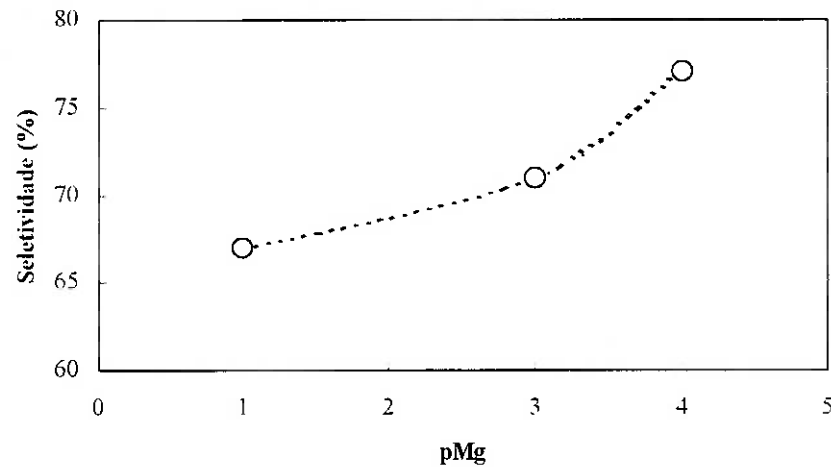


Figura 11. Influência da concentração de magnésio na seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio (350 g/t ou 100 mg/L), pH=10.

A diminuição na seletividade da separação apatita/quartzo por flotação é prejudicada, muito provavelmente, pela adsorção das espécies  $\text{CaOH}^+$  e  $\text{MgOH}^+$  na interface quartzo/solução, confirmando as informações reportadas na literatura (12) (21) (25-27). Tal perda de seletividade poderia ser caracterizada pelos teores de  $\text{CaF}_2$  e  $\text{SiO}_2$  no concentrado da flotação obtido com diferentes níveis de pCa e pMg na polpa (figuras 12 e 13). Em ambas figuras, à medida que se aumentou a concentração de cálcio ou magnésio na polpa, o teor de  $\text{SiO}_2$  no concentrado aumentou e o teor de  $\text{CaF}_2$  no concentrado diminuiu.

Com base nos resultados das figuras 10-13, é possível verificar as seguintes relações de causa-efeito:

- Aumento na concentração de cálcio e magnésio na polpa de flotação ocasiona diminuição na recuperação de fluorita e aumento na recuperação de quartzo. Através da expressão 1 pode-se deduzir que a seletividade será comprometida;
- Aumento na concentração de cálcio e magnésio na polpa de flotação ocasiona diminuição no teor de  $\text{CaF}_2$  no concentrado, acompanhado de aumento no teor de  $\text{SiO}_2$  no mesmo concentrado. Este comportamento mostra que a

presença de cálcio e magnésio compromete a qualidade do concentrado de fluorita.

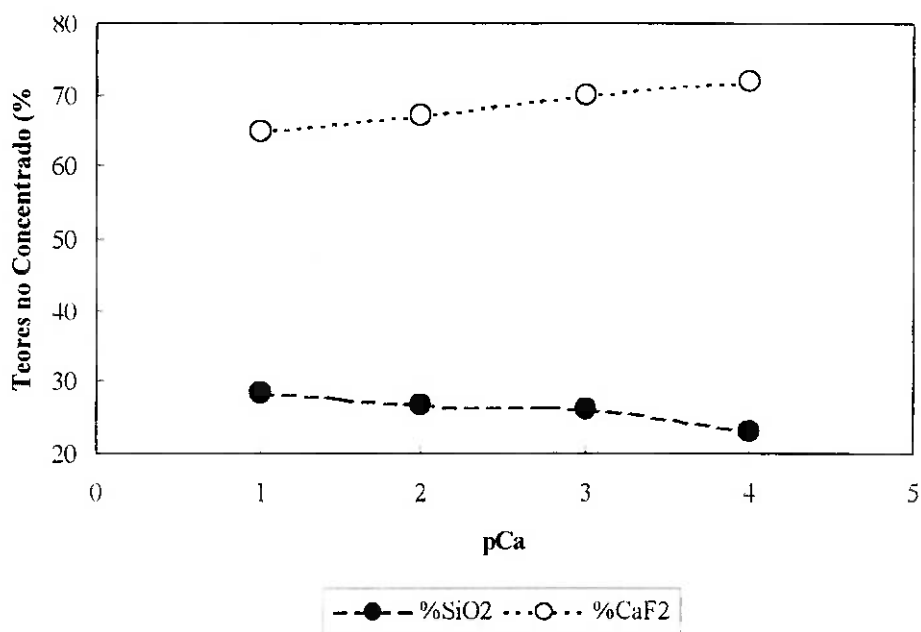


Figura 12. Influência do pCa nos teores de  $\text{CaF}_2$  e  $\text{SiO}_2$  no concentrado da flotação com oleato de sódio (350 g/t ou 100 mg/L), pH=10.

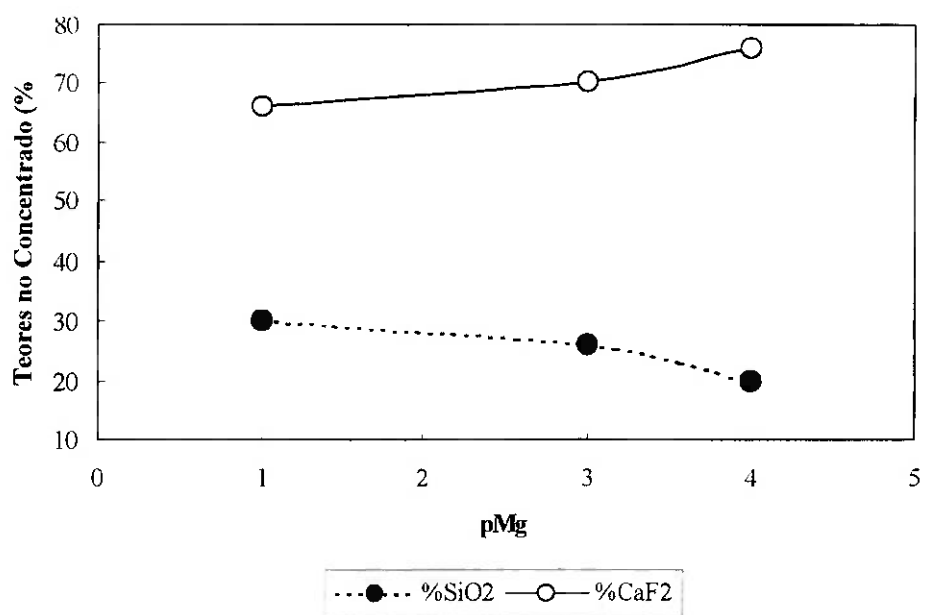


Figura 13 Influência do pMg nos teores de  $\text{CaF}_2$  e  $\text{SiO}_2$  no concentrado da flotação com oleato de sódio (350 g/t ou 100 mg/L), pH=10.

#### 4.2. Influência da concentração de carbonato de sódio no desempenho da flotação

Uma vez que a literatura corrente (7-10) cita o carbonato de sódio como agente modificador capaz de diminuir a dureza da água de flotação, é importante discutir seu mecanismo de atuação, isto é, se tal reagente precipita ou complexa as espécies químicas que se deseja apassivar. Para isto, foram executadas medidas de turbidez de soluções contendo uma certa quantidade fixa de cálcio ( $pCa=2$ ) e magnésio ( $pMg=2$ ), adicionando-se carbonato de sódio em quantidades crescentes. Os resultados são apresentados nas figuras 14 e 15, onde se pode verificar que ocorreu um nítido aumento da turbidez das soluções quando se adicionaram quantidades crescentes de carbonato de sódio ao sistema.

