ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

A Seletividade na Separação Apatita/Silicatos por Flotação: Subsídios
para a Solução de Problemas Tipicamente Brasileiros.

Laurindo de Salles Leal Filho

Tese apresentada à egrégia Congregação da
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo como requisito parcial para a obtenção de
livre-docência junto ao Departamento de
Engenharia de Minas.

Universidade de São Paulo
Escola Politécnica

São Paulo, fevereiro de 1999.

Este trabalho é dedicado a duas mulheres admiráveis:

À D. Gelcy, minha mãe, pela vivência do Amor Ideal;

À Helenita, minha esposa, pelo companheirismo na construção cotidiana do Amor Real.

“Tudo tem sua ocasião própria, e há tempo para todo propósito debaixo do céu...”

(Eclesiastes, 2, 3)

Sumário

Agradecimentos	i.
Resumo	ii.
“Abstract”	iv.
Notas de Redação	vi.
1. Introdução	01
2. Embasamento Teórico	06
2.1. A Hidrofilicidade Natural dos Oximinerais	06
2.2. Interação entre Coletores Aniônicos e Oximinerais	07
2.3. Ativação de Óxidos e Silicatos na Flotação Aniônica	21
2.4. Desativação de Óxidos/Silicatos: Uso de Agentes Modificadores	29
2.5. O Papel do Amido na Flotação Aniônica Direta da Apatita	35
3. Caracterização do Problema	44
3.1. Discussão do Problema à Luz da Teoria	46
3.2. Discussão do Problema à Luz da Experiência do Autor	48
3.3. Objetivos da Tese	52
4. Desenvolvimento Experimental	53
4.1. Obtenção e Caracterização de Minério e Minerais Utilizados	53

4.1.1. Obtenção de Amostras Puras de Apatita e Quartzo de MP	53
4.1.2. Caracterização do Quartzo Utilizado na Flotação em Bancada	54
4.1.3. Obtenção e Caracterização de Minério de Fosfato da Copebrás	57
4.2. Reagentes e Soluções: Preparação e Caracterização	59
4.2.1. Coletores	59
4.2.2. Agentes Modificadores	60
4.2.3. Soluções Contendo Diferentes Concentrações de Cálcio	62
4.3. Ensaio de Flotação	65
4.3.1. Ensaio de Microflotação	65
4.3.2. Ensaio de Flotação em Bancada com Quartzo	66
4.3.3. Ensaio de Flotação em Bancada com Minério da Copebrás	68
4.4. Determinação da Condutividade de Soluções	70
4.4.1. Fundamentação Teórica	70
4.4.2. Procedimento Experimental	72
4.5. Determinação da Turbidez de Soluções	75
4.5.1. Fundamentação Teórica	75
4.5.2. Procedimento Experimental	76
4.6. Determinação do Potencial Zeta de Partículas	77
4.7. Determinação do Tamanho de Partículas	83
5. Resultados e Discussão	86
5.1. Influência do pH e pCa no Desempenho dos Coletores Aniônicos	86
5.2. Precipitação do Oleato de Cálcio e sua Influência na Flotação	90
5.3. Mecanismos de Interação entre Quartzo e Oleato de Sódio	99
5.4. Separação Apatita/Quartzo por Flotação: Papel do Amido	110
5.5. Influência do Cálcio na Ação Depressora do Amido	114

5.6. Papel dos Tensoativos Não-Iônicos na Flotação de Quartzo	122
5.6.1. Escolha do Tensoativo Não-Iônico e do Grau de Etoxilação	123
5.6.2. Ensaios de Flotação com Nonilfenol Etoxilado	124
5.6.3. Influência do Renex®18 na Precipitação do Oleato de Cálcio	128
5.6.4. Solução para o Problema do Minério MP	133
6. Considerações Finais	136
6.1. Cristaloquímica de Silicatos versus Flotação com Oleato de Sódio	136
6.2. Precipitação do Oleato de Cálcio em Sistemas Reais	140
6.3. Comportamento dos Silicatos nas Usinas	142
7. Conclusões	144
Referências Bibliográficas	148
Lista de Tabelas	156
Lista de Figuras	158
Apêndice I	A-1
Apêndice II	A-3
Apêndice III	A-7
Apêndice IV	A-9
Apêndice V	A-11
Apêndice VI	A-18
Apêndice VII	A-23

Agradecimentos

O Autor deseja expressar seu agradecimento:

1. À Copebrás S. A., na pessoa dos engenheiros Jarbas José Almeida de Melo, Anastácio Honório Pessoa e João Carlos dos Reis pela confiança e estreita cooperação na execução de parte deste trabalho. A motivação para escolha do tema da tese veio deste relacionamento profícuo.
2. Ao engenheiro Roberto Mattioli Silva, consultor da Copebrás, pelas muitas discussões técnicas e atuação assertiva durante a execução de trabalhos experimentais;
3. Aos mestres Arthur Pinto Chaves e Antônio Eduardo Clark Peres, pelo incentivo, esclarecimento de dúvidas e sugestões pertinentes.
4. Aos muitos profissionais que deram sua contribuição pessoal para o bom êxito do trabalho: Eduardo César Sansone, Giuliana Ratti, Henrique Kahn, Ivani Villanova, Juscelino Santana Rocha, Luiz Paulo Barbosa Ribeiro, Maria Cristina Martinez Bonesio, Rosemary Campos Baldi e Wendel Johnson Rodrigues.
5. Aos engenheiros Luiz Antônio Fonseca de Barros, da Fosfértil; Rogério Contato Guimarães, da Arafértil e Sra. Carmen Lúcia Galera, da Serrana; por informações atualizadas sobre o processamento de seus respectivos minérios.

Resumo

Um sério problema enfrentado pela indústria fosfateira nacional é a falta de seletividade entre apatita/silicatos durante a flotação aniônica direta em pH alcalino. O presente trabalho apresenta e discute os aspectos mais importantes relacionados à seletividade na separação quartzo/apatita por flotação, tentando também estender as descobertas a outras associações típicas dos fosfatos brasileiros, como: apatita/micas, apatita/zirconita e apatita/diopsídio.

Embora os ácidos graxos e KE[®]883 (sulphossuccinato) sejam considerados coletores para a flotação aniônica direta da apatita, eles também promovem a flotação de quartzo. Tal habilidade é muito influenciada pelo pH e concentração de cálcio (pCa) na polpa de flotação. As mais altas recuperações de quartzo foram obtidas em $\text{pH} \geq 9,5$ e $\text{pCa} \leq 3$. Observou-se também uma relação de causa-efeito entre intensa precipitação do oleato de cálcio em solução (evidenciada por aumento de turbidez) e um drástico aumento na recuperação de quartzo quando a flotação foi executada sob as mesmas condições experimentais que geraram a precipitação.

Sinal e magnitude do potencial Zeta do quartzo ($\text{pH}=10$) mostraram ser dependentes do pCa da solução, sendo que um Ponto de Reversão de Zeta (PRZ) foi encontrado em $\text{pCa}=1,2$.

Diferentemente do quartzo, partículas de oleato de cálcio não apresentaram um PRZ, embora a magnitude do potencial Zeta tenha sido influenciada pelo pCa da solução.

Partículas de quartzo, na presença de oleato de sódio (1×10^{-4} mol/L) e cloreto de cálcio ($1 \leq \text{pCa} \leq 6$) exibiram uma curva de potencial Zeta versus pCa muito semelhante à apresentada por partículas de oleato de cálcio. Este comportamento característico sugere que as partículas de quartzo adquiriram

uma película de oleato de cálcio em sua superfície; película esta que foi responsável pela mudança no comportamento do potencial Zeta versus pCa e também pelas altas recuperações observadas nos ensaios de flotação.

Medidas de tamanho de partículas realizadas por PCS (Photon Correlation Spectroscopy) mostraram que a precipitação do oleato de cálcio em solução produziu partículas coloidais. Tais colóides hidrofóbicos são candidatos naturais a se agregarem às partículas de quartzo (de diâmetro mais grosseiro) que foram total ou parcialmente hidrofobizadas pela precipitação do oleato de cálcio na interface quartzo/solução através do mecanismo de “reação de superfície”.

O amido de milho, tradicional depressor de minerais de ganga na flotação de fosfatos, provou ser capaz de também deprimir apatita, dependendo de sua concentração na polpa (>200 mg/L). Por outro lado, a influência do amido na flotação de quartzo com oleato de sódio (pH=10) não foi explicada por um mecanismo baseado na adsorção de moléculas de amido diretamente sobre a interface quartzo/solução. O papel do amido na redução da recuperação de quartzo foi relacionado à formação de complexos com o cálcio em solução. A falta de cálcio em solução inibe a precipitação do oleato de cálcio e, conseqüentemente, diminui a recuperação de quartzo.

O uso de nonilfenol etoxilado com 1,8 moles de óxido de etileno (Renex[®]18) influenciou intensamente a precipitação do oleato de cálcio em solução. As partículas do sal formado apresentaram diâmetros mais grosseiros (diâmetros de Stokes) além de menor dispersão em torno do diâmetro médio (pequena variância). O uso desse tensoativo melhorou a seletividade da separação apatita/quartzo por flotação aniônica direta com ácidos graxos em pH alcalino. Tal descoberta foi aplicada com sucesso no Processo Copebrás para concentrar um minério até então considerado como problema.

“Abstract”

One of the most serious problems faced by the Brazilian phosphate mining industry is the low selectivity offered by the separation apatite/silicates during the direct anionic flotation of apatite at alkaline pH. The present research outlines the most important aspects related to the selectivity between quartz and apatite during anionic flotation and also tries to extend the findings to other apatite/silicate associations, such as apatite/micas, apatite/zircon and apatite/diopside.

Although fatty acids and KE[®]883 (sulphosuccinate) are considered collectors for direct anionic flotation of apatite, they also promote the flotation of quartz. Such ability to float quartz is highly influenced by pH and calcium concentration (pCa) in flotation pulp. Actually, the highest recoveries of quartz were obtained at $\text{pH} \geq 9,5$ and $\text{pCa} \leq 3$.

It was observed a cause-effect dependence between bulk calcium oleate precipitation and flotation response of quartz with sodium oleate. Such observation was supported by turbidity measurements.

Sign and magnitude of Zeta potential of quartz (at $\text{pH}=10$) showed a high dependence upon pCa. A Point of Zeta Reversal (PZR) was identified at $\text{pCa}=1,2$.

Unlike quartz, particles of calcium oleate did not show a PZR, although the magnitude of Zeta potential was highly influenced by pCa.

Zeta potential measurements of quartz versus pCa, in the presence of sodium oleate ($\text{pH}=10$), indicated that particles of quartz were behaving like those of calcium oleate. Such a behavior indicated that particles of quartz had been covered by a layer of calcium oleate.

The layer of calcium oleate formed at quartz/water interface was probably generated by both mechanisms: “surface reaction” and “bulk precipitation” followed by aggregation (slime coating). Particle size measurements carried out by PCS (Photon

Correlation Spectroscopy) showed that bulk calcium oleate precipitation produced colloidal particles. They are able to interact with quartz particles that had been previously covered by calcium oleate precipitated by the mechanism of “surface reaction”.

Corn starch, the traditional modifying agent used to depress gangue minerals in phosphate flotation, also proved to be capable of depressing apatite, depending on its concentration in flotation pulp (> 200 mg/L).

The influence of corn starch on quartz flotation with sodium oleate (pH=10) was not explained by a mechanism based on the adsorption of starch molecules directly onto quartz/water interface. Actually, the role played by starch in the decrease of quartz recovery was related to the formation of complexes with calcium in solution. The lack of calcium in solution to precipitate calcium oleate caused quartz depression.

The use of a nonionic surfactant like nonyl phenol ethoxylated by two moles of ethylene oxide (Renex[®]18) markedly influenced bulk calcium bulk precipitation of calcium oleate. The particles of the salt presented a narrower and coarser particle size distribution (Stokes diameter). The addition of such a surfactant really improved the selectivity between apatite/quartz by froth flotation with fatty acids. This finding was successfully applied in Copebrás Process to concentrate a problematic ore.

Notas de Edição

A edição do texto de uma tese de livre-docência constitui uma tarefa solitária, sem a figura de um orientador com quem discutir aspectos formais de estilo e semântica. Deste modo, alguns esclarecimentos se fazem necessários:

- 1) Tratando-se o tema desta tese de um assunto onde o Autor vem contribuindo com sua experiência pessoal há mais de 15 anos, é natural que este seja muito citado na revisão bibliográfica junto com outros pesquisadores. Neste caso, o Autor faz chamada a seus trabalhos no texto como LEAL FILHO e o estilo é narrativo e impessoal.

Há situações em que o Autor simplesmente narra sua experiência pessoal dentro de algum contexto específico e, deste modo, utiliza a terceira pessoa do singular em frases do tipo: “O Autor viveu esta experiência quando...”.

Existem situações, todavia, em que o Autor não se contenta em somente citar dados obtidos em literatura ou narrar friamente sua experiência técnica, mas quer também expressar seu julgamento crítico sobre o tema, confessando suas convicções. Nesta hora, o Autor se sentiu à vontade para usar o plural de modéstia (não de majestade).

O plural também foi utilizado em outros momentos especiais, quando se desejava convidar o leitor para um raciocínio conjunto.

- 2) Nosso jargão técnico de tratadores de minério importou algumas palavras do idioma inglês que até hoje não encontraram tradução enxuta e precisa em língua portuguesa. Deste modo, as palavras “rougher”, “cleaner”, “recleaner”, e “scavenger” aparecerão no texto sempre entre aspas. O verbo “flotar” não foi encontrado na edição do “Novo Dicionário da Língua

Portuguesa” de Aurélio Buarque de Hollanda que foi consultado, mas tal verbo foi usado para se referir à execução do processo de flotação, como verbo regular de primeira conjugação (“flota”, “flotou”, “flotado”, etc) e dos adjetivos derivados do particípio (massa “flotada”). O termo “bulk” indica de maneira clara, sintética e precisa o local onde aconteceu algum fenômeno: “no seio da solução”. Deste modo, o termo “bulk” foi importado do inglês para dizer que um fenômeno não ocorreu na interface, mas “no seio da solução”.

- 3) Ao se referir a tipos de minérios que aparecem em uma mesma jazida, seus nomes aparecem entre aspas. Utilizou-se a letra maiúscula quando o minério é reconhecidamente aceito por tal nome, como o “Minério Granulado” da Fosfértil, que possui até circuito próprio de beneficiamento. Acepções genéricas foram mencionadas com letras minúsculas.
- 4) Quanto ao sistema de unidades, utilizou-se o Sistema Internacional. Todavia, algumas regras de bom senso foram utilizadas para tornar o texto mais próximo dos fenômenos estudados, por exemplo:
 - Toda massa menor que 1 kg foi expressa em gramas. Não fazia sentido dizer que a massa dos ensaios de flotação era de 0,3 kg ou a massa de apatita nos ensaios de microflotação era de 0,0008 kg;
 - Toda unidade de volume menor que 1 L foi expressa em mL (por coerência);
 - Tamanho de partículas com diâmetro normalmente utilizado no tratamento de minérios foram expressos em mm, para dar ao leitor a dimensão física da abertura da peneira em que passaram ou foram retidos. Tamanho de partículas coloidais medido pela técnica PCS (Photon Correlation Spectroscopy) foram expressos em nm.
 - Tempos de condicionamento e flotação foram expressos em minutos.

1. Introdução.

A produção nacional de concentrados de fosfato atingiu o patamar das 4 milhões de toneladas/ano em 1997, colocando o Brasil no rol dos grandes produtores mundiais de fosfato. Se pensarmos não somente na magnitude da produção, mas também na competitividade da indústria fosfateira nacional, veremos que esta vem sobrevivendo sem barreiras protecionistas e ainda investindo no futuro. Este sucesso se torna ainda mais valioso se considerarmos o fato de que não se comprou no exterior a tecnologia necessária para concentrar minérios de natureza tão singular como são os fosfatos brasileiros de origem ígnea. De fato, a tecnologia para a concentração de nossos minérios foi desenvolvida localmente e devemos tal conquista ao trabalho pioneiro do prof. Paulo Abib Andery, que concebeu e implantou o Processo Serrana, no final dos anos 60 (1-3).

O Processo Serrana foi desenvolvido para concentrar a apatita existente em um minério cuja ganga era predominantemente composta de carbonatos (calcita e dolomita), utilizando amido de milho como agente modificador, ácidos graxos de cadeia longa como agentes coletores e conduzindo-se a flotação em meio alcalino ($\text{pH} > 10$). Tal processo viabilizou o aproveitamento de mais de 300 milhões de toneladas de um carbonatito que era (até então) considerado estéril, propiciou a implantação de um parque industrial no então Município de Jacupiranga e, em termos de inovação tecnológica, mostrou ser possível separar apatita de carbonatos por flotação (4).

A utilização do binômio amido/ácidos graxos em pH alcalino foi aplicada a outros minérios brasileiros de fosfato, viabilizando seu aproveitamento econômico. Daí nasceram os empreendimentos: Arafertil e Fosfertil em Minas Gerais, assim como a Goiasfertil (hoje Ultrafertil) e Copebrás em Goiás. Todos esses

empreendimentos foram implantados e consolidados em um curto intervalo de tempo (10-12 anos), gerando massa crítica de profissionais e tecnologia (3-5).

Boas histórias têm sempre finais felizes, mas esta história não acaba aqui. Não tardou muito e os engenheiros de processo que trabalhavam junto aos novos empreendimentos começaram a enfrentar situações novas, desafiantes e sem respostas ou soluções imediatas na tecnologia mineral corrente (4-6):

- i. Alguns tipos de minério pertencentes ao mesmo depósito não respondiam bem ao sistema tradicional de reagentes composto por amido e ácidos graxos;
- ii. Os ácidos graxos de tall-oil se mostravam adequados a atuarem como agentes coletores para o fosfato de Cajati-SP, mas os óleos de soja e arroz eram mais apropriados para a concentração dos fosfatos de Tapira-MG ou Catalão-GO;
- iii. Ausência de seletividade na flotação, evidenciada pela elevada presença de contaminantes no concentrado de apatita, causando sérios problemas na fabricação do ácido fosfórico.

Enquanto o Processo Serrana respondia razoavelmente bem à maior parte dos tipos de minério que compõem a jazida de Cajati-SP, os minérios de Minas Gerais e Goiás (Arafértil, Fosfértil, Copebrás e Ultrafértil) apresentavam problemas de maior envergadura, sendo que alguns deles até hoje esperam por uma solução, como a concentração da apatita existente no minério “sílico-carbonático” da Arafértil.

Via de regra, os minérios de Goiás e Minas Gerais apresentam problemas mais complexos no processamento porque (5-7):

- i. São muito mais intemperizados que o fosfato de Cajati-SP;

- ii. Apresentam mineralogia mais variada e complexa, onde os diferentes graus e natureza de alteração dos filossilicatos constituem fatores complicadores na concentração seletiva da apatita com ácidos graxos;
- iii. São portadores de ganga predominantemente composta de silicatos (micas, diopsídio, quartzo) e óxidos (ilmenita, magnetita, anatásio), enquanto o fosfato de Cajati-SP apresenta mineralogia predominantemente carbonatada (calcita e dolomita);
- iv. Abrigam simultaneamente minério compacto e friável, o que exige fluxogramas de beneficiamento completamente diferentes para uma mesma frente de lavra;
- v. Geram grande quantidade de lamas naturais, o que demanda operações unitárias de atrição e circuitos de deslamagem mais complicados;
- vi. Apresentam partículas de apatita com sua superfície total ou parcialmente recoberta por películas de óxidos de ferro, causando problemas de recuperação.

As características intrínsecas de cada um dos minérios brasileiros de fosfato têm levado a uma diferenciação crescente de cada um dos processos hoje existentes, tornando-os cada vez mais individualizados e adaptados às particularidades de seus respectivos minérios, o que denota a maturidade da tecnologia nacional. O inverso disto é observado na Flórida, onde os fosfatos de origem sedimentar se adaptam razoavelmente bem ao tradicional Processo Crago, utilizado como paradigma para o beneficiamento de fosfato sedimentar (3-7).

No que diz respeito aos reagentes de flotação, veremos que grandes avanços se deram com os agentes coletores:

- i. A Serrana vem usando sarcosinatos de alquila como coletores desde o final dos anos 80. A utilização de tal reagente eliminou consideravelmente o problema dos “tipos” de minério que alimentavam a usina de concentração (4)(8);
- ii. A Fosfertil introduziu os sulfossuccinatos de alquila no seu circuito de flotação que concentra a apatita do minério tipo “granulado” (5).

No campo dos agentes modificadores, o amido de milho continua imbatível, sendo utilizado em todos os processos de concentração por flotação hoje em atividade (5)(6)(9)(10). No que diz respeito ao desempenho do amido temos consolidadas as seguintes informações:

- i. O amido de milho (cuja matéria ativa é composta aproximadamente por 75% de amilopectina e 25% de amilose) pode ser utilizado na flotação de fosfatos na forma pura (como a comercializada pelas Refinações de Milho Brasil) ou na forma de griz de milho (nossa popular canjiquinha). A preparação é conduzida à temperatura ambiente, onde a gelatinização com hidróxido de sódio utiliza relações amido:NaOH que variam de 4 a 7 (11)(12);
- ii. Interações amido/ácidos graxos no “bulk” modificam consideravelmente a tensão superficial da polpa, influenciando diretamente o tamanho das bolhas e a espessura do leito de espuma (13);
- iii. O amido deprime eficientemente os minerais de ganga da família dos óxidos em todos os processos industriais em atividade (6);
- iv. O amido certamente deprime a calcita do minério de Cajati-SP(9), mas falha na depressão da calcita de Itataia-CE (14). Tal reagente, por si só, não tem sido capaz de deprimir a calcita que eventualmente ocorre em maiores proporções nas pilhas de minério que alimentam a usina de concentração da

Fosfertil (5), por exemplo, ou ainda os carbonatos do minério “sílico-carbonático” da Arafertil (15). Isto mostra que este reagente ainda demanda muito estudo de mecanismos para que sua ação no processo de flotação possa ser compreendida e, conseqüentemente, controlada;

- v. O amido não deprime a ganga silicatada, permitindo que esta seja coletada pelos coletores aniônicos (exceção feita aos sarcosinatos de alquila). Neste caso, a interação coletores aniônicos/minerais silicatados será sempre esperada quando a concentração de íons na polpa atingir níveis adequados para promover a ativação dos silicatos (6)(16).

O fato dos minerais de ganga silicatados serem capazes de interagir com coletores aniônicos (principalmente os ácidos graxos) e flotar juntamente com a apatita traz grandes inconvenientes para a indústria fosfateira nacional. Tal falta de seletividade se reflete em:

- i. Produção de concentrados apatíticos com altos teores de SiO_2 , causando sérios problemas na produção de ácido fosfórico;
- ii. Queda de recuperação de apatita, devida à competição entre apatita e silicatos por bolhas de ar (4)(6)(16).

Constata-se, assim, que a tecnologia mineral brasileira carece de informações consolidadas que sejam capazes de auxiliar as minerações de fosfato a inibirem, controlarem ou simplesmente “administrarem” o problema da ativação dos silicatos durante a flotação aniônica direta da apatita. Esta constatação motivou a escolha deste tema para a redação desta tese de livre-docência, onde o Autor terá a oportunidade de expor e defender seus pontos de vista, assim como apontar possíveis soluções.

2. Embasamento Teórico.

Não pretendemos fazer neste capítulo uma exaustiva revisão bibliográfica sobre o tema da tese ou ainda fundamentar teoricamente modelos e conceitos já universalmente consagrados pela tecnologia mineral e físico-química de interfaces. Dentro desta filosofia, buscaremos dar uma visão crítica e objetiva das informações encontradas na literatura, visando:

- i. Trazê-las para o restrito contexto desta tese, aplicando-as à realidade dos fosfatos brasileiros de origem ígnea;
- ii. Fazer contraponto à experiência (e ao viés) do Autor.

Algumas informações importantes oriundas da experiência prática do Autor e que não foram ainda publicadas serão também apresentadas como referência (17).

2.1. A Hidrofilicidade Natural dos Oximinerais.

Se atentarmos para o elenco de minerais que compõem os minérios brasileiros de fosfato, veremos que quase todos eles apresentam oxigênio em sua rede cristalina e, deste modo, poderão ser chamados de oximinerais.

Oximinerais apresentam acentuada hidrofilicidade natural em virtude da grande afinidade de suas superfícies por moléculas de água. Tamanha afinidade é devida, predominantemente, à ocorrência de pontes de hidrogênio que são formadas pelos átomos de oxigênio existentes na superfície dos minerais e os átomos de hidrogênio que estão presentes nas moléculas de água (18).

Uma consequência prática da grande hidrofilicidade natural dos oximinerais é o tamanho das cadeias hidrocarbônicas requerido para reverter seu caráter de hidrofílico para hidrofóbico. Assim, enquanto a cadeia hidrocarbônica do coletor amilxantato (C5) apresenta comprimento mais que suficiente para tornar hidrofóbico e flotar o sulfeto de chumbo (galena); somente cadeias com comprimento maior que C12 serão suficientemente longas para gerar hidrofobicidade e permitir a flotação do carbonato de chumbo (cerussita), por exemplo (17).

Isto faz sentido quando observamos o tamanho das cadeias dos coletores aniônicos atualmente utilizados na flotação de apatita e barita existentes nos minérios de fosfato brasileiros: todos eles apresentam cadeias hidrocarbônicas com tamanho C16 e/ou C18. Apesar disto, cadeias menores muitas vezes são bem-vindas em situações especiais, tais como separar apatita de calcita em pH neutro ou ligeiramente alcalino. Neste caso, o uso de cadeias de tamanho C10-C14 (presentes em ácidos graxos de coco) pode se tornar uma opção viável para se conseguir seletividade na separação (17).

2.2. Interação entre Coletores Aniônicos e Oximinerais.

Para um coletor aniônico realizar a tarefa de transformar o caráter naturalmente hidrofílico de um oximineral em caráter hidrofóbico é necessário que espécies desse coletor se concentrem na interface mineral/solução, rebaixando sua energia livre interfacial. Para tanto, é necessário que a parte polar da molécula do coletor (que lhe confere a funcionalidade orgânica) interaja com sítios da interface mineral/solução, permitindo a fixação da espécie coletora na interface (19).

O fenômeno da concentração de espécies coletoras na interface mineral/solução gera um “excesso interfacial” que é denominado adsorção (positiva). Usaremos o conceito adotado por Parks (20) para classificar adsorção como sendo de natureza específica ou não-específica.

Adsorção específica é o resultado de interações coletor/mineral que apresentam natureza específica (complexação, quelação, formação de sal, pontes de hidrogênio, etc.). Adsorção não-específica é o resultado de interações coletor/mineral de natureza não-específica (atração eletrostática).

A não-especificidade da interação coletor/mineral é caracterizada por uma simples atração eletrostática entre espécies coletoras negativamente carregadas (ânions) e sítios positivos da interface mineral/solução. Obviamente, quanto mais positiva for a magnitude da carga elétrica interfacial resultante, mais intensa será a interação coletor/mineral.

Trata-se, deste modo, de uma interação fraca (entalpias menores que -25 kJ/mol); facilmente reversível e nunca capaz de reverter o sinal da carga interfacial resultante. Não obstante, este tipo de interação permite, em situações extraordinárias (em altas concentrações do coletor), aproximar de zero a magnitude da carga elétrica interfacial resultante (19)(20).

Sendo as espécies químicas H_3O^+ e OH^- íons determinadores de potencial de primeira ordem para todos os oximinerais, é de se esperar que a interação não-específica assumo papel preponderante somente quando o pH da suspensão aquosa for inferior ao Ponto de Carga Zero (PCZ) do mineral que sofrerá adsorção (19)(20).

Se agruparmos os oximinerais em três famílias (óxidos, silicatos e sais semi-solúveis) e definirmos as faixas de pH onde ocorrem seus respectivos Pontos de Carga Zero (PCZ), teremos uma distribuição que é ilustrada na figura 2.1., de onde podemos concluir que os minerais que compõem os fosfatos brasileiros de origem ígnea apresentam PCZ em $\text{pH} < 10$.

Sabendo-se que no Brasil a flotação aniônica direta da apatita ocorre em $\text{pH} > 9,5$; veremos que a interação não-específica, embora importante, não desempenha papel preponderante na adsorção de coletores aniônicos sobre os minerais que compõem os fosfatos brasileiros de origem ígnea.

Figura 2.1. Faixas de pH onde se concentram os Pontos de Carga Zero (PCZ) dos principais silicatos, óxidos e sais semi-solúveis (20)(21).

A adsorção específica mineral/coletor decorre de uma interação mais forte (formação de sal > complexação > pontes de hidrogênio, etc) entre a porção polar do coletor (ânion) e sítios da interface mineral/solução (cátions metálicos) (19)(20).

Para que ocorra este tipo de adsorção, é necessário que as espécies coletoras (adsorvato) removam as moléculas de água que estavam previamente acomodadas na interface mineral/solução. A remoção da primeira camada hidratada, por exemplo, envolve entalpias da ordem de +70 kJ/mol. Este valor contrasta com as entalpias envolvidas na adsorção não-específica: < 25 kJ/mol; explicando, por exemplo, porque a adsorção específica é irreversível e também capaz de reverter o sinal do potencial eletrocinético de minerais (19)(20)(22).

