FLOTAÇÃO SELETIVA ENTRE CALCITA E APATITA UTILIZANDO-SE ÁCIDO FOSFÓRICO E ÁCIDO CÍTRICO COMO DEPRESSORES

Jean Carlo Grijó Louzada

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

_____
Prof. José Farias de Oliveira, D.Sc.

_____
Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D.Sc.

_____
Prof. Armando Corrêa de Araujo, Ph.D.

_____
Dr. José Aury de Aquino, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

ABRIL DE 2008

LOUZADA, JEAN CARLO GRIJÓ

Flotação seletiva entre calcita e apatita utilizando-se ácido fosfórico e ácido cítrico como depressores [Rio de Janeiro] 2008

XIII, 58 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Flotação seletiva entre calcita e apatita

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS por todas as graças concedidas e por permitir que eu chegasse até aqui vencendo cada etapa dessa caminhada.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Prof. José Farias de Oliveira, por sua orientação acadêmica e pela incansável preocupação em transmitir sua experiência profissional.

Agradeço ainda ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) por toda infraestrutura oferecida na realização dos ensaios de flotação, ao Dr. José Aury de Aquino pela orientação e apoio dados durante a execução desses ensaios, ao Eng. Rodrigo Albuquerque e ao técnico Francisco Caldeira por suas valiosas colaborações.

Um agradecimento todo especial para minha querida mãe Maria Aparecida por sua dedicação, apoio e incentivo indispensáveis na minha caminhada. Reconheço também o apoio e incentivo dados pelas tias Edith e Eunice, por meu pai, minha irmã Mariana e por minha namorada Márcia.

Também foram valiosas as ajudas dadas pelos amigos de laboratório Mariana Brum, Iranildes Daniel dos Santos, Thiago Moraes, Rodrigo Borges, Mariana Martins e João Augusto.

Finalmente, gostaria de deixar registrados meus agradecimentos ao programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

FLOTAÇÃO SELETIVA ENTRE CALCITA E APATITA UTILIZANDO-SE ÁCIDO FOSFÓRICO E ÁCIDO CÍTRICO COMO DEPRESSORES

Jean Carlo Grijó Louzada

Abril/2008

Orientador: José Farias de Oliveira
Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No Brasil, encontra-se em fase de implementação o processo de beneficiamento do minério fosfático da jazida de Itataia-CE, no qual a calcita é flotada e a apatita deprimida, em pH=5,5 ajustado com ácido fosfórico. No presente trabalho foram estudados, em detalhe, alguns aspectos do referido processo.

Foram realizados ensaios de ângulo de contato da calcita e da apatita em um goniômetro Ramé-Hart. Os ensaios realizados em pH=5,5, revelaram que a hidrofobicidade dos dois minerais é influenciada pela concentração de ácido fosfórico. Para valores superiores a 10 mmol.L^{-1}, a apatita apresentou ângulos de contato iguais a zero, enquanto os da calcita permaneceram em torno de 30°. Para uma concentração de ácido fosfórico igual a 10 mmol.L^{-1} os estudos referentes à variação do pH revelaram que os dois minerais apresentam hidrofobicidades significativamente diferentes sendo que a apatita apresentou-se totalmente hidrofílica em toda faixa de pH inferior a 6,0.

Resultados semelhantes foram obtidos com a utilização do ácido cítrico. Os estudos mostraram que sua concentração também influencia a hidrofobicidade dos dois minerais. A apatita apresentou valores de ângulos de contato iguais a zero para concentrações de ácido cítrico iguais ou superiores a 100 mmol.L^{-1} em pH=5,5. O ácido cítrico, quando utilizado na concentração de 100 mmol.L^{-1}, tornou também a apatita hidrofílica, em valores de pH inferiores a 6,0.

Os ensaios de flotação em bancada foram realizados em uma célula Darma e confirmaram os resultados dos ângulos de contato. Foi possível alcançar teores de $CaCO_3$ no concentrado de calcita, de 95,61% e 92,99% com a utilização dos ácidos fosfórico e cítrico, respectivamente.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SELECTIVE FLOTATION BETWEEN CALCITE AND APATITE USING PHOSPHORIC ACID AND CITRIC ACID WITH DEPRESSANTS

Jean Carlo Grijó Louzada

April/2008

Advisor: José Farias de Oliveira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The beneficiation of the phosphate ore from Itataia deposit, State of Ceará, to be implemented at a near future, is based on calcite flotation and apatite depression at pH=5.5 adjusted with phosphoric acid. In the present work some aspects of this process were studied in detail, which may lead to a novel aproach of the selective flotation between the two minerals.

The experiments of contact angle of calcite and apatite were conducted in a Ramé-Hart goniometer. The experiments carried out at pH=5.5, showed that the hidrophobicity of the two minerals is influenced by the concentration of phosphoric acid. For values higher than 10 $mmol.L^{-1}$, the apatite presented null contacts angles, while the angles for calcite remained near 30°. For a concentration of phosphoric acid equal to10 $mmol.L^{-1}$ the experiments regarding the effect of pH revealed that the two minerals present significantly different hidrophobicity in which the apatite was completely hydrophilic for pH below 6.0.

Similar results were obtained with the use of citric acid. The studies showed that its concentration also influences the hidrophobicity of the two minerals. The apatite presented values of contact angle equal to zero for concentrations of citric acid equal or higher than 100 $mmol.L^{-1}$ at pH=5.5. The citric acid, when used in concentration of 100 $mmol.L^{-1}$, rendered the apatite hidrophilic, at values of pH below 6.0.

The bench scale flotation tests were carried out at a Darma cell and confirmed the results of the contact angles. It was possible to achieve of $CaCO_3$ content of calcite, of 95.61% and 92.99% with the phosphoric and citric acids, respectively.

ÍNDICE GERAL

DEDICATÓRIA.....iii

AGRADECIMENTOS.....iv

RESUMO.....v

ABSTRACT.....vi

ÍNDICE GERAL.....vii

ÍNDICE DE FIGURAS.....x

ÍNDICE DE TABELAS.....xii

LISTA DE SÍMBOLOS.....xiii

CAPÍTULO I.....1

INTRODUÇÃO.....1

CAPÍTULO II.....5

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....5

II.1 – Análise dos reagentes tradicionalmente empregados no beneficiamento de minérios fosfáticos.....5

II.2 – Estudos de reagentes e processos alternativos.....6

II.3 – Utilização da flotação direta e/ou flotação reversa no beneficiamento de minérios fosfáticos.....10

II.3.1 – Flotação direta e principais diferenças entre os minérios de Cajati-SP e Itataia-CE.....10

II.3.2 – Flotação reversa e utilização de H_3PO_4 como depressor para a apatita..12

II.4 – Estudo da adsorção de oleato de sódio em minerais semi-solúveis.....15

II.5 – Estudo da química de polpa através da modelagem matemática e sua relação com a flotação.....17

II.6 – Influência do Potencial Zeta no mecanismo de adsorção de coletores e na flotabilidade de minerais semi-solúveis.....18

II.7 – Mecanismos de depressão dos minerais fosfáticos.....20

CAPÍTULO III.....24

MATERIAIS E MÉTODOS.....24

III.1 – Materiais.....24

III.1.1 – Minerais e preparação das amostras.....24

III.1.2 – Reagentes.....25

III.2 – Métodos.....26

III.2.1 – Ensaios de ângulo de contato.....26

III.2.2 – Ensaios de eletroforese.....27

III.2.3 – Ensaios de flotação.....29

III.2.3.1 – Moagem e deslamagem.....29

III.2.3.2 – Ensaios de flotação em bancada.....29

CAPÍTULO IV.....31

RESULTADOS.....31

IV.1 – Ensaios de ângulo de contato.....31

IV.1.1 – Medidas de ângulo de contato em presença de H_3PO_4.....32

IV.1.2 – Medidas de ângulo de contato em presença de H_2SO_4.....33

IV.1.3 – Medidas de ângulo de contato em função da concentração de H_3PO_4 em pH=5,5.....34

IV.1.4 – Medidas de ângulo de contato em função do pH na presença de oleato de sódio e ácido fosfórico.....35

IV.1.5 – Medidas de ângulo de contato em função da concentração de H_3PO_4 em pH=4,0.....36

IV.1.6 – Medidas de ângulo de contato na presença de ácido cítrico em pH=5,5.....38

IV.1.7 – Medidas de ângulo de contato na presença de ácido cítrico em função do pH.....39

IV.2 – Medidas de Potencial Zeta.....40

IV.3 – Ensaios de flotação em bancada.....41

IV.3.1 – Ensaios de flotação reversa.....41

IV.3.1.1 – Recuperações de $CaCO_3$ e P_2O_5 nos concentrados de calcita e apatita respectivamente, em função da concentração de H_3PO_4.....41

IV.3.1.2 – Recuperações de $CaCO_3$ e P_2O_5 nos concentrados de calcita e apatita respectivamente, em função da concentração de ácido cítrico.....42

IV.3.2 – Ensaios de flotação direta e reversa.....43

IV.3.2.1 – Ensaios de flotação direta, reversa e scavenger utilizando-se o ácido fosfórico como depressor.....44

IV.3.2.2 – Ensaios de flotação direta, reversa e scavenger utilizando-se o ácido cítrico como depressor.....44

CAPÍTULO V.....49

DISCUSSÃO.....49

CAPÍTULO VI.....53

CONCLUSÕES.....53

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....54

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura IV.1 – Ângulo de contato da calcita e da apatita em função da concentração de oleato de sódio em pH=5,5, após adição de H_3PO_4 (9,0 x 10^{-3}mol.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10).....32

Figura IV.2 – Ângulo de contato da calcita e da apatita em função da concentração de oleato de sódio em pH=5,5, após adição de H_2SO_4 (9,0 x 10^{-3}mol.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10).....33

Figura IV.3 – Ângulo de contato da calcita e da apatita em função da concentração de ácido fosfórico em pH=5,5 em presença de oleato de sódio (146 mg.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10).....34

Figura IV.4 – Ângulo de contato da calcita e da apatita em função do pH, em presença de oleato de sódio (146 mg.L^{-1}) e ácido fosfórico (10^{-2} mol.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10).....35

Figura IV.5 – Ângulo de contato da calcita e da apatita em função da concentração de ácido fosfórico em pH=4,0, em presença de oleato de sódio (146mg.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10).....37

Figura IV.6 – Ângulo de contato da calcita e da apatita em função da concentração de ácido cítrico em pH=5,5 na presença de oleato de sódio (146 mg.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10).....38

Figura IV.7 – Ângulo de contato da calcita e da apatita em função do pH, em presença de oleato de sódio (146 mg.L^{-1}) e ácido cítrico (10^{-1} mol.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10).....39

Figura IV.8 – Potencial Zeta da calcita e da apatita em função do pH na presença de KCl (10^{-3} mol.L^{-1}).....40

Figura IV.9 – Fluxograma das etapas de flotação direta, reversa e scavenger do minério de Itataia utilizando-se o ácido fosfórico como depressor.....45

Figura IV.10 – Fluxograma das etapas de flotação direta, reversa e scavenger do minério de Itataia utilizando-se o ácido cítrico como depressor.....46

Figura V.1 – Logarítmo das atividades das espécies de oleato em função do pH. Concentração inicial de ácido oleico=100 mg.L^{-1}.....50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela IV.1 – Resultados dos ensaios de flotação em bancada do minério de Itataia em pH=5,5 utilizando-se ácido fosfórico como depressor para a apatita. (Ensaios realizados após o condicionamento com óleo de soja (900 $g.t^{-1}$) em pH=10).....42

Tabela IV.2 – Resultados dos ensaios de flotação em bancada do minério de Itataia em pH=5,5 utilizando-se ácido cítrico como depressor para a apatita. (Ensaios realizados após o condicionamento com óleo de soja (900 $g.t^{-1}$) em pH=10).....43

Tabela IV.3 – Condições das etapas de flotação direta, reversa e scavenger do minério de Itataia utilizando-se o ácido fosfórico como depressor.....47

Tabela IV.4 – Condições das etapas de flotação direta, reversa e scavenger do minério de Itataia utilizando-se o ácido cítrico como depressor.....47

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de contato	[°]
E	Gradiente de potencial	[V/m]
μ	Mobilidade eletroforética	[$\mu m.s^{-1}/V.cm^{-1}$]
ζ	Potencial zeta	[mV]
u	Velocidade das partículas	[cm/s]

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A apatita e a calcita pertencem à classe dos minerais semi-solúveis e apresentam características comuns derivadas da presença do cálcio em suas estruturas cristalinas.

O processo de flotação é largamente empregado no beneficiamento de minérios fosfáticos com ganga carbonatada. Entretanto, a separação por flotação não é tão simples visto que esses minerais apresentam propriedades químicas muito similares e se comportam de maneira semelhante na presença dos coletores normalmente utilizados. Muitos estudos têm sido realizados no sentido de se pesquisar reagentes e processos que permitam uma boa seletividade na flotação desses minerais.

A apatita, $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$, é um mineral fosfático de grande importância e de acordo com o constituinte presente, pode ser classificada como cloroapatita, fluorapatita e hidroxiapatita. A apatita apresenta uma cristalografia hexagonal de classe bipiramidal hexagonal e seus cristais apresentam-se em formas de prismas que podem ser caracterizados por terminações em forma de pirâmides ou planos basais e outros ainda podem apresentar faces na forma de uma bipirâmide hexagonal (DANA, 1959). Em relação à cor, podem apresentar tonalidades em marrom, verde, azul ou violeta.

Algumas reservas importantes de apatita podem ser encontradas no sul da costa da Noruega, nas regiões de Ontário e Quebec no Canadá, nos estados da Carolina do Norte, Califórnia e Tennessee nos Estados Unidos. Também são encontradas grandes reservas de apatita em países do norte da África como Tunísia, Argélia e Marrocos. Em Kola na Rússia, há uma grande reserva de fosfato de origem ígnea. De acordo com SIS e CHANDER (2003), o Marrocos apresenta a maior reserva mundial de fosfato, seguido por China, Estados Unidos, África do Sul, Jordânia e Rússia. Entretanto o maior

produtor mundial de fosfato são os Estados Unidos, que de acordo com os pesquisadores, produziram 34,2 milhões de toneladas em 2001.

Em relação ao panorama brasileiro, LOUREIRO *et al.* (2005) apresentaram uma análise das principais jazidas de minério fosfático assim como suas reservas e as grandes empresas do setor. Grandes reservas de fosfato são encontradas em Minas Gerais, em Tapira e Patos de Minas, exploradas pela FOSFÉRTIL, além da reserva de Araxá explorada pela BUNGE FERTILIZANTES e Lagamar explorada pela GALVANI. Em Goiás, a jazida de Catalão I, localizada no município de Ouvidor, é explorada pela COPEBRÁS e FOSFÉRTIL, duas grandes empresas do setor de fertilizantes no Brasil. Os pesquisadores mencionaram ainda outras reservas importantes de minério fosfático como Cajati-SP, Irecê-BA, Angico dos Dias-BA, Alhandra-PB e Itataia-CE.

A grande importância da apatita está relacionada à produção de fertilizantes e ácido fosfórico, que pode ser produzido por via úmida com a utilização de ácido sulfúrico:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 5CaSO_4.2H_2O\downarrow + HF + 3H_3PO_4$$

O ácido fosfórico é um composto químico de grande importância utilizado na produção de fertilizantes tais como o Superfosfato Simples-SSP ($Ca(H_2PO_4)2.H_2O + CaSO_4$), Superfosfato Triplo-TSP ($Ca(H_2PO_4)_2$), Fosfato Mono-amônico-MAP ($(NH_4)H_2PO_4$), Fosfato Diamônico-DAP ($(NH_4)_2HPO_4$) além dos fertilizantes NP e NPK. De acordo com LOUREIRO *et al.* (2005), o ácido fosfórico é empregado ainda na produção de fosfatos de sódio usados na fabricação de detergentes, fosfato monocálcico empregado no tratamento de águas pesadas, fosfato bicálcico utilizado na fabricação de ração animal, no processo de acidificação de bebidas não-alcoólicas, etc.