O aumento da turbidez das soluções sugere que ocorreu precipitação de partículas coloidais dos sais: bicarbonato de cálcio, bicarbonato de magnésio, carbonato de cálcio e carbonato de magnésio. Na realidade dos ensaios de flotação, não podemos descartar a hipótese da precipitação de carbonatos duplos e/ou bicarbonatos duplos de cálcio e magnésio. Em todas as situações possíveis, a precipitação desses sais vai diminuir a dureza da água.

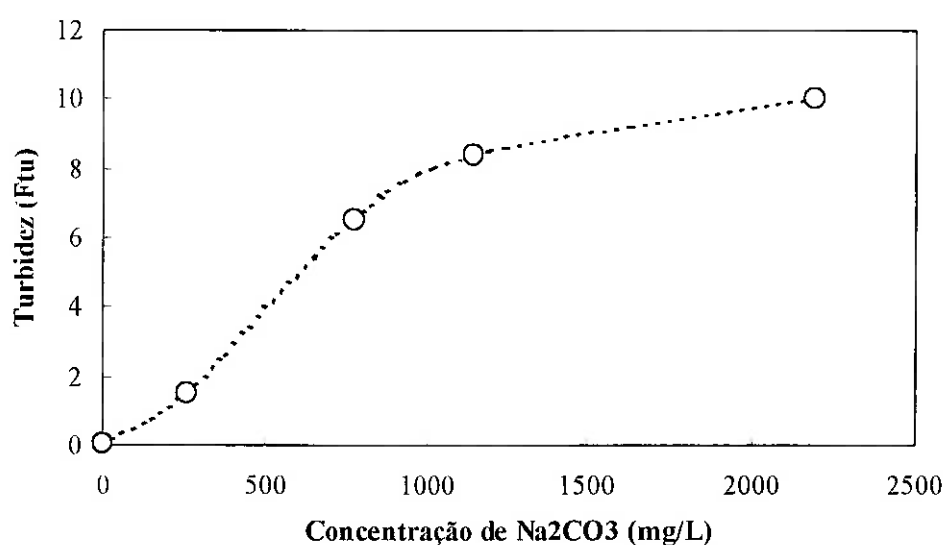


Figura 14. Influência da concentração de carbonato de sódio na turbidez de soluções que apresentam  $pMg=2$  e  $pH=10$ .

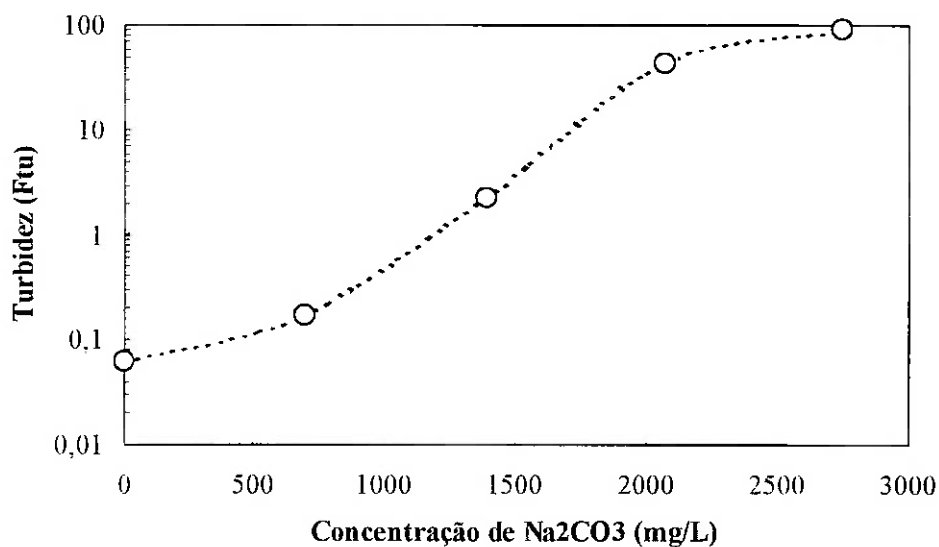


Figura 15. Influência da concentração de carbonato de sódio na turbidez de soluções que apresentam  $pCa=2$  e  $pH=10$ .

A influência do carbonato de sódio na seletividade da separação fluorita/quartzo é apresentada nas figuras 16 e 17.

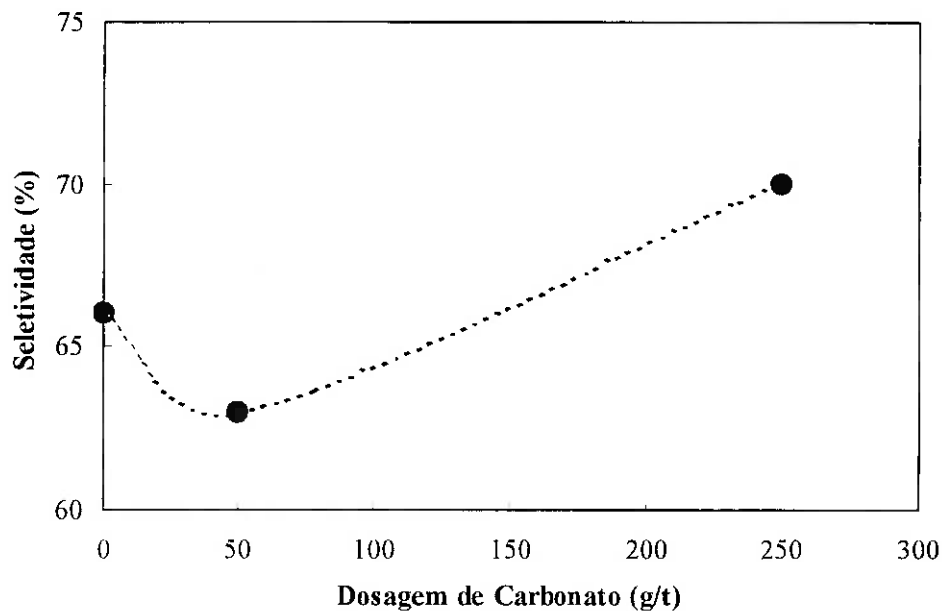


Figura 16. Influência da dosagem de carbonato de sódio na seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio (350 g/t ou 100 mg/L),  $pH=10$ ,  $pCa=2$ .

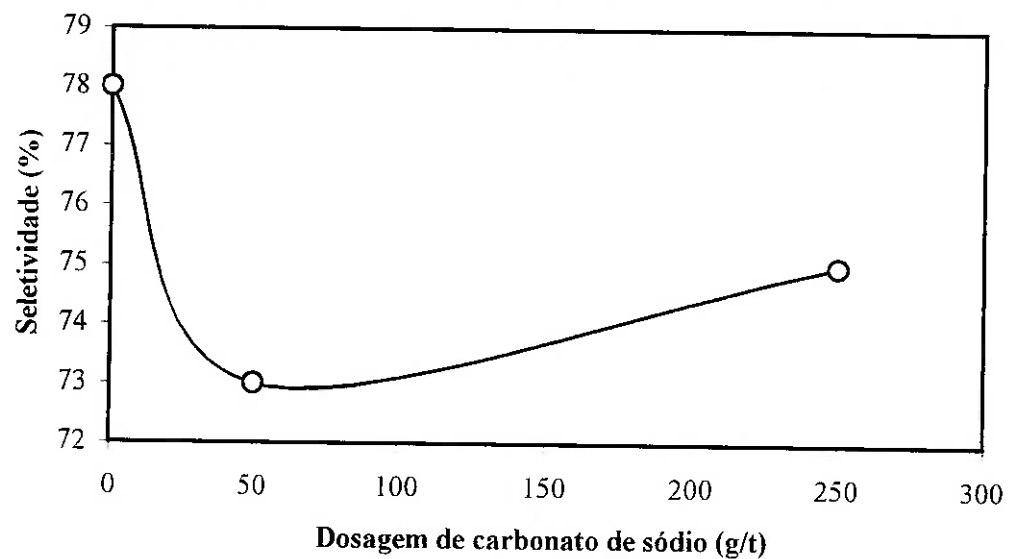


Figura 17. Influência da dosagem de carbonato de sódio na seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio (350 g/t ou 100 mg/L), pH=10, pMg=2.