Trazendo estas informações e conceitos para a nossa realidade, veremos que:

- i. Os ânions oleato, para se adsorverem na interface apatita/solução, por exemplo, deverão apresentar uma entalpia de adsorção muito superior a -70 kJ/mol;
- ii. Para que ocorra dessorção dos ânions oleato da interface apatita/solução, será necessário que se vença uma enorme barreira energética. Isto significa dizer que não será fácil remover estes íons da interface apatita/solução. Somente por solubilização em meio ácido;

As altas entalpias associadas ao fenômeno da adsorção específica sugerem a possibilidade de formação de uma nova substância na interface mineral/solução a partir da interação entre adsorvente (mineral) e adsorvato (coletor). Esta idéia encontra amplo suporte em literatura corrente, onde se destacam os estudos de espectroscopia no infra-vermelho (19)(22-24).

Finkelstein (22), após extensa revisão bibliográfica, fez distinção entre três mecanismos de interação entre o coletor oleato de sódio e minerais do tipo sais semi-solúveis (apatita, calcita e fluorita) que envolvem adsorção específica. Tais mecanismos são: Quimissorção, “Reação de Superfície” e “Precipitação no Bulk”. Embora Finkelstein tenha dado ênfase aos sais semi-solúveis, os mesmos mecanismos poderão ser aplicados para compreensão do fenômeno da adsorção entre coletor e os demais membros da família dos oximinerais (óxidos e silicatos).

Quimissorção é o resultado de uma interação entre o ânion coletor e cátions da rede cristalina sem que estes se desloquem de sua posição original. Neste caso, a adsorção se limita a uma monocamada, as entalpias de adsorção envolvidas serão superiores a -70 kJ/mol e a quantidade de coletor adsorvida não será removida por intensa lavagem com água quente (100 °C). Resultados obtidos por espectroscopia no infra-vermelho atestam a presença da espécie RCOO^- quimissorvida (22-25).

Fazendo comentários a respeito dos critérios adotados para esta classificação, veremos que alguns dos minerais da família dos sais semi-solúveis (calcita e dolomita, por exemplo) não se enquadram totalmente na definição de quimissorção apresentada por Finkelstein (22) devido a sua alta solubilidade natural (como apresentado na tabela 2.1.).

Tabela 2.1. Solubilidade de Alguns Minerais.

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

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

Alta solubilidade estará sempre associada a uma intensa troca de íons entre o retículo cristalino e a solução, como num modelo representado por uma imensa população de abelhas que saem e chegam ininterruptamente a uma colmeia. Apatita, por ser muito menos solúvel, se enquadra mais adequadamente ao mecanismo de quimissorção e, por isto, é muito mais susceptível à adsorção de oleato em monocamadas, irreversibilidade, etc.

O mecanismo denominado “Reação de Superfície” diz respeito a uma interação coletor/mineral onde os cátions metálicos estariam saindo de suas posições originais na rede cristalina e reagindo com os ânions coletores a uma distância muito próxima da interface, precipitando ali o sal oleato de cálcio. Muito provavelmente, tal precipitação ocorreria inicialmente sobre regiões onde já houvesse moléculas do coletor previamente quimissorvidas (“patches”) (22).

O sal formado precipitaria sobre a superfície, gerando múltiplas camadas que poderiam ser removidas por lavagem com água quente (100 °C), mas resistiriam ao ataque por ultrassom. A maior facilidade de remoção do oleato precipitado na interface sugere valores de entalpia da ordem de -45 kJ/mol para este tipo de adsorção (22).

A interação oleato/calcita ou oleato/dolomita parece se enquadrar muito bem no mecanismo da reação de superfície e parece plausível acreditar que as espécies hidrolizadas (MgOH^+ no caso da dolomita, ou CaOH^+ no caso da calcita e dolomita) possam participar deste tipo de interação.

O mecanismo denominado de “Precipitação no Bulk” pressupõe a interação entre cátions metálicos (cálcio e magnésio) e ânions coletores (oleato) no seio da solução. Minúsculos cristais de oleato de cálcio, formados no seio da solução, agregar-se-iam às partículas dos minerais por aglomeração ou coagulação (22).

Trata-se, pois, de uma interação muito frágil, uma vez que os minúsculos cristais de oleato de cálcio negativamente carregados (muito provavelmente colóides) agregar-se-iam à superfície dos minerais por forças muito tênues (atração eletrostática ou

forças de Van der Waals). Tal tipo de interação estaria associado a entalpias da ordem de 25-30 kJ/mol. Isto significa dizer que os cristais de oleato de cálcio seriam facilmente removidos da superfície das partículas minerais por meios físicos, tais como ultrassom, escrubagem, etc.

Devido às baixas entalpias envolvidas, fácil reversibilidade e à natureza coulombiana do fenômeno da coagulação, espera-se que o mecanismo da “Precipitação no Bulk” ocorra mais possivelmente com o sistema oleato/óxidos e silicatos.

Muito importante é reconhecer que a predominância de algum dos três mecanismos (Quimissorção, “Reação de Superfície” e “Precipitação no Bulk”) implicará diretamente na extensão da dessorção e também no grau de hidrofobicidade dos minerais que se deseja (ou não) flotar, trazendo enormes conseqüências práticas, por exemplo:

- i. Sabendo-se que a calcita apresenta menor capacidade de interagir com oleato por quimissorção do que a fluorita ou apatita (22), espera-se que a descoleta de partículas de fluorita ou apatita nas etapas cleaner seja muito menos intensa que a descoleta de partículas de calcita;
- ii. A hidrofobicidade decrescente: fluorita > apatita > calcita, para mesma concentração de oleato em solução (22), reforça a idéia de que a maior presença de oleato quimissorvido nas interfaces fluorita/solução e apatita/solução resulta em maior hidrofobicidade para as partículas desses minerais.

Na usina de concentração, esses mecanismos poderão ser controlados pelo modo de adição do coletor, pH de condicionamento e flotação, além da concentração das espécies oleato e Ca^{2+} em solução.

A precipitação do oleato de cálcio, seja na interface ou no seio da solução, somente ocorrerá quando a expressão 1 for verdadeira:

$$[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{R-COO}^-]^2 > K_{sp} \quad \text{Expressão 1.}$$

$[\text{Ca}^{2+}]$ = Concentração total de cálcio na solução;

$[\text{R-COO}^-]$ = Concentração total do ânion oleato na solução;

K_{sp} = produto de solubilidade do oleato de cálcio, cujo valor é $10^{-15,6}$ (22).

O comportamento da solubilidade do oleato de cálcio versus pH foi reportado por Ananthapadmanabhan e Somasundaran (26), verificando-se que esse sal apresenta solubilidade crescente à medida que o pH do meio se torna mais ácido (figura 2.2). Observando os dados desses autores, poderíamos identificar um valor crítico em torno de $\text{pH}=9$. Isto significa dizer que o oleato de cálcio (no “bulk”) se torna muito solúvel em $\text{pH}<9$ e, desta forma, os ânions oleato estariam mais propensos a permanecer em solução do que interagir com o cálcio (esteja ele na solução ou na superfície).

Diagramas de solubilidade (como aquele apresentado na figura 2.2.) têm sido muito utilizados para compreensão teórica do fenômeno da interação entre sais semi-solúveis e coletores aniônicos. Todavia, o engenheiro deve estar sempre atento ao alcance prático das conclusões a que chegar, uma vez que tais diagramas de solubilidade foram concebidos com dados termodinâmicos onde o sistema esperou horas para atingir o equilíbrio. Será que nossos processos industriais de flotação são compatíveis com a realidade experimental desses experimentos ?

Figura 2.2. Atividade do Ca^{2+} versus pH em equilíbrio com oleato de cálcio, calcita (sistema aberto e fechado) e apatita (26).

Voltando à figura 2.1., veremos que óxidos e silicatos apresentam Pontos de Carga Zero em $\text{pH} < 9,5$. Se levarmos em consideração o fato de que nossas usinas de flotação operam em $\text{pH} > 9,5$, havemos de convir que:

- i. Todos os óxidos e silicatos presentes na polpa durante as operações unitárias que antecedem a flotação encontram-se negativamente carregados; a menos que estes estejam sofrendo adsorção específica de cátions metálicos hidrolizados (hidroxocomplexos) presentes na água da flotação. Esta possibilidade não será considerada nesta seção, pois merece ser abordada com maior profundidade na seção 2.3.;
- ii. Se todos os óxidos e silicatos apresentam carga negativa no pH de flotação ($\text{pH} > 9,5$) e não considerando a hipótese de estar ocorrendo adsorção específica de hidroxocomplexos na interface mineral/solução; a adsorção de coletores aniônicos do tipo oleato ou sulfossuccinato somente ocorrerá como o resultado de intensa quimissorção (21)(23).

Na ausência de hidroxocomplexos adsorvidos na interface mineral/solução, a quimissorção do coletor sobre a superfície dos óxidos/silicatos deverá ocorrer junto a sítios metálicos hidroxilados que estiverem disponíveis na superfície de tais minerais (23) (27-29) (31). A figura 2.3. tenta ilustrar o mecanismo de interação entre ânions oleato e um hipotético silicato que contém o metal M em sua estrutura cristalina.

O mecanismo apresentado na figura 2.3. encontra muitas evidências experimentais na literatura corrente que foram compiladas e citadas como exemplo nas referências (21)(23). Alguns aspectos muito importantes merecem destaque:

Figura 2.3. Mecanismo de interação entre ácido graxo e um mineral da família dos silicatos que contém o metal M em sua rede cristalina.

- i. Independentemente do tipo de mineral flotado com oleato (seja ele espodumênio, pirolusita, rodonita, cromita ou augita), todos eles apresentaram um máximo de flotabilidade com oleato de sódio em torno de $\text{pH}=8$;
- ii. Dependendo da concentração de oleato adotada nos ensaios de microflotação, tal máximo de flotabilidade observado em $\text{pH}=8$ pode ser estendido até $\text{pH}=10$;
- iii. O máximo de flotabilidade observado em $\text{pH}=8$ foi explicado por Ananthapadmanabhan e colaboradores (30) como sendo devido à ação de uma espécie muito tensoativa: o dímero $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$ que apresenta sua máxima concentração em $\text{pH}=8$, conforme diagrama de distribuição de espécies apresentado na figura 2.4. Neste caso, o mecanismo ilustrado na figura 2.3. poderia ser melhor visualizado conforme o modelo proposto na figura 2.5.

É curioso observar como a presença concomitante de espécies iônicas e não-iônicas em solução influencia o desempenho de coletores aniônicos na flotação de oximinerais. Quando o Autor foi funcionário de uma grande empresa fabricante de reagentes e teve acesso à composição de vários coletores, foi grande a sua surpresa ao verificar que a formulação de muitos deles incluíam obrigatoriamente um tensoativo não-iônico, ainda que este fosse até mais caro que a própria matéria ativa do coletor em questão (17).

Figura 2.4. Atividades de espécies oleato como função do pH (30).

(Concentração total de oleato = 30 mg/L)

Figura 2.5. Mecanismo de interação entre o dímero $(R-COO)_2H$ e um mineral da família dos silicatos que contém o metal M em sua rede cristalina.

2.3. Ativação de Óxidos e Silicatos na Flotação Aniônica.

Se 1×10^{-3} moles de cloreto de cálcio (CaCl_2) estiverem dissolvidos em água, teremos 1×10^{-3} moles de cálcio em solução que estarão distribuídos entre as espécies $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ em função do pH da solução (que poderá ser modulado através da adição de NaOH ou HCl). O balanço de massas relativo ao cálcio total presente no sistema é fornecido pela expressão 2.

$$[\text{Ca}]_{\text{total}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^{+}] + [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 1 \times 10^{-3} \quad \text{Expressão 2}$$

$[\text{X}] = \text{Concentração das espécies.}$

As espécies $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ constituem o produto da reação entre os cátions Ca^{2+} e os ânions OH^{-} presentes em solução. Tal tipo de reação é denominado reação de hidrólise do cátion e a figura 2.6. ilustra a distribuição da concentração das três espécies $[\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}]$ em função do pH.

Se adicionarmos a esta solução partículas de um certo mineral (quartzo, por exemplo), poderemos esperar que ocorra interação do tipo pontes de hidrogênio (entalpias da ordem de -40 kJ/mol) entre a espécie $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$ e sítios contendo oxigênio presentes na interface quartzo/solução.

Tal interação ocorreria mais intensamente na faixa de pH onde o hidroxocomplexo $\text{CaOH}^{+}_{(\text{aq})}$ fosse mais abundante ($\text{pH} > 10$) e, em virtude do tipo de interação quartzo/ CaOH^{+} , espera-se que ocorra reversão do sinal do potencial eletrocinético das partículas de quartzo nesta faixa de pH. Trata-se, pois, de uma adsorção específica de acordo com o que foi postulado por Parks (20).

Figura 2.6. Diagrama de distribuição da concentração das espécies Ca^{2+} , CaOH^+ e Ca(OH)_2 em função do pH da solução.
(Concentração total de cálcio = 1×10^{-3} mol/L) (21).

As referências (21), (23) e (31) fornecem evidências de que a adsorção de hidroxocomplexos na interface silicatos/solução e óxidos/solução sempre acarreta reversão de sinal do potencial eletrocinético (potencial zeta) de tais minerais na faixa de pH em que ocorre a formação de tais hidroxocomplexos.

Na ausência de água contendo qualquer tipo de cátion metálico, se quisermos flotar quartzo com um coletor aniônico como um alquilsulfonato (RSO_3^-) em $\text{pH}=10$, certamente não teremos sucesso. O ânion sulfonato não se concentrará na interface quartzo/solução em virtude da forte repulsão eletrostática que irá ocorrer entre o referido ânion e a interface negativamente carregada (PCZ do quartzo ocorre na faixa $1,8 < \text{pH} < 2,5$). Por outro lado, poderemos flotar o quartzo com sulfonato na presença de qualquer cátion metálico, desde que se escolha um pH onde o cátion metálico se apresente na forma hidrolizada, isto é, na forma de hidroxocomplexos.

A figura 2.7. ilustra a ativação do quartzo pelos cátions Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} na flotação aniônica com dodecilsulfonato de sódio ($1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$). A máxima resposta à flotação coincidiu com a faixa de pH em que ocorreu a formação dos hidroxocomplexos de cada um dos metais, respectivamente (21)(23).

No que diz respeito aos coletores compostos por ácidos graxos, Pugh & Rutland (32) estudaram o fenômeno da ativação da mica moscovita com íons cálcio na presença de laurato de sódio em $\text{pH}=10,3$. Eles utilizaram uma ferramenta experimental bastante inovadora: medidas “in situ” da força de repulsão/atração que ocorre entre duas placas de mica imersas em meio aquoso e que sofrem aproximação sob condições experimentais controladas (concentração de cálcio, concentração de laurato de sódio, força iônica e temperatura). A nova técnica experimental permitiu ainda que fosse calculado o potencial elétrico superficial das partículas de mica através da teoria DLVO.

Figura 2.7. Recuperação de quartzo em função do pH na presença de dodecilsulfonato de sódio (1×10^{-4} mol/L) (21).

Trabalhando com baixas concentrações de cálcio ($pCa=4,3$ e $pCa=3,0$) e altas concentrações de laurato de sódio (1×10^{-3} mol/L), Pugh e Rutland (32) concluíram que:

- i. A presença de cálcio (na forma da espécie $CaOH^+$) na solução foi capaz de rebaixar o potencial elétrico superficial (PES) das partículas de mica de valores da ordem de -70 mV (em $pCa=4,3$) para -28 mV (em $pCa=3,0$). Obviamente, se fossem feitos experimentos com maiores quantidades de cálcio ($pCa < 3$), certamente ocorreria reversão do sinal do PES (*);
- ii. A diminuição do PES da mica minimizou a repulsão entre as duas placas, favorecendo sua agregação;
- iii. A adição de laurato de sódio ao sistema propiciou a precipitação do laurato de cálcio em solução (“bulk precipitation”) que foi acompanhada de um grande aumento no módulo do PES das placas de mica;
- iv. Não se verificou precipitação de laurato de cálcio na superfície das micas, permanecendo ambos os componentes (cristais de laurato de cálcio e partículas de mica) dispersos em solução como duas entidades distintas. Os autores, porém, não descartaram a possibilidade de uma posterior ocorrência de heterocoagulação desde que as condições cinéticas e hidrodinâmicas favorecessem (“mixing”, cisalhamento e aumento na taxa de colisão entre partículas de mica e cristais de oleato de cálcio).

(*) O PES calculado por Pugh e Rutland (32) difere do potencial eletrocinético (potencial Zeta) pelo fato de que o primeiro é medido na superfície do mineral (portanto mais realista) e o segundo é medido no plano de cisalhamento. Deste modo, PES será sempre maior que o potencial Zeta.

Os resultados de Pugh e Rutland (32) representam uma grande contribuição para o entendimento da interação entre micas e oleato de sódio, uma vez que sugerem a possibilidade de ocorrer adsorção de laurato de cálcio na mica através de um mecanismo do tipo “bulk precipitation”. Trata-se, pois, de uma adsorção mais fraca (entalpias entre -20 e -30 kJ/mol) e, portanto, mais facilmente reversível (22).

Mehrotra (33) reporta que a presença de espécies iônicas dissolvidas na água da flotação influencia adversamente a flotação da apatita da Flórida, onde a ganga é predominantemente composta de silicatos (argilominerais e quartzo). Enquanto íons como SO_4^{2-} podem ser tolerados até concentrações tão altas quanto 900 mg/L, íons tais como Mg^{2+} e Ca^{2+} podem afetar a seletividade do processo em quantidades tão pequenas quanto 10 mg/L.

Trazendo a teoria para nossa realidade, veremos que os cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} são aqueles que merecem maior atenção do engenheiro de processos, porque:

- i. Os minerais quartzo e clorita (oriundos do minério de fosfato da Copebrás) e flogopita (oriunda do minério de fosfato da Serrana) sofreram acentuada ativação por cálcio na flotação com oleato de sódio (16). Tal comportamento é ilustrado na figura 2.8.;
- ii. Os teores de Mg e Ca trocáveis constituem parâmetros que regem o comportamento dos filossilicatos na flotação com ácidos graxos – Processo Fosfertil (6).
- iii. A seletividade da separação apatita/ganga na flotação do minério da Serrana apresentou queda acentuada quando os teores de cálcio e magnésio na polpa sofreram aumento de 10 vezes (4);

Figura 2.8. Flotabilidade dos minerais quartzo e flogopita em função do pCa, na presença de oleato de sódio (1×10^{-4} mol/L) em pH=8 e pH=10 (16).

Uma vez que os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} são os íons que apresentam maior potencial para formar hidroxocomplexos e ativar os minerais de ganga (óxidos e silicatos), devemos estar atentos para as possíveis fontes fornecedoras desses íons durante a flotação:

- i. Água de processo;
- ii. Solubilidade dos minerais semi-solúveis presentes na polpa;
- iii. Solubilidade dos óxidos/silicatos presentes na polpa, incluindo o fenômeno da troca de cátions que é inerente aos filossilicatos.

A água de processo parece ser um problema muito sério na Copebrás, já que toda a água utilizada no beneficiamento é proveniente de poços artesianos e, por economia de água e energia, utiliza-se intensamente água recirculada (7). A Fوسفertil e Serrana fazem captação direta de água de rios para alimentar o circuito de flotação (17).

A solubilidade dos sais semi-solúveis presentes na polpa de flotação parece ser um problema mais típico da Serrana, onde o minério que alimenta a flotação é constituído de 50% de carbonatos, no mínimo (4). Certamente os tipos de minério “carbonático” das jazidas de Tapira-MG, Araxá-MG e Catalão-GO apresentarão comportamento semelhante ao minério da Serrana quando forem lavrados e beneficiados em futuro próximo.

Solubilidade dos óxidos e silicatos presentes na polpa de flotação pode ocorrer durante o beneficiamento a úmido de todos os fosfatos brasileiros. Dentre todos os minerais que compõem esta grande família, os filossilicatos (flogopita, biotita, vermiculita, clorita e argilominerais) certamente constituem a maior fonte de cátions metálicos para contaminar a água da flotação. A alta capacidade de troca de cátions (CTC) verificada por Assis (6) para alguns filossilicatos da jazida de Tapira-

MG corrobora esta hipótese. Outras referências bibliográficas apontam filossilicatos como fontes reais e/ou potenciais de contaminação da água da flotação do Processo Serrana com cátions metálicos (4)(34).

2.4. Uso de Agentes Modificadores para Evitar a Ativação de Óxidos e Silicatos na Flotação Aniônica.

Para evitar a ativação dos óxidos e silicatos, podemos utilizar agentes modificadores orgânicos e inorgânicos. A literatura apresenta estas duas possibilidades:

- i. Redução da concentração (por precipitação, complexação ou captura) dos cátions CaOH^+ e MgOH^+ existentes na polpa de flotação através da adição de agentes modificadores inorgânicos antes da adição do coletor (16) (33-35);
- ii. Aumento da tolerância do coletor à presença dos cátions CaOH^+ e MgOH^+ na polpa de flotação através da adição de agentes modificadores orgânicos (37-39).

Leal Filho (16) propôs o uso de gás carbônico para minimizar a presença de cálcio na água da flotação do minério “calcítico com flogopita” da Serrana S. A. de Mineração e também de um minério fosfático rico em quartzo da jazida da Copebrás S. A. O gás carbônico foi capaz de aumentar a seletividade da flotação, produzindo menores teores de SiO_2 no concentrado apatítico e maiores recuperações de P_2O_5 . Outros autores utilizaram bicarbonato de sódio (33) e carbonato de sódio (34) visando ao mesmo propósito e, com isto, aumentando consideravelmente a seletividade da flotação aniônica direta do fosfato da Flórida e de Cajati-SP com ácidos graxos.

De acordo com a figura 2.9., é de se esperar que tanto as espécies bicarbonato (HCO_3^-) como carbonato (CO_3^{2-}) sejam responsáveis pela diminuição da concentração de cálcio na polpa de flotação, uma vez que a flotação aniônica direta da apatita de Cajati-SP e Catalão-GO é conduzida em $\text{pH}=10-10,5$. Nesta faixa de pH , ambas as espécies encontram-se presentes em concentrações praticamente iguais.

Rao e Forssberg (35) construíram vários diagramas de estabilidade de espécies versus pH que foram capazes de explicar o modo de ação do gás carbônico na flotação aniônica direta da apatita com ácidos graxos. Tais autores utilizaram dados termodinâmicos relativos a um complexo equilíbrio químico que envolveu os componentes: calcita, apatita, íons oriundos da solubilidade de ambos os minerais, oleato de sódio, gás carbônico e silicato de sódio.

A diminuição da concentração de CaOH^+ na polpa foi possível através da formação das seguintes espécies químicas (35):

- i. $\text{CaCO}_{3(s)}$ e $\text{CaCO}_{3(aq)}$ formados através de reação do cátion Ca^{2+} com o ânion carbonato (CO_3^{2-}) em $\text{pH}>8$;
- ii. $\text{CaHCO}_3^+_{(aq)}$ formado pela complexação do Ca^{2+} com o ânion bicarbonato (HCO_3^-) em $7,5>\text{pH}>10,5$;

Mehrotra (33) reportou a possibilidade de aumentar a seletividade da flotação aniônica direta da apatita da Flórida com ácidos graxos através da remoção dos cátions MgOH^+ e CaOH^+ da polpa por captura (com o uso de zeólitas) ou complexação (com EDTA). Ambas soluções parecem pouco práticas ou antieconômicas.

Figura 2.9. Diagrama de concentração de espécies H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} em função do pH.

(Concentração total de ácido carbônico = 1×10^{-2} mol/L).

Leal Filho, Peres e Damasceno (36) utilizaram tripolifosfato de sódio (STPP) para diminuir a dureza da água da flotação do minério “Calcítico Padrão” da Serrana S. A. de Mineração. Esses autores reportaram ganhos de até 5% na recuperação de P_2O_5 quando utilizaram tal modificador em escala piloto. Os ensaios industriais com STPP não tiveram sucesso. Um consultor internacional da Serrana deu orientação no sentido de utilizar o STPP no circuito industrial antes da deslamagem, mas o novo ensaio industrial foi adiado “sine die” pela equipe de produção (17).

Enquanto os agentes modificadores inorgânicos precipitam ou complexam os íons cálcio e magnésio existentes na polpa de flotação, existem alguns agentes modificadores orgânicos que agem no sentido de aumentar a tolerância do coletor à presença desses íons na polpa (37-39). Trata-se, pois, de uma estratégia muito diferente porque:

- i. A complexação ou precipitação dos íons cálcio e magnésio em solução através de agentes modificadores inorgânicos (carbonato, bicarbonato, polifosfatos, etc.) é um procedimento que ameniza o problema, mas não resolve definitivamente. Quanto mais cálcio reagir com o ânion carbonato, por exemplo, mais cálcio poderá ser gerado pela dissolução de minerais presentes (calcita, apatita, dolomita) para restaurar o equilíbrio;
- ii. A presença dos ânions HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} pode influenciar negativamente a flotação da apatita. Sabe-se, por exemplo, que o ânion PO_4^{3-} pode atuar como depressor do mineral de minério ou ainda que minerais da família dos sais semi-solúveis podem ter suas propriedades interfaciais radicalmente modificadas em virtude da presença dos íons HCO_3^- e CO_3^{2-} em solução. Assim sendo, a apatita pode ter sua superfície “transformada” em calcita ou dolomita, vice-versa (22)(40). O autor acompanhou ensaios de flotação aniônica direta da apatita (com ácidos graxos) em escala piloto com minério da Copebrás usando gás carbônico como agente modificador. Apesar da

da Copebrás usando gás carbônico como agente modificador. Apesar da flotação dos silicatos ter sido inibida pela ação dos íons HCO_3^- e CO_3^{2-} , a recuperação de P_2O_5 foi consideravelmente diminuída (17).

Agentes modificadores orgânicos são tensoativos não-iônicos que modificam a maneira com que os ânions coletores (R-COO^-) se associam em solução, isto é, formam micelas. Sua ação benéfica pode ser assim explicada:

- i. A presença de tensoativos não-iônicos na polpa de flotação reduz consideravelmente a concentração micelar crítica do coletor porque minimizam a repulsão entre seus grupos polares negativamente carregados (R-COO^-). Deste modo, a associação entre as espécies coletoras no “bulk” será muito favorecida (41);
- ii. A formação de micelas mistas entre tensoativos não-iônicos/ânions coletores ou ainda a simples formação do par RCOO^-/ROH em solução diminui a oferta de espécies coletoras ($\text{R-COO}^-_{(\text{aq})}$) aptas para reagir com os íons cálcio e magnésio existentes na água de flotação, evitando a precipitação “bulk” dos sais $\text{Ca(R-COO)}_{2(\text{s})}$ e $\text{Mg(R-COO)}_{2(\text{s})}$, de acordo com o modelo apresentado na figura 2.10. (37-38);
- iii. A inibição da precipitação “bulk” dos sais $\text{Ca(R-COO)}_{2(\text{s})}$ e $\text{Mg(R-COO)}_{2(\text{s})}$ aumenta a seletividade da separação apatita/minerais de ganga por flotação (39).

Figura 2.10. Visualização do equilíbrio entre micelas, tensoativos não-iônicos, ânions coletores, cálcio e precipitados coletor/cálcio no “bulk” e na interface, de acordo com o modelo de Stellner & Scaemhorn (37).

2.5. O Papel do Amido na Flotação Aniônica Direta da Apatita.

Existe consenso entre vários autores (40) (42-47) de que o amido se adsorve na interface mineral/solução predominantemente através de interações entre grupos hidroxila (OH) existentes em sua estrutura molecular e cátions metálicos hidroxilados (MOH) existentes na estrutura cristalina dos minerais. Chamaremos doravante tal mecanismo de OH/MOH.

Apesar de outras contribuições de menor importância (pontes de hidrogênio e ligações hidrofóbicas), a adsorção do amido na interface mineral/solução se dá predominantemente via mecanismo OH/MOH. Deste modo, tal adsorção poderia ser classificada como específica e ocorreria em maior intensidade na faixa de pH em que o cátion metálico M (exposto na superfície dos minerais) estivesse hidroxilado. Uma ilustração deste mecanismo é apresentada na figura 2.11. para minerais portadores de cálcio, ferro e alumínio.

No que diz respeito aos minérios brasileiros de fosfato, tomando como base o mecanismo de adsorção OH/MOH ilustrado na figura 2.11., poderemos prever que:

- i. Os minerais de ganga portadores de ferro (magnetita, hematita, limonita e ilmenita) são passíveis de depressão por amido na faixa de $\text{pH}=8-11$;
- ii. Alguns minerais portadores de cálcio (como a perovskita, calcita e apatita) ou magnésio (como a dolomita) poderão ser deprimidos em $\text{pH} > 9$;
- iii. O anatásio (TiO_2) poderia ser deprimido por amido em $\text{pH} > 7$, o que certamente não constitui um problema, uma vez que a flotação é conduzida em $\text{pH} > 9,5$.

Figura 2.11. Modelo OH/MOH de adsorção do amido em minerais, de acordo com as referências (42)(43).

É importante acrescentar que o mecanismo OH/MOH sofre restrições de natureza estereoquímica e isto limita a capacidade do amido em gerar seletividade em algumas separações críticas, como nos sistemas apatita/dolomita/calcita (48) e apatita/micas por flotação aniônica direta com ácidos graxos (6).