A calcita é um carbonato de cálcio, $CaCO_3$, sendo o principal constituinte mineralógico das rochas calcárias. Além de ocorrer como mineral predominante em rochas sedimentares, a calcita pode ocorrer também em rochas ígneas, como mineral secundário além de ser um constituinte importante de arenitos calcáreos. Sua formação está ligada à deposição de material calcáreo como conchas e esqueletos de animais marinhos no fundo do mar, podendo também ser formada inorganicamente pela precipitação de carbonato de cálcio. Segundo os pesquisadores SAMPAIO e ALMEIDA (2005), a produção do carbonato sintético conhecido como carbonato de cálcio precipitado (PCC), surgiu da necessidade de se obter um produto com elevado grau de pureza. O método consiste na calcinação do calcário e formação da cal e dióxido de carbono:

$$CaCO_3 + \text{calor} \leftrightarrow CaO + CO_2\uparrow$$

a cal, por sua vez, reage com a água formando a cal hidratada:

$$CaO + H_2O \leftrightarrow Ca(OH)_2$$

e finalmente a cal hidratada reage com o dióxido de carbono resultando na precipitação do carbonato de cálcio:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \leftrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2\uparrow$$

A estrutura cristalina da calcita pode ser comparada à estrutura do NaCl, na qual os íons Ca^{2+} ocupariam as posições correspondentes aos íons Na^{+} e os íons CO_3^{2-} ocupariam as posições dos íons Cl^{-}. Os cristais de calcita apresentam tonalidades branca ou incolor, cinza, vermelha, amarela, verde e podem apresentar formas extremamente variadas. No entanto, esses cristais apresentam, predominantemente, a geometria romboédrica, podendo apresentar ainda a geometria prismática.

A calcita é um mineral de grande importância sendo empregado na fabricação de cimentos e cal para argamassas. O tipo de cimento mais amplamente produzido é conhecido como cimento Portland, sendo composto de 75% de carbonato de cálcio, 13% de sílica e 5% de alumina. De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a indústria cimenteira no Brasil consumiu em 2003 aproximadamente 50 milhões de toneladas de rochas calcárias. A calcita é um mineral utilizado também nas indústrias de papel, tintas, cerâmicas e na agricultura para corrigir a acidez do solo. O calcário calcítico é utilizado ainda como fundente e fluxante na indústria siderúrgica.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O beneficiamento de minerais fosfáticos exige freqüentemente um processo específico para separá-los dos minerais de ganga. A flotação representa um processo eficiente e amplamente utilizado. Entretanto, a separação de minerais semi-solúveis tais como apatita ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$), calcita ($CaCO_3$), dolomita ($(Ca,Mg)CO_3$) e fluorita (CaF_2) torna-se difícil em função da similaridade de suas propriedades químicas de superfície associadas provavelmente à presença do cálcio em suas estruturas cristalinas.

II.1. - Análise dos reagentes tradicionalmente empregados no beneficiamento de minérios fosfáticos

Um trabalho recente de SIS e CHANDER (2003), relaciona diferentes tipos de coletores, depressores e outros reagentes utilizados na flotação de minérios fosfáticos. Os coletores mais amplamente utilizados são os ácidos graxos dentre os quais se destaca o ácido oleico ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$) na forma de oleato de sódio. Além desses, outros coletores aniônicos são também utilizados tais como dodecil-sulfato de sódio, os sulfosuccinatos, sulfosuccinamatos, sulfonatos e fosfatos etoxilados. Em relação aos depressores, os autores acima citados fazem referência ao ácido fosfórico, tripolifosfato de sódio, ácido difosfônico, ácido sulfúrico, carbonato/bicarbonato de sódio, ácido fluosilícico e amido como depressores da apatita. Como depressores dos carbonatos, são citados na literatura o silicato de sódio, goma arábica, amido e ácido cítrico. O silicato de sódio também é utilizado na depressão de minerais silicatados.

GUIMARÃES *et. al.* (2005), em uma análise dos reagentes utilizados na flotação de minérios fosfáticos, relataram que no Brasil as usinas de beneficiamento de minérios fosfáticos utilizavam, no início de suas operações, o tall oil importado como coletor. Entretanto, em decorrência da necessidade de se buscar alternativas que substituíssem o tall oil importado, diversos coletores alternativos foram pesquisados. Os autores fazem referência ao óleo de arroz, ao óleo de soja hidrogenado, à uma mistura do óleo de arroz com sulfosuccinato ou sulfosuccinamato, todos utilizados como coletores. Algumas empresas de grande importância tais como a FOSFÉRTIL e ULTRAFÉRTIL utilizam o óleo de soja hidrogenado como coletor. A BUNGE tem utilizado o sarcosinato como coletor na flotação de fosfato da mina de Cajati. Entre os anos de 1990 e 1995, a FOSFÉRTIL utilizou uma mistura de óleos vegetais rica em ácido oleico sendo composta por óleo de soja e um óleo extraído de sementes de uva, sendo mais tarde substituído pelo óleo de soja hidrogenado. O amido de milho tem sido amplamente utilizado como depressor de ganga na flotação de minérios fosfáticos no Brasil. Apresenta em sua composição a amilopectina e a amilose que são os componentes do reagente responsáveis pela depressão.

II.2. - Estudos de reagentes e processos alternativos

Além dos reagentes tradicionalmente utilizados, muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de se encontrar reagentes alternativos que possam melhorar a eficiência dos processos assim como diminuir seus custos. Embora os ácidos graxos sejam utilizados tradicionalmente como coletores na flotação de minerais semi-solúveis tais como calcita, apatita e fluorita, a utilização de coletores anfotéricos também têm apresentado resultados satisfatórios. HU e XU (2003) realizaram ensaios de adsorção,

potencial zeta e flotação da calcita, apatita e fluorita, utilizando o coletor anfotérico ácido α-benzol-amino-benzil-fosfórico (BABP) cuja estrutura química é $R_1(R_2NH)CHPO(OH)_2$, onde R_1 e R_2 são anéis benzênicos.

Os ensaios de adsorção do BABP em função do pH mostraram que a maior adsorção do coletor ocorreu sobre a calcita e fluorita e uma adsorção mais baixa ocorreu na superfície da apatita. Os pesquisadores mostraram que a adição de BABP não influenciou no potencial zeta da apatita mas tornou a calcita mais negativa na faixa de pH situada entre 7,5 e 12,0. Os pesquisadores citados sugeriram assim uma quimissorção ocorrendo sobre a calcita e fluorita e uma adsorção física ocorrendo na apatita.

Os ensaios de flotação da calcita e apatita em presença de BABP, realizados pelos mesmos autores, revelaram resultados satisfatórios e mostraram que em valores de pH situados entre 8,0 e 11,0 ocorreu uma flotação considerável da calcita com uma recuperação máxima de 90%, em pH=9,5. A apatita, por outro lado, apresentou baixa flotabilidade em toda faixa de pH estudada, o que confirmou o bom desempenho do reagente anfotérico na flotação seletiva da calcita.

Estudos realizados por ZHENG e SMITH (1997) revelaram também alguns depressores para a dolomita no beneficiamento de minérios fosfáticos. A presença da dolomita é indesejável principalmente na fabricação de fertilizantes, pois um alto teor de MgO aumenta o consumo de ácido sulfúrico e aumenta a viscosidade do ácido fosfórico produzido. Geralmente, rochas fosfáticas com alto teor de MgO, fornecerão concentrados fosfáticos com teor de MgO acima de 1%.

Foram pesquisados, os reagentes carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), que além de modificadores de pH, podem atuar como depressores para a dolomita. Os citados pesquisadores avaliaram ainda o ácido cítrico, o EDTA e a

carboximetil-celulose na flotação de minérios fosfáticos contendo dolomita. Os ensaios foram realizados em tubo de Hallimond e foi constatado que o EDTA não atuou como depressor. Ao contrário, favoreceu a flotação da dolomita permitindo que mais de 90% do mineral fosse flotado. Além dos testes com EDTA, foram realizados ensaios na ausência de depressor, em presença de 40 $mg.L^{-1}$ de ácido cítrico e finalmente utilizando-se a carboximetil-celulose na concentração de 20 $mg.L^{-1}$. Os resultados mostraram que sem o depressor, a dolomita apresentou uma recuperação muito alta para valores de pH em torno de 7,5. Em valores de pH acima de 8,0 a recuperação do mineral diminuiu nitidamente alcançando 60% em pH=9,7. Por outro lado, a depressão da dolomita pelo ácido cítrico ocorreu efetivamente em valores de pH entre 9,0 e 10,0 e a depressão do mineral pela CMC foi ainda maior quando comparada aos resultados obtidos com o ácido cítrico, ocorrendo na faixa de pH entre 8,2 e 9,9. O EDTA é um agente quelante, capaz de formar complexos com vários íons através de interações eletrostáticas. Segundo os pesquisadores, suas moléculas não permanecem adsorvidas na superfície do mineral mas formam íons complexos com o cálcio e magnésio presentes na superfície da dolomita, de modo a permitir a adsorção do oleato. Portanto, a melhor flotação da dolomita em presença de EDTA parece ser ocasionada por um efeito de limpeza que o mesmo exerce sobre a superfície do mineral deixando-a disponível para a adsorção do coletor. Por outro lado, o efeito depressor do ácido cítrico, segundo os pesquisadores, parece ser ocasionado pelos grupos carboxilatos que são capazes de se adsorverem quimicamente nos sítios ativos da superfície do mineral. Em relação à CMC, o grande tamanho da molécula e a presença de vários grupos carboxilatos, capazes de se ligarem aos átomos de cálcio e magnésio da superfície do mineral, parecem impedir a adsorção do coletor.

O ácido cítrico também foi estudado recentemente por AL-KHALDI *et al*. (2007) que analisaram sua reação com a calcita e obtiveram resultados muito interessantes. O ácido cítrico é um ácido orgânico que apresenta três grupos carboxílicos (-COOH) e uma hidroxila em sua molécula. De acordo com os pesquisadores, o ácido cítrico reage com a calcita e em valores de pH compreendidos entre 1,8 e 6,0, essa reação apresenta as seguintes etapas:

$$2H^{+} + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$H_2AOH^{-} + Ca^{2+} \leftrightarrow CaH_2AOH^{+}$$

$$Ca^{2+} + 2(CaH_2AOH^{+})_{(aq)} \leftrightarrow Ca_3(AOH)_{2(s)}\downarrow + 4H^{+}$$

onde A é a espécie $C_6H_4O_6$. As reações mostram que a precipitação do citrato de cálcio é dependente do pH. Os pesquisadores não observaram a precipitação do citrato de cálcio em pH<3,0.

O dióxido de carbono também têm influência na dissolução da calcita:

$$CO_{2\,(g)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_{3\,(aq)}$$

$$CaCO_{3(s)} + H_2CO_{3(aq)} \leftrightarrow 2HCO_3^{-}{}_{(aq)} + Ca^{2+}{}_{(aq)}$$

As reações apresentadas mostram dois mecanismos de dissolução da calcita em presença de ácido cítrico. O primeiro mecanismo refere-se à dissolução do mineral em baixos valores de pH e o segundo mecanismo está relacionado à valores mais altos de pH e pressões parciais de CO_2 mais altas.

Alguns processos importantes aplicados no beneficiamento de minérios fosfáticos foram mencionados por MOUDGIL e SOMASUNDARAN (1986) como a flotação dos minerais fosfáticos com coletor catiônico e a flotação reversa onde os carbonatos são flotados utilizando-se ácidos graxos como coletores e os fosfatos são deprimidos. Esses autores citam alguns depressores, já mencionados por outros

pesquisadores, para o mineral fosfático tais como os ácidos fosfórico, difosfônico, sulfúrico e fluorsilícico. Também fazem referência a um processo, baseado no condicionamento em dois estágios, aplicado a um minério fosfático contendo dolomita, onde o minério fosfático é condicionado inicialmente em pH=10,0 em presença de ácidos graxos, e em seguida recondicionado em valores de pH situados na faixa ácida, adicionando-se para isso o HNO_3 ou H_2SO_4. A calcita é flotada nesse pH e a apatita deprimida.

II.3. - Utilização da flotação direta e/ou flotação reversa no beneficiamento de minérios fosfáticos

Um aspecto de grande importância no tratamento de minérios fosfáticos é a utilização de diferentes processos no beneficiamento dos mesmos tipos de minerais provenientes de jazidas diferentes. No Brasil, merecem destaque os diferentes processos empregados no beneficiamento dos minérios fosfáticos das jazidas de Cajati-SP e Itataia-CE.

II.3.1. - Flotação direta e principais diferenças entre os minérios de Cajati-SP e Itataia-CE

O minério fosfático proveniente da jazida brasileira de Cajati apresenta uma ganga carbonatada. O processo empregado em seu beneficiamento consiste na flotação direta da apatita e depressão da calcita com amido de milho, em presença de sarcosinato e na faixa de pH alcalino. Tal processo permitiu alcançar uma recuperação de 75% de

P_2O_5. Entretanto, o mesmo processo quando empregado no beneficiamento do minério de Itataia não forneceu resultados satisfatórios.

Os estudos realizados por ASSIS *et al.* (1988) tiveram como objetivo, investigar as características químicas, físicas e mineralógicas desses minérios, responsáveis por comportamentos diferentes quando submetidos a um mesmo processo de beneficiamento. Os pesquisadores atribuíram essas diferenças às heterogeneidades químicas, físicas e mineralógicas tais como rugosidade de superfície, tamanho de grão e contaminação das superfícies dos minerais por ferro. Os estudos revelaram que a calcita de Itataia apresentou um teor de 0,1% de MgO, uma rugosidade de superfície de 4,3±1,1 mm^{-1} e um tamanho de grão de 10 mm. Para a calcita de Cajati esses valores foram de 2,6%, 101,7±3,9 mm^{-1} e 1,2 mm respectivamente. Os estudos com as apatitas mostraram que o mineral de Itataia apresentou uma contaminação por ferro e uma rugosidade de superfície de 1,68% e 96,7±3,9 mm^{-1} respectivamente, ao contrário do minério de Cajati que apresentou um teor de ferro de 0,07% e rugosidade de 46,7±1,4 mm^{-1}.

Os resultados revelaram a maior flotabilidade da calcita de Itataia em relação ao mineral de Cajati principalmente em pH=9,0. De acordo com os pesquisadores, isso pode estar relacionado ao maior tamanho de grão e menor rugosidade da superfície da calcita de Itataia. Por outro lado, a apatita de Itataia apresentou uma flotabilidade menor em relação à apatita de Cajati que, segundo ASSIS *et al.* (1988), pode estar relacionada à maior rugosidade da superfície, maior contaminação da superfície por ferro e menor tamanho de grão.

Finalmente, os ensaios de flotação da calcita e apatita de Cajati mostraram que a depressão da calcita é conseguida com amido de milho, ao contrário do mineral de Itataia, que apresenta boa flotabilidade mesmo na presença do amido.

Ainda em relação ao minério fósforo-uranífero de Itataia, também foram importantes os estudos realizados por DANTAS (1986), que analisou a cinética de flotação e determinou os parâmetros cinéticos. O pesquisador estudou ainda a influência do tamanho de partícula na flotação e constatou que as partículas maiores que 37 μm apresentaram uma recuperação em torno de 98,9%. Por outro lado, as partículas menores que 37 μm apresentaram uma recuperação de 82,2%.

II.3.2. - Flotação reversa e utilização do H_3PO_4 como depressor para a apatita

A depressão de minerais fosfáticos com ácido fosfórico tem sido objeto de estudo para muitos pesquisadores. Conforme mencionado, o minério fosfático da jazida de Itataia-CE apresenta uma ganga sílico-carbonatada e alto teor de urânio. Segundo AQUINO *et al.* (1988) para beneficiamento deste minério, encontra-se em fase de implementação um processo constituído de uma etapa inicial de flotação direta na presença de ácidos graxos, amido e silicato de sódio em pH=10,0, na qual a apatita e calcita são flotadas e a ganga silicatada deprimida. Posteriormente, a apatita e a calcita são submetidas a uma etapa de flotação reversa em pH=5,5, ajustado com ácido fosfórico, na qual a calcita é flotada e a apatita deprimida. O concentrado fósforo-uranífero obtido, é submetido às etapas de lixiviação e extração por solventes para a solubilização e separação do urânio.