Tanto na figura 16 como na figura 17 pode-se verificar que a seletividade cai quando se passa de 0 a 50 g/t de carbonato de sódio. Após este mínimo, a seletividade volta a crescer:

- Para  $pCa=2$ , uma dosagem de 250 g/t é benéfica, isto é, proporciona melhor seletividade ao processo. Nesta condição experimental, por cálculos estequiométricos, pode-se dizer que 67% do cálcio presente em solução foi precipitado;
- Para  $pMg=2$ , a dosagem de 250 g/t, apesar de proporcionar aumento na seletividade com relação a 50 g/t de carbonato, não proporcionou melhoria na seletividade com relação a 0 g/t do agente modificador. Nesta condição experimental, por cálculos estequiométricos, pode-se dizer que somente 40% do magnésio presente em solução foi precipitado. Talvez seja esta a razão de não se ter verificado ganho de seletividade quando se trabalhou com 250 g/t de carbonato de sódio. De fato, a dosagem ótima de carbonato de sódio para precipitar todo o magnésio presente em solução seria de 450 g/t, isto é, 80% maior.

Os resultados também mostram que é melhor trabalhar sem carbonato do que trabalhar com carbonato em pequenas quantidades (concentrações). O efeito deletério sobre a seletividade é evidente tanto para  $pCa=2$  como  $pMg=-2$  quando a dosagem de carbonato foi de 50 g/t. O fato da seletividade diminuir com pequenas dosagens de carbonato poderia estar associado à precipitação de alguma espécie que atua como ativadora da ganga silicatada. Alguns exemplos de insucesso na aplicação desse agente modificador em escala industrial (7) poderiam ser explicados através dos resultados apresentados nesta dissertação.

## 5. CONCLUSÕES

Dentro do universo desta investigação é possível concluir que:

- A concentração de cálcio e magnésio na polpa de flotação influencia o desempenho do processo. Quanto maior for a concentração desses metais na polpa, menor será a recuperação de fluorita e maior será a recuperação de quartzo. Tal comportamento implica em uma diminuição na seletividade da separação fluorita/quartzo por flotação com oleato de sódio (100 mg/L) em pH=10;
- Aumentando-se a concentração de cálcio e/ou de magnésio na polpa de flotação ocasiona diminuição no teor de  $\text{CaF}_2$  no concentrado, acompanhado de aumento no teor de  $\text{SiO}_2$  no mesmo concentrado. Este comportamento mostra que a presença de cálcio e magnésio compromete a qualidade do concentrado de fluorita.
- A adição do agente modificador carbonato de sódio em soluções contendo cálcio e magnésio ocasiona nítido aumento de turbidez. Tal aumento sugere que esse reagente estaria precipitando o cálcio e magnésio presentes no sistema.
- Para  $p\text{Ca}=2$ , uma dosagem de 250 g/t de carbonato de sódio foi capaz de aumentar a seletividade da separação fluorita/quartzo de 66% (0 g/t de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) para 70% (250 g/t). Tal dosagem indica que 67% do cálcio presente em solução foi precipitado.
- Para  $p\text{Mg}=2$ , uma dosagem de 250 g/t de carbonato de sódio não foi capaz de aumentar a seletividade da separação fluorita/quartzo. Este comportamento poderia ser explicado pelo fato de que tal dosagem (250 g/t) estaria precipitando somente 40% do magnésio presente no sistema.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BEVILACQUA, C. T. **Perfil analítico da fluorita**. Rio de Janeiro, DNPN, 1973.(Boletim. Departamento Nacional da Produção Mineral, 14). 40 p.
2. BETEJTIN, A. **Curso de mineralogia**. Moscou: Editorial Mir, 1977. 739 p.
3. CHAVES, A. P. **Caracterização e beneficiamento da fluorita de Apiaí-SP**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1989. 188 p. (tese de livre-docência).
4. LEAL FILHO, L. S.; ALMEIDA, S. L. M. Flotabilidade de finos de fluorita e quartzo com coletores sintéticos. **Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**, Rio de Janeiro, v. 1. 1995. 658 p.
5. CASSOLA, M. S. **Aumento da Seletividade na Separação da Fluorita, Calcita, Barita, Apatita por Flotação, Jazida de Mato Preto-PR**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996, 139 p. (tese de doutoramento).
6. SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001 – 398p.
7. LEAL FILHO, L. S. **A seletividade na separação apatita/silicatos por flotação: subsídios para a solução de problemas tipicamente brasileiros**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999, 160 p. (tese de livre-docência).



8. LEAL FILHO, L. S. Influence of Some Modifying Agents on the Separation of Apatite/Silicates by Froth Flotation. In: ZHANG, P., EL-SHALL, H., Wiegand, R. **Beneficiation of phosphates-advances in research and practice.** Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc Littleton, 1999, 400 p.
9. LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation.** New York, Plenum Press, 1982. 758 p.
10. HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of salt type minerals. In: FUERSTENAU, M. C. **Flotation: A. M. Gaudin Memorial Volume.** New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum, 1976. v. 1, cap. 8, p. 197-272.
11. STUMM, W., and MORGAN, J. J., **Aquatic Chemistry: AN introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters,** Wiley-Interscience, New York, 1970, pp. 161-223, 514-525..
12. MILLER, J. D.; WADSWORTH, M. E.; MISTRA, M.; HU, J. S. **Flotation chemistry of the fluorite/oleate system.** In: Jones, M. H.; Woodcock, J. T. Principles of Mineral Flotation – The Wark Symposium, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, 1984, pp. 31-42.
13. CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S. Flotação. In: LUZ, A. B.; COSTA, L.; POSSA, M.; ALMEIDA, S. **Tratamento de minérios.** Rio de Janeiro: CETEM, 1995. cap. 9, p. 364-452.
14. LU, Y.; MILLER, J. D.; Carboxyl Stretching Vibrations of Spontaneously Adsorbed and LB Transferred Calcium Carboxylates as Determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy, **Journal of colloid and Interface Science,** vol. 247, 2002.

15. LEJA, J.; SCHULMAN, J. H. Flotation Theory: molecular interactions between frothers and collectors at solid-líquid-air interfaces. **Transactions AIME**, v. 199, P. 221-8, 1954.
16. LEAL FILHO, L. S. **Aspectos relevantes na separação apatita/minerais de ganga via Processo Serrana**. São Paulo, 1991. 266 p. Tese (doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
17. 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.
18. PUGH, R.; STENIUS, P. Solution Chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector. **International Journal of Mineral Processing**, v. 15, 1985. p. 193-218.
19. MISHRA, S. K., 1982. **Electrokinetic properties and flotation behaviour of apatite and calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate**. *Int. J. Miner. Process.*, 9: 59-73.
20. PARKS, G. A. **Adsorption in the marine environment**. In: RILEY, J. P.; SKIRROW, G., eds. **Chemical oceanography**. 2 ed. London, Academic Press, 1975. v. 1, cap. 4, p. 241-308.
21. FUERSTENAU, M. C.; PALMER, B. R. **Anionic flotation of oxides and silicates**. In: Fuerstenau, M. C., ed. **Flotation: A. M. Gaudin Memorial**. New York, American Institute of Mining, metalurgical and Petroleum Engineers, 1976, v. 1, cap. 7, p. 148-96.
22. LU, Y.; DRELICH, J.; MILLER, J. D. Oleate Adsorption at an Apatite Surface Studied by Ex-situ FTIR Internal Reflection Spectroscopy, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 202. 1998. p 462.