Sendo apatita e calcita minerais portadores de cálcio e ainda a dolomita portadora de cálcio e magnésio; o amido deveria deprimir todos os três minerais, indistintamente, em $\text{pH} > 9,5$, caso considerássemos o mecanismo OH/MOH sem limitações de natureza estereoquímica. A realidade é bem outra:

- i. O amido tem falhado em promover seletividade na flotação de vários tipos de minérios ricos em calcita e dolomita (chamados “minérios carbonáticos”) que têm aparecido freqüentemente na frente de lavra das minas da Fosfertil, Arafertil e Goiasfertil;
- ii. O amido deprime bem a calcita existente no fosfato de Cajati-SP (9), mas não deprime a contento a calcita do fosfato de Itataia-CE (14).

Estudos de modelagem molecular executados através do software Cerius² por Leal Filho, Seidl e Correia (48) permitiram que se encontrasse um parâmetro (denominado Fitting Number- Ft) que foi utilizado para estimar a compatibilidade estérica entre as distâncias OH-OH (existentes na estrutura de dois importantes polissacarídeos amido e etilcelulose) versus distâncias MOH-MOH (*) existentes na superfície dos minerais apatita, calcita e dolomita ao longo de orientações cristalográficas supostamente predominantes nas partículas dos referidos minerais: planos de clivagem (101) dos minerais calcita/dolomita e plano de partição (001) da apatita.

(*) $M = \text{Ca}^{2+}$ para calcita/apatita e $M = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} para a dolomita. Amostras puras da jazida de Tapira-MG foram submetidas a difração de raios-X de onde foram tirados os parâmetros de rede dos minerais e suas estruturas cristalinas construídas no computador através do software Cerius2.

Os resultados são apresentados na tabela 2.2., onde temos as orientações cristalográficas (hkl) dos minerais versus valores calculados para o parâmetro Ft.

Tabela 2.2. Valores de Ft para Orientações Cristalográficas Exibidas pelos Minerais Apatita, Calcita e Dolomita (48).

Minerais / Orientações Cristalográficas (hkl)(*)	Ft dos Polímeros	
	Ft do Amido	Ft da Etilcelulose
Apatita (001)	8,5	14,9
Calcita (101)	51,5	13,7
Dolomita (101)	6,9	13,9

(*) Planos de clivagem ou partição.

Observando os dados apresentados na tabela 2.2., podemos verificar que:

- i. Sendo Ft um parâmetro que pode assumir valores compreendidos na faixa 0-100; quanto mais próximo de 100 for o parâmetro Ft, mais compatíveis sob o ponto de vista estérico serão as distribuições MOH-MOH (nos minerais) e OH-OH (na estrutura molecular dos polissacarídeos). Quanto mais próximos de zero forem os valores calculados para Ft, menor a compatibilidade estérica das distribuições MOH-MOH versus OH-OH;
- ii. A estrutura do amido é mais compatível com a orientação (101) da calcita (plano de clivagem) do que as orientações (001) da apatita ou (101) da dolomita. Isto implica que o amido apresenta real possibilidade de promover seletividade na separação apatita/calcita/dolomita da jazida de Tapira-MG (supondo que as amostras dos minerais estudados sejam representativas de toda a jazida, o que não parece muito realista);
- iii. A etilcelulose apresenta estrutura pouco compatível com as orientações (101) dos minerais calcita e dolomita e (001) da apatita, o que desabona seu uso

para se obter seletividade na separação por flotação. De fato, ensaios de microflotação com os minerais apatita e calcita da jazida de Tapira-MG com oleato de sódio/amido versus oleato de sódio/etilcelulose em pH alcalino corroboram esta conclusão (48).

Imaginemos agora a seguinte hipótese: de que as distâncias MOH-MOH medidas segundo orientações cristalográficas notáveis (hkl) para os três minerais (apatita, calcita e dolomita) possam variar de acordo com a maior ou menor cristalinidade exibida pelos minerais ou ainda por eventuais substituições isomórficas (49)(50).

Neste caso, os valores de Ft (tabela 2.2.) poderiam ser consideravelmente modificados e a adsorção seletiva do amido na calcita poderia falhar completamente em virtude de ausência de compatibilidade estérica entre as estruturas MOH-MOH versus OH-OH. Esta possibilidade explica as diferenças de comportamento entre apatitas e calcitas de Cajati-SP versus de Itataia-CE na flotação com ácidos graxos e amido (14).

A conseqüência prática desta hipótese é que a maior ou menor habilidade do amido para deprimir seletivamente calcita, por exemplo, vai variar de depósito para depósito e até mesmo em função das diversas fácies de um mesmo minério, encontradas em uma mesma jazida. É desanimador ter que concluir isto após 3 anos de estudos de modelagem molecular e cristaloquímica; mas nesta hora teremos que nos lembrar da mensagem de Guimarães Rosa contida na obra “O Grande Sertão Veredas”; onde, na aventura da existência humana, o que realmente importa não são as vitórias ou derrotas, mas sim o aprendizado durante a travessia.

Outra limitação estereoquímica do modelo OH/MOH se relaciona à capacidade do amido de deprimir filossilicatos (principalmente as micas). Trata-se de minerais de hábito placóide que apresentam orientação cristalográfica (001) predominante (51)(52). Tal orientação exhibe somente sítios $\text{SiOH}_{(\text{superficial})}$ que, em pH alcalino, certamente estarão assumindo a forma SiO^- (PCZ das micas ocorre em

pH<2)(20)(52). Sítios $\text{MOH}_{(\text{superficial})}$, (M=Fe e Al principalmente) aptos para interagir com grupos OH do amido, encontram-se expostos somente nas arestas das placas, conforme ilustrado na figura 2.12.

Assis (6), reporta dados convincentes de que minerais micáceos da jazida de Tapira-MG não sofrem depressão pela ação do amido na flotação aniônica direta da apatita com ácidos graxos.

O amido é composto de duas frações (19)(53):

- i. Uma fração é denominada amilose, onde as unidades monoméricas $\alpha\text{-D}(+)$ glucose estão polimerizadas linearmente. Tal fração responde por aproximadamente 25% em peso da matéria ativa dos amidos de milho hoje comercializados no Brasil;
- ii. Outra fração denominada amilopectina, onde as unidades monoméricas $\alpha\text{-D}(+)$ glucose estão polimerizadas de modo a produzir estrutura ramificada. Tal fração responde por aproximadamente 75% em peso da matéria ativa dos amidos de milho hoje comercializados no Brasil.

Pinto, Araujo e Peres (53) mostraram que a ação depressora destas espécies sobre os minerais apatita, calcita, hematita e quartzo obedecem à seguinte ordem decrescente:

- i. Apatita e calcita: amido ($\sim 75\%$ amilopectina + $\sim 25\%$ amilose) > amilopectina > amilose;
- ii. Quartzo: amido ($\sim 75\%$ amilopectina + $\sim 25\%$ amilose) > amilose > amilopectina;
- iii. Hematita: Amilopectina > amido ($\sim 75\%$ amilopectina + $\sim 25\%$ amilose) > amilose.

Figura 2.12. Natureza dos sítios ativos MOH e SiO^- existentes na superfície das micas segundo plano basal (001) e um dos possíveis planos frontais (010).

Até o final dos anos 80, existiam muitas dúvidas a respeito de como as moléculas de amido competiam com o coletor por adsorção nos sítios MOH da interface mineral/solução. As contradições na literatura eram tantas que o autor desta tese, quando escreveu sua dissertação de mestrado em 1988 (10), se sentiu obrigado até a discutir se o amido poderia ou não ser chamado de depressor (na acepção tradicional da palavra, isto é, de competir com o coletor por sítios na interface mineral/solução). Isto porque algumas referências bibliográficas de peso (46)(47) apresentavam provas convincentes de que o amido era capaz de co-adsorver com ácidos graxos na interface calcita/solução, por exemplo. Tais referências ainda reportavam que quanto mais amido estivesse adsorvido na interface calcita/solução, mais ácido graxo se encontraria co-adsorvido nessa interface sem resultar necessariamente em aumento ou diminuição do caráter hidrofílico da calcita.

Este comportamento aparentemente contraditório foi parcialmente explicado por Khosla e Biswas (54) através da elucidação dos comportamentos individuais apresentados pelas duas frações que compõem o amido: amilose e amilopectina. Ninguém contestou Khosla e Biswas com argumentos irrefutáveis durante os anos 90, o que nos faz pensar que a dúvida parece ter sido sanada.

As conclusões de Khosla e Biswas (54) foram:

- i. Amilopectina adsorve na superfície dos minerais através de competição com o coletor, impedindo ou diminuindo a adsorção do último. Visto por este ângulo, o amido exerce o papel de agente depressor nos moldes tradicionais;
- ii. Amilose co-adsorve com o coletor na interface mineral/solução, todavia as espécies coletoras ficam aprisionadas no interior da estrutura (hélices) da amilose. Observa-se, deste modo, um aumento da adsorção do coletor na interface mineral/solução sem conseqüente aumento de sua hidrofobicidade;

- iii. Amilopectina e amilose adsorvem na interface mineral/solução juntamente com as espécies coletoras; todavia, sendo uma molécula de amido 5.000 vezes mais “pesada” do que o ânion oleato; este será dominado pela presença dos vizinhos “gigantes”.

As interações ácido graxo/amido podem também ocorrer no “bulk” e na interface ar/solução (4)(9). Assim sendo, o amido também pode desempenhar outros papéis na flotação aniônica direta da apatita com ácidos graxos:

- i. Na polpa, as moléculas de amilose poderiam atuar como “mata-borrões”, trazendo para o interior de suas hélices o “excesso” de ácidos graxos que porventura tivesse sido adicionado na polpa de flotação. Obviamente este efeito tampão teria um limite. Evidências desse comportamento encontram-se nas referências (4) e (10);
- ii. Interações amido/ácidos graxos na interface ar/solução aumentam a tensão superficial, influenciando diretamente o tamanho das bolhas e a espessura do leito de espuma formado. Isto mostra que o amido é capaz de criar condições ótimas de espuma nos circuitos de flotação, desde que sejam utilizadas as concentrações de amido e coletor mais adequadas (13).

3. Caracterização do Problema.

Desde que a flotação aniônica direta da apatita foi introduzida no Brasil, duas situações indesejáveis têm ocorrido quando alguns tipos de minério que contêm ganga silicatada (em teores maiores que os usuais) são alimentados na usina de concentração:

- i. Produção de concentrados apatíticos que apresentam altos teores de sílica, alumínio, ferro e magnésio. Isto prejudica a qualidade do concentrado, trazendo sérias conseqüências para o processo de fabricação do ácido fosfórico (55);
- ii. Queda na recuperação de P_2O_5 do processo de flotação como decorrência da competição entre apatita e silicatos (4)(16).

Para solucionar o problema, as empresas têm evitado lavar tais tipos “problemáticos” de minério ou, quando o fazem; procuram diluir a massa lavrada com a de outros minérios que apresentam comportamento padrão. Este tipo de solução esconde o problema, amenizando seu efeito sem combater a causa.

A persistência na exploração seletiva pode levar a um total estrangulamento da mina, uma vez que minérios problema, na impossibilidade de serem explotados, podem constituir um obstáculo para que a frente de lavra possa chegar até regiões da mina onde ainda existem os tipos de minério que a usina consegue beneficiar.

No segundo semestre de 1996, o pessoal técnico da Copebrás S.A. solicitou os serviços do Autor para solucionar o seguinte problema: um tipo de minério muito abundante na jazida de Catalão-GO, quando alimentava a usina de concentração, gerava concentrados apatíticos com alto teor de SiO_2 e menor teor de P_2O_5 ; além de

produzirem menores recuperações de P_2O_5 (conforme resultados de ensaios de bancada apresentados na tabela 3.1.).

Tabela 3.1. Desempenho da Flotação com os Minérios MP (problema) e MS (“standard”) da Jazida da Copebrás (7).

Desempenho → Minérios↓	Teores no Concentrado			Recuperação de P_2O_5 (%)
	% P_2O_5	% SiO_2	Fe_2O_3	
MS	38,25	1,39	2,87	58,2
MP	33,95	4,29	3,62	46,4

Amido = 400 g/t , (7,5 minutos de condicionamento)

Óleo de arroz = 200 g/t + Eumulgin IT-30 (*) = 15 g/t (30 segundos de condicionamento)

(*) Álcool isotridecílico etoxilado com 3 moles de óxido de etileno.

pH de flotação = 10,6

Conforme visto na tabela 3.1., o problema se mostrava bastante intolerável frente à baixa qualidade do concentrado produzido, sua má aceitação/desempenho na fabricação do ácido fosfórico e a perda de economicidade do empreendimento mineiro como um todo, em virtude da queda na recuperação de P_2O_5 .

3.1. Discussão do Problema à Luz da Teoria.

Os altos teores de SiO_2 no concentrado da Copebrás eram consequência direta da flotação indesejável de minerais de ganga silicatados. Para se fazer uma análise crítica do problema era necessário, antes de mais nada, conhecer a composição mineralógica do minério problema (MP) para compará-la à do minério padrão (MS). As análises foram executadas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Os resultados são apresentados na tabela 3.2., onde podemos observar que:

- i. MP é mais pobre em apatita que MS (24% versus 38%);
- ii. MP apresenta maior conteúdo de minerais de ganga da família dos sais semi-solúveis que MS (6% versus 0,5%);
- iii. MP apresenta muito maior conteúdo de minerais de ganga da família dos silicatos que MS (16% versus 6%);
- iv. MP e MS apresentam o mesmo teor de minerais de ganga da família dos óxidos (52%).

Aplicando a teoria apresentada no Capítulo 2 à realidade dos minérios MP e MS da Copebrás, poderemos fazer as seguintes considerações quanto à capacidade do amido de milho (depressor “oficial” do Processo Copebrás) em deprimir os minerais de ganga presentes:

- i. O amido é um depressor competente para a magnetita e hematita (53)(56). Por outro lado, o $\text{pH}=10,6$ (de condicionamento) oferece melhores condições para deprimir magnetita ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) do que hematita (Fe^{3+}) (figura 2.11.)(42)(43);

Tabela 3.2. Composição Mineralógica dos Minérios MS e MP da Jazida de Catalão-GO (7).

Minérios→ Minerais↓	Minério Padrão (MS)	Minério Problema (MP)
Apatita	38%	24%
Família dos Sais Semi solúveis		
Barita	<0,5%	2%
Dolomita	n.e.(*)	4%
SubTotal	< 0,5%	6%
Família dos Óxidos		
Magnetita	38%	33%
Hematita e Limonita	7%	16%
Ilmenita	7%	3%
SubTotal	52%	52%
Família dos Silicatos		
Quartzo	4%	14%
Zirconita	2%	1%
Clorita + Vermiculita	n.e.	1%
SubTotal	6%	16%
TOTAL	96%	98%

(*) n.e.= mineral não encontrado.

- ii. Não podemos esperar que o amido seja um depressor “confiável” para a dolomita (48);
- iii. O amido não é um depressor adequado para barita (57), mas tal mineral ocorre no MP em pequenas quantidades (2%);
- iv. O amido não é um bom depressor para silicatos (6).

Uma vez que o amido não funciona muito bem como depressor para os silicatos, estes estarão livres para interagir com as espécies coletoras e flotar (21)(28)(31). Tal comportamento será o responsável pela contaminação do concentrado de apatita.

Por outro lado, a interação coletor aniônico/silicatos em $\text{pH}=10,6$ somente será possível com o auxílio de hidroxocomplexos que estiverem presentes na polpa de flotação (CaOH^+ e MgOH^+) (21)(28)(31). Impedir a ativação dos silicatos torna-se, pois, imperativa para a solução do problema que se coloca (33-39).

3.2. Discussão do Problema à Luz da Experiência do Autor.

O problema da competição apatita/silicatos na flotação foi observado pelo Autor no período 1988-1989, quando este acompanhou o desempenho da flotação do Processo Serrana em situações em que a usina de concentração foi alimentada com um tipo problemático de minério chamado de “Minério Calcítico com Flogopita” (58).

O fenômeno é ilustrado na figura 3.1., onde podemos verificar que quanto maior a recuperação de K_2O (flogopita) na flotação, menor a recuperação de P_2O_5 (apatita), vice-versa.

Figura 3.1. Recuperação de K_2O versus recuperação de P_2O_5 na flotação em bancada com minério “calcítico com flogopita” da Serrana S.A. de Mineração (17).

(Teor de concentrado na faixa de 34-36% P_2O_5)

Obviamente devemos esperar que, quanto maior for o teor de silicatos na alimentação da flotação, mais intensa será a competição apatita/silicatos e maior perda de seletividade e recuperação serão observadas no processo de flotação.

No período em que o minério problema alimentava a usina de concentração da Serrana, o Autor visitava freqüentemente o circuito de flotação, coletando amostras de concentrados, rejeitos e/ou carga circulante. Ao observar tais amostras no microscópio de luz polarizada, sempre concluía que não havia nada de “errado” com as partículas de apatita que iam para o rejeito: eram bem cristalizadas, liberadas, e apresentavam superfície limpa. Nada em termos de heterogeneidade química ou física superficial justificava o fato de partículas de apatita tão “bonitas” e liberadas não flotassem.

Muito estranho para o Autor era a enorme e inusitada quantidade de partículas de flogopita que flotavam na etapa “rougher” e não conseguiam flotar na etapa “cleaner”, concentrando-se na carga circulante.

Com base nessas observações repetidas, foi possível propor uma seqüência de acontecimentos que eram capazes de fazer com que a flotação começasse a apresentar problemas de seletividade e recuperação:

- i. Os silicatos presentes sofriam adsorção pelos hidroxocomplexos CaOH^+ (e/ou MgOH^+) antes do coletor ser admitido no sistema;
- ii. O coletor se adsorvia na interface silicatos/solução com a ajuda dos cátions ativadores;
- iii. No circuito de flotação “rougher” e “scavenger”, partículas de silicatos e apatita (que se tornaram hidrofóbicas pela ação do coletor) competiam entre si para flotar. Muitas partículas de apatita eram conduzidas para o rejeito final, diminuindo a recuperação de P_2O_5 (partículas limpas, liberadas e bem

cristalizadas que, em uma situação normal, certamente iriam se dirigir ao concentrado final);

- iv. No circuito “cleaner”, grande parte das partículas de silicatos não conseguiam flotar, retornando ao “rougher” através da carga circulante;
- v. A carga circulante trazia de volta ao “rougher” uma grande quantidade de silicatos que se somavam àqueles que chegavam junto com a alimentação nova, intensificando a competição com as partículas de apatita e dando início a um novo ciclo vicioso.

Uma das soluções encontradas para o problema da flotação do minério calcítico com flogopita foi utilizar tripolifosfato de sódio para interagir com os cátions dissolvidos na água de flotação e impedir a ativação dos silicatos. Apesar de bons resultados em bancada e piloto (10)(58), o reagente não foi efetivo em escala industrial. O problema da Serrana só foi definitivamente resolvido quando se trocou o coletor tradicional (mistura de ácidos graxos) por outro, constituído de sarcosinatos de alquila.

O uso do novo coletor diminuiu tanto o teor de silicatos no concentrado final que foi necessário utilizar uma flotação catiônica para recuperar flogopita do rejeito e “contaminar” o concentrado de apatita com quantidades pequenas de SiO_2 . Isto porque a total ausência de sílica no concentrado de apatita estava criando problemas no processo de produção de ácido fosfórico.

Após a experiência na Serrana, o Autor prosseguiu suas pesquisas no ramo dos reagentes de flotação e, trabalhando na Henkel S. A. Indústrias Químicas e também com o Grupo Ultra, no início dos anos 90, teve oportunidade de conhecer as propriedades peculiares dos tensoativos não iônicos etoxilados em atuar em estreita cooperação com os coletores, aumentando recuperação e seletividade da flotação. O

notável trabalho de Giesekke e Harris (39), veio reforçar este conhecimento alguns anos mais tarde.

3.3. Objetivos da Tese.

A presente tese tem como objetivos:

- i. Gerar subsídios técnicos para a indústria mineral brasileira resolver o problema da ativação dos silicatos durante a flotação aniônica direta da apatita;
- ii. Contribuir para um maior conhecimento do papel exercido pelos diversos reagentes de flotação e como estes podem interferir nos mecanismos geradores de seletividade na separação apatita/silicatos;
- iii. Cumprir um dos requisitos básicos do concurso para obtenção do título de livre-docente da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que é o de escrever, apresentar e defender uma tese.

4. Desenvolvimento Experimental.

4.1. Minerais e Minérios Utilizados nos Experimentos: Obtenção e Caracterização.

Foram utilizados os seguintes minerais e minérios:

- i. Apatita e quartzo obtidos do Minério Problema (MP) da mina da Copebrás;
- ii. Amostra de quartzo de alta pureza fornecida pela Mineração Jundu;
- iii. Minério de fosfato da mina da Copebrás classificado como Minério Problema (MP).

4.1.1. Obtenção de Amostras de Apatita e Quartzo a Partir de MP para Ensaios de Microflotação.

Amostras de apatita e quartzo oriundas de MP foram obtidas através de ensaios de afunda-flutua em tetrabromoetano (densidade = 2,95) e iodeto de metileno ($d = 3,33$), seguidos de separação magnética em separador isodinâmico Frantz.

Após a obtenção das amostras, as mesmas foram submetidas aos seguintes procedimentos:

- i. Lavagem exaustiva com água destilada, cetona P. A., álcool etílico P.A e água destilada, nesta ordem;

- ii. Peneiramento a úmido em peneiras ABNT 70 (0,210 mm) e ABNT 400 (0,037 mm). Tomou-se a fração passante em 0,210 mm e retida em 0,037 mm (fração intermediária) para futuros ensaios de microflotação. Foram descartadas as frações com diâmetro maior que 0,210 mm (fração grossa) e com diâmetro menor que 0,037 mm (fração fina);
- iii. Filtragem a vácuo e posterior secagem em estufa (40°C) da fração intermediária;
- iv. Homogeneização da fração intermediária em pilhas alongadas, de onde foram extraídas alíquotas de 0,8 g que foram utilizadas nos ensaios de microflotação.

A pureza das amostras foi certificada através de observação ao microscópio ótico de luz polarizada.

4.1.2. Obtenção, Preparação e Caracterização da Amostra de Quartzo Usada nos Ensaios de Flotação em Bancada.

Um lote de 100 kg de amostra de areia AB-50 foi cedido pela Mineração Jundu. A areia foi homogeneizada em pilha alongada, de onde foram retiradas alíquotas de 1 kg para ensaios de moagem.

As alíquotas de 1 kg foram moídas a seco, em moinho de porcelana, por 60 minutos. Após cada moagem, o produto era submetido a peneiramento em peneira ABNT 70 (0,210 mm). A fração passante na peneira ABNT 70 era guardada em sacos plásticos, enquanto que a fração retida retornava ao moinho para se juntar à alimentação nova, simulando-se uma carga circulante.

Após moagem da última alíquota de 1 kg, toda a massa passante na peneira ABNT 70 foi empalpada com água de torneira (SABESP) e deslamada em ciclone. A qualidade da água de torneira é apresentada no Apêndice I.

A lama sofreu desaguamento por decantação em baldes, secagem em estufa (40°C) e foi acondicionada em sacos plásticos.

O “underflow” foi secado em estufa (40°C) e homogeneizado em pilhas alongadas, de onde foram retiradas alíquotas de 300 g para futuros ensaios de flotação em escala de bancada. Cada uma das alíquotas de 300 g foram acondicionadas em sacos plásticos que foram lacrados até o momento de serem utilizadas.

Uma das alíquotas de 300 g foi escolhida aleatoriamente para ser submetida a análises químicas (por fluorescência de raios-X) e também análise mineralógica qualitativa (por difração de raios-X).

Ambas as análises foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Os certificados encontram-se no Apêndice II deste documento.

A Difratometria de raios-X foi efetuada pelo método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios-X, marca Philips, modelo MPD 1880. A identificação das fases foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD (“International Centre for Diffraction Data”). O difratograma da amostra apresentou somente as raias de difração do mineral quartzo, o que atesta sua pureza sob o ponto de vista mineralógico (Apêndice II).

Com relação à análise química por fluorescência de raios-X, obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 4.1., que também atestam a alta pureza da amostra sob o ponto de vista químico.

Análise granulométrica foi executada por peneiramento a úmido, obtendo-se os resultados apresentados na tabela 4.2., onde podemos verificar que 91% da massa da amostra era passante na peneira 100 (ABNT), enquanto que somente 7,28% era passante na peneira 400 (ABNT).

Tabela 4.1. Análise Química da Amostra de Quartzo após Preparação.

Óxidos	Teor (%)
SiO ₂	100
Al ₂ O ₃	< 0.01
Fe ₂ O ₃	0.02
MnO	< 0.01
MgO	0.01
CaO	< 0.01
Na ₂ O	< 0.01
K ₂ O	< 0.01
TiO ₂	0.02
P ₂ O ₅	0.01
Cr ₂ O ₃	< 0.01

Tabela 4.2. Distribuição Granulométrica da Amostra de Quartzo após Preparação.

(Alimentação da Flotação)

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

Os resultados apresentados na tabela 4.2. também indicam que as amostras de quartzo submetidas aos ensaios de flotação apresentavam uma distribuição granulométrica dentro da faixa ótima de desempenho do processo.

4.1.3. Obtenção e Caracterização de Amostra de Minério de Fosfato (MP) da Copebrás.

Amostras do minério MP foram coletadas no dia 09 de janeiro de 1997, na própria usina da Copebrás, após o minério já ter passado pelas etapas de moagem e deslamagem. Um funcionário de nível técnico coletava (no “underflow” da deslamagem) um volume de polpa que era capaz de gerar uma massa entre 2,5-3,0 kg de minério para cada ensaio de flotação que seria executado.

Uma análise química do MP é apresentada na tabela 4.3., onde se pode observar que o minério é bastante rico em sílica e ferro, corroborando a composição mineralógica que foi apresentada no Capítulo 3, na tabela 3.2..

Tabela 4.3. Composição Química do Minério MP (7).

Óxidos Analisados	Teor (%)
P ₂ O ₅	12,91
SiO ₂	20,37
Fe ₂ O ₃	29,07
MgO	6,40
CaO	16,91
BaO	2,42
Al ₂ O ₃	0,78

A solubilidade do minério MP foi comparada à do minério padrão (MS) através do seguinte procedimento:

- i. Amostras dos minérios MP e MS foram coletadas nas frentes de lavra e utilizadas nos ensaios de solubilidade sem qualquer beneficiamento prévio;
- ii. Após secagem ao sol e homogeneização, uma alíquota de 500 g de cada amostra era colocada em cuba de 1,3 L;
- iii. Adicionavam-se 1 L de água destilada, corrigindo-se o pH da suspensão com NaOH P. A. (pH=10,6);
- iv. Agitava-se a suspensão por 10 minutos a 1.200 rpm;
- v. Filtrava-se a polpa com papel de filtro tarja preta, centrifugando-se o filtrado e coletando-se amostra do sobrenadante. Procedimento semelhante foi executado com a água recirculada que era utilizada no beneficiamento;
- vi. Amostras dos três sobrenadantes foram enviadas para análise de dureza.

Os resultados das análises de dureza dos sobrenadantes (expressos em mg/L de CaCO_3) são apresentados na tabela 4.4., onde podemos verificar que:

- i. O minério MP apresenta solubilidade menor que MS;
- ii. A água utilizada no beneficiamento representa uma importante contribuição para o teor de cálcio total na polpa de flotação.

Tabela 4.4. Dureza de Águas da Copebrás.

Águas	Dureza (mg/L de CaCO_3)
Recirculada	55,14
Dos ensaios de solubilidade com MP	13,31
Dos ensaios de solubilidade com MS	20,91

4.2. Reagentes e Soluções Utilizadas nos Experimentos: Preparação e Caracterização.

4.2.1. Coletores.

Dois tipos de coletores foram utilizados: o ácido oleico P. A. (produzido pela Synth) e o coletor KE[®]883 (uma mistura de sulfossuccinato de sódio e potássio misturado a um álcool de cadeia longa) produzido pela Henkel do Brasil.

Soluções de oleato de sódio eram preparadas a partir da reação do ácido oleico com hidróxido de sódio P.A. (produzido pela Merck), de acordo com os seguintes procedimentos:

- i. 5 g de ácido oleico eram pesados e transferidos para um béquer;
- ii. Adicionavam-se 20 mL de água destilada, formando-se uma mistura heterogênea óleo/água;
- iii. A mistura era titulada com solução de NaOH (0,25 M) até pH = 11,0. Neste pH, as gotas de óleo já se encontravam completamente dissolvidas na água, formando-se uma solução ligeiramente turva;

- iv. A solução era diluída e avolumada para 500 mL em balão, corrigindo-se o pH final para pH=11,0-11,2.

Soluções de oleato de sódio eram preparadas diariamente e, ao final dos experimentos, elas eram descartadas.

Soluções do coletor KE[®]883 eram preparadas da seguinte maneira:

- i. 5 g do coletor eram colocados em um béquer;
- ii. Adicionavam-se 20 mL de água destilada, dissolvendo-se facilmente toda a massa sob agitação moderada por 0,5 min;
- v. A solução era diluída e avolumada para 500 mL em balão, medindo-se o pH final da solução apenas como medida de controle ($6,1 < \text{pH} < 6,7$, dependendo da temperatura da solução).