Os resultados dos ensaios de microflotação realizados em tubo de Hallimond, obtidos por AQUINO *et al.* (1988), mostraram que a calcita apresentou uma alta recuperação para valores de pH compreendidos entre 5,0 e 10,0. A apatita, no entanto, apresentou uma recuperação baixa em valores de pH entre 5,0 e 6,0, levando à

conclusão de que, dentro desse mesmo intervalo, houve uma máxima seletividade na separação dos minerais.

O processo de flotação reversa também foi estudado por ABRAMOV *et al.* (1993) no beneficiamento de um minério fosfático proveniente da Turquia. No processo descrito pelos autores, o minério moído foi levado ao primeiro estágio da flotação onde foram flotados os fosfatos e carbonatos, em pH=8,0 e os silicatos deprimidos. No segundo estágio foram flotados apenas os finos de fosfatos juntamente com os carbonatos. No terceiro estágio ocorreu a flotação dos carbonatos e a depressão dos finos de fosfato e finalmente, no quarto estágio, o carbonato foi submetido a uma flotação cleaner. O coletor utilizado no processo foi o oleato de sódio e a depressão do fosfato foi obtida na faixa de pH situada entre 5,0 e 6,0 utilizando-se H_3PO_4. De acordo com os pesquisadores, na flotação dos minerais apatita e calcita realizada na faixa alcalina de pH, os íons oleato adsorvem-se quimicamente na superfície dos minerais e os íons PO_4^{3-} e F^-, provenientes da solubilização (baixa) da apatita, irão competir com os íons oleato pelos sítios de cálcio na superfície do mineral. Quando o H_3PO_4 é adicionado, na etapa de flotação reversa, a concentração do íon PO_4^{3-} aumenta interferindo no equilíbrio, visto que a concentração desse íon torna-se maior que a concentração do íon oleato. Por outro lado, a calcita não sofre a influência desse equilíbrio e conseqüentemente do aumento da concentração do íon PO_4^{3-} sendo portanto flotada.

Esses estudos sobre flotação reversa e depressão de minerais fosfáticos utilizando-se H_3PO_4, confirmaram os resultados obtidos anteriormente por JOHNSTON e LEJA (1978), que estudaram a flotação seletiva da dolomita presente em um minério fosfático. De acordo com os pesquisadores, a flotação rougher da apatita gerou um concentrado no qual estão presentes a calcita e dolomita, associadas ao mineral

fosfático. Uma segunda etapa de flotação desse concentrado, em presença de íons ortofosfato, permite que a calcita e dolomita sejam flotadas e a apatita deprimida. Os pesquisadores constataram que a presença de gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) no minério acarreta um consumo elevado de íons ortofosfato, decorrente da substituição dos íons SO_4^{2-} pelos íons $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} na superfície da gipsita. Essa substituição pode ser evitada pela adição de quantidades adequadas de íons sulfato. Além disso, estando presentes minerais carbonatados como calcita e dolomita na polpa e em meio ácido, ocorre a dissolução desses minerais e os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} liberados precipitam-se como fosfato de cálcio e fosfato de magnésio. Tal fato contribui para a perda de íons fosfato solúveis e para o conseqüente aumento no consumo desses íons.

Os pesquisadores citados estudaram o efeito depressor do H_3PO_4 pelo espectro de transmissão no infravermelho de espécies de oleato sobre a apatita. Em presença de oleato de sódio, H_3PO_4 e pH=9,5 (ajustado com NaOH), foi observada a adsorção do oleato de sódio e oleato de cálcio na superfície da apatita. Por outro lado, em pH=5,5, os pesquisadores comprovaram o efeito depressor do íon $H_2PO_4^-$ através da pequena adsorção do ácido oleico mostrada pelo seu pico de absorção característico muito fraco (1700 cm^{-1}).

Os ensaios de flotação dos minerais apatita e dolomita em presença de ácido oleico em pH=6,0 e utilizando-se H_2SO_4 ou H_3PO_4 mostraram que, na presença de ácido fosfórico, a dolomita apresentou uma alta recuperação, em torno de 85%, com 100 $mg.L^{-1}$ de ácido oleico. A apatita por sua vez permaneceu deprimida em todas as concentrações do coletor estudadas, ou seja, no intervalo de 0 a 500 $mg.L^{-1}$ de ácido oleico. Por outro lado, na presença de ácido sulfúrico, a dolomita flotou e a apatita também apresentou alta recuperação em concentrações de ácido oleico iguais ou superiores a 100 $mg.L^{-1}$.

II.4. - Estudo da adsorção de oleato de sódio em minerais semi-solúveis

O estudo do equilíbrio químico das espécies iônicas presentes na polpa assim como os mecanismos de adsorção dos reagentes são de grande importância no processo de flotação. Tendo em vista a grande utilização de coletores aniônicos tais como o oleato de sódio na flotação de minérios fosfáticos com ganga carbonatada, o trabalho desenvolvido por LU *et al.* (1998) foi de grande importância, visto que esses pesquisadores estudaram a adsorção do oleato na superfície da apatita. Utilizando técnicas de espectroscopia de reflexão interna no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR/IRS) os pesquisadores obtiveram, em pH=9,5, a isoterma de adsorção para o sistema oleato-apatita e estudaram também a adsorção do oleato nas superfícies da fluorita e calcita.

De acordo com LU *et al.* (1998), em concentrações de oleato compreendidas entre $2{,}0 \times 10^{-6}$ e $1{,}5 \times 10^{-5}$ $mol.L^{-1}$, a maior densidade de adsorção ocorreu na superfície da fluorita sendo seu valor constante. A menor densidade de adsorção ocorreu na apatita e seus valores tornaram-se crescentes com o aumento nas concentrações de oleato. O mesmo comportamento foi observado para a calcita. Segundo os pesquisadores, as diferenças nas densidades de adsorção estão relacionadas às densidades de sítios de cálcio na superfície desses minerais. Os dados apresentados pelos autores acima citados mostraram que a apatita apresenta uma densidade de sítios de cálcio na superfície de 6,57 $\mu mol.m^{-2}$ e os minerais fluorita e calcita apresentam densidades de sítios de 12,9 e 8,24 $\mu mol.m^{-2}$ respectivamente, de modo que a apatita apresenta a menor densidade de cálcio e a fluorita a maior. LU *et al.* (1998) mostraram que a densidade de adsorção do oleato está relacionada à densidade de sítios de cálcio na superfície dos minerais e portanto sugerem uma adsorção química ocorrendo no intervalo de concentrações

compreendido entre $2,0x10^{-6}$ e $1,5x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$. Para concentrações acima de $1,5x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$, a menor densidade de adsorção também ocorreu na apatita e a maior na calcita. Nesse outro intervalo de concentrações compreendido entre $1,5x10^{-5}$ e $1,0x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$, LU *et al.* (1998) sugeriram que o processo de adsorção estaria ligado à precipitação de dioleato de cálcio na superfície dos minerais. Conseqüentemente, essa adsorção estaria relacionada à concentração de íons cálcio em solução e à cinética de dissolução desses minerais com a conseqüente liberação de íons cálcio em solução. Segundo os pesquisadores mencionados acima, os produtos de solubilidade da fluorapatita e hidroxiapatita são $6,30x10^{-137}$ e $6,62x10^{-126}$ respectivamente e, portanto, muito menores quando comparados aos produtos de solubilidade da fluorita e calcita que são de $5,0x10^{-11}$ e $4,57x10^{-9}$ respectivamente. Além disso, a solubilidade do íon Ca^{2+} para a fluorapatita é $2,13x10^{-8}$ $mol.L^{-1}$ ao passo que as solubilidades do mesmo íon para a fluorita e calcita são $2,70x10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ e $6,76x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ respectivamente.

A menor densidade de adsorção de oleato na superfície da apatita está relacionada ao seu produto de solubilidade extremamente baixo e à pequena concentração de íons cálcio em solução para formar o dioleato de cálcio. Por outro lado, a diferença na densidade de adsorção nas superfícies da calcita e fluorita pode ser explicada pela cinética de dissolução desses minerais. Segundo PUGH *et. al.* (1985) a calcita se dissolve mais rápido em relação à fluorita durante os 15 primeiros minutos e as concentrações de íons Ca^{2+} provenientes da solubilização da calcita e fluorita, são muito maiores comparadas com a concentração do mesmo íon proveniente da solubilização da apatita.

O espectro de FTIR/IRS das espécies de oleato adsorvidas na superfície da apatita em pH=9,5, confirmou os resultados obtidos anteriormente por LU *et al.* (1998) e mostrou que, para concentrações próximas de $3,0x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$, a presença do oleato

quimissorvido tornou-se evidente em função de seu pico característico em 1554 cm^{-1}. Com o aumento da concentração de oleato, LU *et al.* (1998) constataram a presença do dioleato de cálcio precipitado na superfície do mineral, devido ao aparecimento dos seus picos de absorção característicos (1570 e 1540 cm^{-1}). Finalmente, em concentrações próximas de 4,0 x 10^{-4} $mol.L^{-1}$, o pico em 1711 cm^{-1} indicou a presença de ácido oleico adsorvido, embora a predominância do dioleato de cálcio fosse significativa.

II.5. - Estudo da química de polpa através da modelagem matemática e sua relação com a flotação

Assim como o trabalho desenvolvido por LU *et al.* (1998), os estudos realizados por RAO e FORSSBERG (1993) permitiram uma melhor compreensão dos resultados de flotação dos minerais fosfáticos na faixa de pH alcalino. Esses pesquisadores estudaram a flotação da apatita proveniente da jazida de Kiruna, Suécia, e utilizaram a modelagem matemática para explicar os resultados dos ensaios de flotação em bancada. O software SOLGASWATER foi empregado nos cálculos de equilíbrio químico de todas as espécies envolvidas no sistema apatita-calcita-oleato de sódio-silicato de sódio. Os resultados de flotação da apatita e calcita em presença de silicato de sódio e oleato de sódio mostraram que as recuperações dos minerais no material flotado foram baixas em pH=6,0. Com o aumento do valor do pH para 8,0, a recuperação dos minerais aumentou acentuadamente sendo observada uma máxima recuperação da apatita nesse pH. Os teores de apatita foram altos nos valores de pH entre 6,0 e 11,0, ao passo que a calcita apresentou teores muito baixos nessa mesma faixa de pH.

Os resultados apresentados pelo software mostraram que a região de precipitação do oleato de cálcio está compreendida entre os valores de pH 8,0 e 10,5 e

as maiores concentrações de oleato ocorrem nos valores de pH situados entre 8,0 e 8,5. Assim, os pesquisadores puderam correlacionar os resultados de flotação com o diagrama das espécies químicas, obtido pelo software SOLGASWATER, visto que as máximas recuperações da apatita e calcita ocorreram na mesma faixa de pH onde acontece a precipitação do oleato de cálcio.

II.6. - Influência do Potencial Zeta no mecanismo de adsorção de coletores e na flotabilidade de minerais semi-solúveis

Estudos sobre o beneficiamento do minério fosfático de Mumbwa foram realizados por LUKOMONA *et al.* (2005). Além do alto teor de apatita, o minério apresenta feldspatos, óxidos de ferro, quartzo e outros minerais em menores proporções. Os ensaios de potencial zeta em presença de NaCl ($1{,}0x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$), revelaram que a apatita, a magnetita e o quartzo apresentaram pontos isoelétricos em pH=2,8; 4,7 e 2,2 respectivamente. O potencial zeta da apatita foi positivo para valores de pH abaixo de 2,8 e os pesquisadores concluíram que uma interação eletrostática desempenha um papel importante na adsorção do coletor. Para valores de pH acima de 2,8, o potencial zeta da apatita tornou-se sempre mais negativo. A calcita, por outro lado, apresentou valores de potencial zeta negativos em toda faixa de pH estudada. Esses valores foram se tornando menos negativos na faixa de pH compreendida entre 3,8 e 6,5 e para valores de pH acima de 6,5, o potencial zeta do mineral apresentou uma fraca tendência para valores mais negativos alcançando a seguir uma certa estabilização.

Uma explicação plausível para a adsorção de coletores aniônicos na superfície de minerais com cargas negativas foi dada por TANAKA *et al.* (1988), que analisaram a adsorção de íons oleato na superfície da apatita. O mineral apresentou valores de

potencial zeta negativos e segundo os pesquisadores, os íons oleato adsorveram-se quimicamente, reagindo com o cálcio presente na superfície da apatita. Essa interação química foi mais forte e superou a repulsão eletrostática entre a superfície da apatita, carregada negativamente, e os íons oleato.

Os estudos realizados por LUEVANOS *et al.* (1999) mostraram a influência do potencial zeta na flotação da celestita e calcita e revelaram que os pontos isoelétricos da celestita e calcita foram 3,0 e 8,0 respectivamente. Esses resultados para a calcita diferiram dos resultados obtidos por LUKOMONA *et al.* (2005) e segundo LUEVANOS *et al.* (1999), a natureza e a pureza dos cristais podem ocasionar essas diferenças. Em presença do dodecilsulfonato de cálcio, os valores do potencial zeta da calcita tornaram-se negativos em toda faixa de pH estudada e, de acordo com LUEVANOS *et al.* (1999), o íon $DDSO_3^-$ adsorve-se quimicamente sobre a calcita formando a espécie $Ca(DDSO_3)_2$. Os ensaios de flotação da calcita revelaram que sua flotabilidade aumentou lentamente para concentrações do coletor da ordem de 10^{-5} $mol.L^{-1}$ e valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, em virtude da presença de $Ca(DDSO_3)_2$ adsorvido.

OLIVEIRA *et al.* (1988) também realizaram ensaios de potencial zeta e de flotação dos minerais apatita, scheelita e fluorita com o objetivo de estudar a influência da concentração dos coletores aniônicos oleato de potássio e octadecilsulfosuccinamato de sódio. Esses estudos revelaram que em baixas concentrações de oleato de potássio (0,5 $mg.L^{-1}$), a fluorita apresentou alta flotabilidade apenas em valores de pH compreendidos entre 7,0 e 9,0 permanecendo deprimidas a apatita e scheelita em toda faixa de pH estudada. Em concentrações maiores do coletor a flotabilidade dos três minerais aumentou consideravelmente para valores de pH entre 5,0 e 11,0. De acordo com os pesquisadores, a baixa flotabilidade da apatita e scheelita para valores de pH

menores que 6,0 pode ser ocasionada pela pequena dissociação do ácido oleico nessa região de pH. Resultados muito interessantes foram obtidos com o octadecilsulfosuccinamato de sódio que revelaram uma flotação seletiva da fluorita para valores de pH entre 4,0 e 10,0 em baixas concentrações do coletor. Esses resultados de flotação, foram correlacionados aos resultados de mobilidade eletroforética. A apatita apresentou mobilidades eletroforéticas negativas para valores de pH compreendidos entre 4,0 e 11,0, apresentando uma pequena diferença em relação aos resultados obtidos por LUKOMONA *et al.* (2005). A fluorita apresentou alta flotabilidade e mobilidades eletroforéticas positivas para valores de pH entre 4,0 e 9,5. Em valores mais altos de pH, o mineral apresentou mobilidades eletroforéticas negativas e permaneceu deprimido. Os pesquisadores concluíram então que além da quimissorção, a interação eletrostática desempenha um papel importante no mecanismo de adsorção desse coletor aniônico em baixas concentrações do mesmo.