23. BUTLER, J. N. **Ionic Equilibrium. A mathematical approach.** Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1964, 547 p.
24. ANANTHAPADMANABHAN, K. P.; SOMASUNDARAN, P. Role of dissolved mineral species in calcite-apatite flotation. **Mineral and Metallurgical Processing**, v. 1, n. 1, p. 36-42, 1984.
25. FUERSTENAU, D. W. Chemistry of flotation. In: WARK SYMPOSIUM, 1983. **Principles of Mineral flotation**; ed. by M. H. Jones and J. T. Woodcock. Victoria, the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1984. p. 7-29.
26. FUERSTENAU, D. W.; FUERSTENAU, M. C. Flotation of oxide and silicate minerals. In: KING, R. P. **Principles of flotation.** Johannesburg, South African Institute of Mining and Metallurgy, 1982. p. 109-58
27. HAN, K. N.; HEALY, T. W.; FUERSTENAU, D. W. The Mechanism of adsorption of fatty acids and other surfactants at oxide/Water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 44, n. 3, p. 407 – 14, 1973.
28. ANANTHAPADMANABHAN, K. P.; SOMASUNDARAN, P.; HEALY, T. W. Chemistry of oleate and amine solutions in relation to flotation. **Transactions of American Institute of mining, metallurgical and Petroleum Engineers**, v. 266, p. 2003 – 9, 1979.
29. LEAL FILHO, L. S.; ASSIS, S. M.; BARROS, L. A .F..Activation and depression of silicates during anionic flotation of igneous apatites. In: Zhang, P.; EL-SHALL, H.; SOMASUNDARAN, P.; STANA, R. **Beneficiation of Phosphates: Fundamentals and Technology.** American Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc, Littleton, pp. 55-66.

30. MILLER, J. D.; WADWORTH, M. E.; MISHRA, M.; HU, J. S. Flotation Chemistry of the Fluorite/oleate system. In: Jones, M. H.; WOODCOCK, J. T. **Principles of Mineral Flotation – The Wark Symposium**, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, 1984, pp.31-42.
31. SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L. **Chemistry for environmental engineering**. Singapura, McGraw Hill, 1978. 532 p.
32. RAO, H. K.; FORSSBERG, K. S. E. **Pulp chemistry in apatite-calcite-sodium oleate- sodium silicate system**. In: ENGINEERING FOUNDATION CONFERENCE ON BENEFICIATION OF PHOSPHATE: Theory and Practice., Palm Coast, 1993. **Beneficiation of phosphate**: theory and practice: presented papers. Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 1993. Part 3, cap. 20, p. 193-207.
33. SCHUKIN, E. D.; PERTSOV, A. V.; AMELINA, E. A. **Química coloidal**, Moscou, Mir, 1988. 383p.
34. SCHULZ, N. F. Separation Efficiency. **Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgy and Exploration**, v. 247, p. 81-7, 1970.

## **ANEXOS**

## **ANEXO 1**

Análise Química da Água do Ciclone Alimentação da Flotação



**Resultado das Análises Laboratoriais**

Data da Coleta: 03/01/2001

Data de Entrada: 03/01/2001

Laudo N°: 0123/2001

**DADOS DE COLETA**

Interessado: Valmir Machado

Fone: 433-8417

Município: Criciúma - SC

Ponto de Coleta: Água do Ciclone – Alimentação da Flotação (Mineração)

Coletor: Interessado

Amostragem: Simples

Temp. Ar (°C):

Temp. Amostra (°C):


Horas:


Parâmetro	Resultado	Mínimo Detectável	Método de Análise
pH (30.0 °C)	7.6	0.1	Potenciométrico
Condutividade (mS/cm)	0.491	0.001	Potenciométrico
Cálcio (mg/L)	19.60	0.01	Espectrofotométrico de Absorção Atômica
Magnésio (mg/L)	1.62	0.01	Espectrofotométrico de Absorção Atômica

Obs: Para análises a amostra foi filtrada em Milipori (0,45 µm)

\*\*\*\*\*

Criciúma, 29 de janeiro de 2001

  
# Marcos Bianchini  
Eng<sup>o</sup> Quím. CRQ 13300176

  
Márcia Glória S. Santos  
Eng<sup>a</sup> Quím. CRQ 13300056

Os resultados apresentados no presente laudo se aplicam somente à amostra ensaiada.

## **ANEXO 2**

Caracterização do minério de fluorita por Difractometria de Raios-X





Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151, 3091-5551 e 3091-5787 FAX (0XX11) 3615-5785

**RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X**

**CERTIFICADO:** 022/02

**DATA:** 15/02/2002

**CLIENTE:** HENRIQUE KAHN – PROF LAURINDO – VALMIR MACHADO

**AMOSTRA:** 000752

**IDENT. LCT:** 025-0286.D1

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios-X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (Sets 1-45).

Nº Ficha ICDD	Nome	Composto	Observação
35-0816	Fluorita	CaF <sub>2</sub>	-
33-1161	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	-

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondentes às várias fases identificadas (cada fase em uma cor distinta).

*Gabriela Campos Fronzaglia*  
Geol. Gabriela Campos Fronzaglia  
Pesquisadora do LCT – EPUSP

*Henrique Kahn*  
Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



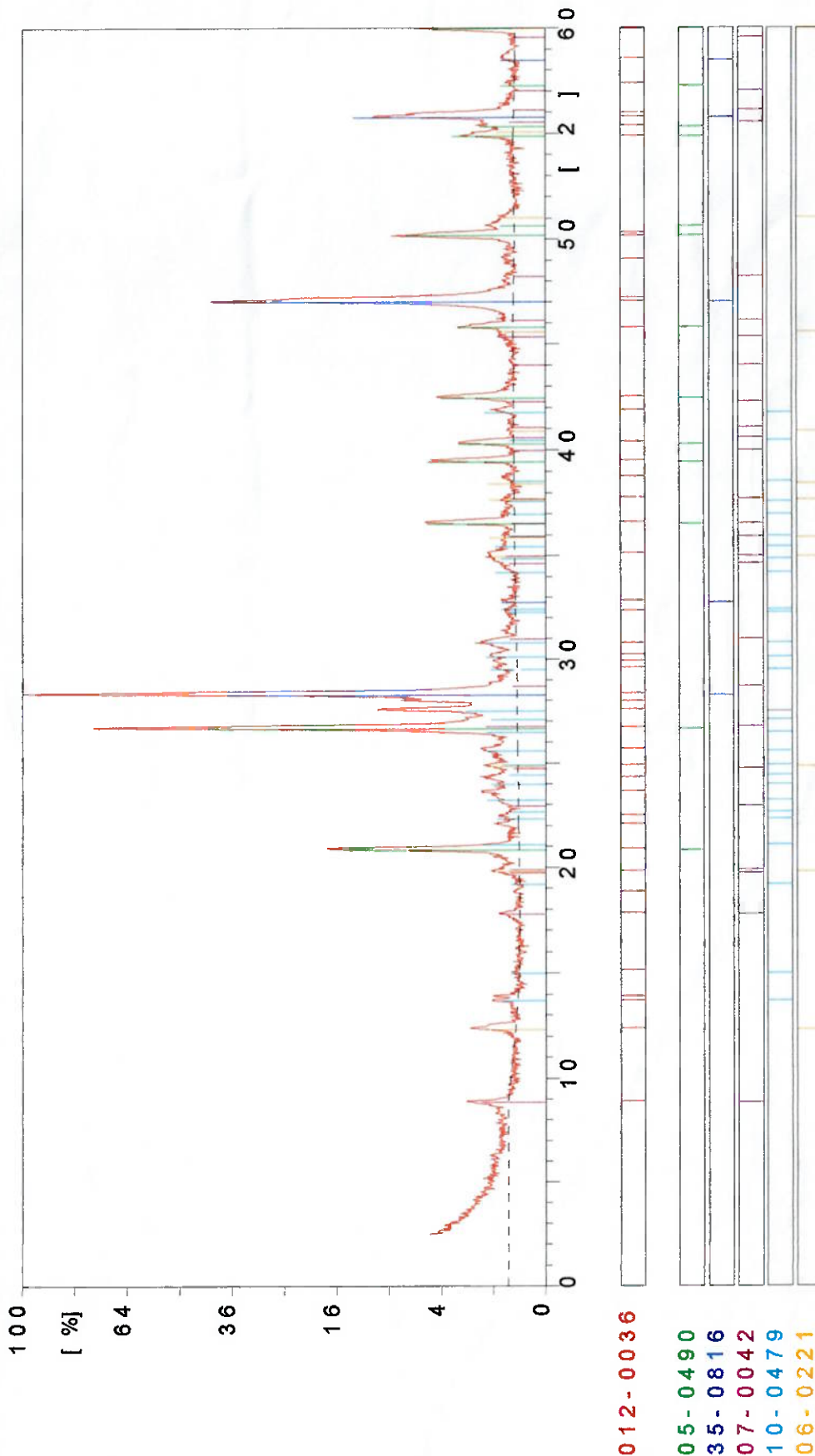
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3818-5151, 3818-5551 e 3818-5787 FAX (0XX11) 3815-5785