Assim como as soluções de oleato de sódio, as soluções de KE[®]883 eram preparadas imediatamente antes de serem usadas e, ao final dos experimentos, eram descartadas.

4.2.2. Agentes Modificadores.

O modificador Renex[®]18 é um tensoativo não-iônico etoxilado (nonilfenol etoxilado com 1,8 moles de óxido de etileno) de pureza comercial produzido pela Oxiteno S. A. Devido ao fato dessa substância ser completamente imiscível em água, foi necessário adicioná-la “in natura” nos ensaios de flotação. Para isto, o produto foi colocado em uma seringa de vidro, medindo-se o peso médio de 30 gotas, através de três ensaios consecutivos, conforme registrado na tabela 4.5.. O peso unitário de cada gota foi estimado em 0,0093 g.

Tabela 4.5. Determinação da Massa de Gotas de Renex[®]18.

Série de Medidas	Massa de 30 gotas (g)	Massa de 1 gota (g)
Primeira	0,2790	0,0093
Segunda	0,2783	0,0093
Terceira	0,2752	0,0092
Valor Médio	-	(0,0093±0,0001)

Amido de milho de pureza comercial (Colamil) produzido pelas Refinações de Milho Brasil foi preparado da seguinte maneira:

- i. 5 g de amido eram misturados a 20 mL de água destilada em um béquer de 100 mL;
- ii. Sob agitação manual constante e vigorosa, adicionavam-se 2 mL de solução de NaOH (10% p/v ou 0,25 mol/L) ao béquer contendo amido e água. Nesse ponto, o amido já iniciava seu processo de gelatinização. A adição de solução de NaOH era feita muito vagarosamente, isto é, gota a gota;
- iii. Adicionavam-se mais 20 mL de água destilada ao béquer, acompanhada de mais 6 mL de solução de NaOH (relação amido/NaOH = 6,3);
- iv. Transferia-se a solução para um balão de 250 mL, completando-se o volume com água destilada. Como critério de qualidade, as soluções de amido, após diluição deveriam apresentar uma coloração levemente azulada.

Soluções de hidróxido de sódio (10% p/v) eram preparadas da seguinte maneira:

- i. 10 g de NaOH P.A. (produzido pela Merck) eram colocadas em béquer de 100 mL;
- ii. Água destilada era adicionada até total dissolução do NaOH;
- iii. Solução era transferida para um balão de 100 mL, completando-se o volume com água destilada.

A normalidade das soluções de NaOH foi determinada através de titulação com biftalato de potássio, conforme apresentado no Apêndice III deste documento.

As soluções de NaOH não eram preparadas diariamente. Ela eram preparadas semanalmente e acondicionadas em balões fechados até o momento de serem utilizadas.

4.2.3. Soluções com Diferentes Concentrações de Cálcio.

Soluções com concentrações conhecidas de cálcio foram preparadas através da adição de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P.A. à água destilada produzida no Laboratório de Físico-Química de Interfaces (LFQI) da Escola Politécnica da USP.

Tal água foi analisada pelo método de espectrometria de absorção atômica e executada sob a responsabilidade do Laboratório de Análises Químicas da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP).

Os resultados das análises da água destilada do LFQI mostraram que os elementos cálcio, magnésio, ferro e alumínio encontravam-se presentes em concentrações abaixo do limite de detecção do método, conforme certificado de

análise apresentado no Apêndice IV. Desta forma, nenhum dos elementos foi detectado.

Os limites de detecção da espectrometria de absorção atômica para esses elementos são: cálcio (50 ppb), magnésio (70 ppb), ferro (0,6 ppm) e alumínio (12 ppm).

A pureza da água destilada foi também avaliada através de sua condutividade elétrica, que foi comparada à da água de torneira (Sabesp). Os resultados são apresentados na tabela 4.6., e foram obtidos através de medidas de condutância específica em condutivímetro digital HI 933301 (fabricado pela Hanna Instruments). Maiores informações sobre a técnica são apresentadas na Seção 4.4..

Tabela 4.6. Condutância Específica das Águas do Laboratório de Físico-Química de Interfaces da EPUSP.

Tipo de Água	Temperatura (°C)	Condutância Específica (μS/cm)
Destilada	18-22	3,1-3,8 (estação seca)
	23-27	1,6-1,9 (estação chuvosa)
Torneira	18-22	340-450 (estação seca)
	23-27	110-230 (estação chuvosa)

À água destilada do LFQI foram adicionadas diferentes quantidades de cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P.A. produzido pela Dinâmica Reagentes Analíticos), visando à preparação de soluções com quantidades conhecidas de cálcio.

Se um mol de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta massa de 147,0 g, por estequiometria elementar sabe-se que tal massa contém 40,1 g de cálcio. Com base nestes dados, calcularam-se as massas de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ necessárias para preparar soluções com diferentes concentrações de cálcio. Utilizou-se o termo pCa para designar o logaritmo negativo da concentração de cálcio presente em solução. Deste modo, $\text{pCa} = -\log[\text{Ca}]$, assim como $\text{pH} = -\log[\text{H}]$.

A tabela 4.7. identifica algumas soluções de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ muito utilizadas nos vários experimentos desta tese, relacionando-as aos seus respectivos pCa e condutância específica. Podemos verificar nesta mesma tabela que a condutância específica das soluções aumentou sua magnitude com o aumento da concentração de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas soluções, o que era de se esperar.

Tabela 4.7. Caracterização de Soluções de Cloreto de Cálcio.

Codificação das soluções	pCa	Massa de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*)	Condutância Específica (25,5-26,5 °C) (**)
Água 1	2,12	1,110 g	1.975 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Água 5	2,62	0,351 g	636 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Água 2	3,12	0,111 g	195 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Água 4	3,62	0,035 g	-
Água 3	4,12	0,011 g	82,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Água destilada	> 5,9 (***)	-	1,6-3,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$

(*) Massa dissolvida em 1 L de água destilada.

(**) Média de 4 medições em condutivímetro digital HI 933301.

(***) Valor estimado com base nos resultados apresentados no Apêndice IV; isto é, concentração de cálcio é menor que 0,05 mg/L.

4.3. Ensaaios de Flotação.

Os ensaios de flotação foram executados em três níveis de complexidade:

- i. Ensaaios de microflotação com amostras de 0,8 g de quartzo e apatita do minério MP;
- ii. Ensaaios de flotação em escala de bancada com amostras de quartzo de 300 g (areia Jundu);
- iii. Ensaaios de flotação em escala de bancada com amostras de minério MP de 2,500 a 3,0 kg.

4.3.1. Ensaaios de Microflotação.

Ensaaios de microflotação foram executados em tubo de Hallimond modificado, placa de porosidade média, de acordo com os seguintes procedimentos:

- i. 0,8 g do mineral (quartzo ou apatita) eram colocados no tubo;
- ii. Adição de 80 mL de solução de amido (na concentração desejada) com pH já corrigido para 10,2;
- iii. Condicionava-se por 1 min;
- iv. Adicionavam-se 100 mL de solução contendo 54,7 mg/L de coletor, com pH já corrigido para 10,2. Tais 100 mL, somados aos 80 mL da solução de amido que permanecia no tubo, produziram concentração final de 30 mg/L;

- v. Condicionava-se por 1 min;
- vi. Admitia-se nitrogênio no sistema (80 NmL/min), permitindo a flotação por 1 min.

Após a flotação, tanto o produto flutuado como o afundado eram filtrados, secados em estufa e pesados. A flotabilidade (F%) dos minerais era calculada de acordo com a expressão 3.

$$F\% = [Mf / (Mf + Ma)] \times 100, \quad \text{Expressão 3}$$

F% = Flotabilidade;

Mf = Massa de flutuado;

Ma = Massa de afundado.

4.3.2. Ensaios de Flotação em Bancada com Quartzo.

Todos os ensaios de flotação foram executados em célula Denver com rotação de 1.200 rpm., obedecendo ao seguinte procedimento básico:

- i. 300 g de quartzo eram colocados em cuba de 1,5 L;
- ii. Adicionavam-se 1,2 L de água que continha uma certa quantidade de cálcio conhecida e bem controlada (de acordo os dados apresentados na tabela 4.7.). Deste modo, o volume da polpa era sempre de 1,38-1,4 L;
- iii. Adicionavam-se os agentes modificadores: solução de amido 2% p/v (quando necessário), Renex[®]18 (quando necessário) e NaOH 10% p/v (para acerto do pH desejado);

- iv. Após adição dos agentes modificadores, a polpa era condicionada por 1 min;
- v. Adicionava-se solução de coletor (oleato de sódio 1% p/v ou KE[®]883 1% p/v ou ainda mistura de oleato de sódio + Renex[®]18);
- vi. Verificava-se se o pH estava no nível desejado, fazendo-se as necessárias correções (adição de NaOH 10% p/v ou HCl P.A. concentrado). Após este procedimento, a polpa era condicionada por mais 1 min;
- vii. Após condicionamento com o coletor, executava-se a flotação por 1 min (em alguns casos) ou até a exaustão (2,5 min);
- viii. O produto “flotado” e também o afundado eram filtrados, secados e pesados.

A flotabilidade (F%) do quartzo foi calculada de acordo com a expressão 3. Não obstante, na hora de reportar os resultados, optou-se por evitar o uso do termo flotabilidade, que foi substituído pelo termo recuperação.

A razão da substituição decorreu do fato de que o termo flotabilidade pode passar a falsa idéia de que os resultados foram obtidos através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado. Deste modo, o termo recuperação fica mais adequado para traduzir o comportamento de minerais puros em ensaios de flotação que foram executados em célula de bancada (cuba de 1,5 L), sob condições experimentais mais próximas da realidade.

4.3.3. Ensaio de Flotação em Bancada com Minério MP da Copebrás.

Os ensaios de flotação foram executados pela equipe técnica da Copebrás, seguindo os procedimentos normais para ensaios de laboratório. Estes são executados em célula Wemco, a uma rotação de 1.100 rpm., obedecendo ao seguinte procedimento padrão (Procedimento “A”):

- i. Um volume de polpa de 2,0 L contendo de 33 a 35% de sólidos (2,5 a 3,0 kg de massa seca de minério) era coletado na usina e introduzido na célula de flotação;
- ii. Adicionava-se solução de amido (5% p/v) para se conseguir uma dosagem de 400 g/t. Condicionava-se por 7,5 min em pH=10,6;
- iii. Após condicionamento do amido, adicionava-se solução de óleo de arroz saponificado de modo a se conseguir dosagem de 200 g/t, condicionando-se por 0,5 min. O pH=10,6 foi mantido através da adição de NaOH em solução;
- iv. Após condicionamento do coletor, a flotação “rougher” era executada por 2 min, seguida de flotação “cleaner” por 1,5 min;

O Procedimento “A” foi modificado quando se introduziram o reagente Renex[®]18 e também o coletor KE[®]883. Neste caso, foram executadas as seguintes modificações:

- i. Procedimento “B”: O amido (400 g/t) foi condicionado por 7,5 min em pH=10,6. KE[®]883 (100 g/t) + óleo de arroz (100 g/t) foram condicionados em conjunto, por 0,5 min. Demais variáveis permaneceram como no Procedimento “A”;
- ii. Procedimento “C”: O amido (400 g/t) foi condicionado por 7,5 min em pH=10,6. KE[®]883 (100 g/t) + óleo de arroz (100 g/t) + Renex[®]18 (26 g/t) foram condicionados juntos, por 0,5 min. Demais variáveis permaneceram como no Procedimento “A”;
- iii. Procedimento “D”: O amido (400 g/t) foi condicionado por 6,5 min sozinho e depois foi adicionado Renex[®]18 (26 g/t) por 1 min em pH=10,6. Após este procedimento, KE[®]883 (100 g/t) + óleo de arroz (100 g/t) foram condicionados em conjunto, por 0,5 min. Demais variáveis permaneceram como no Procedimento “A”;
- iv. Procedimento “E”: O amido (400 g/t) foi condicionado por 6,5 min sozinho e depois foi adicionado Renex[®]18 (26 g/t) por 1 min em pH=10,6. Após este procedimento, óleo de arroz (200 g/t) foi condicionado por 0,5 min. Demais variáveis permaneceram como no Procedimento “A”.

Independentemente do procedimento adotado para execução dos ensaios de flotação, todos os produtos gerados (concentrado final, rejeito “cleaner” e rejeito “rougher”) eram filtrados, secados, pesados e enviados para análises de P₂O₅. Os concentrados “cleaner” foram ainda analisados para os teores de SiO₂ e Fe₂O₃.

A recuperação de P_2O_5 relativa a cada ensaio de flotação foi calculada segundo a expressão 4, tomando como base os teores de P_2O_5 no concentrado, alimentação e rejeito fornecidos pelo laboratório químico da Copebrás.

$$R = [(c/a) \times (a-r)/c-r] \times 100$$

Expressão 4

Onde:

R = Recuperação de P_2O_5 ;

c = Teor de P_2O_5 no concentrado;

a = Teor de P_2O_5 na alimentação;

r = Teor de P_2O_5 no rejeito.

4.4. Determinação da Condutância Específica de Soluções.

4.4.1. Fundamentação Teórica (59-61).

A condutância específica (κ) de uma solução é uma medida de sua habilidade para conduzir corrente elétrica. Tal habilidade é consequência direta da presença de íons que se movem na direção de eletrodos (de carga oposta) imersos na solução. Assim sendo, a magnitude desta grandeza física pode variar com o número de íons presentes (atividade/concentração) e também com sua mobilidade (natureza dos íons e temperatura).

Condutímetro são aparelhos utilizados para medir a condutância específica de soluções (κ). Eles são constituídos de um recipiente (ou célula de condutividade) que contém dois eletrodos de platina conectados a um circuito do tipo “ponte de Wheatstone” que permite a medida da resistência elétrica oferecida pela célula sob uma determinada diferença de potencial e intensidade de corrente.

Quando a célula de condutividade se encontra preenchida por uma solução eletrolítica, ela obedece à Lei de Ohm, representada através da expressão 5.

$$E = R I$$

Expressão 5

Onde:

E = Força eletromotriz ou diferença de potencial aplicada (V);

I = Intensidade da corrente elétrica (A);

R = Resistência da célula eletrolítica (Ω).

Sabe-se que a resistência da célula se relaciona com o meio condutor através da expressão 6.

$$R = \rho (L/A)$$

Expressão 6

Onde:

ρ = Resistência específica da célula eletrolítica ($\Omega \times \text{cm}$);

L e A = Comprimento (cm) e área (cm^2) da seção transversal da célula.

O inverso da resistência específica (ρ) é denominado condutância específica ($\kappa = \rho^{-1}$) que é expressa em S/cm. Trata-se, pois, da condutância apresentada por 1 cm^3 de solução.

Na prática, um condutivímetro é calibrado através do uso de soluções padrão que apresentam condutância específica conhecida (κ_s) a uma certa

temperatura. Medindo-se a resistência de 1 cm³ da solução padrão (R_s), pode-se calcular a constante do aparelho (C) que é calculada pela expressão 7.

$$C = \kappa_s R_s$$

Expressão 7

Onde:

C = Constante do aparelho para uma determinada solução padrão;

κ_s = Condutância específica de uma solução padrão (valor conhecido);

R_s = Resistência oferecida por 1 cm³ de solução padrão (valor medido).

A magnitude da condutância específica de uma solução qualquer (κ) pode ser determinada pela medida de sua resistência (R) e calculada através da expressão 8, conhecendo-se a constante do aparelho (C).

$$\kappa = C / R$$

Expressão 8

Onde:

C = Constante do aparelho;

R = Resistência da célula eletrolítica contendo 1 cm³ da solução desconhecida;

κ = Condutância específica que se quer determinar.

4.4.2. Procedimento Experimental.

O condutivímetro (HI 933301) utilizado nas determinações de condutância específica foi fabricado pela Hanna Instruments. Tal aparelho é dotado de uma unidade processadora de dados que realiza sua calibração automaticamente, executando as devidas correções de temperatura.

As soluções padrão utilizadas para calibração do aparelho são apresentadas na tabela 4.8. (temperatura de 25 °C). Para temperaturas diferentes de 25 °C, o aparelho faz uso de retas de calibração, como aquelas apresentadas na figura 4.1., para correção do efeito temperatura.

Tabela 4.8. Soluções Padrão Utilizadas para Calibração do Condutivímetro.

Soluções Padrão	Condutância Específica (25 °C)
1	84 $\mu\text{S}/\text{cm}$
2	1.413 $\mu\text{S}/\text{cm}$
3	12.860 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Para realizar medidas condutância foram executados os seguintes procedimentos:

- i. Calibrar o aparelho, utilizando as soluções padrão apresentadas na tabela 4.8.;
- ii. Colocar em um béquer de 100 mL a solução de que se deseja medir a condutância específica;
- iii. Introduzir a célula de condutividade no béquer que contém a solução;
- iv. Aguardar um tempo de medida de 0,5 min;
- v. Imprimir o resultado.

Figura 4.1. Variação da Condutância Específica de Soluções Padrão com a Temperatura (60).

4.5. Determinação da Turbidez de Soluções.

4.5.1. Fundamentação Teórica (61)(62).

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.

O efeito Tyndall não ocorrerá com suspensões que abrigam partículas não-coloidais ($\text{diâmetro} \gg 100\text{ nm}$) ou ainda 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.

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 de 0-1.000.

4.5.2. Procedimento Experimental.

As medidas de turbidez foram realizadas no turbidímetro B250 (Micronal), que expressa a turbidez em FTU (Formazine Turbidity Units). Estas medidas foram feitas a partir dos seguintes procedimentos:

- i. Ligar o turbidímetro para prévio aquecimento por, no mínimo, 60 min;
- ii. Verificar o posicionamento do foco;
- iii. Verificar o zero do aparelho;
- iv. Pipetar uma alíquota da solução cuja turbidez se deseja conhecer, colocando-a em uma cubeta apropriada;
- v. Introduzir a cubeta no feixe de luz, anotando os resultados.

4.6. Determinação de Mobilidade Eletroforética/Potencial Zeta de Partículas (62-64).

A magnitude e sinal do potencial Zeta (Ψ) de partículas de quartzo e oleato de cálcio em pH=10 foram determinados a partir dos respectivos valores de mobilidade eletroforética apresentados pelas mesmas partículas (módulo e sinal).

A mobilidade eletroforética (U) é determinada através da velocidade (V) de migração de partículas em relação ao gradiente de potencial (E) aplicado. Isto significa dizer que, com a aplicação de uma diferença de potencial entre dois pontos de uma suspensão contendo partículas do mineral em estudo, tais partículas podem apresentar o seguinte comportamento:

- i. Deslocam-se na direção do eletrodo de carga contrária com uma certa velocidade ($V>0$) que pode ser medida experimentalmente. Nesta situação, as partículas apresentam carga interfacial resultante diferente de zero. Se tal carga for positiva, as partículas mover-se-ão para o eletrodo negativo, vice-versa;
- ii. Ficam paradas, ou seja, $V=0$. Neste caso, as partículas apresentam carga interfacial resultante também nula.

Medindo-se a velocidade média (V) das partículas no nível estacionário (*) e conhecendo o gradiente de potencial elétrico aplicado (E), a mobilidade (U) pode ser calculada através da expressão 9.

(*) Região da célula de mobilidade eletroforética suficientemente distante das paredes, onde seguramente não estará ocorrendo interferência de fenômenos de eletrosmose.

$$U = V/E$$

Expressão 9

U = Mobilidade eletroforética ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$);

V = Velocidade das partículas (m s^{-1});

E = Gradiente de potencial (V m^{-1}).

A técnica tradicional usada para se medir a velocidade (V) das partículas é através de medidas do espaço percorrido (por várias partículas) versus o tempo gasto pelas mesmas para percorrer tal espaço. Tudo isto é feito pelo próprio operador, através do uso de objetivas. Trata-se de um procedimento lento que demanda muita paciência e atenção do operador.

Para evitar tais inconvenientes, utilizou-se o equipamento Zetamaster 3000, fabricado pela Malvern Instruments. Tal equipamento mede a velocidade das partículas por espalhamento de laser, sem qualquer interferência do operador. A técnica adotada é a seguinte (64):

- i. Dois feixes de raios laser coerentes se cruzam dentro da célula de mobilidade, gerando um conjunto de franjas de interferência com espaçamento (s) bem conhecido;
- ii. Uma partícula com velocidade (V) que cruza ortogonalmente o sistema de franjas vai gerar espalhamento da radiação laser e, conseqüentemente, uma mudança de frequência (f);
- iii. Mudanças de frequência serão detectadas por um sensor posicionado ao longo de um dos feixes (feixe de referência), que criará uma função de autocorrelação da radiação laser espalhada. Tal função assume forma cossenoidal cuja frequência (f) apresenta um valor característico ($f=Vs$)

para uma determinada velocidade (V) de partícula. Com este artifício, é possível determinar a velocidade das partículas sem necessidade de medidas de espaço/tempo executadas diretamente pelo operador.

O Zetamaster 3000 apresenta célula de mobilidade constituída de um capilar de geometria retangular (50 mm de comprimento e seção transversal de 10 mm²) com dois eletrodos de platina posicionados nas extremidades.

O feixe de laser atravessa a célula no máximo nível estacionário, que ocorre a 17% da espessura do capilar medida abaixo topo.

Utilizando a técnica tradicional, os valores da velocidade (V) das partículas são convertidos para mobilidade eletroforética através da expressão 9. Conhecendo-se módulo e sinal da mobilidade eletroforética das partículas, será possível calcular o módulo do potencial Zeta (Ψ) através da expressão 10. Tal módulo, todavia, deverá ser multiplicado por um fator (F) que é função do produto “ka”, onde “k” é o comprimento recíproco de Debye-Hückel (que é função da força iônica da solução) e “a” é o raio das partículas. O sinal do potencial Zeta é o mesmo apresentado pela mobilidade eletroforética das partículas.

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

Expressão 10

Ψ = Potencial eletrocinético ou Zeta;

U = Mobilidade eletroforética;

η = Viscosidade do meio (água);

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

F = Fator de correção.

A variação do fator F em função de k_a é ilustrada na figura 4.2. O Zetamaster 3000 converte as medidas de mobilidade em potencial Zeta através da expressão 10, aplicando o fator de correção mais adequado para a força iônica utilizada nos ensaios e o diâmetro das partículas. O instrumento executa tais rotinas automaticamente.

As medidas de potencial Zeta de quartzo, através do Zetamaster 3000, foram efetuadas de acordo com a seguinte rotina experimental:

- i. Tomava-se amostra de quartzo com diâmetro menor que 0,037 mm, colocando-a em contato com água destilada por no mínimo 60 min;
- ii. Filtravam-se as amostras imediatamente antes de preparar a suspensão contendo as partículas de quartzo cujo potencial Zeta se desejava determinar;
- iii. Preparavam-se soluções de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações. Tais soluções invariavelmente continham um eletrólito de suporte (NaCl) na concentração de 1×10^{-4} mol/L. O pH era sempre corrigido para pH=10;
- iv. Tomava-se uma pequena porção da massa de quartzo para ser adicionada às soluções com pCa e pH conhecidos;
- v. Injetavam-se as suspensões no Zetamaster 3000;
- vi. Programava-se o equipamento para executar 5 séries de 10 medidas de potencial Zeta. Deste modo, cada resultado constitui a média de 50 medidas;

Figura 4.2. Curva de Variação do Fator de Correção (F) versus Parâmetro "ka" para Partículas Esféricas de Raio "a".
("k" é o comprimento recíproco de Debye-Hückel)

- vii. Após cada medição, injetava-se água destilada para limpar o capilar.

Medidas do potencial Zeta de partículas de oleato de cálcio no Zetamaster 3000 foram executadas de acordo com a seguinte rotina experimental:

- i. Preparavam-se soluções de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações. Tais soluções invariavelmente continham um eletrólito de suporte (NaCl) na concentração de 1×10^{-4} mol/L. O pH era sempre corrigido para pH=10;
- ii. Tomavam-se alíquotas de 90 mL de cada solução, adicionando-se 3 mL de solução de oleato de sódio 1% p/v. Adicionava-se NaOH para acertar pH=10, completando-se o volume da solução para 100 mL em balão volumétrico. Agitava-se o balão para homogeneizar seu conteúdo. Deixava-se o balão em repouso por 15 min;
- iii. Injetava-se o conteúdo do balão no Zetamaster 3000;
- iv. Programava-se o equipamento para executar 5 séries de 10 medidas de potencial Zeta. Deste modo, cada resultado constitui a média de 50 medidas.
- v. Após cada medição, injetava-se água destilada para limpeza do capilar.

4.7. Determinação do Tamanho de Partículas.

O tamanho de partículas com dimensões menores que 1.000 nm (1000 nm = 1 μ m) pode ser determinado através da técnica denominada PCS (Photon Correlation Spectroscopy) que consiste em medir o movimento Browniano de partículas suspensas em um meio líquido, fazendo correlação com o seu tamanho. Tal técnica foi utilizada neste trabalho em virtude de se desejar medir o tamanho de minúsculas partículas de oleato de cálcio que precipitavam através da reação entre os íons cálcio e oleato presentes em solução aquosa. A suspeita de que tais partículas assumiam dimensões submicrométricas foi baseada no notável aumento de turbidez das soluções.

Movimento Browniano é o movimento aleatório de partículas presentes em um meio (líquido ou gás) devido ao bombardeamento que estas sofrem pela ação das moléculas do meio que as circunda. Esse fenômeno é influenciado pela densidade das partículas, seu tamanho, viscosidade do líquido e temperatura.

A velocidade das partículas em movimento Browniano é definida por uma propriedade denominada “coeficiente de difusão translacional” (D) que se relaciona ao diâmetro hidrodinâmico ou diâmetro de Stokes (d_H) das partículas através da equação de Stokes-Einstein (Expressão 11).

$$d_H = [(kT) / (3 \pi \eta D)]$$

Expressão 11

d_H = Diâmetro hidrodinâmico das partículas (ou “diâmetro de Stokes”);

k = Constante de Boltzmann;

T = Temperatura absoluta;

η = viscosidade do fluido onde as partículas se encontram imersas;

D = Coeficiente de difusão translacional.

O aparelho utilizado para as medições de d_H das partículas foi o Zetasizer 3000. Tal equipamento, além de executar determinações de potencial Zeta, também pode ser utilizado para medidas de d_H . Ele usa a técnica PCS através da seguinte maneira:

- i. Quando um feixe de radiação laser encontra partículas em movimento Browniano, a intensidade da radiação espalhada sofrerá flutuações com o tempo e, como consequência, o espectro de frequências dessa flutuação também irá variar (ocorrerá variação de sinais que serão detectados pelos sensores do aparelho);
- ii. A través de um dispositivo denominado “comparador de sinal”, o aparelho mede o grau de similaridade entre a intensidade de sinal em um certo instante “ t ” com tal intensidade medida alguns instantes após “ $t+\Delta t$ ”. O intervalo de tempo varia de 1×10^{-9} segundos até 1×10^{-3} segundos, considerado como tempo infinito ($t = \infty$).
O grau de similaridade é expresso pela função G . Quando $G=0$, não há similaridade de sinal, isto é, as partículas se movimentaram com muita velocidade. Quando $G=1$, ocorreu similaridade perfeita, isto é, as partículas se moveram tão lentamente que um sinal medido em $t=0$ é o mesmo medido num tempo $t = \infty$;
- iii. Quando o tempo varia de $t=0$ até $t=\infty$, G decai linearmente para distribuição de tamanho monodispersa(*) e exponencialmente para distribuição polidispersa;

(*) Distribuição monodispersa é aquela em que todas as partículas presentes na suspensão exibem mesmo diâmetro. Neste caso a variância da distribuição dos diâmetros de Stokes (d_H) das partículas é nula ou muito próxima de zero.

- iv. Partículas de maior tamanho (d_H) movem-se lentamente, isto é: seu coeficiente de difusão translacional (velocidade) será pequeno. Neste caso, o decaimento da função G ocorrerá muito lentamente. Por outro lado, partículas muito pequenas serão muito mais velozes e, conseqüentemente, o decaimento da função G será muito mais rápido.
- v. Através do perfil de decaimento da função G, calculam-se os coeficientes de difusão translacional (D) e, através da expressão 11, os respectivos diâmetros de Stokes (d_H);
- vi. Para cada d_H encontrado estará associada uma intensidade de sinal e não um determinado número de partículas ou massa de partículas que apresentam aquele diâmetro.

A técnica PCS é excelente para amostras monomodais (apresentam somente um único pico de intensidade) e monodispersas (a largura do pico é muito pequena). A técnica apresenta problemas quando a polidispersão é muito intensa (picos muito largos) e a distribuição de tamanhos é multimodal. Neste caso, há que se interpretar os resultados com maior cuidado ou utilizar dispositivos de análise multimodal. O Zetamaster 3000 utiliza uma técnica iterativa denominada CONTIN que oferece várias possíveis soluções para uma distribuição complexa, mostrando no “display” a mais simples.

Um bom parâmetro de controle para o usuário da técnica é a magnitude da largura da distribuição, ou polidispersidade. Tal parâmetro é avaliado através de um índice denominado “polydispersity Index”(PI), que é obtido diretamente do decaimento da função G versus tempo. Esse índice poderia ser interpretado como a variância da distribuição dos diâmetros hidrodinâmicos ou diâmetros de Stokes (d_H). Quanto maior o valor de PI, mais complexa a distribuição.