II.7. - Mecanismos de depressão dos minerais fosfáticos

O processo de flotação reversa aplicado na separação de apatita e dolomita utilizando-se o ácido fosfórico para a depressão da apatita, também foi estudado por TANAKA *et al.* (1988) que sugeriram um mecanismo para explicar a depressão do mineral fosfático. Segundo esses pesquisadores, os íons ortofosfato adsorvem-se nas superfícies da apatita e dolomita. Esses íons adsorvidos formam ligações por pontes de hidrogênio com as moléculas de água em torno das partículas minerais tornando-as hidrofílicas. Essas ligações são fortes no caso da apatita, mas em relação à dolomita, forma-se CO_2 na superfície do mineral na faixa ácida de pH, de modo que a evolução do gás interfere nessas ligações por pontes de hidrogênio, tornando-as fracas. Desse modo,

ocorre a adsorção do coletor e a flotação seletiva da dolomita, pois não há formação de CO_2 na superfície da apatita.

MITZMAGER *et al.* (1966) estudaram o efeito depressor do fosfato monosódico sobre a apatita no beneficiamento do minério fosfático de Israel e verificaram um aumento na seletividade da flotação. Uma característica relevante do minério, que segundo os pesquisadores influenciou no mecanismo de depressão, foi a presença de gipsita associada ao mineral fosfático. De acordo com os estudiosos, o NaH_2PO_4 reage com os íons cálcio conforme a reação:

$$NaH_2PO_4 + Ca^{2+} \rightarrow CaHPO_4 + Na^+ + H^+$$

e a precipitação do fosfato dicálcico é acompanhada de uma redução do pH. A calcita por sua vez, reage com os íons H^+ liberando CO_2:

$$2H^+ + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2$$

Pelas reações apresentadas, MITZMAGER *et. al.* (1966) sugeriram que a depressão do mineral fosfático e a ativação da calcita podem ser explicados pelo isomorfismo da gipsita e do fosfato dicálcico que apresentam as mesmas dimensões cristalinas. O fosfato adsorveu-se sobre o mineral fosfático nos espaços vazios deixados pela gipsita dissolvida. Essa cobertura apresenta um caráter hidrofílico devido à presença de pontes de hidrogênio. Além disso, os pesquisadores concluíram que houve um ataque ácido sobre a superfície da calcita que possibilitou a limpeza da superfície e a geração de CO_2.

Um mecanismo diferente para a depressão da apatita foi estudado por DING *et al.* (2007) na flotação do rutilo. O depressor estudado foi o hexametafosfato de sódio, que não permaneceu adsorvido na superfície da apatita conforme revelaram os espectros de infravermelho. O mecanismo proposto para a depressão do mineral fosfático está relacionado principalmente à reação de complexação do hexametafosfato pelos íons Ca^{2+} da apatita:

$$2\ Ca^{2+} + (NaPO_3)_6 \leftrightarrow Na_2Ca_2(PO_3)_6 + 2Na^+$$

Essa reação de complexação promove uma redução dos sítios de cálcio na superfície do mineral. O complexo $Na_2Ca_2(PO_3)_6$ é solúvel em água, o que permitiu aos pesquisadores estabelecerem as seguintes etapas no mecanismo de depressão: complexação, dessorção e dissolução. Portanto, a depressão seria causada pela dissolução seletiva do Ca^{+2} pelo hexametafosfato, que reduz os sítios ativos na superfície da apatita e a adsorção do coletor.

Ao estudarem a ação depressora do tripolifosfato de sódio, goma arábica e silicato de sódio na flotação dos minerais calcita, apatita e dolomita, PARSONAGE *et al.* (1982) obtiveram alguns resultados interessantes e outros resultados que divergiram daqueles encontrados por outros pesquisadores. Os íons presentes em solução, provenientes da solubilização dos minerais, influenciam nas propriedades depressoras dos reagentes mencionados. A concentração de íons cálcio necessária para a goma arábica deprimir a apatita é menor em relação à concentração requerida para a depressão da calcita. A ação depressora do silicato de sódio sobre a apatita também depende da concentração de íons cálcio em solução. Os pesquisadores constataram que quando a concentração de íons cálcio em solução diminui, a flotação dos minerais aumenta em presença de goma arábica e silicato de sódio. Os resultados dos ensaios de flotação com oleato de sódio em pH=9,5, mostraram que a recuperação da calcita diminui com o aumento da concentração da goma arábica, sendo o mesmo comportamento observado em presença do silicato de sódio. A influência do silicato na depressão da calcita divergiu daqueles resultados obtidos por AQUINO *et al.* (1988), onde a calcita e apatita foram flotadas em pH=10,0 com ácidos graxos e silicato de sódio. A apatita, por outro lado, é flotada na presença desses reagentes independentemente de suas concentrações. Na presença do tripolifosfato de sódio, esses minerais apresentaram comportamentos

diferentes. Quando a concentração do tripolifosfato aumenta até um valor de aproximadamente 0,7 $g.L^{-1}$, os minerais vão sendo deprimidos e em concentrações maiores, a flotabilidade da calcita aumenta, ao passo que a apatita permanece deprimida. PARSONAGE *et. al.* (1982) sugerem que a ação depressora do silicato de sódio e da goma arábica se deve à adsorção desses reagentes através de ligações múltiplas que levam à formação de uma camada de natureza hidrofílica na superfície dos minerais. Em relação ao tripolifosfato de sódio, os pesquisadores sugerem que os íons polifosfato competem com os íons oleato pelos sítios de cálcio presentes nas superfícies dos minerais, diminuindo a adsorção do coletor e favorecendo assim a depressão.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Materiais

III.1.1 – Minerais e preparação das amostras

As amostras de apatita e calcita utilizadas no presente trabalho foram fornecidas pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte, sendo provenientes da jazida de Itataia-CE.

Para os ensaios de ângulo de contato foram utilizadas pequenas amostras de apatita e calcita as quais foram cortadas, lixadas e fixadas em suportes de acrílico. Para os ensaios de potencial zeta as amostras foram previamente moídas em grau de porcelana. Após a cominuição, os minerais foram peneirados utilizando-se peneiras com aberturas de 45 e 37 μm. A etapa seguinte foi a deslamagem das amostras, que foram colocadas em dois bécheres de 3000 e 4000 mL contendo água. Os tempos de decantação para a apatita e calcita foram calculados pela lei de Stokes e as amostras assim produzidas foram de aproximadamente 10 μm. Após a decantação foi feita a sifonagem e em seguida as amostras foram filtradas e secas em estufa por aproximadamente 20 minutos na temperatura de 120°C.

Nos ensaios de flotação em bancada, foram utilizadas amostras do minério de Itataia-CE, com teores médios de P_2O_5 e $CaCO_3$ de 15,8% e 24,4%, respectivamente. O processo de preparação das amostras consistiu na moagem e deslamagem, realizadas, no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte.

III.1.2 – Reagentes

Nos experimentos de ângulo de contato e mobilidade eletroforética foi utilizada na preparação das soluções água ultrapurificada e deionizada Milli-Q, com pH=5,9, em temperatura ambiente, e resistividade elétrica 18,2 MΩ.cm. Para a limpeza de toda vidraria, foi utilizada uma solução de potassa alcoólica preparada com KOH a 50%, além da água ultrapurificada Milli-Q.

Nos ensaios de ângulo de contato, foi utilizado o oleato de sódio como coletor, o qual foi preparado pela reação de saponificação do ácido oléico de alta pureza com o hidróxido de sódio. A preparação da solução estoque de oleato a 1000 $mg.L^{-1}$ foi feita utilizando-se 1g de ácido oléico puro. Para a solubilização do ácido oléico em água, foi gotejada uma solução de NaOH (1,0 $mol.L^{-1}$) sob agitação contínua, e em valores de pH próximos de 11,0, verificou-se a solubilização. Em seguida, essa solução foi transferida para um balão de 1000 mL, que foi avolumado com água. Os ácidos oléico, sulfúrico e cítrico, assim como o hidróxido de sódio, fornecido em forma de micropérolas, foram da marca ISOFAR. As soluções de ácido fosfórico foram preparadas a partir do reagente da marca VETEC.

Na realização do ensaio de mobilidade eletroforética, foram utilizadas soluções de KCl $1,0x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$ para manter a força iônica constante. Essas soluções foram preparadas a partir do cloreto de potássio da marca REAGEN. Para ajuste do pH foram utilizados HCl e NaOH, preparados a partir dos reagentes da marca ISOFAR. Todos os reagentes mencionados foram de grau analítico.

O óleo de soja utilizado nos ensaios de flotação foi preparado a partir do reagente fabricado pela Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Pirapora. O coletor foi preparado, adicionando-se 20,0 g do óleo de soja e 6,0 g de NaOH (50%) em um bécher

de 300 mL com agitação contínua. Durante esse período de agitação, o óleo de soja foi diluído com água quente e, transcorridos 12 minutos, a solução foi transferida para um balão de 1000 mL, o qual foi avolumado com água. As soluções dos ácidos clorídrico, fosfórico e cítrico assim como o hidróxido de sódio foram preparados a partir dos reagentes das mesmas marcas utilizados nos ensaios de ângulo de contato.

III.2 – Métodos

III.2.1 – Ensaios de ângulo de contato

Foi utilizado nos ensaios de ângulo de contato um goniômetro da marca Ramé-Hart com sistema de computação integrado. O equipamento possui uma plataforma, sobre a qual é colocado um pequeno tanque de acrílico contendo a amostra imersa na solução. A plataforma possui ajuste vertical e horizontal e está localizada entre uma fonte de luz e uma câmera. O sistema possui ainda uma agulha invertida, localizada acima da plataforma, para a deposição das bolhas de ar na superfície da amostra.

A primeira etapa na determinação dos ângulos de contato era a preparação das amostras de apatita e calcita, que eram previamente lixadas, colocadas em contato com uma solução de potassa alcoólica durante 3 minutos com agitação contínua. Em seguida eram lavadas com água corrente, lavadas com água Milli-Q e finalmente secas à temperatura ambiente. A seguir, o pH da solução de oleato de sódio de concentração 100 $mg.L^{-1}$ era ajustado para 10,0 com NaOH e após esse ajuste, cada amostra era colocada, separadamente, em contato com 30 mL da solução em um pequeno tanque de acrílico por 5 minutos sob agitação contínua. Em seguida a amostra era retirada, seca à temperatura ambiente e recondicionada em outra solução de oleato, na qual era

adicionado o ácido fosfórico ou o ácido cítrico. Esse condicionamento também era feito durante 5 minutos, em pH=5,5 sob agitação contínua para que finalmente, fossem realizadas as medidas do ângulo de contato. Nos experimentos para determinação das variações do ângulo de contato em função da concentração do coletor, as soluções de oleato utilizadas no recondicionamento das amostras foram preparadas nas concentrações de 10, 20, 50, 100 e 200 $mg.L^{-1}$. Para os ensaios seguintes, a concentração de oleato utilizada foi de 146 $mg.L^{-1}$. O pH das soluções era ajustado utilizando-se um medidor da marca ORION modelo 710A.

Os ensaios eram realizados colocando-se o tanque de acrílico, contendo a amostra imersa na solução, sobre a plataforma móvel e em seguida ajustando-se essa plataforma até que a superfície da amostra, visualizada no monitor, coincidisse com a linha de base. Após o ajuste da plataforma e da intensidade de luz, uma bolha de ar era depositada na superfície da amostra e o software permitia o cálculo do ângulo de contato. O valor de cada ângulo de contato era obtido através da média aritmética de três medições realizadas em pontos diferentes da amostra e, para isto, a plataforma era deslocada horizontalmente de modo que se pudesse visualizar outra região da amostra para a deposição de outra bolha.

III.2.2 – Ensaios de eletroforese

Os ensaios de eletroforese foram realizados no medidor de mobilidade eletroforética Rank Brothers Mark II equipado com célula plana, eletrodos de paládio, prisma rotatório e câmera de vídeo. A célula onde se adiciona a suspensão era adequadamente limpa com solução de potassa alcoólica, lavando-a em seguida com água corrente e água Milli-Q.

As mobilidades eletroforéticas da calcita e apatita foram medidas em função do pH na presença de solução de KCl $1,0x10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. Após o ajuste do pH as amostras eram condicionadas em presença de KCl por 5 minutos sob agitação contínua. Essas suspensões eram preparadas pela adição de $4,0x10^{-2}$ g do mineral e 40 mL de solução de KCl em bécheres de 50 mL. Ao término do período de condicionamento, a agitação era suprimida e a suspensão deixada em repouso por 4 minutos para que as partículas maiores pudessem decantar. A suspensão era em seguida, adicionada à célula do equipamento, uma diferença de potencial era aplicada entre os eletrodos criando-se, por eletrosmose, dois fluxos de líquido de sentidos contrários, sendo um nas proximidades da parede da célula e outro no centro do tubo. A mobilidade eletroforética era determinada em um dos planos onde tais fluxos se cancelam. Esses planos são ditos estacionários e eram focalizados pelo sistema ótico ajustando-se o parafuso micrométrico do equipamento. As velocidades das partículas eram determinadas quando estas eram iguais à velocidade do prisma e portanto, quando as partículas apareciam imóveis no monitor. O sentido do movimento das partículas determina o sinal da mobilidade eletroforética que era determinada pela equação:

$$\mu = u / E$$

onde u é a velocidade das partículas e E é o gradiente de potencial.

O potencial zeta é determinado pela equação de von Smoluchowski:

$$\zeta = 12,83\ \mu$$

A mobilidade eletroforética (μ) e o potencial zeta (ζ) podem ser expressos em $\mu m.s^{-1}/V.cm^{-1}$ e mV, respectivamente.

III.2.3 - Ensaios de flotação

Para a realização dos ensaios de flotação, foi necessária a preparação das amostras, através da moagem e deslamagem das mesmas.

III.2.3.1 – Moagem e deslamagem

Inicialmente o minério era alimentado em um tanque no qual era adicionado água para a preparação da polpa, que por sua vez, era alimentada em um moinho de barras, da marca DENVER de 12 x 24 in. Após a moagem, a polpa era diluída e seguia para um classificador espiral, DENVER, com um diâmetro de 6 in. O overflow desse classificador alimentava o hidrociclone KREBS de 2 in de diâmetro, no qual era feita a deslamagem. O material do underflow do hidrociclone era coletado para ser utilizado nos ensaios de flotação. A deslamagem foi feita a úmido em 25 μm.

III.2.3.2 – Ensaios de flotação em bancada

Os ensaios de flotação foram realizados em uma célula mecânica da marca DARMA, modelo D-1, Sub-A. A célula era equipada com um dispositivo para controle da rotação, além de um sistema de palheta mecanizado para a retirada do material flotado em uma cuba com volume de 3 litros.

Para cada ensaio, uma amostra de 0,7 kg era adicionada à cuba da célula, juntamente com água. Em seguida, sob uma agitação de 1200 rpm, era adicionado 0,9 $kg.t^{-1}$ de óleo de soja e condicionado por 1 minuto em pH=10,0. O pH medido após a adição do coletor foi 8,8, sendo ajustado para 10,0 com uma solução de NaOH. Após o

condicionamento por 1 minuto com o coletor, iniciava-se uma segunda etapa de condicionamento com a adição do ácido fosfórico, variando-se sua concentração em cada ensaio. Em outra série de experimentos era adicionado o ácido cítrico. Após a adição do ácido fosfórico ou do ácido cítrico, o pH era ajustado para 5,5. O tempo de condicionamento foi de 3 minutos. A percentagem de sólidos foi de aproximadamente 33% e após o segundo condicionamento, era adicionada à polpa uma quantidade de água de modo que o percentual de sólidos na flotação fosse de aproximadamente 18%.

A flotação foi realizada a 1100 rpm, durante 3 minutos. As dosagens de ácido fosfórico foram variadas entre 0,48 e 3,97 $kg.t^{-1}$. Os mesmos procedimentos foram utilizados nos ensaios com ácido cítrico, com dosagens variando entre 1,17 e 38,56 $kg.t^{-1}$.