18-Jan-2001 15:52

Sample ident.: FLUORITA\_AM 2





Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3091-5151, 3091-5551 e 3091-5787 FAX (0XX11) 3815-5785

**RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X**

**CERTIFICADO:** 023/02

**DATA:** 15/02/2002

**CLIENTE:** HENRIQUE KAHN – PROF LAURINDO – VALMIR MACHADO

**AMOSTRA:** 000753

**IDENT. LCT:** 025-0287.DI

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios-X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (Sets 1-45).

Nº Ficha ICDD	Nome	Composto	Observação
33-1161	Quartzo	SiO <sub>2</sub>	-
35-0816	Fluorita	CaF <sub>2</sub>	-
10-0479	Feldspato potássico	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	-
06-0221	Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Possível presença
07-0042	Mica	(K,Na)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub>	Possível presença

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondentes às várias fases identificadas (cada fase em uma cor distinta).

*Gabriela Fronzaglia*

Geol. Gabriela Campos Fronzaglia  
Pesquisadora do LCT – EPUSP

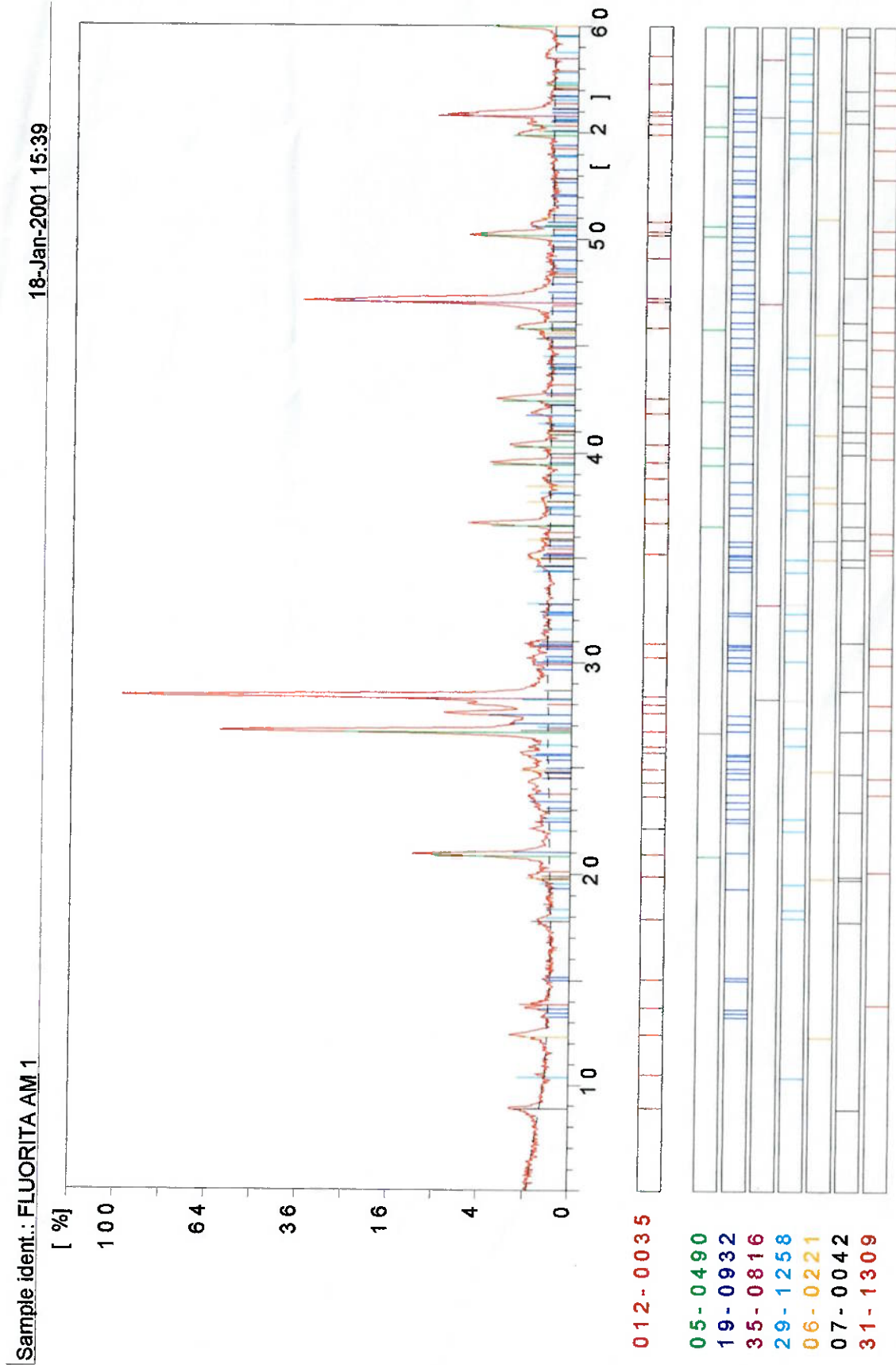
*H. Kahn*

Prof. Dr. Henrique Kahn  
Coordenador do LCT



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia de Minas


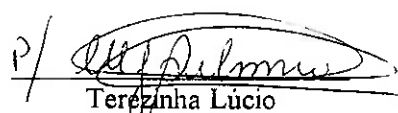
Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT  
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br  
TEL: (0XX11) 3818-5151, 3818-5551 e 3818-5787 FAX (0XX11) 3815-5785



## **ANEXO 3**

Caracterização do minério de fluorita pelo método gravimétrico e  
Espectrofotometria de Absorção Atômica

## RESULTADO DE ANÁLISES LABORATORIAIS

Laboratório de Análises de Água e Efluentes Industriais		
Data da coleta: 03/01/2001	Data de entrada: 03/01/2001	Laudo Nº: 0021/2001
<b>DADOS DE COLETA</b>		
Empresa: Valmir Machado	Fone: 433-8417	Criciúma - SC
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação		
Coletor: Geraldo		
RESULTADOS DE ANÁLISES		
Parâmetros	Resultados (%)	Método de Análise
Fluoreto de Cálcio - (CaF <sub>2</sub> )	42,00	Gravimétrico
Sílica - (SiO <sub>2</sub> )	49,70	Gravimétrico
Sulfato - (SO <sub>4</sub> )	2,62	Gravimétrico
Sulfato de Bário (BaSO <sub>4</sub> )	6,38	Gravimétrico
Cálcio (Ca)	4,91	Espectrofotometria de Absorção Atômica
Ferro (Fe)	0,89	Espectrofotometria de Absorção Atômica
Ensaio Granulométrico à Úmido		
Fração Granulométrica	Peso (g)	Peso (%)
+ 65	7,32	3,74
65 x 100	27,81	14,21
100 x 200	59,61	30,47
200 x 400	49,46	25,28
< 400	51,45	26,30
Total	195,65	100,00
<b>Obs:</b> Os resultados estão expressos em base seca.		
*****		
Criciúma 21 fevereiro de 2001.		
 P/ Marcos Bianchini Eng <sup>o</sup> Quím. Resp. CRQ 13300176		 P/ Terezinha Lúcio Quím. CRQ 13200109
Os resultados apresentados no presente laudo se aplicam somente à amostra ensaiada.		