5. Resultados e Discussão.

Este capítulo foi estruturado de maneira a enfatizar os principais fatores que governam a flotação de quartzo com oleato de sódio (principalmente) e/ou KE[®]883 em pH alcalino. Através de estudo dos mecanismos de interação ácidos graxos/quartzo, é encontrada uma solução simples e econômica para se melhorar a seletividade na flotação apatita/quartzo. Tal solução foi aplicada com sucesso em escala industrial.

5.1. A Influência do pH e pCa no Desempenho dos Coletores Aniônicos.

Três tipos de coletores são hoje utilizados no Brasil, em escala industrial, para executar a flotação aniônica direta da apatita: ácidos graxos, sulfossuccinato de sódio e sarcosinato de sódio. Este último, por ser mais adequado à concentração da apatita de Cajati-SP (que apresenta ganga predominantemente carbonatada), encontra-se fora do escopo deste trabalho.

Os coletores à base de ácidos graxos hoje em uso no Brasil são formados por misturas de ácidos carboxílicos insaturados (principalmente ácidos oleico e linoleico) obtidos do óleo de arroz, soja e até mesmo caroço de uva (5). Nesta pesquisa, adotou-se o oleato de sódio como representante desses coletores.

Apesar dos ácidos graxos e/ou KE[®]883 serem utilizados como coletores de apatita, eles também podem se comportar como coletores de silicatos (quartzo) e este comportamento é ilustrado nas figuras 5.1. e 5.2., onde podemos observar:

Figura 5.1. Recuperação de quartzo versus pH para diferentes concentrações de cálcio em solução (pCa). (Dosagem de oleato de sódio = 400 g/t; concentração de oleato de sódio = 30 mg/L).

Figura 5.2. Recuperação de quartzo versus dosagem de oleato de sódio e KE[®]883.
(pH=10,5 e pCa=2,12 ou pCa=3,12).

- i. Na figura 5.1., mantendo-se constante a dosagem de oleato de sódio (400 g/t), as maiores recuperações de quartzo ocorrem na faixa de pH mais alcalino (maiores pH) e na presença de maiores concentrações de cálcio (menores pCa).

Uma vez que a flotação aniônica direta da apatita é conduzida em $\text{pH} \geq 9,5$, é de se esperar que o quartzo (e por conseqüência outros minerais de ganga silicatados tipicamente encontrados nos minérios brasileiros) apresentem tendência a flotar nesta faixa de pH, contaminando o concentrado final. Essa tendência manifestar-se-á em maior ou menor escala dependendo da concentração de cálcio na polpa;

- ii. Na figura 5.2., para uma mesma concentração de cálcio ($\text{pCa}=2,12$), o KE[®]883 produziu menores recuperações que o oleato de sódio, em toda a faixa de dosagem estudada (de 0 a 1.000 g/t). O significado prático disto é que o ácido graxo apresenta um poder de coleta superior ao KE[®]883; ou seja, trata-se de um coletor menos seletivo.

Trazendo esta informação para uma aplicação prática, podemos dizer que o KE[®]883 poderá ser usado como um substituto ou colaborador do ácido graxo quando existir demanda por maior seletividade na separação apatita/quartzo;

- iii. Na figura 5.2., o KE[®]883 produziu maior recuperação de quartzo em $\text{pCa}=2,12$ que em $\text{pCa}=3,12$. Este comportamento evidencia que tal coletor também tem sua capacidade de flotar quartzo diretamente relacionada à concentração de cálcio presente na polpa.

5.2. Precipitação do Oleato de Cálcio e sua Influência na Flotação.

Com base nos resultados apresentados na Seção 5.1. verificamos que uma maior concentração de cálcio na polpa favorecia a flotação do mineral de ganga (quartzo) com coletores aniônicos. Uma vez que o cálcio já existe em solução quando o coletor é adicionado à mesma, procurou-se estudar e compreender melhor as interações coletor/cálcio no seio da solução e suas conseqüências práticas.

Preparando-se soluções com diferentes concentrações de cálcio, mantendo-se constante o pH (pH=10) e a concentração de oleato de sódio (1×10^{-3} mol/L), observou-se que a turbidez das mesmas variava de acordo com o que se ilustra na figura 5.3.:

- i. Na faixa de pCa compreendida entre $4,12 < \text{pCa} < 6,12$, a turbidez das soluções aumentou com a concentração de cálcio na solução, atingindo um máximo em $\text{pCa}=4,12$ (turbidez = 92 FTU);
- ii. Na faixa de pCa compreendida entre $2,12 < \text{pCa} < 4,12$; a turbidez das soluções, após atingir um máximo em $\text{pCa}=4,12$ (92 FTU); começa a decrescer para níveis de 46-58 FTU.

Sendo o fenômeno da turbidez uma conseqüência direta do espalhamento de raios de luz que se chocam contra partículas de dimensões coloidais (efeito Tyndall), podemos inferir que o aumento de turbidez observado nas soluções quando se aumentou a concentração de cálcio de $\text{pCa}=6,12$ para $\text{pCa}=4,12$ foi devido à precipitação de minúsculas partículas de oleato de cálcio $\text{CaR}(\text{COO})_2$ no seio da solução (no “bulk”).

Figura 5.3. Turbidez de soluções contendo oleato de sódio (1×10^{-3} mol/L) e cálcio em várias concentrações ($6,12 \geq \text{pCa} \geq 2,12$).
($\text{pH}=10,0 \pm 0,1$)

A reação de precipitação do oleato de cálcio a partir do oleato de sódio pode ser escrita de acordo com a expressão 12. O ânion cloreto (Cl^-), que acompanhava o cálcio na preparação das soluções, e o cátion sódio (Na^+) que acompanhava o oleato, formaram NaCl na solução.

Através de cálculos termodinâmicos baseados no produto de solubilidade do oleato de cálcio, podemos comentar:

- i. O produto de solubilidade do oleato de cálcio é: $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{RCOO}^-]^2 = 10^{-15,4}$ (65). Em outras referências bibliográficas, o KPS do sal é reportado como sendo de $\text{KPS}=10^{-15,6}$ (24) e $\text{KPS}=10^{-15,5}$ (22). Pensamos que esses números são convergentes e o valor apresentado por DU RIETZ (65) é mais conservador;
- ii. Pode-se esperar que a reação de precipitação comece a ocorrer quando $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{RCOO}^-]^2 \geq 10^{-15,4}$;
- iii. Devido ao fato do produto de solubilidade do oleato de cálcio depender do quadrado da concentração do ânion oleato ($[\text{RCOO}^-]^2$), pequenos aumentos de dosagem de coletor podem favorecer muito a precipitação do sal, mormente para soluções que apresentem altas concentrações de cálcio (menores pCa);

- iv. Para uma concentração de oleato de 1×10^{-4} mol/L (ou 30 mg/L), será possível ocorrer a precipitação do sal hidrofóbico em concentrações de cálcio tão baixas quanto $pCa=7,4$. Se trabalharmos com uma concentração de oleato 10 vezes maior (1×10^{-3} mol/L), será possível precipitar o sal a partir de concentrações tão baixas quanto $pCa=9,4$.

A curva de variação da turbidez versus pCa (figura 5.3.) apresenta ainda um comportamento bastante elucidativo: a partir do máximo de turbidez obtido em $pCa=4,12$, sua magnitude vai caindo à medida que se aumenta a concentração de cálcio em solução. Isto poderia ser explicado pelo fato de que em concentrações mais altas de cálcio ($pCa < 4,12$), a precipitação do sal vai ocorrer em maior intensidade e, com isto, produzir maior quantidade de partículas (muito provavelmente cristais) em suspensão. A presença de maiores quantidades de oleato de cálcio no sistema favorecerá a formação de cristais maiores e mais desenvolvidos. De acordo com o que foi visto na Seção 4.5., quanto mais grosseira for a granulometria de uma população de partículas, menor será sua capacidade de produzir o efeito Tyndall e, como consequência, suas suspensões apresentarão menor turbidez.

As distribuições dos tamanhos dos cristais de oleato de cálcio obtidos para as suspensões em estudo são apresentadas na tabela 5.1., enquanto que os respectivos boletins de análise granulométrica são apresentados no Apêndice V. Através dos valores apresentados na tabela 5.1., podemos verificar:

- i. As três soluções ($2,12 \geq pCa \geq 4,12$) apresentaram populações de partículas com distribuição de tamanhos (diâmetros hidrodinâmicos ou diâmetros de Stokes) muito diferentes. Isto significa que a concentração de cálcio na solução influencia diretamente na maneira como o oleato de cálcio se forma.

Tabela 5.1. Caracterização Granulométrica das Populações de Partículas de Oleato de Cálcio em Suspensão Aquosa (pH=10).

Parâmetros ↓	Concentração de Cálcio na Solução (antes da precipitação do oleato de cálcio)		
	pCa=2,12	pCa=3,12	pCa=4,12
Diâmetro máximo (nm)(*)	1.968,7	931,0	421,9
Diâmetro mínimo (nm)	1,0	1,0	1,0
Diâmetro médio (nm)	223,5	140,3	231,4
Largura do pico em torno do diâmetro médio (nm)	1.220,2	572,2	183,5
Diâmetro de maior frequência (nm)	526,4	313,3	259,8
Variância ou “Polydispersity Index”(**)	1,00	0,58	0,08

(*) Diâmetros hidrodinâmicos ou de Stokes.

(**) Parâmetro apresentado e discutido na Seção 4.7.

- ii. A solução com $pCa=2,12$ (a mais rica em oleato de cálcio precipitado) apresentou distribuição de tamanhos mais dispersa, isto é, com maior variância. Além disto, tal solução apresentou partículas com diâmetro de Stokes mais grosseiro (diâmetro máximo=1.968,7 nm);
- iii. A solução com $pCa=4,12$ (a mais pobre em oleato de cálcio precipitado) apresentou distribuição de tamanhos (diâmetros de Stokes) mais homogênea, além de partículas com menor diâmetro de Stokes;
- iv. A população de partículas de oleato de cálcio suspensas na solução com $pCa=3,12$ exibiu características intermediárias entre as populações apresentadas pelas soluções com $pCa=2,12$ e $pCa=4,12$.

Uma outra explicação para as diferentes distribuições do diâmetro de partículas de oleato de cálcio obtidas a partir de soluções com diferentes pCa pode vir do comportamento do potencial eletrocinético (potencial Zeta) de tais partículas em função do pCa . Uma ilustração do fenômeno é apresentada na figura 5.4, onde podemos verificar que a magnitude do potencial Zeta das partículas de oleato de cálcio varia de $-63,3$ mV (em $pCa=4,12$) até $-2,1$ mV (em $pCa=1,00$).

De acordo com a teoria DLVO (62), quanto menor for a magnitude do potencial Zeta, menor a barreira energética a ser vencida para que partículas de mesma carga sofram agregação. Deste modo, os maiores diâmetros de partículas apresentados pela solução de $pCa=2,12$ (tabela 5.1.) podem ser, na realidade, o resultado de intenso fenômeno de agregação entre partículas de menor tamanho. Deve-se também considerar que o sal oleato de cálcio apresenta caráter hidrofóbico e, conseqüentemente, suas partículas serão naturais candidatas a sofrerem intensa atração por forças de Van der Waals.

Figura 5.4. Potencial Zeta versus pCa de partículas de oleato de cálcio (pH=10).

Na figura 5.5. apresentamos a recuperação de quartzo versus pCa da polpa de flotação.

A recuperação (R^*) exibida na figura 5.5. é um pouco diferente daquelas que aparecem nas demais figuras desta tese. Isto porque em seu cálculo foi descontada a massa de quartzo que flutou como decorrência do arraste hidrodinâmico que é aqui definido como a recuperação de quartzo obtida em ensaios de flotação executados sem coletor. Partículas que flotaram nesta situação certamente não apresentavam comportamento hidrofóbico. Elas se dirigiram ao concentrado arrastadas pela água que era removida da célula na hora da execução dos experimentos. Ensaios de flotação de quartzo sem coletor mostraram que é realista assumir uma recuperação de 2% como decorrência do arraste hidrodinâmico.

Observando a figura 5.5., veremos que para concentrações de cálcio menores ($pCa > 4,12$) a recuperação de quartzo (R^*) com 400 g/t de oleato de sódio era praticamente nula ($R^* \rightarrow 0$). Somente para $pCa > 4$, ela começou a crescer. Efeito semelhante foi observado com a turbidez das soluções de oleato de cálcio, conforme apresentado na figura 5.3..

Com base nos fenômenos apresentados e discutidos nesta seção, é possível identificar uma relação de causa-efeito entre intensa precipitação de oleato de cálcio no “bulk” acompanhada de um drástico aumento no caráter hidrofóbico da interface quartzo/solução (evidenciada pela maior flotação do mineral).

Como variáveis controladoras da relação causa-efeito, temos a oferta de cálcio (pCa) e a dosagem de coletor (oleato de sódio). As variáveis pH e temperatura, embora muito importantes, foram mantidas constantes: pH = (10) e temperatura na faixa de $(25 \pm 1) ^\circ C$.

Figura 5.5. Recuperação de quartzo versus pCa em pH=10.

[Oleato de sódio = 400 g/t; temperatura = (25 ± 1) °C]

5.3. Mecanismos de Interação entre Quartzo e Oleato de Sódio.

Se pensarmos que a estrutura cristalina do quartzo não contém cátions metálicos hidroxilados para interagir com oleato de sódio (conforme mecanismo apresentado e discutido no Capítulo 2, Seção 2.2.), a transformação de seu caráter hidrofílico em hidrofóbico pela ação do coletor somente poderia ser esperada em função da ocorrência de uma ação cooperativa entre as espécies RCOO^- e/ou:

- i. Cátions metálicos presentes na polpa de flotação (no “bulk”);
- ii. Cátions metálicos adsorvidos especificamente na interface quartzo/solução;

A figura 5.6. corrobora esta hipótese, apresentando a variação do potencial Zeta de partículas de quartzo e oleato de cálcio versus pCa, em pH=10, temperatura de 25°C e na presença do eletrólito de suporte NaCl (1×10^{-4} mol/L). Podemos verificar que:

- i. O cálcio (na forma de CaOH^+), além de ser capaz de diminuir a magnitude do potencial Zeta do quartzo, também é capaz de reverter o seu sinal de negativo para positivo. Um ponto de reversão do sinal do potencial Zeta foi identificado em pCa=1,2. Tal comportamento caracteriza uma adsorção específica e o cálcio adsorvido poderia ser considerado como “membro” efetivo da interface (*) e não um eventual “visitante”;

(*) Segundo Parks (20), cátions CaOH^+ estariam posicionados na região da Dupla Camada Elétrica que fica entre a superfície do mineral e o Plano Interno de Helmholtz. Pugh e Rutland (32) sugeriram o mesmo para CaOH^+ /moscovita.

Figura 5.6. Potencial Zeta versus pCa para partículas de quartzo (na presença e ausência de oleato de sódio 1×10^{-4} mol/L) e partículas de oleato de cálcio. [NaCl (1×10^{-4} mol/L) como eletrólito de suporte e pH=10].

- ii. Partículas de oleato de cálcio sofreram redução na magnitude de seu potencial Zeta em função do aumento da concentração de cálcio no sistema. Todavia, tais partículas não apresentaram reversão de sinal do potencial Zeta até uma concentração de cálcio tão alta quanto 0,1 mol/L ($pCa=1,0$);
- iii. Partículas de quartzo, na presença de oleato de sódio (1×10^{-4} mol/L) e cálcio em variadas concentrações, exibiram uma curva de potencial Zeta versus pCa muito semelhante à apresentada pelas partículas de oleato de cálcio. Este comportamento característico sugere que as partículas de quartzo adquiriram uma “película” em sua superfície capaz de fazê-las se comportar como se fossem partículas de oleato de cálcio.

Segundo reportado em literatura (22), a ação cooperativa cálcio/oleato poderia ser explicada em termos da precipitação do oleato de cálcio (*) na interface quartzo/solução (através do mecanismo de “reação de superfície”) ou no “bulk” (na forma de partículas de $Ca(RCOO)_2$ que apresentam diâmetro de Stokes menor que $1\mu m$) seguida de agregação entre partículas de quartzo e colóides de oleato de cálcio. Vamos visualizar estes dois mecanismos:

- i. No mecanismo da “reação de superfície”, as espécies $RCOO^-$, estando muito próximas da interface e encontrando cálcio nela adsorvido; vão precipitar o oleato de cálcio “in loco”, formando uma película com muitas camadas adsorvidas. Nos resultados apresentados na figura 5.6., essa película fez com que as partículas de quartzo deixassem de se comportar como “quartzo” para se comportar como oleato de cálcio. A grande resposta do quartzo à flotação com oleato de sódio advém dessa película;

(*) Temos que descartar o mecanismo denominado quimissorção, uma vez que, por definição, este mecanismo somente ocorreria com o cálcio que fosse membro da rede cristalina do mineral (como no caso da apatita, fluorita, etc.).

- ii. No mecanismo de “precipitação no bulk”, o oleato de cálcio se formaria no “bulk” na forma de minúsculas partículas hidrofóbicas (diâmetro de Stokes menor que $1\mu\text{m}$). Essas minúsculas partículas (colóides) agregar-se-iam às partículas de quartzo através de um fenômeno do tipo “slime coating”.

Segundo a teoria DLVO (62), partículas se agregam quando as forças de dispersão (advindas de repulsão eletrostática e grau de hidratação) são superadas por forças atrativas (forças de London/ligações hidrofóbicas). Colóides hidrofóbicos de Ca(RCOO)_2 e partículas de quartzo hidrofobizadas por “reação de superfície” oferecem condições favoráveis para ocorrência do fenômeno da agregação.

Na tentativa de verificar qual dos dois mecanismos estava ocorrendo em maior extensão, executaram-se alguns experimentos práticos cujos resultados se encontram na tabela 5.2.. A maneira como tais experimentos foram conduzidos pode ser assim descrita:

- i. Quartzo foi flotado na etapa “rougher” com oleato de sódio (400 g/t) em $\text{pH}=10$, usando água com $\text{pCa}=2,12$. Tal procedimento é considerado padrão para os ensaios de flotação, conforme apresentado no Capítulo 4, Seção 4.3.);
- ii. O produto flotado no “rougher” foi submetido a alguns procedimentos usados para tentar remover o coletor da superfície das partículas. Eles serão apresentados nos itens subsequentes;
- iii. No Procedimento A, a polpa que flotou no “rougher” foi filtrada. A solução filtrada foi recolhida em um béquer, seu pH foi corrigido para 10 e a mesma foi reservada para uso futuro. A torta retornou à célula de flotação e recebeu 1,2 L de água destilada em ebulição. As partículas de quartzo foram assim condicionadas com essa água fervente por 10 minutos em rotação de 1.100

rpm. Após esse condicionamento, a água fervente foi descartada. A massa de quartzo permaneceu na célula de flotação e foi resfriada para 24-25°C. A solução que havia flotado no “rougher” e estava guardada no béquer foi novamente misturada à massa de quartzo. Executou-se, então, a etapa “cleaner”. A água fervente foi utilizada para solubilizar o oleato de cálcio que se formou na interface por “reação de superfície” (22);

Tabela 5.2. Recuperação de Quartzo na Flotação “Cleaner” versus Procedimentos Visando à Dessorção do Coletor.

Procedimentos	Recuperação de Quartzo na Etapa “Rougher”	Recuperação de Quartzo no “Cleaner”
A	50±2	22%
B		16%
C		45%
D		44%
E		75%
F		68%

- iv. No procedimento B, agiu-se exatamente como no Procedimento A, exceto pelo fato de que se executou a lavagem do concentrado “rougher” em temperatura ambiente (24-25 °C). A lavagem em baixa temperatura, sob atrição, era para remover partículas coloidais de oleato de cálcio da interface quartzo/solução que haviam sido formadas pelo mecanismo de “precipitação no bulk”, seguida de agregação/“slime coating”;
- v. Os procedimentos C e D foram caracterizados por executar a atrição da polpa “cleaner” (com 20% de sólidos), utilizando-se rotação de 1.200 rpm durante um intervalo de 1 minuto (Procedimento C) ou 5 minutos (Procedimento D).

O objetivo do ensaio era verificar se as forças de cisalhamento geradas pela atrição eram capazes de remover (total ou parcialmente) as minúsculas partículas de oleato de cálcio ancoradas na superfície do quartzo pelo mecanismo de “bulk precipitation” (seguido de agregação/“slime coating”). Nestes dois procedimentos, não foi executada lavagem do concentrado “rougher”; isto é, se alguma partícula de oleato de cálcio estava na superfície do quartzo e foi removida pela atrição, ela permaneceu na polpa para sofrer readsorção (caso esta fosse favorável);

- vi. Os procedimentos E e F foram exatamente iguais a C e D. A diferença residiu apenas na rotação (que foi aumentada para 1.500 rpm). No procedimento E o condicionamento foi executado por 1 minuto, enquanto que no procedimento F o tempo de condicionamento foi de 5 minutos.

Com base nos resultados exibidos na tabela 5.2., é importante observar que os procedimentos A e B foram capazes de reduzir a recuperação de quartzo da etapa “cleaner” de 50% para níveis de 16 a 22%, mas não para zero. Isto mostra que existem dois tipos de oleato de cálcio presentes na interface quartzo/solução:

- i. Um tipo de oleato de cálcio tão firmemente “ancorado” na interface que uma lavagem por 10 minutos com água fervente não foi capaz de remover completamente. Com certeza, se fossem adotados tempos maiores, seria possível completa remoção. Este tipo de oleato de cálcio estava ancorado pelo mecanismo de “reação de superfície”, mencionado por Finkelstein (22);
- ii. Outro tipo de oleato de cálcio estava “ancorado” na interface como o resultado de forças mais tênues (ligações hidrofóbicas + coagulação); haja visto que foi facilmente removido a frio (25 °C), usando-se rotação de 1.100 rpm. Esse tipo de oleato de cálcio foi precipitado no “bulk” na forma de partículas coloidais que posteriormente se

agregaram às partículas de quartzo. O mecanismo responsável por esta interação é o que Finkelstein (22) chamou de “bulk precipitation” ou “precipitação no bulk”.

O mecanismo de “precipitação no bulk” desempenha um papel importante na fixação do coletor na superfície do quartzo porque:

- i. Os procedimentos C e D mostraram que a recuperação de quartzo na etapa “cleaner” foi semelhante à obtida na etapa “rougher”: 50% versus 45-44%. Este comportamento mostra que as partículas de quartzo mantiveram-se agregadas aos colóides de oleato de cálcio num meio com atrição moderada (1.100 rpm);
- ii. Os procedimentos D e E mostraram que uma atrição mais intensa (1.500 rpm) da polpa “cleaner” propiciou um considerável aumento na recuperação de quartzo nesta etapa. De fato, a recuperação subiu de um patamar de 45% (atrição a 1.100 rpm) para outro de 68-75% (atrição a 1.500 rpm). Neste caso, presumimos que a maior agitação oferecida à polpa foi capaz de aumentar a taxa de colisão entre colóides de oleato de cálcio precipitados no “bulk” e partículas de quartzo parcialmente “recobertas” por oleato de cálcio precipitado por mecanismo de “reação de superfície”. Interações de Van der Waals (forças de London) entre ambas as espécies hidrofóbicas (quartzo hidrofobizado + oleato de cálcio) aumentariam a quantidade de coletor adsorvido e, conseqüentemente, a recuperação de quartzo. Este mecanismo foi postulado por Bahr (66) durante os anos 60.

Outra maneira de elucidar os mecanismos de interação entre ácidos graxos e quartzo é através do modo de adição dos ácidos graxos na polpa de flotação. A prática industrial tem mostrado que estes podem ser dosados sob a forma saponificada ou “in natura”. Não obstante, a adoção de uma ou outra prática irá trazer conseqüências muito importantes:

- i. Quando os ácidos graxos são dosados “in natura”, eles são saponificados lentamente na polpa de flotação e, desta forma, não geram de imediato grande quantidade de íons oleato (RCOO^-) para serem precipitados com o cálcio através de um mecanismo do tipo “bulk precipitation”;
- ii. Quando os ácidos graxos são dosados na forma saponificada, as espécies RCOO^- entram no sistema imediatamente “prontas” para reagir com o cálcio existente em solução. Espera-se, desta forma, que uma quantidade considerável da matéria ativa do coletor (RCOO^-) seja imediatamente precipitada na forma de oleato de cálcio, criando condições para que o mecanismo de adsorção denominado “precipitação no bulk” seja favorecido.

Executando-se a flotação de quartzo com ácido oleico “in natura” versus saponificado (dosagem de 400 g/t), em $\text{pH}=10$, usando água com $\text{pCa}=2,62$ e $\text{pCa}=3,12$, obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 5.3..

Tabela 5.3. Desempenho da Flotação de Quartzo com Ácidos Graxos (400 g/t)
Dosados na Forma Saponificada versus “in Natura” ($\text{pH}=10$).

Modo de Dosagem	pCa	Recuperação (%)
Sabão (RCOO^-)	2,65	48
“In natura” (RCOOH)	2,65	45
Sabão (RCOO^-)	3,12	28
“In natura” (RCOOH)	3,12	25

Através dos resultados apresentados na tabela 5.3., podemos verificar que o coletor dosado na forma de sabão produz maior recuperação de quartzo do que na forma natural. Possivelmente, a maior concentração inicial de espécies RCOO^- introduzidas na polpa através da forma saponificada propicia uma mais intensa hidrofobização da superfície das partículas de quartzo em virtude de dois mecanismos que se somam:

- i. Ocorrência do mecanismo de reação de superfície produzindo “regiões de hidrofobicidade” (“patches”) na interface quartzo/solução;
- ii. Agregação entre partículas de quartzo (que exibem algumas regiões hidrofóbicas em sua superfície) e colóides de oleato de cálcio presentes na polpa que foram formados por “precipitação no bulk”.

A adição do coletor na forma natural gerou menores recuperações de quartzo do que na forma saponificada. Uma explicação baseada exclusivamente na experiência pessoal do Autor e algumas poucas informações obtidas da referência (39) pode ser apresentada:

- i. Ácido oleico é muito pouco solúvel em água [$\text{KPS} = 10^{-12,6}$ (67)], além de exibir um baixo HLB (equilíbrio hidrofílico/lipofílico). Ao ser adicionada à polpa, tal substância inicialmente assumirá a forma de lentes de óleo imiscíveis em água que, em virtude das tensões de cisalhamento experimentadas pela polpa (submetida a rotação), serão mecanicamente destruídas, produzindo gotículas de óleo dispersas no meio;
- ii. As gotículas de óleo (ácido oleico), em pH alcalino, ao entrarem em contato com o cálcio existente na solução, experimentam a formação de uma fina

“crosta” de oleato de cálcio em sua superfície, atrasando a cinética da reação de saponificação;

- iii. As gotículas de ácido oleico recobertas por uma “crosta” de oleato de cálcio, ao sofrerem colisões com partículas de quartzo suspensas na polpa, transferem espécies RCOOH , RCOO^- e Ca(RCOO)_2 diretamente para a interface quartzo/solução, sem grande participação dos íons cálcio presentes no “bulk”;
- iv. A destruição da crosta de oleato de cálcio permite que o processo de saponificação reinicie e, conseqüentemente, sejam liberados mais íons RCOO^- para polpa até que uma nova crosta de oleato de cálcio seja criada, estancando o processo de saponificação e reiniciando o ciclo que já foi descrito.

O fato dos ânions oleato (RCOO^-) serem liberados para polpa lentamente vai trazer benefícios para a seletividade do sistema apatita/quartzo porque a precipitação de oleato de cálcio no “bulk” será reprimida pela escassez desses ânions na solução para reagir com o cálcio existente (*). Isto ainda permitirá que tais ânions cheguem:

- i. Até a interface apatita/solução, produzindo oleato de cálcio quimissorvido. Tal forma de adsorção é aquela que proporciona maior estabilidade para o filme adsorvido, garantindo para o mineral de minério as melhores condições termodinâmicas para interagir com bolhas de ar e flotar;

(*) Importante observar que o oleato de cálcio é muito pobre em cálcio e muito rico em oleato: 12,5% de cálcio versus 87,5% de oleato. Deste modo, é necessário existir muito mais oleato em solução do que cálcio para ocorrer a precipitação do Ca(RCOO)_2 . Tudo isto também está coerente com o produto de solubilidade do sal: $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{RCOO}^-]^2 \geq 10^{-15,4}$; isto é, a concentração de oleato está elevada ao quadrado.

- ii. Até a interface quartzo/solução para formar oleato de cálcio precipitado na forma de “reação de superfície”. Por tudo o que colocamos neste capítulo, esta forma de adsorção não parece ser aquela que ocorre em maior extensão com tal mineral. Deste modo, espera-se que o quartzo flote com menor intensidade quando tal mecanismo prevalecer.

Com base em tudo que foi dito, a adição do coletor no sistema na forma “in natura” produz maior seletividade na flotação, isto é, resulta em menor recuperação de minerais de ganga (silicatos) e ao mesmo tempo cria condições mais favoráveis para a flotação de apatita. Talvez seja por isto que o professor José Luís Beraldo fazia apologia do uso do coletor na forma “in natura”, explicando o fenômeno com base na grande capacidade do “sabão nascente” flotar apatita em detrimento da ganga. Há que se estudar muito ainda para se compreender totalmente o fenômeno.

