



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS**

VITOR LOUREIRO GONTIJO

**MÉTODO ALTERNATIVO PARA PURIFICAÇÃO DE P_2O_5 DO
MINÉRIO FOSFÁTICO SÍLICO-CARBONATADO DA REGIÃO DE
ARAXÁ, NA RETIRADA DE ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO VIA
SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO (SAB)**

**BELO HORIZONTE/MG
2017**

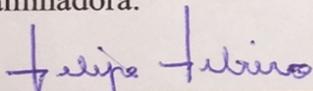
VITOR LOUREIRO GONTIJO

MÉTODO ALTERNATIVO PARA PURIFICAÇÃO DE P_2O_5 DO MINÉRIO FOSFÁTICO SÍLICO-CARBONATADO DA REGIÃO DE ARAXÁ, NA RETIRADA DE ÍONS CÁLCIO E MAGNÉSIO VIA SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO (SAB).

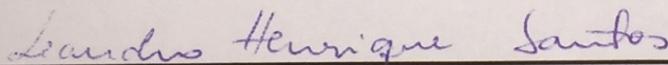
Projeto de trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas, da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Data de aprovação: 12 / 07 / 17

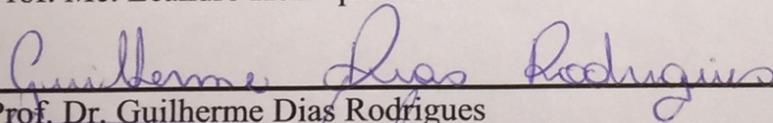
Banca Examinadora:



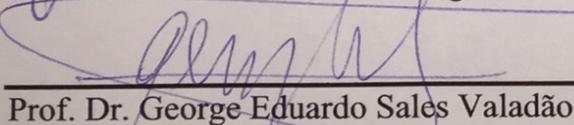
Presidente da Banca Examinadora – Orientador
Prof. Me. Felipe Souza Ribeiro – UFMG



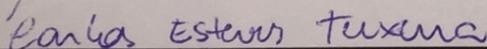
Prof. Me. Leandro Henrique Santos



Prof. Dr. Guilherme Dias Rodrigues



Prof. Dr. George Eduardo Sales Valadão



Prof. Dr. Carlos Esteves Teixeira Junior

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a todos os meus professores e mestres, pelo apoio e suporte durante todos esses anos de curso. Pela paciência, pelos sermões, pelo incentivo e pelo despertar da curiosidade, enfim, por terem sido os responsáveis da construção do que sou hoje como cidadão e pelo tão esperado título de Engenheiro de Minas, meu muito obrigado!

À minha família, pela paciência e estímulo a continuar e não desistir, pelos momentos de dificuldade e alegria. Ao meu pai, Márico, pela coragem e bravura e quem sempre investiu nos sonhos de seus filhos. A minha mãe, Silvana, pela paciência e carinho, e que nos momentos mais difíceis, estava presente com palavras de sabedoria e conforto.

Aos meus amigos, que juntos vencemos essa batalha de desespero e ansiedade!

Ao Prof. Me. Leandro Henrique Santos, que durante grande parte atuou como meu orientador, dando suporte, incentivo, estímulo e toda a atenção devida, contribuindo para a realização deste trabalho.

Ao técnico do Laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET/MG, João Victor Alves, pelo auxílio e total disponibilidade durante a realização dos testes de concentração do minério.

A empresa Vale Fertilizantes pela amostra do minério, incentivando à pesquisa e desenvolvimento de processos.

Ao professor Dr. Guilherme Dias Rodrigues, por ter disponibilizado seu tempo e suporte no desenvolvimento deste trabalho, contribuindo com ideias, sugestões, laboratório e os reagentes para os testes de purificação.

Ao Pablo Carvalho, que me ajudou a “quebrar a cabeça” nos cálculos de extração e no preparo das soluções estoques para os testes do SAB.

E ao professor Me. Felipe Souza, que se dispôs a me orientar durante meu período de permanência na UFMG.

A todos, meu muito obrigado!