## **ANEXO 4**

Teores de  $\text{CaF}_2$  e  $\text{SiO}_2$

Flotação em bancada com variação de pCa e pMg em pH=10, constante



**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 496/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02      Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado      Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-01 e 02/AF  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

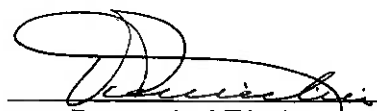
**Resultados dos ensaios**

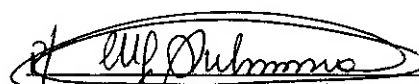
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	1,90	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	0,92	Relação estequiométrico com (CaF <sub>2</sub> )
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	81,60	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**





**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 497/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02      Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado      Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-01 e 02/FL  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado


**Resultados dos ensaios**

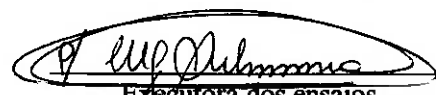
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	72,07	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	35,07	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	23,19	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**



**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 498/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02      Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado      Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-03 e 04/AF  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

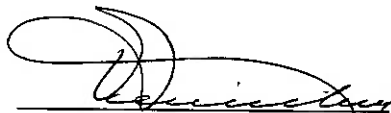
**Resultados dos ensaios**

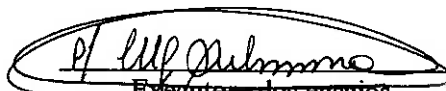
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	3,67	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	1,79	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Silica (SiO <sub>2</sub> )	80,57	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**



Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC  
Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT  
Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes

RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 499/2002

DADOS DA AMOSTRA

Data da coleta: 25/07/02 Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 - Centro - Criciúma - SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-03 e 04/FL  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

Resultados dos ensaios

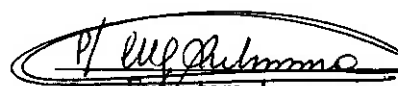
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	69,61	Volumétrico
Fluoreto (F <sub>2</sub> )	33,88	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	26,21	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.



**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 500/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02      Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado      Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 - Centro - Criciúma - SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-05 e 06/AF  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

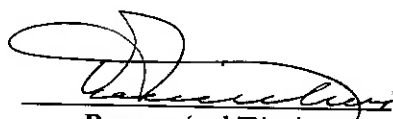
**Resultados dos ensaios**

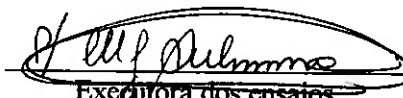
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	7,44	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	3,62	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Silica (SiO <sub>2</sub> )	78,81	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**



RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 501/2002

DADOS DA AMOSTRA

Data da coleta: 25/07/02      Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado      Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-05e 06/FL  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

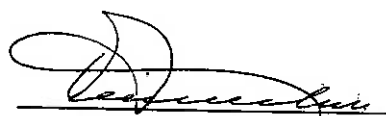
Resultados dos ensaios

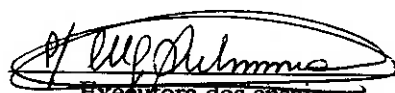
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	67,01	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	32,61	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	26,63	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.



**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 502/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02 | Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado | Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 - Centro - Criciúma - SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-07 e 08/AF  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

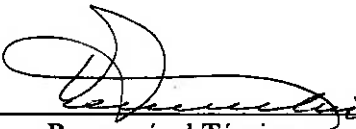
**Resultados dos ensaios**

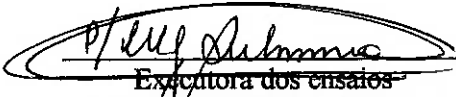
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	6,66	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	3,24	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	79,70	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**



**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 503/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02 | Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado | Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 - Centro - Criciúma - SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-07 e 08/FL  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

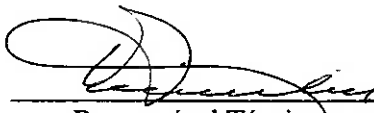
**Resultados dos ensaios**

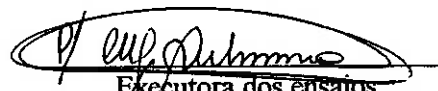
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	65,35	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	31,80	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	28,43	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**



**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 504/2002		
DADOS DA AMOSTRA		
Data da coleta: 25/07/02		Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02
Cliente: Valmir Machado		Fone: (48) 433 8417
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC		
Atividade: Pesquisa		
Interessado: Valmir Machado		
Descrição da Amostra: F-10/AF		
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação		
Coletor: Interessado		
Resultados dos ensaios		
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	2,63	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	1,28	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	81,66	Gravimétrico
Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.		
*****		
Criciúma, 03 de janeiro de 2003.		
 Responsável Técnico Eng. Químico Marcos Bianchini CRQ 13300176		 Executora dos ensaios Química Teresinha Lúcio CRQ 13200109
Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.		





**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 505/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02      Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado      Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-10/FL  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado


**Resultados dos ensaios**


Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	75,46	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	36,72	Relação estequiométrica com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	19,85	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**



Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC  
Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT  
Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes

**RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 506/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02      Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado      Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-11 e 12/AF  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

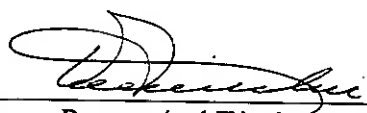
**Resultados dos ensaios**

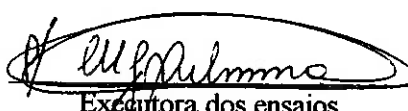
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	4,13	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	2,01	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	81,13	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**



Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC  
Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT  
Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 507/2002

DADOS DA AMOSTRA

Data da coleta: 25/07/02      Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado      Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-11 e 12/FL  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

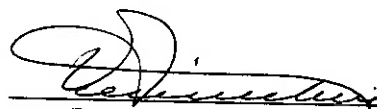
Resultados dos ensaios

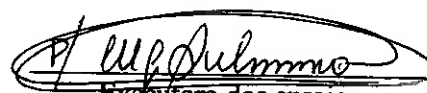
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	69,84	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	33,99	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	25,52	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.



**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 508/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02 Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 - Centro - Criciúma - SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-13 e 14/AF  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

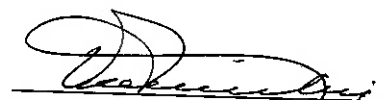
**Resultados dos ensaios**

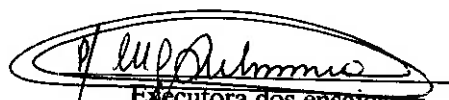
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	3,55	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	1,73	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	81,84	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.



Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC  
Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT  
Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes

RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 509/2002

DADOS DA AMOSTRA

Data da coleta: 25/07/02 Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 - Centro - Criciúma - SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-13 e 14/FL  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

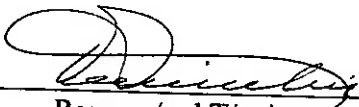
Resultados dos ensaios

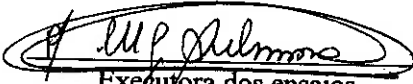
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	76,44	Volumétrico
Fluoreto (F <sub>2</sub> )	37,20	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Silica (SiO <sub>2</sub> )	19,26	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.