Foram realizados ainda ensaios de flotação incluindo as etapas de flotação direta, reversa e scavenger. Inicialmente as amostras eram condicionadas com amido de milho e silicato de sódio, ambos adicionados na dosagem de 0,25 $kg.t^{-1}$ e condicionados em pH=10,0 durante 5 minutos. Em seguida, era realizado o condicionamento com óleo de soja (0,9 $kg.t^{-1}$) também em pH=10,0 durante 1 minuto. A flotação direta gerou um concentrado de calcita e apatita que foi submetido a uma etapa de flotação reversa com ácido fosfórico ou ácido cítrico. O pH dessa etapa era ajustado para 5,5 após a adição do depressor, que era condicionado por 3 minutos. Finalmente o concentrado de calcita, obtido após a etapa de flotação reversa, foi submetido à uma etapa scavenger também realizada em presença de ácido fosfórico ou cítrico, em pH=5,5 com o tempo de condicionamento de 1 minuto.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

IV. 1 – Ensaios de Ângulo de Contato

O objetivo dos ensaios de ângulo de contato foi inicialmente comprovar o caráter depressor do H_3PO_4 mencionado na literatura, em relação à apatita, comparar a atuação deste com a do H_2SO_4 e avaliar a influência da concentração do coletor nos ângulos de contato. Assim, foram medidos os ângulos de contato da apatita e calcita em função da concentração de oleato de sódio na presença de H_3PO_4 e H_2SO_4 separadamente em pH=5,5. Uma vez comprovado o caráter depressor do H_3PO_4, foi estudada a influência de sua concentração na hidrofobicidade dos minerais para determinar a melhor concentração deste reagente.

Tendo em vista que as espécies iônicas e moleculares presentes influenciam o processo de flotação, o pH é uma variável de fundamental importância no referido processo. A hidrofobicidade dos minerais foi estudada pela medição dos ângulos de contato em função do pH para soluções contendo oleato de sódio e H_3PO_4 em concentrações fixas de 146 $mg.L^{-1}$ e $1,0x10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ respectivamente.

Experimentos semelhantes revelaram também o caráter depressor do ácido cítrico. As medidas dos ângulos de contato da calcita e apatita foram realizadas em função da concentração deste reagente, na presença de oleato de sódio (146 $mg.L^{-1}$) e pH=5,5. Os experimentos com o ácido cítrico possibilitaram a determinação da concentração adequada do reagente assim como os valores de pH nos quais se possa obter a maior diferença entre os ângulos de contato e conseqüentemente a melhor seletividade na flotação.

IV.1.1 – Medidas de ângulo de contato em presença de H_3PO_4

Os resultados da Figura IV.1 mostram as diferenças entre os ângulos de contato da apatita e calcita em presença de H_3PO_4, variando-se a concentração do coletor. Os ângulos de contato da calcita apresentaram valores próximos com um pequeno aumento correspondente à concentração de 200 $mg.L^{-1}$ do coletor. Em relação à apatita, os ângulos de contato foram zero até a concentração de 100 $mg.L^{-1}$ do coletor. Para concentrações de oleato acima de 100 $mg.L^{-1}$ os ângulos de contato da apatita apresentaram um aumento, mas, ainda sim, foram bastante inferiores aos ângulos obtidos para a calcita.

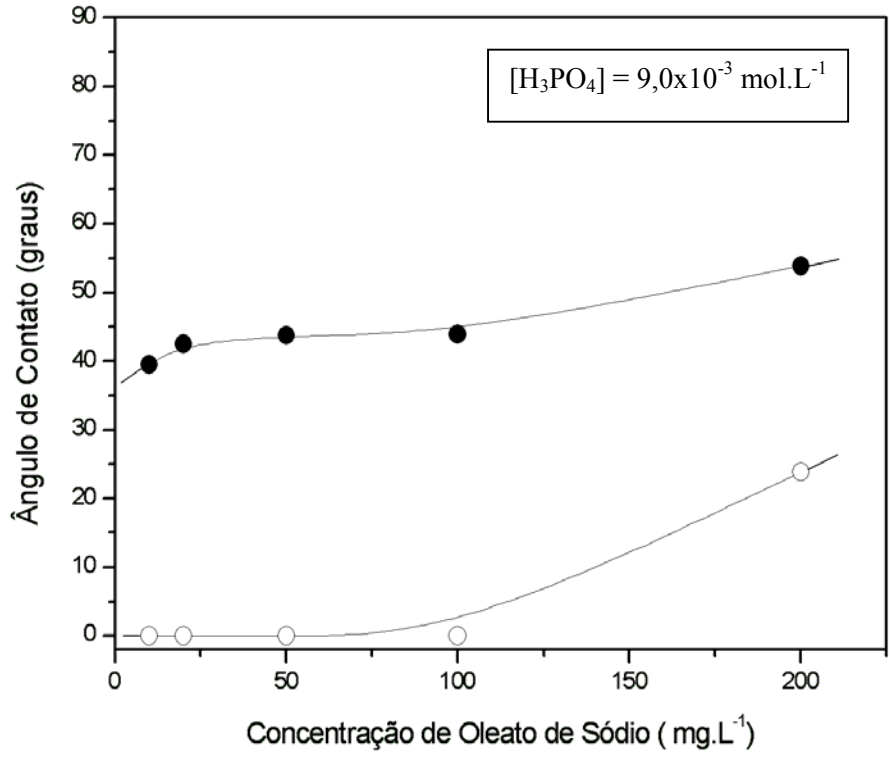

Figura IV.1 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função da concentração de oleato de sódio em pH=5,5, após adição de H_3PO_4 (9,0 x 10^{-3}mol.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 $mg.L^{-1}$ de oleato de sódio em pH=10,0).

IV.1.2 - Medidas do ângulo de contato em presença de H_2SO_4

A Figura IV.2 mostra que também há diferenças entre os ângulos de contato dos dois minerais em presença de H_2SO_4. Entretanto, a apatita, apesar de apresentar menor hidrofobicidade que a calcita, não é deprimida. Os valores de ângulo de contato obtidos são elevados, superiores a 30° em uma ampla faixa de concentração de oleato. Os valores dos ângulos de contato aumentam lentamente, para os dois minerais, com o aumento da concentração do coletor. Porém, tanto a calcita quanto a apatita apresentaram ângulos de contato maiores quando comparados com os respectivos ângulos obtidos em presença de H_3PO_4 para as mesmas concentrações de coletor.

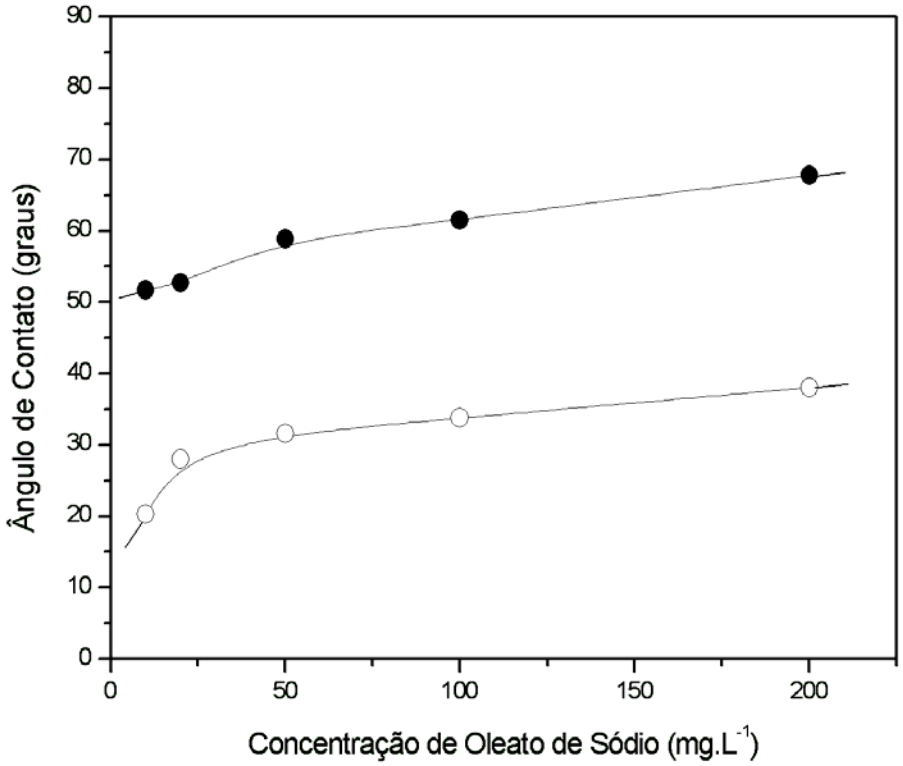

Figura IV.2 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função da concentração de oleato de sódio em pH=5,5, após adição de H_2SO_4 (9,0 x 10^{-3}mol.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10,0).

IV.1.3 - Medidas de ângulo de contato em função da concentração de H_3PO_4 em pH=5,5

Os resultados apresentados na Figura IV.3 representam as variações dos ângulos de contato da apatita e da calcita em função da concentração de H_3PO_4 utilizando-se oleato de sódio como coletor.

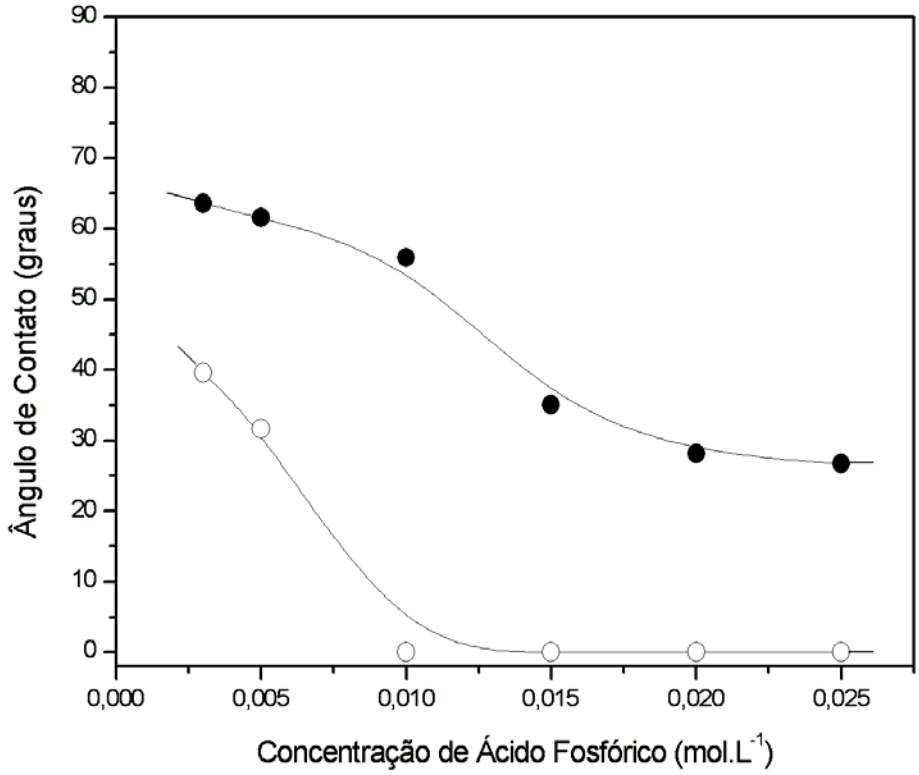

Figura IV.3 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função da concentração de ácido fosfórico em pH=5,5 em presença de oleato de sódio (146 $mg.L^{-1}$) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 $mg.L^{-1}$ de oleato de sódio em pH=10,0).

Em baixas concentrações de H_3PO_4, os ângulos de contato dos dois minerais são altos. Contudo, vão se reduzindo na medida em que a concentração do ácido fosfórico aumenta. Para a apatita o ângulo de contato é zero em concentrações iguais ou superiores a $1{,}0x10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ de H_3PO_4. A curva referente à calcita mostra que os

ângulos de contato desse mineral diminuem com o aumento da concentração do ácido e praticamente se estabilizam em concentrações iguais ou superiores a $2{,}0x10^{-2}$ mol.L^{-1}. A maior diferença entre os ângulos de contato da apatita e calcita ocorre na concentração de $1{,}0x10^{-2}$ mol.L^{-1} indicando que, nessa concentração ou em valores muito próximos desse, deve haver uma melhor seletividade no processo de flotação desses minerais em pH=5,5 e na presença de oleato de sódio.

IV.1.4 - Medidas de ângulo de contato em função do pH na presença de oleato de sódio e ácido fosfórico

A Figura IV.4 apresenta os resultados dos ângulos de contato da apatita e calcita

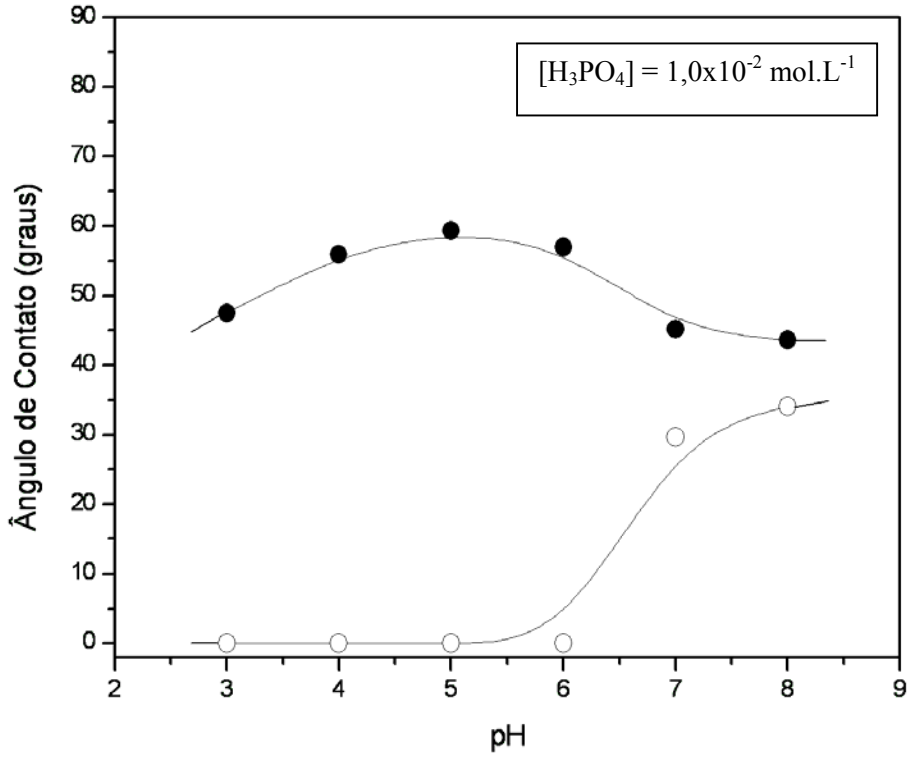

Figura IV.4 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função do pH, em presença de oleato de sódio (146 mg.L^{-1}) e ácido fosfórico (10^{-2} mol.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10,0).

em função do pH em presença de oleato de sódio e H_3PO_4. A concentração de H_3PO_4 nos ensaios foi $1,0x10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ sendo esse, o valor mais adequado conforme mostrado na Figura IV.3. Os ângulos de contato da calcita apresentam valores mais elevados e a curva referente a esse mineral apresenta duas regiões. Em valores de pH variando de 3,0 até 5,0 a curva é ascendente e em valores compreendidos entre 5,0 e 8,0, a curva é descendente tendendo a uma estabilização em valores de pH entre 7,0 e 8,0. A curva referente à apatita mostra que o ângulo de contato é zero na faixa de pH entre 3,0 e 6,0. Para valores de pH acima de 6,0 a curva apresenta uma forte tendência ascendente na qual o ângulo de contato aumenta quando o pH aumenta de 6,0 para 8,0. A maior diferença entre os ângulos de contato dos dois minerais situa-se na faixa de pH entre 4,0 e 6,0.

IV.1.5 - Medidas de ângulo de contato em função da concentração de H_3PO_4 em pH=4,0

Os resultados apresentados na Figura IV.4 mostraram que a maior diferença entre os ângulos de contato dos minerais estudados, em presença de H_3PO_4, situa-se na faixa de pH entre 4,0 e 6,0. A Figura IV.3 mostra os resultados dos experimentos realizados em presença de H_3PO_4 em pH=5,5. Os resultados da Figura IV.5 complementam os dois resultados mencionados anteriormente e mostram as variações dos ângulos de contato em função da concentração de H_3PO_4 em pH=4,0.