“O ensino deve inspirar os estudantes a descobrir por si mesmos, a questionar quando não concordarem, a procurar alternativas se acham que existem outras melhores, a revisar as grandes conquistas do passado e aprender porque algo lhes interessa”. Noam Chomsky

RESUMO

A tendência de otimização dos processos de concentração de minério fosfático via flotação e a busca por métodos de aperfeiçoamento do seu aproveitamento são crescentes no Brasil. O país apresenta excelentes condições para o agronegócio, porém segue desfavorecido de tecnologia para o melhor rendimento das reservas, cujo desenvolvimento é essencial. A região de Araxá se enquadra nos locais potenciais de pesquisa pela presença de abundantes reservas do minério sílico-carbonatado, que compreende cerca de 50% dos recursos minerais da área, entretanto é isenta de uma rota de beneficiamento eficiente. Neste trabalho será apresentada alternativa de obtenção do concentrado fosfático, conforme especificações do mercado, utilizando da metalurgia extrativa como técnica de purificação, na retirada dos íons Cálcio e Magnésio. O minério previamente concentrado, via flotação, utilizando Lupromin FP A711 como coletor e amido de milho como depressor, 500 g/t a 5% p/v e 900 g/t a 2% p/v, respectivamente, apresentou recuperação mássica de 42%, e 82% de recuperação metalúrgica. Este material foi então aberto em solução ácida [1,9% (m/m) de H₂SO₄] para a aplicação do sistema aquoso bifásico, variando o pH do sistema (6 e 11), e a concentração dos extratantes 1N2N (0, 10 e 20 mmol/kg) e Cyanex 272 (0, 12,5 e 25 mmol/kg), visando obter a relação CaO/P₂O₅ menor que 1,6 e concentração de %MgO menor que 1%. A escolha da utilização deste método é favorecida pelo baixo custo dos reagentes utilizados, sem caráter tóxico, e biodegradáveis. O cenário encontrado com a melhor taxa de extração foi para o sistema utilizando Cyanex 272 a 25 mmol/kg em pH 11, resultando em uma redução de 40,10% da razão CaO/P₂O₅ e para %MgO, uma redução de 21,26%.

PALAVRAS-CHAVE: fosfato; purificação; sistema aquoso bifásico, metalurgia extrativa.

ABSTRACT

The tendency of phosphate ore concentration processes' optimization via flotation and the pursuit of improvement methods to its exploitation are increasing in Brazil. The country offers excellent conditions for the agribusiness, but follows disadvantaged technology for the best performance of its reserves, which development is essential. The Araxá's region fits to potential research sites due to the presence of abundant ore reserves, silico-carbonated, which depicts about 50% of the mineral resources in the area, however is exempt from an efficient processing route. This work will introduce an alternative to obtain a phosphate concentrate, according to specifications, using the extractive metallurgy technique of purification on the removal of calcium and magnesium ions. The concentrated ore, via flotation using FP Lupromin A711 as collector and cornstarch as a depressant, 500 g/t to 5% w/v and 900 g/t to 2% w/v, respectively, presented mass recovery of 42%, and 82% metallurgical recovery. This material was then solubilized in acid solution [1.9% (m/m) of H₂SO₄] for the application of aqueous two-phase system, by varying the pH of the system (6 and 11), and the concentration of extractants 1N2N (0, 10 and 20 mmol/kg) and Cyanex 272 (0, 12,5 e 25 mmol/kg), in order to obtain a CaO/P₂O₅ ratio less than 1.6% and %MgO less than 1%. The preference of using this method is favored by the low cost of the reagents used, without toxic character, and biodegradable. The best-case scenario which shows the best extraction rate was the system using Cyanex 272 as the extractant at 25 mmol/kg in pH 11, depicts by the reduction of CaO/P₂O₅ ration of 40,10% and for %MgO, a reduction of 21,26%.