**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 510/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02 | Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado | Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 - Centro - Criciúma - SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: F-15 e 16/AF  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

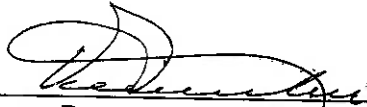
**Resultados dos ensaios**

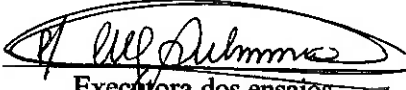
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	3,12	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	1,52	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	80,13	Gravimétrico

**Observação:** Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**



**Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC**  
**Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT**  
**Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes**

**RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 511/2002**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02	Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02
Cliente: Valmir Machado	Fone: (48) 433 8417
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC	
Atividade: Pesquisa	
Interessado: Valmir Machado	
Descrição da Amostra: F-15 e 16/FL	
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação	
Coletor: Interessado	


**Resultados dos ensaios**

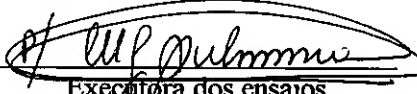
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	66,07	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	32,15	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Silica (SiO <sub>2</sub> )	29,48	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executóra dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**



Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC  
Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas - IPAT  
Laboratório de Análises de Solo e Fertilizantes

RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 512/2002

DADOS DA AMOSTRA

Data da coleta: 25/07/02      Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02  
Cliente: Valmir Machado      Fone: (48) 433 8417  
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 - Centro - Criciúma - SC  
Atividade: Pesquisa  
Interessado: Valmir Machado  
Descrição da Amostra: Alimentação Flotação  
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação  
Coletor: Interessado

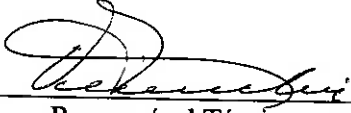
Resultados dos ensaios

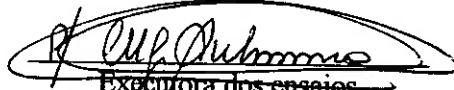
Parâmetros	Resultados (%)	Métodos Analíticos
Fluoreto de Cálcio (CaF <sub>2</sub> )	36,62	Volumétrico
Fluoreto(F <sub>2</sub> )	17,82	Relação estequiométrico com CaF <sub>2</sub>
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	53,19	Gravimétrico

Observação: Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

\*\*\*\*\*

Criciúma, 03 de janeiro de 2003.

  
Responsável Técnico  
Eng. Químico Marcos Bianchini  
CRQ 13300176

  
Executora dos ensaios  
Química Teresinha Lúcio  
CRQ 13200109

Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.



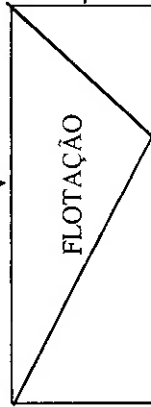
## **ANEXO 5**

Recuperação Mássica

Flotação em bancada com variação de pCa e pMg em pH=10, constante.

**ENSAIO - 1: pCa = 4; pH = 10; Oleato = 350 g/t.**

397,115	36,58%	100,00%
52,73%	100,00%	100,00%



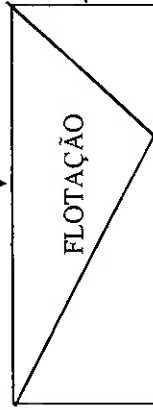
200,86	1,90%	78,27%
81,60%	50,58%	2,63%

Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

196,255	72,07%	21,73%
23,19%	49,42%	97,37%

**ENSAIO - 2: pCa = 3; pH = 10; Oleato = 350 g/t.**

395,935	36,68%	100,00%
53,36%	100,00%	100,00%



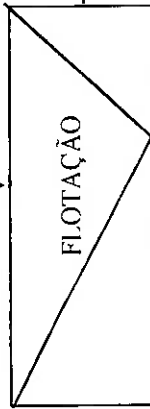
Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

198,19	69,61%	24,59%
26,21%	50,06%	95,00%

197,745	3,67%	75,41%
80,57%	49,94%	5,00%

**ENSAIO - 3: pCa =2; pH = 10; Oleato = 350 g/t.**

397,26	35,66%	100,00%
54,09%	100,00%	100,00%



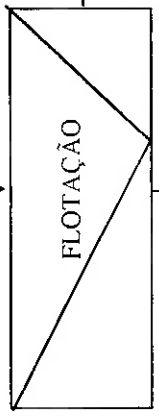
Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
		Rec CaF <sub>2</sub>

188,18	67,01%	23,32%
26,63%	47,37%	89,02%

209,08	7,44%	76,68%
78,81%	52,63%	10,98%

ENSAIO - 4: pCa = 1; pH = 10; Oleato = 350 g/t.

398,49	36,30%	100,00%
53,81%	100,00%	100,00%



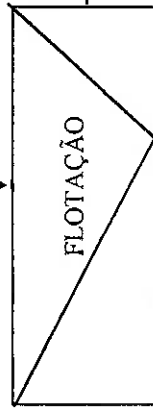
Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

201,225	65,35%	26,68%
28,43%	50,50%	90,92%

197,265	6,66%	73,32%
79,70%	49,50%	9,08%

**ENSAIO - 5:  $\mu\text{Mg} = 4$ ;  $\text{pH} = 10$ ; Oleato = 350 g/t.**

399,15	36,77%	100,00%
52,69%	100,00%	100,00%



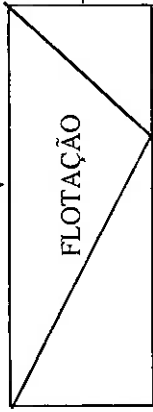
212,04	2,63%	82,34%
81,66%	53,12%	3,80%

Massa (g)	% $\text{CaF}_2$	Rec $\text{SiO}_2$
% $\text{SiO}_2$	Rec. Mass	Rec $\text{CaF}_2$

187,11	75,46%	17,66%
19,85%	46,88%	96,20%

**ENSAIO - 6: pMg = 3; pH = 10; Oleato = 350 g/t.**

396,975	36,48%	100,00%
53,75%	100,00%	100,00%



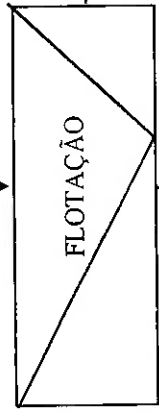
Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

195,455	69,84%	23,38%
25,52%	49,24%	94,25%

201,52	4,13%	76,62%
81,13%	50,76%	5,75%

**ENSAIO -7: pMg =2; pH = 10; Oleato = 350 g/t.**

401,97	35,94%	100,00%
54,03%	100,00%	100,00%



Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

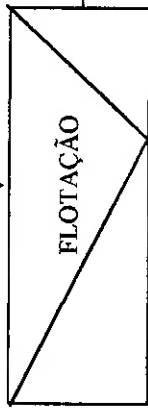
178,605	76,44%	15,84%
19,26%	44,43%	94,51%

223,365	3,55%	84,16%
81,84%	55,57%	5,49%



**ENSAIO -8: pMg =1; pH = 10; Oleato = 350 g/t.**

402,085	36,13%	100,00%
53,57%	100,00%	100,00%



Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

210,82	66,07%	28,85%
29,48%	52,43%	95,89%

191,265	3,12%	71,15%
80,13%	47,57%	4,11%

## **ANEXO 6**

Teores de  $\text{CaF}_2$  e  $\text{SiO}_2$

Flotação em bancada com  $\text{pCa}=2$  ou  $\text{pMg}=2$ , em  $\text{pH}=10$   
e variação da dosagem de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**RELATÓRIO DE ENSAIO N°: 017/2003**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 25/07/02	Data de Entrada no Laboratório: 16/08/02
Cliente: Valmir Machado	Fone: (+8) 433 8417
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC	
Atividade: Pesquisa	
Interessado: Valmir Machado	
Descrição da Amostra: Alimentação Flotação	
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação	
Coletor: Interessado	