As curvas apresentam uma tendência semelhante em relação àquelas da Figura IV.3, ou seja, em baixas concentrações do ácido fosfórico, os ângulos de contato dos dois minerais apresentam valores mais elevados. Para valores da concentração situados entre 0,005 e 0,015 $mol.L^{-1}$ os ângulos de contato diminuem nitidamente e seus valores

permanecem praticamente constantes entre 0,015 e 0,025 mol.L^{-1}. Para a apatita, os ângulos de contato diminuem com o aumento da concentração do ácido e são iguais a zero a partir da concentração de 0,010 mol.L^{-1}. Percebe-se ainda que a diferença entre os ângulos de contato permanece quase constante na faixa de concentrações estudada. A partir da concentração de 0,010 mol.L^{-1} a apatita é completamente deprimida. Esse resultado complementa os anteriores e confirma que a concentração de H_3PO_4 mais adequada utilizada na faixa de pH compreendida entre 4,0 e 6,0 é da ordem de 1,0x10^{-2} mol.L^{-1}.

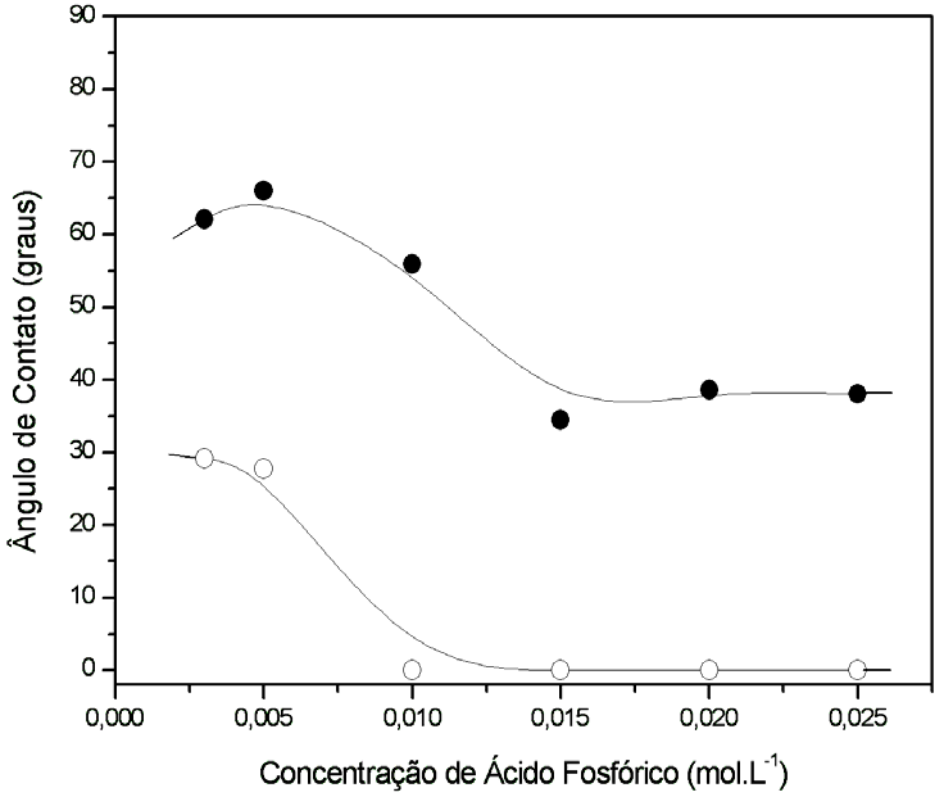

Figura IV.5 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função da concentração de ácido fosfórico em pH=4,0, em presença de oleato de sódio (146mg.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10,0).

IV.1.6 - Medidas de ângulo de contato na presença de ácido cítrico em pH=5,5

Os resultados de alguns experimentos mostrando a influência do ácido cítrico nos valores dos ângulos de contato dos minerais estudados são mostrados na Figura IV.6. As curvas apresentam uma tendência similar às curvas obtidas para o H_3PO_4, ou seja, os ângulos de contato diminuem com o aumento da concentração do ácido cítrico. A diferença entre esses ângulos é praticamente constante em toda faixa de concentração. Entretanto, a partir da concentração de $1{,}0x10^{-1}$ mol.L^{-1}, o ângulo de contato da apatita torna-se zero e a diferença entre os ângulos é ligeiramente maior indicando que aparentemente essa é a melhor concentração do depressor a ser utilizada.

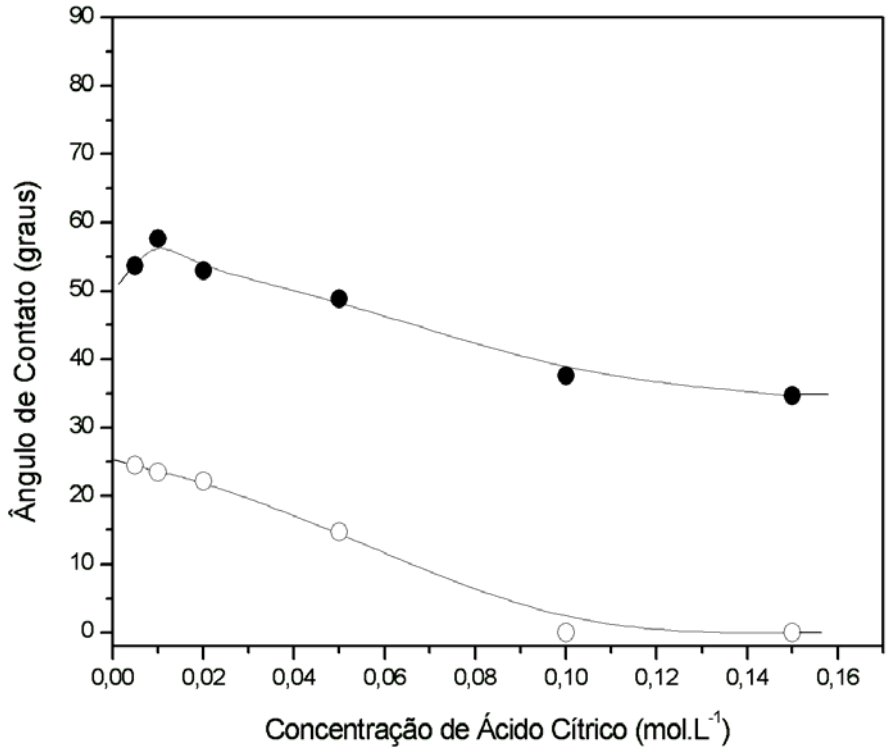

Figura IV.6 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função da concentração de ácido cítrico em pH=5,5 na presença de oleato de sódio (146 mg.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10,0).

IV.1.7 - Medidas de ângulo de contato na presença de ácido cítrico em função do pH

Os resultados apresentados na Figura IV.7 mostram a variação dos ângulos de contato em função do pH utilizando-se ácido cítrico como depressor. Com base nos resultados anteriores, a concentração do depressor utilizada foi de $1{,}0x10^{-1}$ mol.L^{-1}.

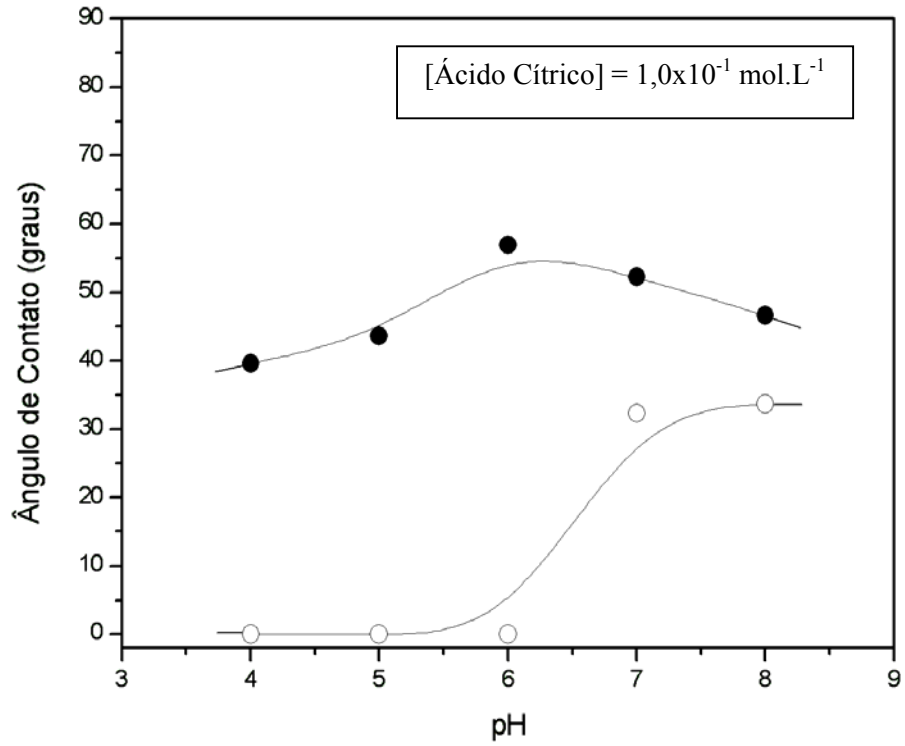

Figura IV.7 – Ângulo de contato da calcita (●) e da apatita (○) em função do pH, em presença de oleato de sódio (146 mg.L^{-1}) e ácido cítrico (10^{-1} mol.L^{-1}) e reajuste de pH com NaOH. (Amostras pré-condicionadas com 100 mg.L^{-1} de oleato de sódio em pH=10,0).

Observa-se que o comportamento das curvas é similar ao comportamento das curvas obtidas com a utilização de H_3PO_4. A curva referente à calcita apresenta uma região ascendente que corresponde aos valores de pH entre 4,0 e 6,0 e outra região descendente situada na faixa de pH entre 6,0 e 8,0. A curva relacionada à apatita

apresenta uma região situada na faixa de pH entre 4,0 e 6,0 na qual os ângulos de contato são iguais a zero. Para valores de pH situados entre 6,0 e 7,0 a curva tem um comportamento ascendente, tendendo a uma estabilização para valores de pH entre 7,0 e 8,0. A diferença máxima entre os valores dos ângulos de contato ocorre em pH=6,0, de maneira semelhante aos resultados obtidos utilizando-se o H_3PO_4.

IV.2 – Medidas de Potencial Zeta

A Figura IV.8. apresenta os resultados dos ensaios para a determinação do potencial zeta dos minerais apatita e calcita em função do pH. Os potenciais zeta dos dois minerais apresentam valores negativos na faixa de pH estudada. Para a calcita, os valores tornam-se mais negativos quando o pH diminui de 4,0 para 3,0, provavelmente

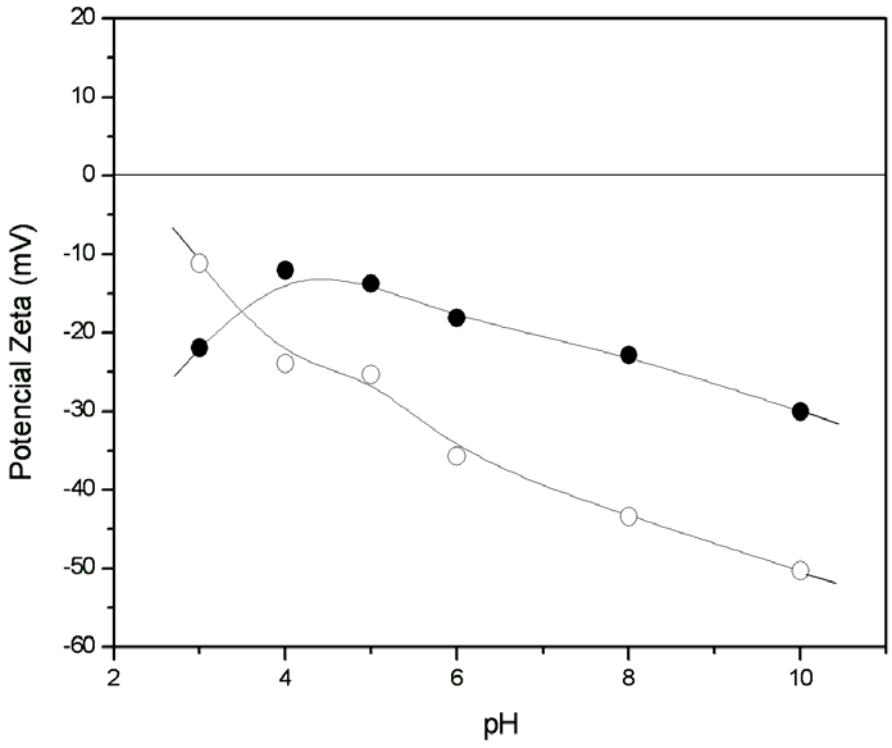

Figura IV.8 – Potencial Zeta da calcita (●) e da apatita (○) em função do pH na presença de KCl (10^{-3} mol.L^{-1}).

decorrente de sua alta solubilidade nessa faixa de pH. Para valores de pH acima de 4,0, o potencial zeta vai assumindo valores cada vez mais negativos até pH=10,0, numa tendência quase linear. Em relação à apatita, os valores do potencial zeta tornam-se sempre mais negativos em toda faixa de pH estudada. Para valores de pH compreendidos entre 3,5 e 10,0, o potencial zeta da apatita apresenta valores mais negativos do que aqueles da calcita.

IV.3 – Ensaios de flotação em bancada

IV.3.1 – Ensaios de flotação reversa

Os ensaios de flotação em bancada realizados com amostras do minério de Itataia-CE, foram importantes para confirmar os resultados dos ensaios de ângulo de contato feitos com amostras de ambos os minerais e que permitiram um estudo da hidrofobicidade dos mesmos. Assim foram realizados ensaios de flotação utilizando-se o óleo de soja (900 $g.t^{-1}$) como coletor em pH=5,5 e variando-se a concentração do ácido fosfórico.

Foram realizados subseqüentemente ensaios de flotação variando-se a concentração do ácido cítrico, utilizado como depressor alternativo para o mineral fosfático. Esses ensaios também foram realizados em pH=5,5 e na presença do óleo de soja como coletor.

IV.3.1.1 – Recuperações de $CaCO_3$ e P_2O_5 nos concentrados de calcita e apatita respectivamente, em função da concentração de H_3PO_4

Os resultados apresentados na Tabela IV.1 mostram que a recuperação de P_2O_5 na flotação reversa da apatita aumenta com a concentração do H_3PO_4 chegando à 98,6

% para um consumo do ácido fosfórico de 3,97 $kg.t^{-1}$. Por outro lado, a recuperação de $CaCO_3$ no concentrado de calcita permaneceu quase constante quando o consumo de H_3PO_4 aumentou de 0,48 para 2,12 $kg.t^{-1}$ e diminuiu nitidamente quando a adição do ácido fosfórico aumentou para 2,77 e 3,97 $kg.t^{-1}$. Esses resultados mostram que em concentrações mais altas de ácido fosfórico, verifica-se também alguma depressão da calcita, porém uma boa seletividade na flotação dos minerais é alcançada em um intervalo grande de concentrações.

Tabela IV.1 – Resultados dos ensaios de flotação em bancada do minério de Itataia em pH=5,5 utilizando-se ácido fosfórico como depressor para a apatita. (Ensaios realizados após o condicionamento com óleo de soja (900 $g.t^{-1}$) em pH=10,0).

H_3PO_4 ($Kg.t^{-1}$)	Teor e Recuperação de $CaCO_3$ (%) (Material flotado)		Teor e Recuperação de P_2O_5 (%) (Material não flotado)	
0,48	50,01	83,1	17,0	59,8
1,33	54,29	81,6	18,0	68,7
2,12	67,68	80,2	17,2	75,9
2,77	87,51	59,5	17,7	94,4
3,97	95,61	44,8	17,5	98,6

IV.3.1.2 – Recuperações de $CaCO_3$ e P_2O_5 nos concentrados de calcita e apatita, respectivamente, em função da concentração de ácido cítrico

Os resultados mostram claramente o efeito depressor do ácido cítrico sobre a apatita. A recuperação de P_2O_5 na flotação reversa de apatita aumentou com a elevação de dosagem do depressor. Esses resultados são mais expressivos quando o consumo do ácido cítrico aumentou até o valor de 5,19 $kg.t^{-1}$, pois a partir desse valor, a recuperação

de P_2O_5 permaneceu praticamente constante. Em relação à calcita, nenhum efeito significante do ácido cítrico como depressor é observado até 5,19 $kg.t^{-1}$. Os resultados apresentados na Tabela IV.2 mostram que um patamar elevado de seletividade na flotação desses minerais é alcançado a partir de 9,95 $kg.t^{-1}$ de ácido cítrico. Entretanto, uma boa seletividade na flotação já é obtida com 5,19 $kg.t^{-1}$ do referido depressor.