KEYWORDS: phosphate; purification; aqueous two-phase systems; extractive metallurgy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Mapa geológico do Complexo de Araxá. (GRASSO, 2015)	3
Figura 2.2 – Projeção da estrutura hexagonal das apatitas (BARROS, 2005).....	5
Figura 2.3 – Representação do comportamento das partículas hidrofóbicas, na sua adesão nas bolhas, e da permanência das partículas hidrofílicas em suspensão (BALTAR, 2008).	8
Figura 2.4 – Solubilidade de apatita e calcita em água (linha tracejada) e em soluções sobrenadantes (linha cheia) (OLIVEIRA, 2007).	11
Figura 2.5 – Representação de uma partícula com excesso de carga elétrica negativa na superfície e os contra-íons atraídos para a interfase sólido/líquido (BALTAR, 2008).	12
Figura 2.6 – Estrutura da DCE proposta por Helmholtz, Gouy, Chapman e Stern (LEJA, 1982 apud GUIMARÃES, 2004).....	14
Figura 2.7 – Potencial zeta medido para as apatitas primárias e secundárias provenientes do minério granulado e friável do Complexo de Mineração de Tapira (BARROS, 2005).	17
Figura 2.8 – Microflotação dos minerais de ganga com oleato de sódio (OLIVEIRA e PERES, 2010).	19
Figura 2.9 – Potencial zeta para os minerais na presença de água e oleato de sódio (OLIVEIRA e PERES, 2010).	20
Figura 2.10 – Flotabilidade de alguns silicatos e apatita em função do pH na presença do coletor éter-amina (BARROS, 2004).....	21
Figura 2.11 – Composições químicas associadas a um ponto de mistura do sistema: L64 + tartarato de sódio + água, a 25°C (SANTOS, 2014).....	24
Figura 2.12 – Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e um sal (SILVA et al., 2006 – Adaptado).....	24
Figura 2.13 – Representação da variação das propriedades extensivas ao longo das linhas de amarração nos SABs (SANTOS, 2014).....	25
Figura 3.1 – Fluxograma do processo de preparação da amostra.	29
Figura 3.2 – Abertura na posição aberta (APA) do britador de mandíbulas (seta vermelha representa a abertura).	30
Figura 3.3 – Britador de Mandíbulas tipo Dodge disponível no Laboratório de Tratamento de Minérios da instituição CEFET/MG.	31
Tabela 3.1 – Parâmetros operacionais e especificações do moinho de bolas.	31

Figura 3.4 – Moinho de bolas do Laboratório de Tratamento de Minérios da instituição CEFET/MG.	32
Figura 3.5 – Corpo moedor de cerâmica alimentado no moinho de bolas.	32
Figura 3.6 – Peneirador suspenso disponível no Laboratório de Tratamento de Minérios da instituição CEFET/MG.	32
Figura 3.7 – Recipiente de deslamagem e mangueira para realizar o sifão.	33
Figura 3.8 – Matriz utilizada no separador magnético tipo Jones disponível no Laboratório de Tratamento de Minérios na instituição CEFET/MG.	34
Figura 3.9 – Separação do material magnético via imã de mão.	35
Figura 3.10 – Alimentando o separador magnético tipo Jones.	35
Figura 3.11 – Célula de Flotação Denver disponível no Laboratório de Tratamento de Minérios da instituição CEFET/MG.	38
Figura 4.1 – Curva granulométrica da operação unitária de cominuição no moinho de bolas.	45
Figura 4.2 – Distribuição granulométrica da alimentação da flotação.	47
Figura 4.3 – Fluxograma da flotação rougher do minério fosfático.	49
Figura 4.4 – Resultados para os desvios padrão e coeficientes de variação para os resultados de extração para Ca e Mg.	52
Figura 4.5 – Gráfico da relação de extração de Ca e Mg pela FS, em função dos extratantes 1N2N e Cyanex e suas respectivas concentrações em pH = 6.	53
Figura 4.6 – Gráfico da relação de extração de Ca e Mg pela FS, em função dos extratantes 1N2N e Cyanex e suas respectivas concentrações em pH = 11.	53