**Resultados dos ensaios**

<b>Código Labsolos</b>	<b>Código Cliente</b>	<b>%SiO<sub>2</sub></b>	<b>%CaF<sub>2</sub></b>	<b>%2F</b>
S – 297/02	F01 e 02 - AF	<b>82,91<sup>(1)</sup></b>	2.06	1.00
S – 298/02	F01 e 02 - FL	22.90	69.24	33.70
S – 301/02	F05 e 06 - AF	80.39	7.38	3.59
S – 302/02	F05 e 06 - FL	26.94	69.81	33.98
S – 305/02	F10 - AF	82.63	2.79	1.36
S – 306/02	F10 - FL	20.47	74.44	36.23
S – 309/02	F13 e 14 - AF	82.47	3.99	1.94
S – 310/02	F13 e 14 - FL	19.15	74.70	36.36

**Observação:** Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

(1) – Resultado Parcial

\*\*\*\*\*

Criciúma, 26 de fevereiro de 2003.

\_\_\_\_\_  
 Responsável Técnico  
 Eng. Químico Marcos Bianchini  
 CRQ 13300176

\_\_\_\_\_  
 Executora dos ensaios  
 Química Teresinha Lúcio  
 CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**

**RELATÓRIO DE ENSAIO Nº: 016/2003**

**DADOS DA AMOSTRA**

Data da coleta: 23/01/03	Data de Entrada no Laboratório: 23/01/01
Cliente: Valmir Machado	Fone: (48) 433 8417
Endereço: Av. Centenário, 2607 Apto 1207 – Centro – Criciúma – SC	
Atividade: Pesquisa	
Interessado: Valmir Machado	
Descrição da Amostra: Alimentação Flotação	
Ponto de Coleta: Alimentação da Flotação	
Coletor: Interessado	

**Resultados dos ensaios**

<b>Código Labsolos</b>	<b>Código Cliente</b>	<b>%SiO<sub>2</sub></b>	<b>%CaF<sub>2</sub></b>	<b>%2F</b>
S – 29/03	01/02 FL	23.60	69.35	33.75
S – 30/03	01/02 AF	79.74	6.11	2.97
S – 31/03	03/04 FL	27.43	66.25	32.24
S – 32/03	03/04 AF	75.87	7.76	3.78
S – 33/03	05/06 FL	22.35	69.37	33.76
S – 34/03	05/06 AF	79.53	3.93	1.91
S – 35/03	07/08 FL	18.85	74.34	36.18
S – 36/03	07/08 AF	<b>80,50<sup>(1)</sup></b>	6,02	2,93

**Observação:** Resultados obtidos na amostra seca a 105°C.

(1) – Resultado parcial

\*\*\*\*\*

Criciúma, 26 de fevereiro de 2003.

\_\_\_\_\_  
 Responsável Técnico  
 Eng. Químico Marcos Bianchini  
 CRQ 13300176

\_\_\_\_\_  
 Executora dos ensaios  
 Química Teresinha Lúcio  
 CRQ 13200109

**Os resultados apresentados no presente relatório se aplicam somente à amostra ensaiada.**

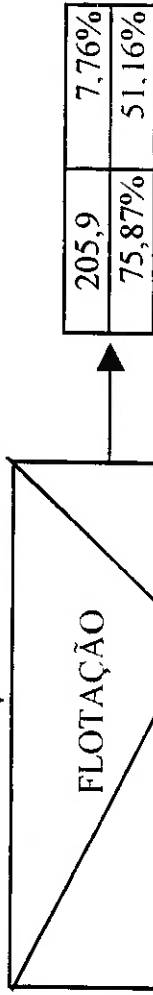
## **ANEXO 7**

### Recuperação Mássica

Flotação em bancada com  $pCa=2$  ou  $pMg=2$ , em  $pH=10$   
e variação da dosagem de  $Na_2CO_3$

**ENSAIO -1: pCa = 2; pH = 10; Oleato = 350 g/t.; 1 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 2%.**

402,47	36,33%	100,00%
52,21%	100,00%	100,00%



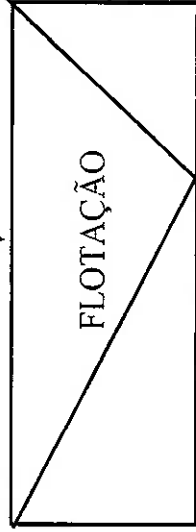
Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
% SiO <sub>2</sub>	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

196,57	66,25%	25,66%
27,43%	48,84%	89,07%

205,9	7,76%
75,87%	51,16%

**ENSAIO - 2: pCa = 2; pH = 10; Oleato = 350 g/t; SmL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.- 2%**

402,49	35,55%	100,00%
53,60%	100,00%	100,00%



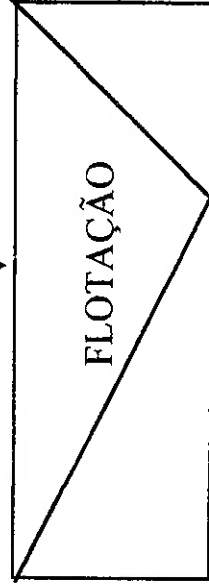
Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
% SiO <sub>2</sub>	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

187,39	69,35%	20,50%
23,60%	46,56%	90,82%

215,1	6,11%	79,50%
79,74%	53,44%	9,18%

**ENSAIO - 3: pMg = 2; pH = 10; Oleato = 350 g/t; 1 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 2%**

402,07	35,33%	100,00%
52,09%	100,00%	100,00%



Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>



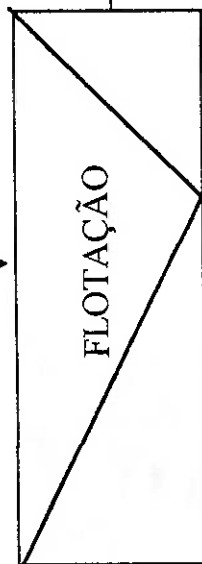
192,94	69,37%	20,59%
22,35%	47,99%	94,21%

209,13	3,93%	79,41%
79,53%	52,01%	5,79%



**ENSAIO - 4: pMg = 2; pH = 10; Oleato = 350 g/t; 5 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 2%**

399,82	35,64%	100,00%
53,77%	100,00%	100,00%



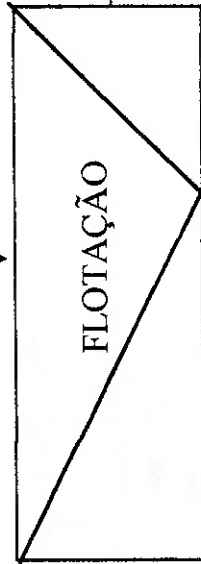
226,46	6,02%	84,80%
80,50%	56,64%	9,57%

Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
% SiO <sub>2</sub>	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

173,36	74,34%	15,20%
18,85%	43,36%	90,43%

**ENSAIO - 4: pMg = 2; pH = 10; Oleato = 350 g/t; 5 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 2%**

399,82	35,64%	100,00%
53,77%	100,00%	100,00%



226,46	6,02%	84,80%
80,50%	56,64%	9,57%

Massa (g)	% CaF <sub>2</sub>	Rec SiO <sub>2</sub>
% SiO <sub>2</sub>	Rec. Mass	Rec CaF <sub>2</sub>

173,36	74,34%	15,20%
18,85%	43,36%	90,43%