Tabela IV.2 – Resultados dos ensaios de flotação em bancada do minério de Itataia em pH=5,5 utilizando-se ácido cítrico como depressor para a apatita. (Ensaios realizados após o condicionamento com óleo de soja (900 $g.t^{-1}$) em pH=10,0).

Ácido Cítrico ($kg.t^{-1}$)	Teor e Recuperação de $CaCO_3$ (%) (Material flotado)		Teor e Recuperação de P_2O_5 (%) (Material não flotado)	
1,17	56,61	92,1	14,9	57,1
2,33	72,38	92,1	18,2	81,8
5,19	86,97	89,9	18,3	93,1
9,95	94,12	73,8	18,9	98,2
20,65	92,90	62,2	18,1	98,4
38,56	92,99	52,4	14,9	99,2

IV.3.2 – Ensaios de flotação direta e reversa

Esses ensaios também confirmaram os resultados dos ensaios de ângulo de contato. Foram planejadas as etapas de flotação, com base no processo desenvolvido pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) para o beneficiamento do minério fosfático da jazida de Itataia-CE. Assim, foram realizadas as etapas de flotação direta, reversa e scavenger utilizando-se, na flotação direta, o amido de milho e o silicato de sódio como depressores dos minerais silicatados e o óleo de soja como coletor. O pH na flotação direta era ajustado em 10,0 com NaOH.

Nas etapas de flotação reversa e scavenger foi inicialmente utilizado o ácido fosfórico como depressor e o pH ajustado em 5,5 com NaOH. Em outro experimento, foi utilizado o ácido cítrico como depressor e o pH também ajustado em 5,5 com NaOH.

IV.3.2.1 – Ensaios de flotação direta, reversa e scavenger utilizando-se o ácido fosfórico como depressor

Uma amostra do minério, com teores de P_2O_5 e $CaCO_3$ de 19,36 e 22,12% respectivamente, foi submetida à etapa de flotação direta (pH=10,0). A Figura IV.9 apresenta todas as etapa de flotação do minério de Itataia assim como os balanços de massa e metalúrgico de cada etapa. O concentrado misto de calcita e apatita obtido apresentou um teor de 27,52% de P_2O_5 e uma recuperação de apatita equivalente a 96,2%. Em relação à calcita, o teor e recuperação de $CaCO_3$ foram de 29,79 e 91,1%, respectivamente. Esse concentrado misto, ao ser submetido à etapa de flotação reversa com 3,17 $kg.t^{-1}$ de ácido fosfórico em pH=5,5, gerou um concentrado de apatita com teor e recuperação de P_2O_5 de 33,50 e 85,3% respectivamente. O concentrado de calcita, com teor de P_2O_5 de 11,46% foi finalmente submetido a uma etapa de flotação scavenger, também em pH=5,5 e utilizando-se novamente o ácido fosfórico como depressor (1,58 $kg.t^{-1}$). O material não-flotado apresentou um teor de P_2O_5 de 23,7%, e portanto, maior que o teor de P_2O_5 da alimentação. A Tabela IV.3 apresenta as condições experimentais detalhadas de todas as etapas de flotação.

IV.3.2.2 – Ensaios de flotação direta, reversa e scavenger utilizando-se o ácido cítrico como depressor

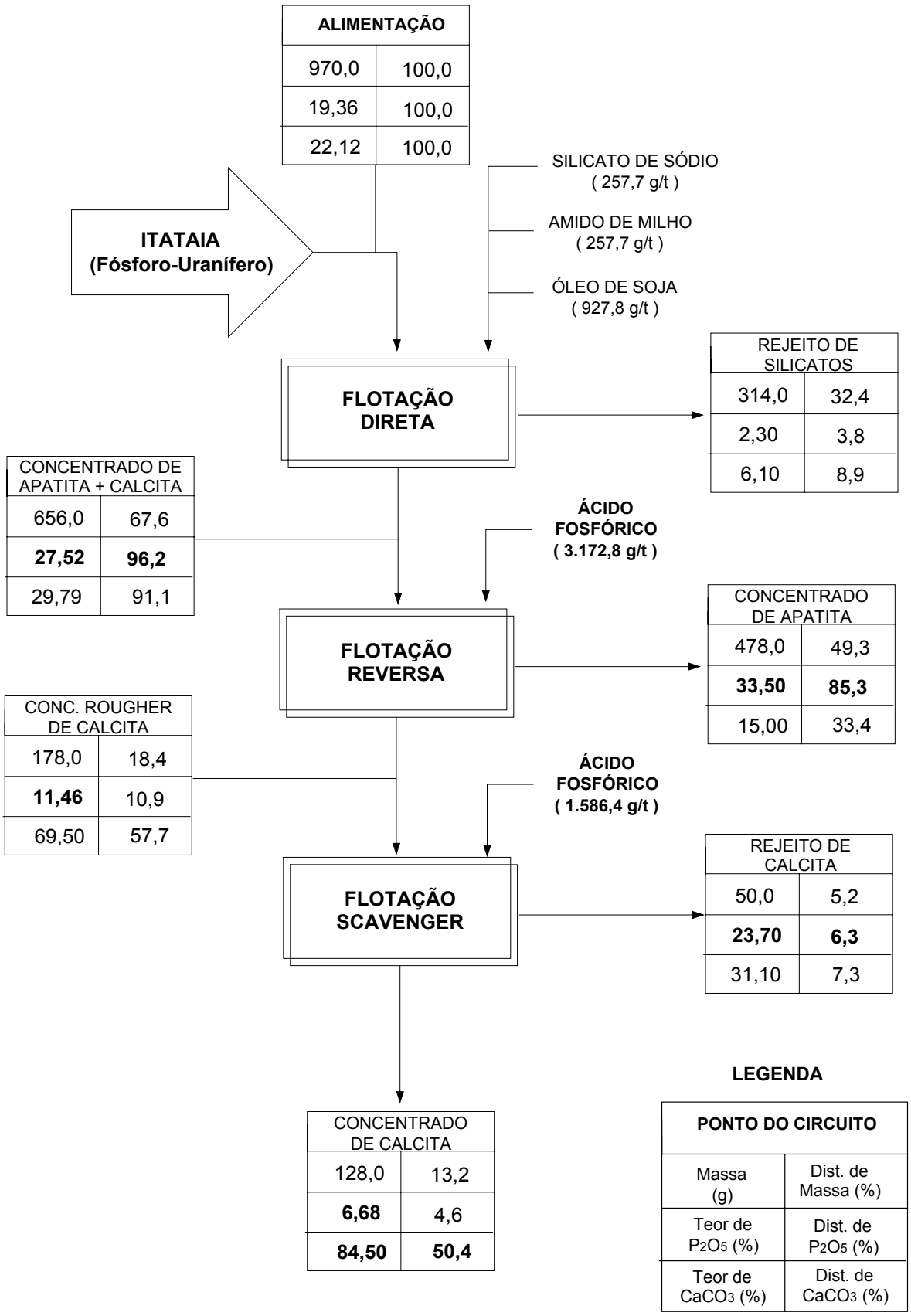

Figura IV.9 – Fluxograma das etapas de flotação direta, reversa e scavenger do minério de Itataia utilizando-se o ácido fosfórico como depressor.

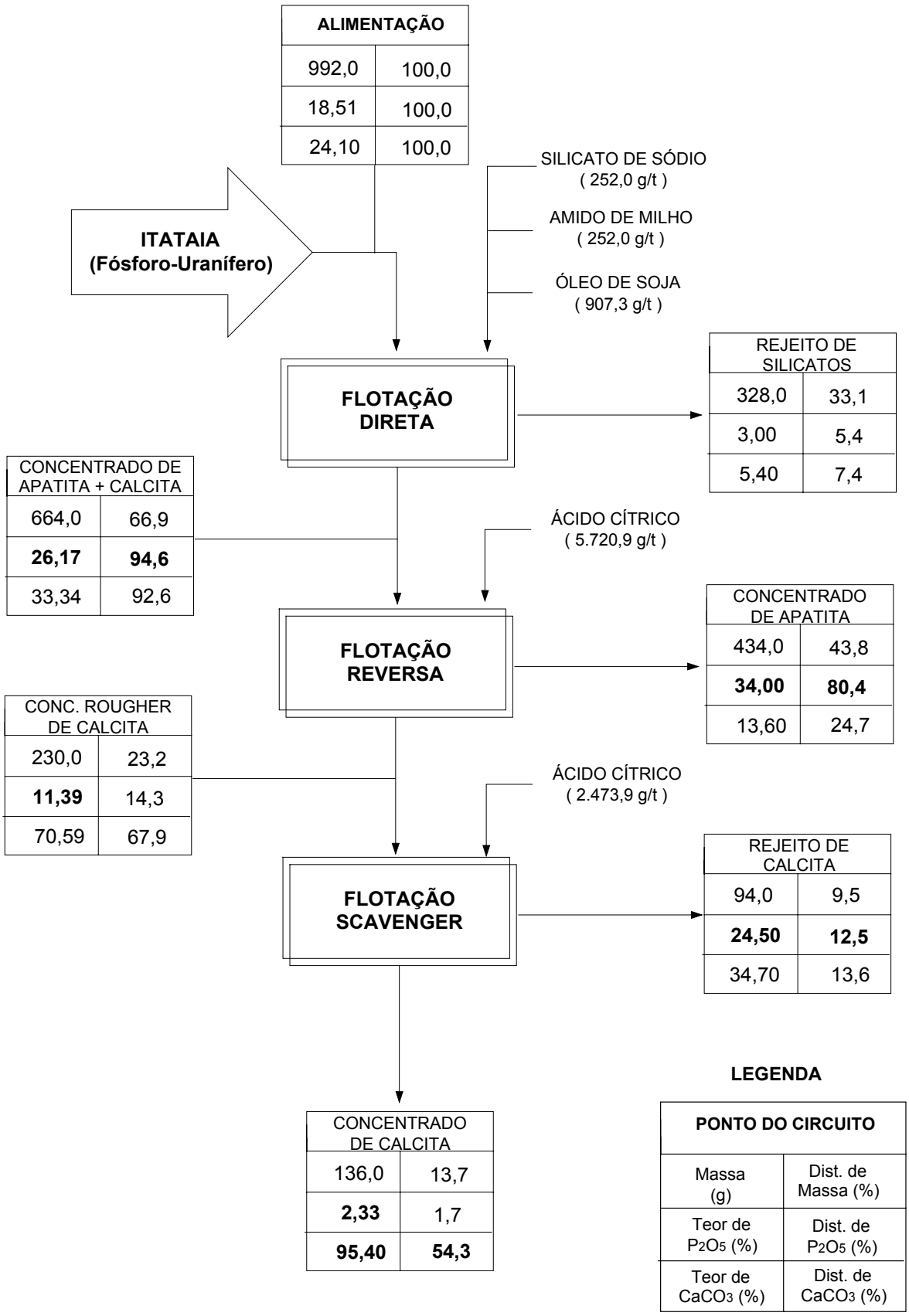

Figura IV.10 – Fluxograma das etapas de flotação direta, reversa e scavenger do minério de Itataia utilizando-se o ácido cítrico como depressor.

Tabela IV.3 – Condições das etapas de flotação direta, reversa e scavenger do minério de Itataia utilizando-se o ácido fosfórico como depressor.

Etapa	Condições			Reagentes ($kg.t^{-1}$)			
	Tempo (min)	% de sólidos	pH	Amido de Milho	Silicato de Sódio	Óleo de Soja	Ácido Fosfórico
Condicionamento I	5,0	38,5	10,0	0,258	0,258	-	-
Condicionamento II	1,0	37,8	10,0	-	-	0,928	-
Flotação Direta	5,0	27,5	10,0	-	-	-	-
Condicionamento III	3,0	35,0	5,5	-	-	-	3,173
Flotação Reversa	4,0	35,0	5,5	-	-	-	-
Condicionamento IV	1,0	11,4	5,5	-	-	-	1,586
Flotação Scavenger	4,0	11,4	5,5	-	-	-	-

Tabela IV.4 – Condições das etapas de flotação direta, reversa e scavenger do minério de Itataia utilizando-se o ácido cítrico como depressor.

Etapa	Condições			Reagentes ($kg.t^{-1}$)			
	Tempo (min)	% de sólidos	pH	Amido de Milho	Silicato de Sódio	Óleo de Soja	Ácido Cítrico
Condicionamento I	5,0	39,0	10,0	0,252	0,252	-	-
Condicionamento II	1,0	38,3	10,0	-	-	0,907	-
Flotação Direta	5,0	28,0	10,0	-	-	-	-
Condicionamento III	3,0	35,4	5,5	-	-	-	5,721
Flotação Reversa	4,0	35,4	5,5	-	-	-	-
Condicionamento IV	1,0	14,4	5,5	-	-	-	2,474
Flotação Scavenger	4,0	14,4	5,6	-	-	-	-

A Figura IV.10 apresenta os ensaios de flotação em presença do ácido cítrico utilizado como depressor para a apatita. Uma amostra do minério de Itataia com teores de P_2O_5 e $CaCO_3$ de 18,51 e 24,1% respectivamente foi submetida à flotação direta na presença de silicato de sódio, amido de milho e óleo de soja em pH=10,0 e o concentrado de apatita e calcita obtido apresentou teor e recuperação de P_2O_5 de 26,17 e 94,6% respectivamente e um teor de $CaCO_3$ de 33,34% com uma recuperação de 92,6%. A flotação reversa desse concentrado, com 5,72 $kg.t^{-1}$ de ácido cítrico em pH=5,5, gerou um concentrado de apatita com teor e recuperação de P_2O_5 de 34 e 80,4% respectivamente. O concentrado de calcita com teor e recuperação de $CaCO_3$ de 70,59 e 67,9% respectivamente e teor de P_2O_5 de 11,39% foi finalmente submetido à etapa scavenger em presença de 2,47 $kg.t^{-1}$ de ácido cítrico e pH=5,5. O material não flotado nessa etapa scavenger apresentou um teor de P_2O_5 de 24,5%, e, portanto, maior que o teor de P_2O_5 da alimentação. A Tabela IV.4 apresenta as condições experimentais detalhadas de cada etapa de flotação, ou seja, o pH, o tempo de condicionamento assim como as dosagens de cada reagente.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO

Os ensaios de ângulo de contato permitiram estudar a hidrofobicidade dos minerais e conseqüentemente prever os resultados de flotação dos mesmos. Assim, foi possível estabelecer uma comparação entre os resultados dos ângulos de contato dos minerais e os resultados de flotação encontrados na literatura. O presente trabalho, não só confirmou alguns resultados obtidos anteriormente por outros pesquisadores como também esclareceu aspectos importantes da depressão do mineral fosfático.

Os resultados das determinações de ângulos de contato em função da concentração de oleato em pH=5,5 e na presença de H_3PO_4 ($1,0x10^{-2}$ $mol.L^{-1}$) mostraram que a apatita apresenta-se completamente hidrofílica em concentrações de oleato iguais ou menores que 100 $mg.L^{-1}$ (Fig. IV.1). Esses resultados diferiram um pouco daqueles obtidos por JOHNSTON e LEJA (1978) que observaram a depressão da apatita estudada em um intervalo maior de concentrações do coletor, de 0 a 500 $mg.L^{-1}$.