5.4. Separação Apatita/Quartzo por Flotação: Papel do Amido.

Conhecendo os prováveis mecanismos de fixação do oleato na interface quartzo/solução, foi necessário estudar como o amido, depressor “oficial” do Processo Copebrás, atuava no sistema apatita/quartzo na presença dos íons cálcio. Devido à dificuldade na obtenção de grandes quantidades de apatita pura para ensaios de flotação em bancada, optou-se por utilizar a microflotação em tubo de Hallimond modificado.

Tratando-se de uma abordagem que trabalha com massas muito pequenas dos minerais (0,8 g), os resultados deverão ser avaliados com maior cautela na hora de tentar aplicá-los na prática. Por outro lado, não havia outro meio rápido e econômico para se abordar o tema.

Ensaios de microflotação com os minerais apatita e quartzo do minério MP na presença de amido (em concentração variável) e oleato de sódio (30 mg/L) em $\text{pH}=10,2$ e $\text{pCa}=2,12$ mostraram que (figura 5.7.):

- i. A apatita sofreu depressão pela ação do amido. Este comportamento está coerente com a teoria porque a interface apatita/solução, em $\text{pH}=10,2$, apresenta sítios MOH ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$) capazes interagir com moléculas de amido segundo o modelo OH/MOH (42-47). Todavia, restrições de cunho estereoquímico (48) impedem que a ação depressora do amido se manifeste de forma muito intensa em baixas concentrações (<200 mg/L). Por outro lado, na presença de altas concentrações de amido (>300 mg/L), a depressão da apatita se manifesta de forma mais acentuada, fazendo com que ocorra nítida diminuição de sua a flotabilidade;

Figura 5.7. Flotabilidade dos minerais apatita e quartzo versus concentração de amido (concentração de oleato=30 mg/L; pH=10,2 e pCa=2,12).

- ii. A apatita interagiu com as espécies coletoras em intensidade tal que foi possível obter flotabilidades que variaram entre 65-72% para baixas concentrações de amido (<200 mg/L) e flotabilidade de somente 35% em alta concentração de amido (348 mg/L). Este comportamento também está coerente com a literatura (22)(24)(25), uma vez que os íons MOH e MOH_2^+ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}$) da rede cristalina da apatita podem interagir com espécies $\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-$ através do mecanismo de quimissorção e ainda: o cálcio existente na polpa ($\text{pCa}=2,12$) pode participar de reações de precipitação com espécies RCOO^- na interface (mecanismo de “reação de superfície”) ou no seio da solução, isto é, precipitação no “bulk” com posterior agregação;

Observando ainda a figura 5.7., veremos que o quartzo interagiu com o coletor em intensidade tal que resultou na sua flotação. Tal flotabilidade variou de 34% (na ausência de amido) a 12% (na presença de 348 mg/L de amido).

Com base neste comportamento e também nas informações obtidas em literatura, poderemos fazer algumas considerações teóricas importantes:

- i. A adsorção do coletor na interface quartzo/solução certamente aconteceu através da influência dos íons cálcio existentes no sistema ($\text{pCa}=2,12$) através dos mecanismos de reação de superfície e “bulk precipitation”, de acordo com o que foi apresentado e discutido na Seção 5.3.;
- ii. É inegável que a flotabilidade do quartzo caiu com o aumento da concentração de amido, todavia a literatura não apresenta informações convincentes de que o amido se adsorveu na interface quartzo/solução através de um mecanismo que envolva o íon cálcio (42-47). O assunto é tão controverso e também tão relevante que será abordado separadamente na Seção 5.5..

A seletividade da flotação para o sistema apatita/quartzo (*) também oferece algumas informações muito importantes:

- i. Para baixas concentrações de amido (<200 mg/L), a janela de seletividade permaneceu na faixa de 38-40%, enquanto que para concentração mais alta de amido (348 mg/L) a janela caiu para 23%;
- ii. A queda da seletividade com o aumento da concentração de amido é um forte indicativo de que não adianta aumentar a concentração desta substância na polpa de flotação para deprimir somente o quartzo. De fato, em altas concentrações de amido, a apatita também sofre acentuada depressão. É necessário, então, buscar outros meios para melhorar a seletividade do sistema.

Para complementar as informações obtidas através de ensaios de microflotação, usaremos algumas informações de cunho prático:

- i. A tentativa de aumentar a dosagem de amido para deprimir os silicatos foi exaustivamente executada pela Copebrás com insucesso. Razão pela qual sentiram a necessidade de buscar ajuda de um consultor;
- ii. Dosagens muito altas de amido via de regra diminuem a recuperação da apatita de Cajati-SP (10).

(*) A seletividade foi estimada através da “janela” de seletividade do sistema. Esta foi calculada através da diferença entre as flotabilidades individuais de ambos os minerais para cada concentração de amido ensaiada.

5.5. Influência do Cálcio na Ação Depressora do Amido.

Ensaio de flotação com quartzo, na presença de amido (dosagem variada), oleato de sódio (400 g/t) e polpa contendo diferentes concentrações de cálcio (pCa variável) foram executados em escala de bancada em pH=10. Os resultados são apresentados na figura 5.8., onde podemos observar que a ação depressora do amido sobre o quartzo varia com o pCa da polpa da seguinte maneira:

- i. Para a situação em que não se usou amido (0g/t), a curva de recuperação versus pCa começou a crescer exponencialmente a partir de pCa=4,12;
- ii. Para a situação em que se usou amido na dosagem de 400 g/t, a curva de recuperação versus pCa somente começou a crescer em pCa=2,62. Isto quer dizer que, na presença de amido, foi necessário existir mais cálcio em solução para que o coletor promovesse a flotação do mineral;
- iii. Para dosagens ainda maiores de amido (800 e 1.600 g/t), a concentração de cálcio necessária para que o coletor promovesse a flotação do quartzo foi de pCa=2,12.

Através dos resultados apresentados na figura 5.8. ficou claro que o coletor demandou quantidades crescentes de cálcio para conseguir flotar quartzo na presença de também crescentes quantidades de amido. Este comportamento sugere que o cálcio existente na polpa esteja sendo consumido pelo amido que foi adicionado. Faltando cálcio em solução (que foi consumido pelo amido), o coletor não poderia precipitar oleato de cálcio nem no “bulk” nem na interface quartzo/solução, modificando seu caráter de hidrofílico para hidrofóbico. Daí a queda na recuperação de quartzo na presença de amido.

Figura 5.8. Recuperação de quartzo versus pCa para várias dosagens de amido.
(Coletor=400 g/t, pH=10)

A constatação de que o cálcio presente na polpa de flotação estaria sendo consumido pelo amido é suportada por medidas de condutância específica (ou condutividade elétrica) de soluções que contêm quantidades variadas de cálcio e amido (figuras 5.9., 5.10 e 5.11.).

A figura 5.9. apresenta o comportamento da condutância específica (condutividade elétrica) de soluções versus concentração de cálcio (pCa) na presença de uma quantidade fixa de amido (88mg/L), em pH=10. Podemos verificar que:

- i. Para baixas concentrações de cálcio (pCa=6), existe uma grande diferença de condutividade entre a solução que contém amido e aquela que não contém;
- ii. A baixa condutividade apresentada pela solução sem amido pode ser explicada pela pequena presença de cálcio em solução (pCa=6);
- iii. A maior condutividade apresentada pela solução com pCa=6 que contém amido pode ser explicada pela ionização dos grupos OH existentes na estrutura do mesmo. Tal ionização apresenta $pK \sim 10^{-12}$ (68), o que significa dizer que em pH=10, para cada 100 grupos hidroxila presentes na estrutura molecular do amido, aproximadamente 99 deles estarão exibindo a forma não-iônica ($|\text{—OH}$), enquanto que somente 1 deles estará exibindo a forma ionizada ($|\text{—O}^-$). Parece pouco, mas havemos de considerar que 1 mol de amido pode apresentar massa da ordem de 1,5 milhão de gramas (68);
- iv. Para altas concentrações de cálcio, a condutividade das soluções que contêm amido é aproximadamente a mesma para soluções que não contêm. Este fato sugere que amido e cálcio estejam interagindo em solução, muito provavelmente para formar o complexo $[|\text{—O—Ca}]^+$. Esta hipótese encontra suporte na literatura (40)(44)(68).

Figura 5.9. Condutância específica de soluções versus concentração de cálcio (pCa) na ausência e presença de uma quantidade fixa de amido (88mg/L). (pH=10 $\pm$ 0,1).

5.10. Condutância específica de soluções versus concentração de amido na presença de $2,4 \times 10^{-3}$ moles de CaCl_2 e $\text{pH}=(10,0 \pm 0,1)$.

5.11. Condutância específica de soluções versus concentração de amido na presença de $7,6 \times 10^{-3}$ moles de CaCl_2 , $\text{pH}=(10,0 \pm 0,1)$.

Se amido e cálcio interagem em solução para formar um complexo amido/cálcio, poderíamos preparar uma solução contendo certa quantidade de cálcio conhecida e titular tal solução com amido, monitorando a condutividade da solução. Isto foi executado para duas soluções: uma com $pCa=2,12$ e outra com $pCa=2,62$. Os resultados são apresentados nas figuras 5.10. e 5.11..

Em ambas as figuras 5.10. e 5.11., podemos verificar que a reta condutância x concentração de amido muda de inclinação em um ponto crítico onde estaria ocorrendo a máxima complexação do cálcio presente em solução. Após atingida tal concentração, a condutividade elétrica da solução começa a crescer com maior intensidade porque todo o amido extra adicionado à solução não mais estaria complexando o cálcio e sim na forma disponível para conduzir corrente elétrica. Tais pontos críticos são apresentados na tabela 5.4., onde podemos verificar que a máxima complexação do cálcio presente em soluções com $pCa=2,12$ ocorreu através da adição de 100 mg/L de amido; enquanto que para soluções com $pCa=2,62$ tal concentração foi da ordem de 40-50 mg/L.

Tabela 5.4. Concentrações de Amido Equivalentes à Máxima Complexação do Cálcio Presente em Soluções.

Concentração de Cálcio em Solução		Concentração Equivalente de Amido para Máxima Complexação do Cálcio mg/L
mol/L	mg/L	
$2,4 \times 10^{-3}$	96	~40-50
$7,6 \times 10^{-3}$	304	~100

Voltando à figura 5.8., veremos que as dosagens de amido testadas (400, 800 e 1.600 g/t) correspondem às respectivas concentrações de 120, 240 e 480 mg/L, respectivamente. Comparando tais concentrações com os valores da tabela 5.4., podemos verificar que:

- i. Para uma concentração de cálcio de $2,4 \times 10^{-3}$ mol/L ($pCa=2,62$) na polpa de flotação, bastava uma concentração de amido de 40-50 mg/L para proporcionar uma máxima complexação do cálcio existente no sistema (tabela 5.4.). A flotação de quartzo, neste pCa , independentemente da dosagem de amido (120-480 mg/L), foi muito baixa (recuperação $\leq 10\%$). Provavelmente devido a existência de pouco cálcio disponível para interagir com o coletor;
- ii. Para uma concentração de cálcio de $7,6 \times 10^{-3}$ mol/L ($pCa=2,12$) na polpa de flotação, bastavam 100 mg/L de amido para proporcionar uma máxima complexação dessa espécie (tabela 5.4.). A concentração de amido utilizada na flotação (120 mg/L), apesar de ser 20% superior à concentração de máxima complexação, proporcionou recuperação de 33%. Isto pode significar que existia cálcio em solução além da capacidade do amido de complexá-lo ou que o coletor, ao ser adicionado à polpa, foi capaz de reverter a complexação cálcio/amido. Tais conjecturas, todavia, demandam um número maior de experimentos.

Devemos nos lembrar que em sistemas de flotação reais a polpa contém apatita, barita, óxidos e silicatos. O amido, ao entrar em solução, terá que se distribuir entre as interfaces apatita/solução, óxidos/solução e ainda complexar os hidroxocomplexos ($CaOH^+$, $MgOH^+$, etc.) presentes em solução. Aumentar muito a dosagem de amido para complexar o cálcio pode significar em aumentar drasticamente a depressão de apatita (figura 5.7.). Certamente não era esta a solução para o problema da Copebrás.

5.6. Papel dos Tensoativos Não-Iônicos na Flotação de Quartzo.

Na impossibilidade de deprimir os silicatos com amido sem necessariamente deprimir também o mineral de minério (apatita) e sabendo que a maior ou menor resposta do quartzo à flotação com ácidos graxos estava associada a uma relação de causa-efeito com a precipitação de oleato de cálcio no “bulk” (principalmente) e na interface quartzo/solução (secundariamente), tentou-se utilizar uma estratégia diferente para solução do problema:

- i. Encontrar um agente modificador que fosse capaz de criar condições bastante favoráveis à associação dos ânions RCOO^- no seio da solução. Em outras palavras, que diminuísse a concentração micelar crítica (cmc) do coletor;
- ii. Diminuindo a cmc do coletor, seria possível executar flotação com a mesma dosagem (g/t) ou concentração (mg/L) de coletor, todavia com menor atividade do mesmo na polpa. Isto significa dizer que os ânions RCOO^- estarão realmente presentes no sistema em uma certa concentração, todavia; por estarem associados a outras espécies no “bulk”, não estarão livres/disponíveis para reagir com o cálcio existente. Aí está uma prova prática da diferença entre concentração e atividade!;
- iii. Uma maior associação dos ânions RCOO^- no “bulk” reduziria a oferta de tais espécies para reagir com o cálcio existente em solução, diminuindo a precipitação do oleato de cálcio;
- iv. Inibindo-se a formação do oleato de cálcio no “bulk”, eliminaríamos a causa da flotação de quartzo com oleato de sódio;

5.6.1. Escolha do Tensoativo Não-Iônico e do Grau de Etoxilação.

Com base nessas premissas e na experiência prévia do Autor, decidiu-se pelo uso de álcoois graxos (ROH) com cadeia de tamanho C10/C12 ou ainda nonilfenol (cadeia de tamanho C9 + anel benzênico + OH). Não foi necessário verificar experimentalmente a queda da concentração micelar crítica dos coletores (ácidos graxos) na presença desses tensoativos não-iônicos em virtude da literatura corrente oferecer resultados muito convincentes do fenômeno (39)(41)(69).

Tanto para os álcoois como para o nonilfenol, os grupos funcionais (OH no álcool ou benzeno + OH no fenol) não possuíam polaridade suficiente para arrastar cadeias hidrocarbônicas de extensão tão longa em um meio tão polar como a água. Esta característica confere às moléculas desses reagentes um HLB (equilíbrio hidrofílico/lipofílico) muito baixo, impedindo sua completa solubilização em água (41)(69).

Para resolver o problema do baixo HLB, a indústria química faz uso de reações com óxido de etileno (C_2H_4O), reações de etoxilação, visando aumentar o caráter polar dos álcoois/nonilfenol e, como consequência, seu HLB (41)(69).

A escolha do número de moles de óxido de etileno (OE) adequado para uma determinada aplicação industrial é um dos pontos fundamentais para se obter sucesso. Para solução do problema, o autor escolheu testar nonilfenol etoxilado com 1,8 moles de OE (Renex[®]18 da Oxiteno); 4 moles de OE (Arkopal[®]N040 da Clariant) e 6 moles de OE (Arkopal[®]N060 da Clariant).

Apesar de todos os três produtos (Renex[®]18, Arkopal[®]N040 e Arkopal[®]N060) terem apresentado boas perspectivas em testes preliminares de flotação com quartzo, aqueles com 4 e 6 OE causaram geração excessiva de espuma, o que desencorajou o seu uso. A desvantagem apresentada pelo Renex[®]18 foi a sua

difficuldade de se dissolver em água (o que já era esperado em função de sua mais baixa etoxilação).

Alguns álcoois etoxilados, como o Eumulgin®IT-30 (álcool graxo etoxilado com 3 OE produzido pela Henkel), não produziram a ação modificadora desejada, o que gera motivação para pesquisas futuras. O mau desempenho do Eumulgin®IT-30 pode estar associado a sua cadeia ramificada, o que lhe confere um papel mais condizente com o de um agente espumante do que propriamente o de um agente “protetor” do coletor contra o cálcio presente na polpa (agente modificador).

5.6.2. Ensaio de Flotação com Nonilfenol Etoxilado.

Executaram-se ensaios de flotação com quartzo, pH=10, usando-se oleato de sódio (400g/t) + Renex®18 e KE®883 (400 g/t) + Renex®18 na ausência de amido e pCa=2,12. O agente modificador Renex®18 foi dosado na polpa antes da chegada do coletor, por um tempo de condicionamento de 1 minuto. Os resultados são apresentados na figura 5.12. , onde podemos observar que:

- i. A flotação de quartzo com oleato de sódio (400 g/t) sofreu queda bastante acentuada pela ação do agente modificador Renex®18. Um mínimo de recuperação de quartzo (32%) foi obtido para dosagem de Renex®18 entre 180 e 300 g/t. A queda da recuperação de quartzo com a ação do Renex®18 foi de 63%!
- ii. A flotação de quartzo com KE®883 (400 g/t) não sofreu queda pela ação do agente modificador Renex®18, em toda a faixa de dosagem testada (de 0 a 370 g/t). Pelo contrário, a presença do agente modificador foi capaz de aumentar a recuperação de quartzo de 52% para um patamar de 70-72%.

Figura 5.12. Recuperação de quartzo versus dosagem de Renex®18 na presença dos coletores KE®883 (600 g/t) e oleato de sódio (400 g/t).

(pH=10, pCa=2,12).

(Renex®18 adicionado antes do coletor e condicionado por 1 min.)

É do conhecimento do Autor que o coletor KE[®]883 possui em sua formulação um tensoativo não-iônico. Certamente será este o motivo pelo qual a adição do Renex[®]18 foi inócua.

Após verificação do sucesso do Renex[®]18 como agente modificador na flotação de quartzo com oleato de sódio, passou-se a pesquisar qual seria a melhor maneira de dosá-lo: antes do coletor (figura 5.12.), junto com o coletor e após o coletor. Obviamente a última opção entrou apenas para verificação dos mecanismos de atuação do modificador. Os resultados são apresentados na tabela 5.5..

Tabela 5.5. Influência do Modo de Adição do Renex[®]18 (185g/t) na Flotação Aniônica do Quartzo com Oleato de Sódio (400 g/t), pH=10.

Modo de Adição	Recuperação de Quartzo (%)
Renex [®] 18 adicionado antes do coletor Condicionamento com Renex [®] 18= 1 min. Condicionamento com coletor = 1 min.	33
Renex [®] 18 adicionado junto com o coletor (*) Condicionamento conjunto por 1 min.	46
Renex [®] 18 adicionado junto com o coletor (**) Condicionamento conjunto por 1 min.	64
Renex [®] 18 adicionado depois do coletor Condicionamento com coletor = 1 min Condicionamento com Renex [®] 18= 0 min.	45
Ausência de Renex [®] 18	52±2

(*) Oleato e Renex[®]18 estão juntos desde o momento da saponificação.

(**)Oleato e Renex[®]18 estão juntos somente após a saponificação.

Julgando pelos resultados apresentados na tabela 5.5., veremos que:

- i. A adição do agente modificador (Renex[®]18) antes do coletor produziu as menores recuperações de quartzo. Isto é altamente desejável e indica que o tensoativo não-iônico, ao ser adicionado à polpa, prepara o “ambiente” para chegada do coletor;
- ii. A adição do agente modificador (Renex[®]18) depois do coletor não é tão efetiva, uma vez que a precipitação de oleato de cálcio já ocorreu;
- iii. A adição do agente modificador (Renex[®]18) juntamente com o coletor apresenta duas nuances interessantes no que concerne à formação dos agregados ROH/RCOO⁻ em solução (micelas mistas). Quando o coletor é saponificado juntamente com o Renex[®]18, as micelas mistas já se encontram formadas quando o coletor é adicionado na polpa. O efeito sobre a flotação de quartzo é mínimo.

Por outro lado, quando o Renex[®]18 é misturado ao coletor após sua saponificação, a recuperação de quartzo apresenta considerável aumento. Há que se estar atento para esses fatos na hora de aplicar o produto na usina de concentração.

5.6.3. Influência do Renex®18 na Precipitação do Oleato de Cálcio.

Soluções com $pCa=2,12$ e $pCa=3,12$ foram preparadas, adicionando-se a elas primeiramente Renex®18 (62 mg/L) e depois oleato de sódio (30 mg/L). Ocorreu precipitação do oleato de cálcio em ambas as situações, todavia os resultados merecem ser discutidos à luz de uma séria dificuldade experimental encontrada na hora de adicionar Renex®18 às soluções. Devido a seu baixo HLB, o produto forma uma mistura heterogênea óleo/água.

Para contornar o problema, o Renex®18 foi adicionado em um copo de liqüidificador e submetido a intensa emulsificação mecânica por 30 minutos. Esperava-se, com isto, que as altas tensões cisalhantes existentes no meio criassem gotas de diâmetro muito pequeno (coloidal). Isto de fato ocorreu, haja visto que a turbidez da emulsão cresceu drasticamente (observação visual).

Apesar de resolvido o problema da incompatibilidade Renex®18/água, outro sério problema experimental ocorreu: uma parte da massa de Renex®18 ficou aderida às paredes do liqüidificador. Para contornar este novo problema, trabalhou-se com concentrações nominais de Renex®18 (62 mg/L) bem superiores às do coletor (30 mg/L) para que uma parte ficasse aderida às paredes e outra disponível para ser “protetora” do coletor. Se imaginarmos que metade da massa de Renex®18 ficou aderida às paredes do liqüidificador, teríamos concentrações finais de Renex®18 (31 mg/L) mais compatíveis com as do coletor (30 mg/L). Todas estas considerações são meras conjecturas. Faltava prova definitiva de que existia realmente Renex®18 em solução e não só nas paredes do liqüidificador.

Tentando obter tal garantia, mediu-se a tensão superficial da solução contendo Renex®18 (62 mg/L + oleato de sódio 30 mg/L) versus oleato de sódio puro (30 mg/L) e foi possível verificar considerável diminuição na magnitude dessa grandeza. Por isto, podemos dizer com firmeza que as experiências executadas com a solução

Renex®18 (62 mg/L) + oleato de sódio (30 mg/L) continham o primeiro componente em solução. Por outro lado, não temos certeza da exata quantidade de Renex®18 que estava presente na solução. Sem dúvida, uma considerável parte da massa adicionada ficou aderida às paredes do liquidificador e não se incorporou ao sistema.

A precipitação do oleato de cálcio foi observada visualmente. Os cristais de oleato de cálcio foram submetidos a medidas de potencial Zeta (tabela 5.6.) e também medidas de tamanho de partículas foram executadas pelo método PCS (Seção 4.7). Os respectivos boletins de resultados encontram-se no Apêndice VI, enquanto que uma comparação da distribuição de tamanho de partículas para $pCa=3,12$ com e sem Renex®18 é ilustrada na figura 5.13..

Tabela 5.6. Potencial Zeta de Partículas de Oleato de Cálcio na Presença (62 mg/L) e Ausência de Renex®18 (pH=10).

- Eletrólito de suporte = NaCl (1×10^{-4} mol/L) -

Condições Experimentais	Potencial Zeta (mV)	
	pCa=2,12	pCa=3,12
Oleato de cálcio sem Renex	-18,4	-21,4
Oleato de cálcio com Renex	-23,2	-45,3

Figura 5.13. Distribuição do diâmetro hidrodinâmico (ou diâmetro de Stokes) de partículas de oleato de cálcio na presença e ausência de nonilfenol etoxilado (Renex[®]18).

Na tabela 5.6., podemos verificar que o uso de nonilfenol etoxilado com dois moles de óxido de etileno foi capaz de aumentar consideravelmente a magnitude do potencial Zeta das partículas de oleato de cálcio:

- i. Em $pCa=3,12$, a presença do nonilfenol foi capaz de tornar o potencial Zeta duas vezes mais negativo: $-21,4$ mV versus $-45,3$ mV;
- ii. Em concentrações de cálcio 10 vezes maiores ($pCa=2,12$), a diferença na magnitude do potencial Zeta foi muito pequena: $-18,4$ versus $-23,2$ mV.

As partículas de oleato de cálcio precipitadas na presença de nonilfenol etoxilado certamente tiveram espécies não-iônicas (ROH) agregadas a sua estrutura. Num provável arranjo cristalino, espécies ROH somente poderiam ocupar sítios destinados para os átomos de cálcio (sítios positivos). A troca do cálcio (positivo) por nonilfenol (neutro) ocasionaria um aumento da carga negativa das partículas ($pCa=3,12$).

Em concentração de cálcio mais alta ($pCa=2,12$), a carência desse íon na rede cristalina foi provavelmente sanada através de adsorção específica de cátions $CaOH^+$ na interface sólido/líquido. Neste caso, a magnitude do potencial Zeta de partículas de oleato de cálcio com e sem a presença de nonilfenol etoxilado foi praticamente a mesma.

A figura 5.13. apresenta a distribuição do tamanho de partículas de oleato de cálcio precipitadas na presença e ausência de nonilfenol etoxilado ($pCa=3,12$). É importante ressaltar:

- i. Na ausência de nonilfenol, as partículas apresentaram diâmetros de hidrodinâmicos (ou de Stokes) que variaram de 1 a 1000 nm. Isto poderia ser explicado pelo fato de que as espécies $RCOO^-$ em solução, estando menos associadas na forma de micelas, estariam mais disponíveis para precipitação

do Ca(RCOO)_2 em todas as regiões do “bulk”. Isto permitiria a formação de infinitos germes de futuros cristais de Ca(RCOO)_2 que cresceriam em taxas variadas em função da temperatura, concentração das espécies Ca^{2+} e RCOO^- ; taxas de difusão, características do reator, etc;

- ii. Na presença de nonilfenol, as partículas apresentam uma distribuição de diâmetros hidrodinâmicos mais estreita e também mais grosseira (de 60 a 600 nm). Não foram encontradas partículas com diâmetro inferior a 10 nm, como ocorreu na ausência de nonilfenol. Estando as espécies oleato (RCOO^-) associadas às espécies neutras (ROH) no seio da solução através de micelas mistas provavelmente do tipo $(\text{RCOO}^-/\text{ROH})_n$; haveria carência de oleato no “bulk” para reagir com cálcio em grande extensão e formar infinitos germes de variados tamanhos. Muito provavelmente, a precipitação do oleato de cálcio tenha acontecido junto às micelas, no meio de uma intensa competição entre cálcio versus nonilfenol (ROH). Formados os germes, os cristais cresceram também junto às micelas, “sugando” os ânions oleato das mesmas para reagirem com o cálcio e aumentar de tamanho.

5.6.4. Solução para o Problema do Minério MP.

Ao longo desta Seção 5.6., foi visto que espécies não-iônicas presentes na polpa modificam o mecanismo de precipitação do oleato de cálcio no “bulk” e, conseqüentemente, na interface quartzo/solução. Tal ação modificadora diminui a recuperação do quartzo, porque:

- i. Estando as espécies RCOO^- predominantemente associadas em micelas mistas do tipo $(\text{RCOO}^-/\text{ROH})_n$ no bulk, haverá carência das mesmas para adsorver na interface quartzo/solução através de um mecanismo do tipo “reação de superfície” seguida de um mecanismo do tipo “precipitação no bulk” + posterior agregação (Seção 5.3.);
- ii. Ocorrendo menor precipitação de oleato de cálcio (seja no “bulk” ou na interface), menos hidrofóbico será o caráter do mineral e, como conseqüência, sua resposta à flotação.

Outra virtude da ação cooperativa ROH/RCOO^- sobre a seletividade do sistema seria a menor produção de partículas de oleato de cálcio com diâmetro muito pequeno (de 1 a 10 nm). Tais colóides poderiam ser considerados como fortes candidatos a praticar “slime coating” sobre outras partículas minerais, independentemente de sua natureza: apatita, silicatos, óxidos, etc. A hidrofobização de minerais de ganga pela ocorrência do recobrimento de partículas grosseiras por colóides hidrofóbicos é a base do mecanismo de adsorção do tipo “precipitação bulk” tão falado e discutido durante a Seção 5.3. Na opinião do autor, este mecanismo, em cooperação com o de “reação de superfície” são os responsáveis pela flotação de quartzo com oleato de sódio em pH alcalino.

As condições para que o fenômeno de agregação ocorra estão definidas pela teoria DLVO: baixas energias de repulsão (controladas pela magnitude do potencial de

superfície/hidratação da interface) e altas energias de atração (forças de Van der Waals). Todos esses componentes estão presentes no nosso sistema para gerar queda de seletividade na separação apatita/quartzo por flotação (com ácidos graxos na ausência de nonilfenol etoxilado).

Com base em toda a teoria e estudos fundamentais apresentados ao longo desta tese foi possível propor algumas soluções para serem aplicadas na prática. Ensaio de flotação com minério problema MP da Copebrás foram executados, obedecendo aos procedimentos apresentados na Seção 4.3.3.. Os resultados são apresentados na tabela 5.7..

Tabela 5.7. Desempenho da Flotação do Minério MP.