LISTA DE TABELAS E GRÁFICOS

Tabela 2.1 – Composições mineralógicas médias (%) dos diferentes tipos de minério da mina de Araxá, MG (SCHNELLRATH et al. 2002)	4
Tabela 2.2 – Composição mineralógica dos principais minérios de apatita (ULIANA, 2010). 6	
Tabela 2.3 – Desempenho do amido de milho como depressor de alguns minerais de ganga na presença de coletores (BARROS, 2005).....	18
Tabela 2.4 – Principais reagentes utilizados nas empresas de fosfato no Brasil (OLIVEIRA, 2007).	22
Tabela 2.5 – Coeficientes de partição de cátions em SABs formados por PEO 2000 e diferentes eletrólitos (SANTOS, 2014).....	26
Tabela 3.1 – Parâmetros operacionais e especificações do moinho de bolas.	31
Tabela 3.2 – Abertura das peneiras utilizadas na distribuição granulométrica.....	37
Tabela 3.1 - Concentrações em %(m/m) de polímero (W_P) e sal (W_S) na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global para o SAB estudado (SANTOS, 2014).	41
Tabela 4.1 – Resultados da análise granulométrica da alimentação do moinho de bolas.....	44
Tabela 4.2 - Resultados da análise granulométrica do produto do moinho de bolas.....	45
Tabela 4.3 – Recuperação do produto magnético.	46
Tabela 4.5 – Resultados da Fluorescência de Raio-X da alimentação da flotação.....	47
Tabela 4.6 – Testes de picnometria para obtenção da densidade real do minério fosfático. ..	48
Gráfico 4.1 – Teores da alimentação, concentrado e rejeito ajustados segundo a metodologia de balanço redundantes.....	50
Tabela 4.7 – Resultados da quantificação de Ca, Mg e P nos licores utilizados nos experimentos de extração via SAB.....	51
Tabela 4.8 – Concentrações médias dos elementos de interesse no licor e no SAB.	52

ABREVIATURAS E SIGLAS

APA – Abertura na Posição Aberta
BASF – Badische Anilin & Soda Fabrik
CCB – Complexo Carbonatítico do Barreiro
CEFET/MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CFI – Composição da Fase Inferior
CFS – Composição da Fase Superior
CLA – Comprimento da Linha de Amarração
CMA – Complexo Mineroquímico de Araxá
CMC – Carboximetilcelulose
CV – Coeficiente de Variação
DCE – Dupla Camada Elétrica
DP – Desvio Padrão
DRX – Difração de Raio-X
ELT – Extração líquido-líquido Tradicional
ETR – Elementos Terra-Raras
FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica de Chama
FI – Fase Inferior
FIT – Foscorito Intemperizado
FRX – Fluorescência de Raio-X
FS – Fase Superior
ICP/MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
IDP – Íons Determinante de Potencial
IFA – *International Fertilizer Industry Association*
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
PCZ – Ponto de Carga Zero
PEO – poli(óxido de etileno)
PIE – Ponto Isoelétrico
ROM- *run of mine*
RR – Relação de Redução
SAB – Sistema Aquoso Bifásico
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