Em pH=5,5 ajustado com H_2SO_4, constatou-se que os valores dos ângulos de contato dos dois minerais foram maiores, quando comparados com os ângulos medidos em presença de H_3PO_4. Confirmou-se, além disso, que a regulagem do pH com H_2SO_4 de fato, não torna a apatita hidrofílica em pH=5,5 nas mesmas concentrações do coletor avaliadas anteriormente, quando da utilização de H_3PO_4.

As medidas dos ângulos de contato em função da concentração do ácido fosfórico revelaram um aspecto muito importante do processo estudado. O ácido fosfórico utilizado como depressor foi adicionado ao sistema em concentrações variadas em pH=5,5 e a depressão da apatita, correspondente aos valores de ângulo de contato iguais a zero, foi alcançada em concentrações iguais ou superiores à $1,0x10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ (Fig IV.3). Ficou claro também que o ácido fosfórico exerce alguma influência na

hidrofobicidade da calcita, embora essa influência seja significativamente menor quando comparada à apatita.

Outro aspecto importante foi constatado com os valores dos ângulos de contato obtidos em função do pH e na presença de ácido fosfórico ($1{,}0x10^{-2}$ mol.L^{-1}). A maior diferença entre os ângulos de contato da apatita e da calcita foi obtida para valores de pH compreendidos entre 4,0 e 6,0 (Fig IV.4). Esses resultados mostraram que a depressão da apatita poderia ser alcançada não necessariamente em pH=5,5 ou pH=6,0, mas em toda faixa de pH de 4,0 a 6,0, complementando assim os estudos e os resultados obtidos por AQUINO *et al.* (1988), JOHNSTON e LEJA (1978) e ABRAMOV *et al.* (1993). As curvas dos ângulos de contato em função da concentração do ácido fosfórico em pH=4,0 mostraram uma tendência similar às curvas obtidas em pH=6,0 e revelaram que os ângulos de contato da apatita tornam-se zero em concentrações iguais ou superiores à $1{,}0x10^{-2}$ mol.L^{-1} de H_3PO_4 tanto em pH=5,5 quanto em pH=4,0.

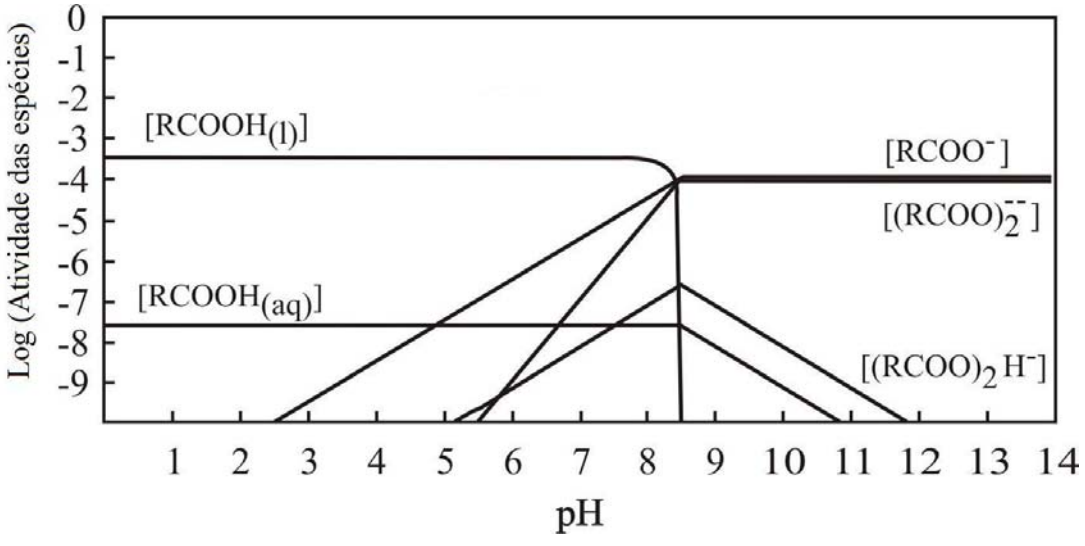

Figura V.1 – Logaritmo das atividades das espécies de oleato em função do pH. Concentração de ácido oléico inicial=100 mg.L^{-1} (OLIVEIRA e ADAMIAN, 1987).

Para se entender o mecanismo de depressão do mineral fosfático pelo ácido fosfórico, é preciso analisar as espécies iônicas e moleculares presentes no sistema. Considerando-se que as amostras de apatita e calcita eram condicionadas inicialmente em soluções de oleato (100 $mg.L^{-1}$) no pH=10,0, pode-se concluir pela Figura V.1, construída com base em programa de computador (OLIVEIRA e ADAMIAN, 1987), que as espécies $RCOO^-$ e $RCOO_2^{2-}$, predominantes nesse pH, adsorvem-se quimicamente na superfície desses minerais, formando o oleato de cálcio. A adsorção química pelo coletor aniônico oleato de sódio pode ser favorecida pelos valores de potencial zeta negativos para ambos os minerais na faixa de pH estudada.

Quando o H_3PO_4 é adicionado e o pH mantido em 5,5, as espécies $RCOO^-$ e $RCOO_2^{2-}$ que predominavam em pH=10,0, passam a existir em solução em concentrações muito menores. Em pH=5,5 as espécies de ácido fosfórico predominantes em solução são os íons $H_2PO_4^-$. Esses íons são provavelmente os responsáveis pela depressão da apatita. O oleato de cálcio adsorvido na superfície do mineral em pH=10,0 seria removido. Os íons $H_2PO_4^-$ adsorvem-se na superfície da apatita e segundo alguns pesquisadores (TANAKA *et al*., 1988) formam pontes de hidrogênio com moléculas de água, tornando a superfície do mineral hidrofílica. Em relação à calcita, dois aspectos importantes devem ser mencionados. Os estudos realizados por LU *et al*. (1998) mostraram que a densidade de adsorção do oleato na superfície da calcita, em pH=9,5 é maior que sua densidade de adsorção na superfície da apatita. Portanto, o efeito de limpeza, com a remoção do oleato adsorvido na superfície da calcita, pode não ocorrer na mesma extensão com relação à apatita. Além disso, em meio ácido (pH=5,5) ocorre a formação de CO_2 na superfície da calcita, que segundo alguns pesquisadores, pode interferir nas pontes de hidrogênio formadas entre os íons $H_2PO_4^-$ adsorvidos e a água. No entanto, a formação do CO_2 na superfície do mineral carbonatado pode influenciar

na menor adsorção do íon $H_2PO_4^-$ em sua superfície. Desta forma, o oleato que não foi removido pelo efeito de limpeza pode manter o mineral ainda hidrofóbico, sendo o mesmo flotado.

O presente trabalho mostrou outro aspecto de importância na separação dos minerais calcita e apatita: a utilização do ácido cítrico, como um depressor alternativo para a apatita na mesma faixa de pH em que o ácido fosfórico foi utilizado. Os resultados de ângulos de contato medidos em função da concentração de ácido cítrico mostraram que a apatita torna-se hidrofílica ($\theta = 0°$) para concentrações do ácido cítrico iguais ou superiores a $1{,}0x10^{-1}$ $mol.L^{-1}$. Para valores de pH entre 5,0 e 6,0, foi constatada uma maior diferença entre os ângulos de contato da calcita e apatita, apresentando a calcita um ângulo de contato da ordem de 50°.

A depressão da apatita pelo ácido cítrico pode ser ocasionada pela formação do citrato de cálcio na superfície do mineral. O ácido cítrico apresenta três grupamentos carboxílicos. Ao se adsorver na superfície dos minerais, o citrato apresenta grupos carboxílicos disponíveis para formar pontes de hidrogênio com a água tornando os minerais hidrofílicos. Entretanto, na superfície da calcita há a formação de CO_2 em meio ácido, conforme mostrado por AL-KHALDI *et al.* (2007), que poderia, assim como ocorre com o ácido fosfórico, afetar as pontes de hidrogênio entre o citrato adsorvido e a água ou também influir na adsorção do mesmo na superfície do mineral.

Os ensaios de flotação em bancada confirmaram os resultados dos ângulos de contato e mostraram que a depressão da apatita pode ser alcançada com o ácido fosfórico ou cítrico em pH=5,5. Os experimentos com cada um dos ácidos mostraram que os mesmos, além de contribuírem para o controle do pH, são de fato principalmente depressores, que devem ter também suas concentrações ótimas determinadas visando esta propriedade.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

1 - O ácido fosfórico, na concentração de $1,0x10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ tornou a superfície da apatita completamente hidrofílica para as concentrações de oleato de sódio compreendidas entre zero e 100 $mg.L^{-1}$, em pH=5,5. A calcita, por outro lado, permaneceu hidrofóbica quando submetida às mesmas condições que a apatita.

2 - A concentração de ácido fosfórico revelou-se uma variável importante do processo. A apatita permaneceu hidrofílica em concentrações de ácido fosfórico compreendidas entre $1,0x10^{-2}$ e $2,5x10^{-2}$ $mol.L^{-1}$, fato comprovado pelos valores de ângulo de contato nulos. Também foi observada uma influência sobre a calcita, embora esta tenha sido significativamente menor.

3 - O pH é outra variável de importância no processo e os resultados mostraram que, mesmo em uma concentração adequada de ácido fosfórico, a apatita permaneceu hidrofílica apenas em uma determinada faixa de pH, correspondente a valores compreendidos entre 3,0 e 6,0.

4 - O ácido cítrico também foi capaz de tornar a apatita hidrofílica em determinadas concentrações e em uma faixa adequada de pH, não sendo capaz de deprimir a calcita nas mesmas condições e assim, proporcionando seletividade na flotação.

5 - Os ensaios de flotação com amostras do minério apresentaram resultados satisfatórios e confirmaram os resultados obtidos pelas medidas dos ângulos de contato. Tanto o ácido fosfórico quanto o ácido cítrico foram capazes de deprimir a apatita, quando utilizados em concentrações e pH adequados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de complementar o presente trabalho, pode-se sugerir a realização de ensaios de espectroscopia no infravermelho para a identificação das espécies adsorvidas nas superfícies dos minerais. Esses ensaios deveriam ser realizados em pH=10,0 com oleato de sódio e em pH=5,5, na presença de ácido fosfórico e ácido cítrico separadamente. Estudos de microscopia de força atômica poderiam também fornecer informações complementares importantes referentes aos mecanismos de adsorção e dessorção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOV, A. A., ABRAMOV, AL. AL., ONAL, G., ATAK, S., CELIK, M. S., "Mechanism of reverse flotation of calcareous phosphate ores", In: EL-SHALL, H., MOUDGIL, B. M., WIEGEL, R., *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice*, Cap. 29, AIME, 1993.

AL-KHALDI, M. H., NASR-EL DIN, H. A., MEHTA S., AL-AAMRI, A. D., "Reaction of citric acid with calcite", *Chemical Engineering Science*, v.62, pp. 5880-5896, 2007.

AQUINO, J. A., FURTADO, J. R. V., REIS JUNIOR, J. B., "Concentration of phosphate ore with siliceous-carbonated gangue via reverse flotation", In: Proceendings of the 2nd Latin-American Congress on Froth Flotation, v. 9, pp. 185-200, Concepcíon-Chile, august, 1985.

ASSIS, S. M., SILVA, J. M., ARAUJO, A. C., "A new approach for the flotation of Brazilian carbonated phosphate ores", In: ERIC FORSSBERG, *Developments in Mineral Processing*, v. 10B, pp. 1561-1572, Amsterdam, Elsevier, 1988.

DANA, J. D., *Dana's Manual of Mineralogy*, pp. 330-375, John Wiley e Sons, 1959.

DANTAS, J. O. C., *"Cinética de flotação do fosfato de Itataia"*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1986.

DING, H., LIN, H., DENG, Y., "Depressing effect of sodium hexametaphosphate on apatite in flotation of rutile", *Journal of the University of Science and Tecnology Beijing*, v. 14, pp. 200-203, 2007.

GUIMARÃES, R. C., ARAÚJO, A. C., PERES, A. E. C. "Reagents in igneous phosphate ores flotation", *Minerals Engineering*, v.18, pp. 199-204, 2005.

HU, Y., XU, Z., "Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation", *Int. Journal Miner. Process*., v.72, pp.87-94, 2003.

JOHNSTON, D. J., LEJA, J., "Flotation behaviour of calcium phosphates and carbonates in orthophosphate solution", *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy,* v.87, Section C, pp. 237-242, London, 1978.

LOUREIRO, F. E. L., MONTE, M. B. M., NASCIMENTO, M., "Fosfato", In: LUZ, A. B., LINS, F. F., *Rochas e Minerais Industriais*, Cap.7, Rio de Janeiro, *CETEM/MCT*, 2005.

LU, Y., DRELICH, J., MILLER, J. D., "Oleate adsorption at na apatite surface studied by ex-situ FTIR internal reflection spectroscopy", *Journal of Colloid and Interface Science*, v.202, pp. 462-476, 1998.

LUÉVANOS, A. M., SALAS, U. A., VALDIVIESO, A. L., "Mechanism of adsorption of sodium dodecylsulfonate on celestite and calcite", *Minerals Engineering*, v.12, pp. 919-936, 1999.

LUKOMONA, C., MWALULA, J. B., WITIKA, L. K., "The beneficiation of Mumbwa phosphate deposit by various techniques", *African Journal of Science and Tecnology*, *Science and Engineering Series*, v. 6, pp. 113-119, 2005.

MITZMAGER, A., MIZRAHI, J., FISCHER, E., "Flotation of calcite from phosphate slimes: effect of soluble alkali phosphates salts", *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, v. 75, section C, pp. 233-239, 1966.

MONTE, M. B. M., PERES, A. E. C., "Química de Superfície na Flotação", In: LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., MONTE, M. B. M., ALMEIDA, S. L. M., *Tratamento de Minérios*, 3ª ed., Cap 9, Rio de Janeiro, *CETEM/MCT*, 2002.

MOUDGIL, B. M., SOMASUNDARAN, P. "Advances in phosphate flotation", In: Somasundaran, P., *Advances in Mineral Processing*, Cap. 25, New York, AIME, 1986.

OLIVEIRA, J. F., ADAMIAN, R., "Adsorção de ácido oléico em cassiterita e fluorita", *II Encontro do Hemisfério Sul Sobre Tecnologia Mineral- XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia*, v. 1, pp. 297-311, Rio de Janeiro, maio, 1987.

PARSONAGE, P., MELVEN, D., HEALEY, A. F., WATSON, D., "Depressant function in flotation of calcite, apatite and dolomite", In: JONES, M. J., OBLATT, R., *Reagents in the Minerals Industry, The Institution of Mining and Metallurgy*, pp. 33-40, 1984.

PUGH, R., STENIUS, P., "Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector", *International Journal of Mineral Processing,* v.15, pp. 193-218, 1985.

RAO, K. H., FORSSBERG, K. S. E., "Pulp chemistry in apatite-calcite-sodium oleate-sodium silicate flotation system", In: EL-SHALL, H., MOUDGIL, B. M., WIEGEL, R., *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice*, Cap. 20, AIME, 1993.

SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M., "Calcário e Dolomito", In: LUZ, A. B., LINS, F. F., *Rochas e Minerais Industriais*, Cap.15, Rio de Janeiro, *CETEM/MCT*, 2005.

SIS, H., CHANDER, S., "Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review", *Minerals Engineering*, v.16, pp. 577-585, 2003.

TANAKA, Y., KATAYAMA, N., ARAI, S., "Reagents in phosphate flotation", In: SOMASUNDARAN, P., MOUDGIL, B. M., *Reagents in Mineral Tecnology*, Cap. 20, New York, Dekker, 1988.

TEIXEIRA, O. C. G., OLIVEIRA, J. F., VILLAS BOAS, R. C., "Surface chemistry and flotation of scheelite, fluorite and apatite with anionic collectors", In: Proceendings of the 2 nd Latin-American Congress on Froth Flotation, v.9, pp. 175-183, Concepción-Chile, august, 1985.

ZHENG, X., SMITH, R.W., "Dolomite depressants in the flotation of apatite and collophane from dolomite", *Minerals Engineering*, v.10, pp. 537-545, 1997.