Condições Experimentais	Teores de Concentrado			Recuperações (%)	
	%P ₂ O ₅	%SiO ₂	%Fe ₂ O ₃	Massa	%P ₂ O ₅
Padrão do Processo Copebrás Óleo de arroz = 200 g/t	33,9	4,25	3,64	27,4	46,8
	34,0	4,33	3,61	27,1	45,9
KE [®] 883 + óleo de arroz (100 g/t + 100 g/t)	34,3	2,81	3,23	33,7	58,4
KE [®] 883 + óleo de arroz + Renex (100 g/t + 100 g/t + 26 g/t) (Condicionamento conjunto)	34,4	2,70	3,13	31,7	54,2
KE [®] 883 + óleo de arroz + Renex (100 g/t + 100 g/t + 26 g/t) (Condicionamento do Renex em conjunto com o depressor por 1 min)	34,9	2,40	2,94	30,4	52,8
Óleo de arroz + Renex (200 g/t + 26 g/t) (Condicionamento do Renex em conjunto com o depressor por 1 min)	34,4	2,76	3,26	33,4	57,6

Para um teor de concentrado de $(34,3 \pm 0,4)\%$ de P_2O_5 , podemos verificar que são várias as possibilidades de resolver o problema do minério MP:

- i. Uma opção é utilizar o coletor KE[®]883 em conjunto com Renex[®]18. Ela vai gerar um concentrado com 2,81% de SiO_2 e recuperação de P_2O_5 de 58,4%;
- ii. Outra opção seria usar KE[®]883 em conjunto com óleo de arroz e Renex[®]18. Neste caso, a melhor situação seria usar o Renex[®]18 antes da adição do coletor, produzindo concentrado com 2,40% de SiO_2 e recuperação de P_2O_5 de 52,8%;
- iii. A opção escolhida pela Copebrás foi a de usar Renex[®]18 (condicionado antes do coletor) seguido da adição do óleo de arroz saponificado. Tal opção gerou um concentrado com 2,76% de SiO_2 e recuperação de P_2O_5 de 57,6%. A escolha desta opção foi em função dos ensaios piloto executados a posteriori, quando todas as opções acima foram novamente testadas.

A partir do uso do Renex[®]18 em escala industrial, o minério MP passou a ser processado pela usina como se fosse um minério normal. O planejamento de lavra foi muito simplificado e um grande volume de toneladas de minério de fosfato, que antes era considerado como problema, foi incorporado à jazida.

6. Considerações Finais.

Dentro do universo dos minérios de fosfato de origem ígnea hoje beneficiados por flotação no Brasil, observa-se que os principais minerais de ganga da família dos silicatos são o quartzo e as micas (flogopita, biotita, vermiculita, etc.). Estas podem ocorrer em camadas simples ou mistas; exibindo também diferentes graus de alteração, de acordo com a intensidade com que a jazida sofreu o processo de intemperização. Além das micas, a zirconita (ZrSiO_4) e o diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) ocorrem secundariamente, isto é, em teores que raramente ultrapassam 15%.

O objetivo deste capítulo é evidenciar as semelhanças de comportamento entre quartzo, micas, zirconita e diopsídio na tentativa de contribuir para se encontrar soluções para os problemas de seletividade na separação apatita/silicatos por flotação enfrentados pelos minérios brasileiros de fosfato.

6.1. Cristaloquímica de Silicatos versus Flotação com Oleato de Sódio.

Fazendo um paralelo entre os minerais quartzo versus micas, poderemos dizer:

- i. Na estrutura cristalina do quartzo, o tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$ encontra-se polimerizado nas três direções do espaço tridimensional, enquanto que nas micas ele se encontra polimerizado apenas em duas destas direções, daí seu hábito placóide característico;
- ii. O hábito placóide das micas, conforme ilustrado na figura 2.12., gera uma grande heterogeneidade superficial em suas partículas, sendo que o plano basal (001), predominante, terá sua superfície formada pelos sítios SiO^- em

pH alcalino (pH de flotação dos fosfatos brasileiros); enquanto que nas demais faces do cristal (não predominantes), ocorrerão os grupos SiO^- e também os cátions metálicos MO^- ou MOH de acordo com o pH da solução ($\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.).

A interface mica/solução, quando enfocada segundo a orientação cristalográfica (001), apresentará comportamento semelhante ao da interface quartzo/solução. Na ausência de cátions metálicos (M) pertencentes à rede cristalina, as espécies $\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-$ não poderão se adsorver por quimissorção, mas somente por “reação de superfície” ou precipitação no “bulk” seguida de agregação. A mesma ausência de cátions metálicos (M) não permitirá adsorção específica de moléculas de amido na interface mica₍₀₀₁₎/solução.

A interface mica/solução, quando enfocada segundo as orientações cristalográficas (010) e (110), por exemplo; exibirá os cátions metálicos MOH que poderão interagir com amido através do mecanismo OH/MOH (Seção 2.5.) e ainda com as espécies $\text{RCOO}^-/\text{RCOOH}$. Isto significa dizer que amido e ácidos graxos competirão por estes sítios e o sistema apresentará seletividade.

O problema é que esses planos frontais apresentam área muito menor que os planos basais e, em termos práticos, não determinam o comportamento resultante das partículas de mica frente ao processo de flotação na presença desses reagentes.

Em estudo recente que envolveu apatita, biotita, vermiculita micácea e mica vermiculítica da jazida de Tapira-MG; Assis (6) concluiu que quanto maior o teor de cálcio e magnésio trocáveis nas micas, maior sua flotabilidade com óleo de arroz (mistura de ácidos graxos) em $\text{pH}=10$.

Tal autor ainda postulou que cálcio e magnésio trocáveis estariam suprindo a polpa com íons que seriam capazes de promover a ativação das micas. Assis, todavia, não esclareceu como exatamente funcionava tal ativação e esta tese vem justamente contribuir para esclarecer como funciona este mecanismo de fixação dos ácidos graxos em uma interface que contém somente os grupos SiO^- , estejam eles no plano

basal predominante das micas ou em qualquer orientação cristalográfica exibida pelas partículas de quartzo.

Continuando o raciocínio do parágrafo anterior, é importante ressaltar que o Autor verificou experimentalmente que a flogopita do fosfato de Cajati-SP flota muito bem com ácidos graxos em $pCa < 4$ (16). Se flota bem em $pCa < 4$, por que não em soluções mais pobres em cálcio ? (A resposta é simples e válida tanto para o quartzo como para as micas):

- Porque, em menores concentrações de cálcio, não ocorre a precipitação do oleato de cálcio em extensão suficiente para que se forme uma película hidrofóbica no plano basal das partículas de mica (plano predominante) através dos mecanismos de “reação de superfície” e/ou “precipitação no bulk” seguida de agregação.

Os planos frontais das partículas de mica, embora aptos para receber os ânions oleato através quimissorção, isto é, sem necessidade da precipitação do oleato de cálcio, não são predominantes a ponto de determinar o comportamento resultante das partículas do mineral na flotação.

Os outros dois minerais silicatados que aparecem com maior frequência nos minérios brasileiros de fosfato são a zirconita ($ZrSiO_4$) e o diopsídio ($CaMgSi_2O_6$). Vejamos como se espera que seja o comportamento desses minerais na flotação com ácidos graxos (51)(52).

A zirconita é um mineral formado por ligações iônicas entre unidades tetraédricas $(SiO_4)^{4-}$ discretas (isto é, não polimerizadas) e os cátions tetravalentes Zr^{4+} . Espera-se que suas partículas exibam em $pH > 9,5$ tanto sítios SiO^- quanto ZrO^- e $ZrOH$. Na presença de água deionizada e oleato de sódio (100 mg/L), tal mineral flota bem até $pH = 8,5$; flota mal em $8,5 < pH < 10,0$ e não flota em $pH > 10$. Obviamente o mecanismo de adsorção oleato/zirconita em sistema envolvendo água deionizada é do tipo quimissorção. Em águas contendo cálcio e magnésio, os mecanismos propostos nesta tese (“reação de superfície” + “precipitação no bulk”) para o quartzo são também válidos para a zirconita (51)(52).

O diopsídio é um mineral da família dos piroxênios, isto significa que os tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ estão polimerizados linearmente, como se fossem “varetas” ou “agulhas” de sílica. Tais “varetas” são mantidas unidas através dos cátions Mg^{2+} e Ca^{2+} . Isto tudo determina o hábito prismático das partículas desse mineral, que exibem predominantemente planos frontais: (010) (100) (110).

Em $\text{pH} > 9,5$, espera-se que partículas de diopsídio apresentarão em sua superfície os grupos SiO^- , CaO^- e MgO^- . Tal mineral não flota com oleato de sódio até concentrações tão altas como 1.000 mg/L com água deionizada, isto é, o mecanismo que quimissorção não ocorre (51)(52). O fato da quimissorção não ocorrer implica que os mecanismos apresentados nesta tese podem, então, ser válidos também para este mineral, desde que haja cálcio suficiente na polpa para a precipitação do oleato de cálcio.

Concluimos nesta seção que os silicatos mais comumente encontrados nos minérios brasileiros de fosfato podem ser flotados com oleato de sódio (em $\text{pH} > 9,5$) desde que exista concentração de cálcio e oleato na polpa suficientes para que ocorra precipitação do oleato de cálcio (seja na interface mineral/solução quanto no “bulk”).

6.2. Precipitação do Oleato de Cálcio em Sistemas Reais.

Uma estimativa do pCa de alguns circuitos de flotação brasileiros é apresentada na tabela 6.1.

Tabela 6.1. Concentração Típica de Íons na Água da Flotação de Fosfatos Brasileiros.

Processo	Concentração Típica de Íons na Água da Flotação		
	pCa	pMg	pH (de flotação)
Serrana (*)	3,3	3,8	10,5
Copebrás (**)	3,3	-	10,5
Fosfertil (***)	3,5	3,9	9,5
Arafertil (****)	4,2	4,1	11,5

(*) Minério calcítico padrão condicionado com água destilada por 30 minutos. A polpa foi filtrada e a água foi centrifugada para eliminar partículas ultrafinas. O sobrenadante foi analisado por absorção atômica (Apêndice VII).

(**) Água recirculada, conforme dados apresentados nesta tese, Seção 4.1.3., tabela 4.4..

(***) Média aritmética de resultados fornecidos pelo engenheiro Luís Antônio Fonseca de Barros sobre o pCa e pMg relativos às águas de rejeitos rougher e cleaner de ensaios de flotação com minérios de Tapira (Apêndice VII).

(****) Média aritmética da composição das águas denominadas: “Efluente da praia”, “Barragem AO-Ponto 03”, “Alimentação da Usina B5+AO”. Dados fornecidos pelo engenheiro Rogério Contato Guimarães (Apêndice VII).

Baseando-se apenas nos resultados da tabela 6.1., podemos verificar a seguinte ordem crescente de pCa para os respectivos processos: Serrana, Copebrás < Fosfertil < Arafertil. Desta forma, espera-se que os problemas de seletividade oriundos da precipitação do oleato de cálcio no sistema ocorram em intensidade decrescente para os respectivos processos: : Serrana, Copebrás < Fosfertil < Arafertil.

Dentro dos processos citados na tabela 6.1., poderemos saber se o oleato de cálcio precipitará ou não na polpa de flotação através de cálculos tendo como base o produto de solubilidade do sal: $[Ca^{2+}] \times [RCOO^-]^2$.

Uma simulação para três níveis de concentração de oleato de sódio é apresentada na tabela 6.2..

Tabela 6.2. Estimativa da Precipitação de Oleato de Cálcio em Polpas de Flotação.

Processos	Produto de Solubilidade $\{ [Ca^{2+}] \times [RCOO^-]^2 \}$		
	$[RCOO^-] = 1 \times 10^{-5}$ 3 mg/L	$[RCOO^-] = 1 \times 10^{-4}$ 30 mg/L	$[RCOO^-] = 5 \times 10^{-4}$ 152 mg/L
Serrana e Copebrás	$10^{-13,3} > 10^{-15,4}$ Ocorre Precipitação	$10^{-11,3} > 10^{-15,4}$ Ocorre Precipitação	$10^{-9,9} > 10^{-15,4}$ Ocorre Precipitação
Fosfertil	$10^{-13,5} > 10^{-15,4}$ Ocorre Precipitação	$10^{-11,5} > 10^{-15,4}$ Ocorre Precipitação	$10^{-10,1} > 10^{-15,4}$ Ocorre Precipitação
Arafertil	$10^{-14,2} > 10^{-15,4}$ Ocorre Precipitação	$10^{-12,2} > 10^{-15,4}$ Ocorre Precipitação	$10^{-10,8} > 10^{-15,4}$ Ocorre Precipitação

Os resultados apresentados na tabela 6.2. sinalizam que a precipitação do oleato de cálcio é prevista em todos os casos e, conseqüentemente, problemas de seletividade na separação apatita/silicatos também estarão presentes.

É importante ressaltar que, no caso da Arafertil, temos informações apenas sobre o pCa da água que alimenta a usina e não sobre a mesma água em contato com os minérios. Espera-se que o pCa da polpa de flotação da Arafertil seja no mínimo igual ao da Fosfertil. É importante também colocar que os tipos de minério que contêm minerais micáceos em variados graus de alteração poderão apresentar alta capacidade de troca de cátions e oferecer à polpa os íons necessários para a precipitação do oleato de cálcio no sistema.

6.3. Comportamento dos Silicatos nas Usinas.

Voltando ao problema da flotação não desejada de flogopita no Processo Serrana, o Autor apresentou um círculo vicioso na Seção 3.2., onde a flogopita flotava na etapa “rougher” (competindo com a apatita); mas não conseguia flotar nas etapas “cleaner”, concentrando-se na carga circulante. Através da carga circulante, retornavam ao “rougher” para intensificar a competição com o mineral de minério, alimentando o círculo vicioso.

Desde que Autor vivenciou o problema, nunca obteve resposta para o fato da flogopita conseguir flotar muito bem no “rougher”, mas não flotar bem no “cleaner”. Após esta tese, a explicação é muito simples:

- i. O oleato de cálcio precipitou no “bulk” na forma de partículas coloidais e na interface flogopita/solução através de “reação de superfície” com o cálcio que lá se encontrava na forma CaOH^+ . Houve agregação entre os colóides de oleato de cálcio e as partículas de flogopita. Formou-se uma película de oleato de cálcio na superfície das partículas e estas flotaram no “rougher”;

- ii. O minério da Serrana é pobre em apatita e, por isto, é caracterizado por flotar muito pouca massa. Por exemplo, no rougher, a recuperação em massa era da ordem de 20-24% (4)(10), enquanto que no Processo Fosfertil é de 30-35%. A pouca massa flotada recebia uma grande diluição oriunda de água adicionada na calha das células rougher e era ainda mais diluída pela recirculação do rejeito recleaner. A diluição da polpa solubilizava a película de oleato de cálcio e/ou executava sua remoção mecanicamente através do bombeamento da polpa.
- iii. Sem a película de oleato de cálcio, as partículas de flogopita não conseguiam flotar no “cleaner”, incorporando-se, pois, à carga circulante que retornando ao “rougher”.

O problema da Serrana foi resolvido através do uso de um novo coletor (Berol 267) que provia seletividade ao sistema. Alguns fatos são notáveis:

- i. Assis (6) testou tal coletor na microflotação de minerais micáceos da jazida de Tapira-MG, concluindo que este apresentava uma capacidade muito menor que os ácidos graxos para flotar tais minerais. A razão para esta seletividade foi explicada por Schröder (70), que reportou que tal coletor era constituído por uma n-sarcosina substituída misturada a um tensoativo não-iônico etoxilado;
- ii. É do conhecimento do autor que um dos componentes do Berol 267 é o nonilfenol etoxilado. As peças do “quebra-cabeça” se juntam aqui.

7. Conclusões.

Dentro do universo desta investigação, é possível concluir:

1. Os coletores aniônicos oleato de sódio e KE[®]883, apesar de serem considerados como coletores de apatita, também apresentam notável capacidade para promover a flotação de quartzo em pH alcalino, sendo que o ácido graxo mostrou habilidade superior ao KE[®]883 para executar esta tarefa.
2. A capacidade do oleato de sódio para promover a flotação de quartzo sofre notável influência do pH e da concentração de cálcio na polpa (pCa), sendo que as maiores recuperações foram obtidas em $pCa \leq 2,62$ e $pH \geq 9,5$. A capacidade do coletor KE[®]883 para promover a flotação do quartzo também se mostrou influenciada pelo pCa da polpa.
3. Identificou-se uma relação de causa-efeito entre intensa precipitação de oleato de cálcio em solução (evidenciada por aumento de turbidez) e um drástico aumento na recuperação de quartzo quando a flotação foi executada sob as mesmas condições experimentais que geraram tal precipitação. Como variáveis controladoras dessa relação de causa-efeito, temos: a concentração de cálcio e a concentração de oleato em solução. Outras variáveis importantes como pH e temperatura foram mantidas constantes ($pH=10$ e $temperatura=25^{\circ}C$).
4. O cálcio, na forma de $CaOH^{+}$ se mostrou capaz não só de diminuir a magnitude, mas também de reverter o sinal do potencial Zeta de partículas de quartzo em suspensão aquosa e $pH=10$. Um ponto de reversão do potencial Zeta foi identificado em $pCa=1,2$. Tal comportamento caracteriza uma adsorção

específica, indicando que o metal se aloja na interface dentro do Plano Interno de Helmholtz.

5. Partículas de quartzo, na presença de oleato de sódio (1×10^{-4} mol/L) e cloreto de cálcio ($1 \leq \text{pCa} \leq 6$) exibiram uma curva de potencial Zeta versus pCa muito semelhante à apresentada por partículas de oleato de cálcio. Este comportamento característico sugere que as partículas de quartzo adquiriram uma película de oleato de cálcio em sua superfície; película esta que foi responsável pela mudança no comportamento do potencial Zeta versus pCa e também pelas altas recuperações observadas nos ensaios de flotação.

6. A película de oleato de cálcio formada na superfície das partículas de quartzo foi gerada por precipitação desse sal tanto na interface quartzo/solução (mecanismo do tipo “reação de superfície”) como no “bulk” (na forma de partículas com diâmetro de Stokes inferior a $1\mu\text{m}$) seguida de intensa agregação com as partículas de quartzo parcialmente hidrofobizadas (“slime coating”).

A maior ou menor dificuldade de remoção da película, assim como a influência da forma de dosagem do coletor forneceram subsídios para esta conclusão.

5. O amido, reagente introduzido no sistema para atuar como depressor dos minerais de ganga, mostrou ser capaz de deprimir intensamente o mineral de minério (apatita) quando sua concentração na polpa ultrapassar certos limites como 200mg/L. No afã de melhorar a depressão da ganga, os engenheiros podem deprimir o mineral de minério caso ousem ultrapassar certas concentrações críticas.

6. O amido se mostrou capaz de diminuir a flotação de quartzo com oleato de sódio, todavia sua ação no sistema não parece estar ligada a um mecanismo de competição com os ânions oleato por sítios da interface ganga/solução, como o mecanismo clássico de definição do que seja um agente depressor. O amido

influencia a flotação de quartzo porque consome uma parte do cálcio existente na polpa (formação de complexos amido/cálcio), diminuindo a oferta do mesmo para interagir com as espécies oleato. Medidas de condutividade de soluções contendo cálcio e amido corroboraram esta conclusão.

7. A introdução de um tensoativo não-iônico (nonilfenol etoxilado com 1,8 moles de óxido de etileno) na polpa de flotação antes do oleato de sódio foi capaz de diminuir drasticamente a flotação de quartzo. O mesmo produto, quando exibiu graus de etoxilação superiores, gerou excesso de espuma estável, o que desencorajou seu uso.
8. O nonilfenol etoxilado foi capaz de alterar radicalmente a precipitação do Ca(RCOO)_2 no “bulk”, gerando população de partículas do sal que exibiam maior diâmetro de Stokes e menor variância. Isto se traduz em um menor número de partículas coloidais hidrofóbicas disponíveis para se agregar com as partículas de quartzo, aumentando sua hidrofobicidade. Medidas de potencial Zeta e tamanho de partículas por técnica do tipo PCS (Photon Correlation Spectroscopy) forneceram subsídios para esta conclusão.
9. Um mecanismo reportado pela literatura corrente (37-38) explicou o papel desempenhado pelo nonilfenol etoxilado (ROH) na inibição da flotação do quartzo: ROH favoreceu a agregação das espécies RCOO^- no “bulk” na forma de micelas mistas $(\text{ROH/RCOO}^-)_n$. Tais micelas protegeram as espécies RCOO^- contra a precipitação do Ca(RCOO)_2 no bulk, inibindo a flotação de quartzo. Os resultados experimentais desta tese confirmam e enriquecem esta teoria.
10. A presença do nonilfenol etoxilado (Renex[®]18) na polpa cria condições ótimas para promover a seletividade na separação apatita/quartzo sistema de flotação. Isto foi comprovado com o minério MP da Copebrás, fazendo com que o mesmo

apresentasse menores teores de SiO_2 no concentrado e, ao mesmo tempo, produzisse um considerável aumento na recuperação de P_2O_5 .

11. Os mecanismos apresentados nos itens anteriores desta conclusão podem ser generalizados para outros minerais silicatados presentes nos minérios de fosfato brasileiros de origem ígnea: micas, diopsídio e zirconita. Considerações de natureza termodinâmica, cristalquímica e empíricas suportam esta conclusão.

Referências Bibliográficas.

1. MINÉRIOS & MINERALES, n. 222, p.60-1, set. 1997.
2. LEAL FILHO, L. S.; CHAVES, A. P.; HENNIES, W. T. Paulo Abib Andery, a distinguished brazilian mining engineer. **CIM Bulletin**, v. 86, n.. 973, p.68, 1993.
3. LEAL FILHO, L. S.; DAMASCENO, E. C.; CHAVES, A. P. A evolução do beneficiamento de rocha fosfática no Brasil. **Cadernos do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas**, v. 3, n. 2, p.96-108, dez. 1993. Volume especial.
4. LEAL FILHO, L. S. **Aspectos relevantes na separação apatita/minerais de ganga via processo Serrana**. São Paulo, 1991 . 265p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica , Universidade de São Paulo.
5. BARROS, L. A. F. **Flotação da apatita da jazida de Tapira-MG**. São Paulo, 1997. 106p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
6. ASSIS, S. M. **Aspectos fundamentais da seletividade da flotação apatita/minerais micáceos da jazida de Tapira-MG**. Belo Horizonte, 1996. 211 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
7. FUNDAÇÃO DE APOIO À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Estudos de caracterização e processo com minérios da jazida da COPEBRÁS S.A.** São Paulo, 1997. 50 p. (Relatório Técnico). *
8. ANTUNES, S. T.; BERALDO JUNIOR, G.; BRITO, J.; EVELIN, S. S.; RECHIA, J. Evolução tecnológica na busca de qualidade. In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 5., São Paulo, 1990. **Anais**. Brasília, IBRAFOS, 1990. p.309-28.

9. LEAL FILHO, L. S.; CHAVES, A. P. The influence of Corn Starch on the separation of apatite from gangue minerals via froth flotation (Serrana process). 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 2, cap. 15, p.147-55.
10. LEAL FILHO, L. S. **Contribuição ao estudo de depressores para a flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga-SP.** Belo Horizonte, 1988. 165p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
11. CORRÊA, M. I.; PERES, A. E. C. A ação de amidos de milho como depressores de óxidos de ferro. **Coletânea Politécnica**, v.1, n.1, p.70-7, 1996.
12. REIS, R. L. R. **Propriedades e aplicação do gritz de milho na flotação catiônica reversa de minérios itabiríticos.** Belo Horizonte, 1997. 188p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
13. LEAL FILHO, L. S.; CHAVES, A. P. **A influência do amido de milho na eficiência da separação apatita/minerais de ganga via processo Serrana.** São Paulo, EPUSP, 1992. 17p. (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/015)
14. ASSIS, S. M.; VIANA, S. H. M.; SILVA, J. M. Calcitas, dolomitas e apatitas. Algumas características inerentes versus microflotação. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12., Rio de Janeiro, 1987. **Anais.** S.n.t. v. 1, p. 265-80.
15. PERES, A. E. C. **Comunicação pessoal.**
16. LEAL FILHO, L. S. The influence of some modifier agents on the separation apatite/silicate by froth flotation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BENEFICIATION OF PHOSPHATE, 2., Palm Coast, 1998. **/Proceedings/** . Littleton, SME, 1998. /No prelo/.
17. LEAL FILHO, L. S. **Experiência pessoal não publicada.**
18. DE BRUYN, P. L. Some aspects of the physical chemistry of solid/water interfaces. In: IVES, K. J. **The scientific basis of flotation.** The Hague, Martinus Nijhoff Publishers, 1984. p. 111-92.

19. LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. New York, Plenum Press, 1982. 758p.
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 volume**. New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1976. v. 1, cap. 7, p 148-96.
22. 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.
23. 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.
24. RAO, K. H.; FORSSBERG, E. Interactions of anionic collectors in flotation of semi-soluble salt minerals. In: NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE ON INNOVATIONS IN FLOTATION TECHNOLOGY, Kallithea, 1991. **Innovations in flotation technology**; ed. by P. Mavros and K. A. Matis. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1992. p. 331-56. (NATO ASI Series. Series E: Applied Science, 208)
25. MIELCZARSKI, J. A.; CASES, J. M.; BOUQUET, E.; BARRES, O.; DELON, J. F. Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with sodium oleate solution. 1: Adsorption and Fourier transform infrared reflection studies. **Langmuir**, v.9, p. 2370-82. 1993.
26. 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..
27. SUN, Z. X. ; FORSLING, W. Mineral surface complexation in flotation. In: NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE ON INNOVATIONS IN FLOTATION TECHNOLOGY, Kallithea, 1991. **Innovations in flotation technology**; ed. by P. Mavros and K. A. Matis. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1992. p. 263-81. (NATO ASI Series. Series E: Applied Science, 208)

28. PALMER, B. R.; FUERSTENAU, M. C.; APAN, F. F. Mechanisms involved in the flotation of oxides and silicates with anionic collectors: part 2. **Transactions of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers**, v. 258, p. 261-3, 1975.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. PUGH, R. J.; RUTLAND, M. Activation of mica with calcium ions and fatty acid flotation collector. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 20., Aachen, 1997. **Proceedings**; ed. by H. Horberg and H. von Blottnitz. Clausthal-Zellerfeld, GDMB, 1997. v.3, p 583-92.
33. MEHROTRA, V. P. The effect of dissolved ionic species on flotation of phosphate ore. In: AIME ANNUAL MEETING, 115., New Orleans, 1986. **/Proceedings/** S.L, s.ed., 1986. p.1-17.
34. ASSIS, S. M.; BRANDÃO, P. R. G.; LEAL FILHO, L. S.; OLIVEIRA, R. N. The influence of mineralogy and solubility behavior on the flotation of a carbonatite phosphate ore. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 17., Dresden, 1991. **Preprints**. Freiberg, Bergakademie Freiberg, 1991. v.4, p. 13-23.
35. 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.

36. LEAL FILHO, L. S. ; PERES, A. E. C.; OLIVEIRA, R. N.; DAMASCENO, A. H. T. Estudo de novos depressores para a flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 14., Salvador, 1990. **Anais.** Salvador, ABM, 1990. v.1, p. 422-34.
37. STELLNER, K. L.; SCAMEHORN, J. F. Hardness tolerance of anionic surfactant solutions. 2: Effect of added nonionic surfactants. **Langmuir**, v.5, p. 77-84, 1989.
38. SURI, S. K.; RANDHAWA, H. S. Studies of the micellar behavior of binary surfactant systems: sodium oleate + alcohol oxyethylates. **Journal of Surface Science and Technology**, v. 5, p. 355-62, 1989.
39. GIESEKKE, E. W.; HARRIS, P. J. The role of polyoxyethylene alkyl ethers in apatite flotation at Foskor, Phalaborwa (South Africa). **Minerals Engineering**, v. 7, n. 11, p. 1345-61, 1994.
40. HANNA, H. S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of salt-type minerals. In: Fuerstenau, M. C., ed. **Flotation: A. M. Gaudin memorial volume**. New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1976. v. 1, cap. 8, p 197-272.
41. SCHWUGER, M. J.; LANGE, H. Physico-chemical properties of fatty alcohols and their derivatives. In: HENKEL CORPORATION. **Fatty alcohols**. Dusseldorf, 1982. p. 87-119.
42. RAJU, B. G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. Complexation mechanism of dextrin with metal hydroxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.200, p. 1-6, 1998.
43. RAJU, B. G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. Adsorption of dextrin at mineral/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 193, p. 215-22, 1997.
44. ARAUJO, A. C.; POLING, G. W. Estudo da floculação de apatitas com amidos. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12., Rio de Janeiro, 1987. **Anais.** S.n.t. v. 1, p.215-33.
45. QI LIU. **The role of mineral surface composition and hydrophobicity in polysaccharide/mineral interactions**. Vancouver, 1988. 188p. Thesis (Doctoral) - University of British Columbia.