SÍMBOLOS

– Mesh

% – Porcentagem

” – Polegadas

°C – graus Celsius

A – Ampere

cm – centímetros

C_P^I – Concentração do Polímero na Fase Inferior

C_P^S – Concentração do Polímero na Fase Superior

C_S^I – Concentração do Sal na Fase Inferior

C_S^S – Concentração do Sal na Fase Superior

D_{me} – Coeficiente de Partição

g – grama

h – hora

Km – quilômetro

L – Litro

L/G – Interfase líquido/gás

L64 – Copolímero tribloco

m – metro

m/m – Relação massa/massa

min – minuto

mL – mililitro

mm – milímetro

mmol – milimol

nm – nanômetro

NPK – Nitrogênio, Fósforo e Potássio

pH – Potencial Hidrogeniônico

rpm – rotações por minuto

S/L – Interfase sólido/líquido

W_P – Concentração de polímero

W_S – Concentração de Sal

μm – micrômetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1. GEOLOGIA DA REGIÃO DE ARAXÁ-MG.....	3
2.2. APATITA.....	4
2.3. TIPOS DE MINÉRIO DE FOSFATO.....	6
2.4. CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIOS FOSFÁTICOS.....	7
2.5. FLOTAÇÃO DE MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS.....	10
2.5.1. Solubilidade e geração de cargas em minerais levemente solúveis.....	10
2.5.2. Flotabilidade de minerais levemente solúveis	12
2.5.3. Propriedades eletrocinéticas e superfície das apatitas	15
2.5.4. Flotabilidade da apatita e minerais de ganga.....	16
2.5.4.1. Apatita.....	16
2.5.4.2. Minerais de ganga.....	18
2.5.5. Principais reagentes utilizados na flotação de minerais levemente solúveis	21
2.6. PURIFICAÇÃO VIA SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO (SAB).....	23
2.6.1. Fundamentos e propriedades da técnica	23
2.6.2. Aplicação dos SAB na extração de metais	25
2.6.2.1. Extração de íons em SAB sem o uso de agentes extratores	26
2.6.2.2. Extração de íons em SAB na presença de um agente extrator solúvel em água	26
2.6.2.3. Extração de íons em SAB na presença de um agente extrator ligado ao polímero	27
3. METODOLOGIA	28
3.1. MATERIAIS	28
3.1.1. Obtenção da Amostra	28
3.1.2. Reagentes.....	28
3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	29
3.2.1. Preparação da Amostra	29
3.2.2. Secagem.....	30
3.2.3. Cominuição.....	30
3.2.4. Deslamagem	33
3.2.5. Separação Magnética	33
3.2.6. Caracterização da amostra	36
3.2.6.1. Distribuição granulométrica e análise química.....	36
3.2.6.2. Picnometria	37
3.2.7. Flotação.....	38
3.2.8. Sistema Aquoso Bifásico (SAB)	39
3.2.8.1. Preparação do Licor.....	40
3.2.8.2. Preparação do SAB.....	40
3.2.9. Quantificação do Fósforo Total	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1. Moagem	44
4.2. Separação Magnética	46
4.3. Caracterização da amostra.....	46
4.3.1. Distribuição Granulométrica e Análise Química.....	46
4.3.2. Picnometria	48
4.4. Flotação	49
4.5. Purificação via SAB.....	51
5. CONCLUSÃO	55
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
7. REFERÊNCIAS.....	57

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é dotado de condições climáticas e físicas favoráveis à agricultura. Dentre essas, clima diversificado, chuvas regulares, energia solar abundante e quase 13% de toda a água doce disponível no planeta, além do extenso território disponível para o cultivo de culturas agrícolas, o que torna o país um centro para o desenvolvimento do agronegócio.

Apesar de possuir as condições básicas, o Brasil, hoje, apresenta expressiva deficiência na produção de fertilizantes. O cenário brasileiro vem crescendo na importação de P_2O_5 (composto necessário na produção de fertilizante - NPK) a partir de 2009, e sua produção permaneceu praticamente estável durante o período de 2007 a 2014 (IFA, 2016). Isso indica que o país sofre uma carência de tecnologia e desenvolvimento de processos para a obtenção deste produto. A base deste processo produtivo corresponde ao minério fosfático que se encontra em reservas minerais contendo recursos de natureza mais complexa (e.g. minério sílico-carbonatado, situado em Araxá-MG), apresentando teores menos expressivos.

Segundo Lobo (2008), cerca de 85% da produção mundial de fósforo (P) apresenta origem em rochas sedimentares, e o restante de rochas ígneas. No Brasil, aproximadamente 80% das jazidas são de origem ígnea, com presença acentuada de rocha carbonatítica e minerais micáceos com baixo teor de P_2O_5 (SOUZA, 2001). Em relação à produção nominal, Lapido-Loureiro *et al.* (2008) constatou que 95% da produção de concentrados apatíticos resulta de minérios associados a complexos alcalino-carbonatíticos.

Segundo Schnellrath *et al.* (2002), o Complexo Carbonatítico do Barreiro (CCB), em Araxá-MG, compreende três zonas de alteração, sendo elas:

- i) Minério oxidado;
- ii) Minério micáceo e carbonatítico;
- iii) Minério carbonatítico.