46. HANNA, H. S. Adsorption of some starches on particles of spar minerals. In: BISHAY, A. **Recent advances in science and technology of materials**. New York, Plenum Press, 1973. v.1, p. 365-73.
47. SOMASUNDARAN, P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 31, n. 4, p.557-65, 1969.
48. LEAL FILHO, L. S.; SEIDL, P. R.; CORREIA, J. C. G. **Desenvolvimento de novos depressores para o processo Fosfertil via estudos de modelagem molecular**. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral. 1997. 107p. (Relatório 40/97) *
49. PARSONAGE, P.; WATSON, D. Surface texture, slime coatings and flotation of some industrial minerals. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 14., Toronto, 1982. **Proceedings**. Toronto, s.ed., 1982. p. V.5.1-V.5.8.
50. KULKARNI, R. D.; SOMASUNDARAN, P. Mineralogical heterogeneity of ore particles and its effects on their interfacial characteristics. **Power Technology**, v.14, p. 279-85, 1976.
51. DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1978. 642 p.
52. MANSER, R. M. **Handbook of silicate flotation**. Stevenage, Warren Spring, Laboratory, 1973. Cap. 3, p. 127-53: The sheet silicates.
53. PINTO, C. L. L.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. The effect of starch, amylose and amylopectin on the depression of oxi-minerals. **Minerals Engineering**, v.5, n. 3/5, p. 469-78, 1992.
54. KHOSLA, N. K.; BISWAS, A. K. Mineral-collector-starch constituent interactions. **Colloids and Surfaces**, v. 9, p 219-35, 1984.
55. SILVA, R. M. **Minerais associados a apatitas: análise de sua influência na produção de ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados**. São Paulo, 1994. 136p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
56. LEAL FILHO, L. S.; SEIDL, P. R.; CORREIA, J. C. G. **Estudos de modelagem molecular visando à otimização da depressão de hematita**. São Paulo, Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo, 1998. 164 p. (Relatório Final). *

57. GUIMARÃES, R. C. **Aspectos relevantes da separação de barita em minério fosfático através de flotação.** Belo Horizonte, 1997. 249p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
58. LEAL FILHO, L. S.; ASSIS, S. M.; ARAUJO, A. C.; CHAVES, A. P. Process mineralogy studies for optimizing the flotation performance of two refractory phosphate ores. **Minerals Engineering**, v. 6, n. 8-10, p.907-16, 1993.
59. WRIGHT, M. R. **The nature of electrolyte solutions.** London, MacMillan Educational, 1988. 145p.
60. HANNA INSTRUMENTS LTD. **Instruction manual – HI 933300/ HI 933301: portable microprocessor, printing and logging, multi-range conductivity meters / Manual de utilização do condutivímetro HI 933300 - HI 933301/.** S.L., 1996.
61. SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L. **Chemistry for environmental engineering.** Singapura, McGraw Hill, 1978. 532 p.
62. SCHUKIN, E. D.; PERTSOV, A. V.; AMELINA, E.A. **Química coloidal.** Moscou, Mir, 1988. 383p.
63. ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E.; BRANDÃO, P. R. G. Determinação do potencial Zeta. In: SIMPÓSIO EPUSP DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA E INDÚSTRIA MINERAL, São Paulo, 1990. **Anais**; coord. técnica de H. Kahn. São Paulo, EPUSP, 1990. p.231-47.
64. MALVERN INSTRUMENTS LTD. **Manual do Zetamaster 3000.** Worcesterhire, 1993. n.p.
65. DU RIETZ, C. Chemisorption of collectors in flotation. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 11., Cagliari, 1975. **Proceedings.** Cagliari, Istituto di Arte Mineraria, 1975. p.27-9.
66. BAHR, A. C.; CLEMENT, M.; LUTHER, H. Uber den einfluss einiger elektrolyte auf die flotation von flusspat mit natriumoleat. **Erzmetall**, v.21, p. 1-50, 63-7, 1968.
67. MILLER, J. D.; WADSWORTH, M. E.; MISTRA, M.; HU, J. S. Flotation chemistry of the fluorite / oleate system. 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 31-42.

68. BEMILLER, J. N. Organic complexes and coordination compounds of carbohydrates. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F., eds. **Starch: chemistry and technology**. New York, Academic Press, 1965. p. 309-22.
69. SCHAMBIL, F.; SCHWUGER, M. J. Interfacial and colloidal properties. In: FALBE, J., ed. **Surfactants in consumer products: theory, technology and application**. Heidelberg, Springer-Verlag, 1987. p. 133-92.
70. SCHRÖDER, H. **Untersuchungen zur adsorption von anpholyttensiden und deren mischungem mit einem nichtionogenen, polar-unpolaren tensid auf apatit und scheelit**. Clausthal, 1986. Paginação irregular. Tese (doutorado) – Technische Universität Clausthal.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Solubilidade de Alguns Minerais.	11
Tabela 2.2. Valores de Ft para várias orientações cristalográficas exibidas pelos minerais apatita, calcita e dolomita.	38
Tabela 3.1. Desempenho da Flotação com os Minérios MP (problema) e MS (“standard”) da Jazida da Copebrás.	45
Tabela 3.2. Composição Mineralógica dos Minérios MS e MP da Jazida de Catalão - GO.	47
Tabela 4.1. Análise Química da Amostra de Quartzo após Preparação.	56
Tabela 4.2. Distribuição Granulométrica da Amostra de Quartzo após Preparação.	56
Tabela 4.3. Composição Química do Minério MP.	57
Tabela 4.4. Dureza de Águas da Copebrás.	59
Tabela 4.5. Determinação da Massa de Gotas de Renex 18 [®] .	61
Tabela 4.6. Condutância Específica das Águas do Laboratório de Físico-Química de Interfaces da EPUSP.	63
Tabela 4.7. Caracterização de Soluções de Cloreto de Cálcio.	64
Tabela 4.8. Soluções Padrão Utilizadas para Calibração do Condutivímetro	73
Tabela 5.1. Caracterização Granulométrica das Populações de Partículas de Oleato de Cálcio em Suspensões Aquosas.	94
Tabela 5.2. Recuperação de Quartzo na Flotação “Cleaner” versus Procedimentos Visando à Dessorção do Coletor.	103
Tabela 5.3. Desempenho da Flotação de Quartzo com Ácidos Graxos (400 g/t) Dosados na Forma Saponificada versus “in Natura” (pH: 10).	106

Tabela 5.4. Concentrações de Amido Equivalentes à Máxima Complexação do Cálcio Presente em Soluções.	120
Tabela 5.5. Influência do Modo de Adição do Renex [®] 18 (g/t) na Flotação Aniônica do Quartzo com Oleato de Sódio (400 g/t).	126
Tabela 5.6. Potencial Zeta de Partículas de Oleato de Cálcio na Presença (62 mg/L) e Ausência de Renex [®] 18 (pH: 10).	129
Tabela 5.7. Desempenho da Flotação do Minério MP.	134
Tabela 6.1. Concentração Típica de Íons na Água da Flotação de Fosfatos Brasileiros.	140
Tabela 6.2. Estimativa da Precipitação de Oleato de Cálcio em Polpas de Flotação.	141

Lista de Figuras

Figura 2.1. Faixa de pH onde se concentram o Pontos de Carga Zero (PCZ) dos principais silicatos, óxidos e sais semi-solúveis.	9
Figura 2.2. Atividade do Ca^{2+} versus pH em equilíbrio com oleato de cálcio, calcita (sistema aberto e fechado) e apatita.	15
Figura 2.3. Mecanismo de interação entre ácido graxo e um mineral da família dos silicatos que contém o metal M em sua rede cristalina.	17
Figura 2.4. Atividades de espécies oleato com função do pH.	19
Figura 2.5. Mecanismo de interação entre o dímero $(\text{R-COO})_2\text{H}^-$ e um mineral da família dos silicatos que contém o metal M em sua rede cristalina.	20
Figura 2.6. Diagrama de distribuição da concentração das espécies Ca^{2+} , CaOH^+ e Ca(OH)_2 em função do pH da solução.	22
Figura 2.7. Recuperação de quartzo em função do pH, na presença de dodecilsulfonato de sódio (1×10^{-4} mol/L).	24
Figura 2.8. Flotabilidade dos minerais quartzo e flogopita em função do pCa, na presença de oleato de sódio (1×10^{-4} mol/L) em pH: 8 e pH: 10.	27
Figura 2.9. Diagrama da concentração de espécies H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} em função do pH.	31
Figura 2.10. Visualização do equilíbrio entre micelas, tensoativos não-iônicos, ânions coletores, cálcio e precipitados coletor/cálcio no “bulk” e na interface, de acordo com o modelo de Stellner e Scamehorn.	34
Figura 2.11. Modelo OH/MOH de adsorção do amido em minerais, de acordo com as referências (42) (43).	36
Figura 2.12. Natureza dos sítios ativos MOH e SiO^- existentes na superfície das micas, segundo plano basal (001) e um dos possíveis planos frontais (010).	41

Figura 3.1. Recuperação de K_2O versus recuperação de P_2O_5 na flotação em bancada com minério “calcítico com flogopita” da Serrana S.A. de Mineração.	49
Figura 4.1. Variação da condutância específica de soluções padrão com a temperatura.	74
Figura 4.2. Curva de variação do fator de correção (F) versus parâmetro “ka” para partículas esféricas de raio “a”.	81
Figura 5.1. Recuperação de quartzo versus pH para diferentes concentrações de cálcio em solução.	87
Figura 5.2. Recuperação de quartzo versus dosagem de oleato de sódio e KE® 883.	88
Figura 5.3. Turbidez de soluções contendo oleato de sódio (1×10^{-3} mol/L) e cálcio em várias concentrações.	91
Figura 5.4. Potencial Zeta versus pCa de partículas de oleato de cálcio.	96
Figura 5.5. Recuperação de quartzo versus pCa em pH: 10.	98
Figura 5.6. Potencial Zeta versus pCa para partículas de quartzo e partículas de oleato de cálcio.	100
Figura 5.7. Flotabilidade dos minerais apatita e quartzo versus concentração de amido.	111
Figura 5.8. Recuperação de quartzo versus pCa para várias dosagens de amido.	115
Figura 5.9. Condutância Específica de soluções versus concentração de cálcio (pCa) na presença de uma quantidade fixa de amido (88mg/L), em pH: 10.	117
Figura 5.10. Condutância Específica de soluções versus concentração de amido na presença de $2,4 \times 10^{-3}$ moles de $CaCl_2$, em pH: 10.	118
Figura 5.11. Condutância Específica de soluções versus concentração de amido na presença de $7,6 \times 10^{-3}$ moles de $CaCl_2$, em pH: 10.	119

- Figura 5.12. Recuperação de quartzo versus dosagem de Renex[®] 18 na presença dos coletores KE[®] 883 e oleato de sódio. 125
- Figura 5.13. Distribuição do diâmetro hidrodinâmico (ou Diâmetro de Stokes) de partículas de oleato de cálcio na presença e ausência nonilfenoletoxilado (Renex[®] 18). 130

APÊNDICE I

Certificado de análises químicas da água de torneira
(Sabesp) utilizada para produção de água destilada,
peneiramento a úmido e deslamagem das amostras de
quartzo.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND
SEDE: Av. Torres de Oliveira, 76 - CEP 05347-902 SÃO PAULO/SP - Fone (011) 3760-5300- FAX (011) 3760-5340

GERÊNCIA DE TECNOLOGIA

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 9649

Amostra nº: 44408

Data de entrada: 1.4.98

Interessado: Fundação Desenvolvimento Tecnológico Engenharia

Referência: Termo de aceitação do orçamento 148-98 de 1.4.98

Material declarado: Água da torneira

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

MÉTODOS DE ENSAIO

- ABCP – PO-GT - 3006 - Determinação de trióxido de enxofre
ABCP - PO-GT - 3012 - Determinação do teor de cloreto
ABCP - PO-GT - 3022 - Determinação de álcalis solúveis em água
ABCP – PO-GT – 3018 - Determinação de anidrido fosfórico, método ABCP, colorimétrico
ABCP – PO-GT – 3041 - Determinação do teor de carbonatos
ABCP – PO-GT - 6021 - Espectrometria de absorção atômica com utilização de chama

Composição Química		Resultados
Óxido de sódio	(Na ₂ O)	7,0 ppm
Óxido de potássio	(K ₂ O)	5,0 ppm
Fosfatos	(PO ₄ ³⁻)	N.D.
Carbonato de cálcio	(CaCO ₃)	54,0 ppm
Cloretos	(Cl)	18,4 ppm
Sulfatos	(SO ₄ ²⁻)	14,6 ppm
Silício	(Si)	3,2 ppm
Ferro	(Fe)	174 ppb
Cálcio	(Ca)	19,2 ppm
Magnésio	(Mg)	1,5 ppm

N.D. – Não Detectado

São Paulo, 9 de abril de 1998

Antonia Jadranka Suto
Assessor Técnico

Francisco M.B. Planelles
Supervisor de Ensaios Químicos

APÊNDICE II

Certificado de análises químicas e mineralógica da amostra
de quartzo utilizada nos ensaios de flotação e
determinação de potencial Zeta.

L
C
T

Laboratório de Caracterização Tecnológica - Departamento de Engenharia de Minas
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - 05508-900 São Paulo - SP TEL: (011) 818-5787 e 818-5551. FAX (011) 818-5787

RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA

CERTIFICADO: 006/99

REQ.: 004/99

DATA: 14/01/99

CLIENTE: Laurindo Leal Filho

TIPO DE ANÁLISE: Quantitativa, por Fluorescência de Raios-X

Resultados em % de Óxidos

LCT	35/99
Amostra	Areia Jundu
SiO ₂	(100)
Al ₂ O ₃	<0,01
Fe ₂ O ₃	0,02
MnO	<0,01
MgO	0,01
CaO	<0,01
Na ₂ O	<0,01
K ₂ O	<0,01
TiO ₂	0,02
P ₂ O ₅	0,01
Cr ₂ O ₃	<0,01

Dra. Gullane Ratt

Pesquisadora do LCT - E. P. M.
Química - CRQ 04105009-4.ª R.

Prof. Dr. Henrique K...

Coordenador do LCT - EPUSP

LCT

Laboratório de Caracterização Tecnológica - Departamento de Engenharia de Minas
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - 05508-900 São Paulo - SP
TEL: (011) 818-5151 e 818-5551.

e-mail: lct@poli.usp.br
FAX (011) 818-5787

RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

CERTIFICADO: 013-99

DATA: 15-Jan-1999

CLIENTE: Prof. Laurindo

AMOSTRA: Areia Jundu

IDENT. LCT: LAU-AREJ.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, 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
05-0490	Quartzo	SiO ₂	-

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).

APÊNDICE III

Procedimento utilizado para padronização de soluções de
NaOH por titulação com biftalato de potássio.

Memorial de Cálculo:

Hidróxido de Sódio (NaOH)

- $MOL = 39,99707 \text{ g/mol}$
- *Preparação do NaOH 0,25 M*

A partir da molaridade:

$$M = \frac{\text{massa}}{\text{mol} \times \text{Vol (L)}}$$

É obtida a massa de NaOH:

$$\text{massa}_{\text{NaOH}} = M \times \text{mol} \times V = 0,25 \times 39,99707 \times 1$$

$$\text{massa}_{\text{NaOH}} = 9,99927 \text{ g NaOH}$$

NaOH, marca Synth - mín. 97% de pureza. Então, $\text{massa}_{\text{NaOH}} = 10,30853 \text{ g}$.

- Padronização com Biftalato de Potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$).

$MOL_{\text{biftalato de sódio}} = 204,2234 \text{ g/mol}$;

- Seca-se o biftalato de potássio em estufa a 110°C , por 48 horas.
- Pesa-se entre 0,5 - 1,0 g do referido sal, transferindo-se para um béquer de 400 ml.
- Dissolve-se com 200 ml de água destilada, em um erlenmeyer.
- Adiciona-se 3 gotas de fenolftaleína a 0,5 % como indicador.
- Titula-se, em uma bureta, até a viragem com a solução de NaOH a ser padronizada.
- Anota-se o volume e calcula-se a normalidade da solução de NaOH, através da fórmula:

$$N_{\text{NaOH}} \times V(\text{L})_{\text{NaOH}} = \text{massa}_{\text{bift.}} \times Z/\text{mol}_{\text{bift.}}$$

APÊNDICE IV

Certificado de análise química da água destilada utilizada em
nos experimentos.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND
SEDE: Av. Torres de Oliveira, 76 - CEP 05347-902 SÃO PAULO/SP - Fone (011) 3760-5300 - FAX (011) 3760-5340

GERÊNCIA DE TECNOLOGIA

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 9097

Amostra nº: 43771

Data de entrada: 17.12.97

Interessado: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Referência: Carta de 17.12.97

Material declarado: Água

ANÁLISE QUÍMICA

MÉTODOS DE ENSAIO

ABCP-PO-GT-6021 – Espectrometria de absorção atômica – Determinação de elementos por chama

TABELA – Resultados

Identificação da amostra	Ca	Mg	Fe	Al
43771	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. – Não Detectado

Limites de detecção: Ca = 50 ppb

Mg = 70 ppb

Fe = 0,6 ppm

Al = 12 ppm

São Paulo, 23 de dezembro de 1997

Antonia Jadranka Suto
Supervisor Técnico

Francisco M.B. Planelles
Supervisor de Ensaios Químicos

APÊNDICE V

Análises granulométricas por PCS (Photon Correlation Spectroscopy) de populações de partículas de oleato de cálcio.

Size Report

pCa4 oleato Com 3 ml de Oleato 1% pH=10 REP

Sample

Record Number: data
Filename:
File Path:
Sample RI: 1.59, Abs:0.00

Dispersant RI: 1.33
Disp. Viscosity (cP): 0.891
Date (DMY): 1/02/99
Time: 17:04:44

System

Instrument Type: Zetasizer 3000
Temperature (°C): 25.0
Count rate (kCps): 35.9
Cell Type: Size Cell
Detector Angle (deg.): 90.00

Wavelength (nm): 633.0

Result

Quality Factor: Fail
Z Average Mean(nm): 259.8
Polydispersity: 0.08

Intensity Mean (nm): 231.4

Analysis Mode: Monomodal

Size(nm)	Intensity	Volume	Number
1.0	0.1	0.1	0.1
1.3	0.1	0.1	0.1
1.7	0.1	0.1	0.1
2.2	0.1	0.1	0.1
2.9	0.1	0.1	0.1
3.7	0.1	0.1	0.1
4.8	0.1	0.1	0.1
6.3	0.1	0.1	0.1
8.2	0.1	0.1	0.1
10.6	0.1	0.1	0.1
13.8	0.1	0.1	0.1
18.0	0.1	0.2	0.2
23.4	0.2	0.2	0.2
30.5	0.3	0.3	0.3
39.6	0.4	0.4	0.4
51.5	0.6	0.7	0.7
67.0	1.1	1.2	1.2
87.2	2.1	2.4	2.4
113.4	4.5	5.4	5.4
147.5	10.3	11.6	11.6
191.8	21.5	21.5	21.5
249.4	32.7	27.3	27.3
324.4	22.5	20.1	20.1
421.9	2.9	7.8	7.8

Peak Analysis by intensity			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	231.4	183.5

Peak Analysis by volume			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	234.5	218.9

Peak Analysis by number			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	234.5	218.9

Size Report

pCa3 oleato Com 3 ml de Oleato 1% pH=10 REP

Sample

Record Number: data
Filename:
File Path:
Sample RI: 1.59, Abs:0.00

Dispersant RI: 1.33
Disp. Viscosity (cP): 0.891
Date (DMY): 1/02/99
Time: 17:11:33

System

Instrument Type: Zetasizer 3000
Temperature (°C): 25.0
Count rate (kCps): 13.1
Cell Type: Size Cell
Detector Angle (deg.): 90.00

Wavelength (nm): 633.0

Result

Quality Factor: Pass
Z Average Mean(nm): 313.3
Polydispersity: 0.58

Intensity Mean (nm): 140.3

Analysis Mode: Monomodal

Size(nm)	Intensity	Volume	Number
1.0	3.3	3.3	3.3
1.3	3.3	3.3	3.3
1.8	3.3	3.3	3.3
2.4	3.3	3.3	3.3
3.3	3.3	3.3	3.3
4.4	3.3	3.3	3.3
5.9	3.4	3.4	3.4
8.0	3.4	3.4	3.4
10.8	3.5	3.5	3.5
14.5	3.5	3.5	3.5
19.5	3.6	3.6	3.6
26.3	3.7	3.8	3.8
35.4	3.9	3.9	3.9
47.7	4.2	4.2	4.2
64.1	4.5	4.5	4.5
86.4	4.9	4.9	4.9
116.2	5.5	5.5	5.5
156.5	6.2	6.2	6.2
210.6	7.0	7.0	7.0
283.5	7.6	7.4	7.4
381.7	7.4	7.0	7.0
513.8	5.4	5.1	5.1
691.6	2.2	2.5	2.5
931.0	0.3	0.8	0.8

Peak Analysis by intensity			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	140.3	572.2

Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	140.3	572.2

Peak Analysis by volume			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	143.2	586.2

Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	143.2	586.2

Peak Analysis by number			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	143.2	586.2

Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	143.2	586.2

Size Report

pCa2 Com oleato Com 3 ml de Oleato 1% pH=10 REP

Sample

Record Number: data
Filename:
File Path:
Sample RI: 1.59, Abs:0.00

Dispersant RI: 1.33
Disp. Viscosity (cP): 0.890
Date (DMY): 1/02/99
Time: 17:17:04

System

Instrument Type: Zetasizer 3000
Temperature (°C): 25.0
Count rate (kCps): 6.8
Cell Type: Size Cell
Detector Angle (deg.): 90.00

Wavelength (nm): 633.0

Result

Quality Factor: Fail
Z Average Mean(nm): 555.4
Polydispersity: 1.00

Intensity Mean (nm): 223.5

Analysis Mode: Monomodal

Size(nm)	Intensity	Volume	Number
1.0	3.8	3.8	3.8
1.4	3.8	3.8	3.8
1.9	3.8	3.8	3.8
2.7	3.8	3.8	3.8
3.7	3.8	3.8	3.8
5.2	3.9	3.9	3.9
7.2	3.9	3.9	3.9
10.1	3.9	3.9	3.9
14.0	3.9	3.9	3.9
19.5	4.0	4.0	4.0
27.1	4.0	4.0	4.0
37.6	4.1	4.1	4.1
52.3	4.2	4.2	4.2
72.8	4.3	4.3	4.3
101.2	4.5	4.5	4.5
140.7	4.8	4.8	4.8
195.7	5.1	5.1	5.1
272.2	5.5	5.5	5.5
378.5	6.0	5.9	5.9
526.4	6.3	6.1	6.1
732.0	6.0	5.7	5.7
1018.0	4.5	4.2	4.2
1415.6	1.9	2.1	2.1
1968.7	0.2	0.7	0.7

Peak Analysis by intensity			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	223.5	1220.2

Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	223.5	1220.2

Peak Analysis by volume			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	229.2	1233.0

Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	229.2	1233.0

Peak Analysis by number			
Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	229.2	1233.0

Peak	Area	Mean	Width
1	100.0	229.2	1233.0

APÊNDICE VI

Análises granulométricas por PCS (Photon Correlation Spectroscopy) de populações de partículas de oleato de cálcio na presença de 62 mg/L de Renex[®]18.

Size Report

pCa 3.0com 8gts/renex/oleato4REP.

Lo 8 gts = 82 mg/L

Sample

Record Number: data
Filename:
File Path:
Sample RI: 1.59, Abs:0.00

Dispersant RI: 1.33
Disp. Viscosity (cP): 0.891
Date (DMY): 4/12/98
Time: 11:08:06

System

Instrument Type: Zetasizer 3000
Temperature (°C): 25.0
Count rate (kCps): 23.2
Cell Type: Size Cell
Detector Angle (deg.): 90.00

Wavelength (nm): 633.0

Result

Quality Factor: Pass
Z Average Mean(nm): 183.4
Polydispersity: 0.28

Intensity Mean (nm): 171.7
Volume Mean (nm): 172.2
Analysis Mode: Auto:CONTIN

Intensity

Volume

ZETASIZER

Size Report

69 mg/L
pCa 3.0com 8gts/renex/oleato2 REP.

Sample

Record Number: data
Filename:
File Path:
Sample RI: 1.59, Abs:0.00

Dispersant RI: 1.33
Disp. Viscosity (cP): 0.890
Date (DMY): 4/12/98
Time: 10:49:08

System

Instrument Type: Zetasizer 3000
Temperature (°C): 25.0
Count rate (kCps): 21.2
Cell Type: Size Cell
Detector Angle (deg.): 90.00

Wavelength (nm): 633.0

Result

Quality Factor: Pass
Z Average Mean(nm): 185.0
Polydispersity: 0.34

Intensity Mean (nm): 182.1
Volume Mean (nm): 184.5
Analysis Mode: Auto:CONTIN

Size Report

62 mg/L
pCa 2.0com/renex/oleato

Sample

Record Number: 1
Filename: Live size
File Path: .
Sample RI: 1.59, Abs:0.00

Dispersant RI: 1.33
Disp. Viscosity (cP): 0.891
Date (DMY): 3/12/98
Time: 14:26:16

System

Instrument Type: Zetasizer 3000
Temperature (°C): 25.0
Count rate (kCps): 9.6
Cell Type: Size Cell
Detector Angle (deg.): 90.00

Wavelength (nm): 633.0

Result

Quality Factor: Fail
Z Average Mean(nm): 337.8
Polydispersity: 0.59

Intensity Mean (nm): 322.7
Volume Mean (nm): 327.0
Analysis Mode: Auto:CONTIN

Intensity

Size distribution(s)

Volume

Size distribution(s)

Size Report

62mg/L
pCa 2.0com/renex/oleato REP3

Sample

Record Number: data
Filename:
File Path:
Sample RI: 1.59, Abs:0.00

Dispersant RI: 1.33
Disp. Viscosity (cP): 0.890
Date (DMY): 3/12/98
Time: 15:19:03

System

Instrument Type: Zetasizer 3000
Temperature (°C): 25.0
Count rate (kCps): 9.8
Cell Type: Size Cell
Detector Angle (deg.): 90.00

Wavelength (nm): 633.0

Result

Quality Factor: Fail
Z Average Mean(nm): 362.7
Polydispersity: 0.29

Intensity Mean (nm): 347.8
Volume Mean (nm): 350.6
Analysis Mode: Auto:CONTIN

Intensity

Volume

APÊNDICE VII

Análises de pCa e pMg de algumas águas utilizadas na
flotação de fosfatos.

Para: USP - Depto. Enga. Minas
At. Prof. Dr. Laurindo de Sales L. Filho

Fax 011 818 5721

De: Serrana - Tecnologia Mineral
Carmen L. Galera

Fax 013 854 9393

Tel 013 854 9150

Data: 24/11/98

Assunto: Análise da água do minério calcítico

Conforme solicitação, informamos o resultado da análise de CaO e MgO do minério calcítico com agitação na cuba dos ensaios de bancada durante 30 minutos. A seguir o material foi filtrado, centrifugado e enviado para análise química, conforme resultados abaixo:

CaO = 33 ppm

MgO = 06 ppm

Informamos também que realizamos mais uma série de ensaios em bancada com minério dolomítico com injeção de CO₂. Estamos aguardando os resultados das análises químicas para agendarmos a reunião.

Atenciosamente,

Carmen L. Galera.
Carmen Lúcia Galera
02.39.07960

Resultado de análises de águas
enviadas pela Planta Piloto

Amostra	Dureza Total	Dureza CaCO ₃	Ca ⁺⁺	Dureza MgCO ₃	Mg ⁺⁺	pCa	pMg
RCL 64	36	28	11,22	6,74	1,94	3,55	4,10
RRG 64	24	20	8,02	3,37	0,97	3,70	4,40
RCL 65	38	23	9,22	12,65	3,65	3,64	3,82
RRG 65	33	22	8,82	9,27	2,67	3,66	3,96
RCL 66	45	29	11,62	13,49	3,89	3,54	3,80
RRG 66	29	16	6,41	10,96	3,16	3,80	3,89
RCL 67	43	30	12,02	10,96	3,16	3,52	3,89
RRG 67	25	15	6,01	8,43	2,43	3,82	4,00
RCL 68	67	54	21,64	10,96	3,16	3,27	3,89
RRG 68	56	42	16,83	11,80	3,40	3,38	3,85
RCL 69	107	87	34,87	16,86	4,86	3,06	3,70
RRG 69	74	46	18,44	23,60	6,81	3,34	3,55
RCL 70	37	21	8,42	13,49	3,89	3,68	3,80
RRG 70	55	31	12,42	20,23	5,83	3,51	3,62
RCL 71	69	49	19,64	16,86	4,86	3,31	3,70
RRG 71	54	38	15,23	13,49	3,89	3,42	3,80

Fosfertil S.A.

Resultados fornecidos pelo eng. Luís Antônio Fonseca de Barros

Análise de Cátions do efluente e água de alimentação ANO:1998

Arafértil S.A.

Efluente da Praia

Mês	Dia	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l
janeiro	22	1,26	1,6
fevereiro	2	2	1,7
março	4	0,94	1,2
abril	14	1,4	1,8
maio	12	1,85	2,6
junho	2	3,8	1,8
julho	24	10,92	3,5
agosto	11	9,64	3,5
setembro			
outubro			
novembro			
dezembro			
	média	3,98	2,21

Barragem A0 - Ponto 03

Mês	Dia	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l
janeiro	22	1,11	2
fevereiro	2	1,15	1,9
março	4	1,07	1,2
abril	14	1,24	2
maio	12	1,34	2,3
junho	2	1,14	0,9
julho	24	1,4	2,2
agosto	11	1,3	1,9
setembro			
outubro			
novembro			
dezembro			
	média	1,22	1,80

Alimentação da Usina B5+A0

Mês	Dia	Ca ⁺⁺ mg/l	Mg ⁺⁺ mg/l
janeiro			
fevereiro	2	1,8	1,9
março			
abril	14	1,36	2
maio	12	1,64	2,5
junho	2	2,75	1,4
julho	24	1,52	1,9
agosto	11	7,36	3
setembro			
outubro			
novembro			
dezembro			
	média	2,74	2,12