O minério fosfático em Araxá compreende cerca de 50% do minério oxidado e o restante de minério sílico-carbonatado (OLIVEIRA, 2007). Frente à assembleia dos minerais do minério sílico-carbonatado, encontra-se dificuldades nos processos de concentração da apatita. As principais causas correspondem à similaridade das propriedades químicas de superfície, propriedades eletrocinéticas e a dissolução dos carbonatos e fosfatos que tem uma resposta semelhante à flotação frente aos coletores aniônicos e catiônicos (OLIVEIRA, 2007; PAIVA, 2011; OFORI AMANKONAH *et al.* 1985).

Diversos estudos foram realizados com o intuito da separação de apatita dos minerais de ganga desde minério (COUTINHO, 2016; OLIVEIRA; PERES, 2010; OLIVEIRA *et al.*,

2009; OLIVEIRA, 2007; SOUZA *et al.*, 2014). Porém, a grande maioria destes trabalhos apresentou enfoque no processo de concentração via flotação, estudando as variáveis operacionais (*e.g.* dosagens e natureza de reagentes) com o intuito de otimizar o processo de flotação. Todavia, não foram encontrados estudos que utilizaram da metalurgia extrativa com a finalidade da purificação do concentrado apatítico.

A vista disso, o presente trabalho, dispõe-se na procura de um método alternativo para a purificação do concentrado do minério fosfático sílico-carbonatado. Devido aos problemas enfrentados na concentração do minério fosfático proveniente do CCB, espera-se com este trabalho obter um concentrado purificado de P_2O_5 utilizando o método Sistema Aquoso Bifásico (SAB).

A hipótese da utilização do SAB parte do pressuposto que o método seria capaz de separar os íons Ca, Mg e P pelas fases ricas em eletrólitos e polímeros. Todavia, será necessário aumentar a dose do coletor a fim de se ter uma recuperação mássica maior. A partir do concentrado final solubilizado, após ataque químico com ácido sulfúrico, a purificação via SAB será aplicada, e os resultados comparados com os itens de verificação das especificações do mercado de fertilizante. Considerando que a jazida compreende de aproximadamente 50% do minério em consideração, e em vista dos problemas da obtenção do concentrado final, já mencionados, fez-se necessário o desenvolvimento deste trabalho. Deste modo, a intenção da utilização da metalurgia extrativa surge da necessidade do melhor aproveitamento da reserva de fosfato do CCB, situado em um grande polo de produção de fosfato.

Ao final deste trabalho, espera-se obter uma caracterização completa do minério e um concentrado de P_2O_5 purificado dentro das especificações de aplicação na fabricação de fertilizantes. O processo irá compreender da concentração inicial do minério: etapas de britagem, moagem, deslamagem, classificação, separação magnética e flotação. Após a etapa de beneficiamento, o concentrado será solubilizado em ácido sulfúrico, fazendo com que os íons de Ca, Mg e P estejam em solução. Ao final, esperasse, com o auxílio do método SAB, atingir a purificação desejada, alcançando o objetivo do trabalho.

Os próximos capítulos compreendem do referencial teórico, no qual serão abordados os temas como a geologia da região, concentração de minérios fosfáticos, e a purificação via SAB. Em seguida, será apresentada a metodologia e os resultados que culminaram na obtenção do concentrado fosfático purificado.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. GEOLOGIA DA REGIÃO DE ARAXÁ-MG

Na cidade de Araxá (MG) encontra-se o Complexo Carbonatítico do Barreiro (CCB), onde há ocorrências de depósitos de fosfato e pirocloro. Neste trabalho, entretanto, será aprofundado os jazimentos de fosfato. O CCB é formado por uma estrutura dômica, de forma circular, com 4,5 km de diâmetro e constituído por rochas ultramáficas metassomatizadas, cortadas por carbonatitos e foscritos (CRUZ *et al.*, 2011; GRASSO, 2015; TORRES; GASPAR, 1995).

O Complexo se apresenta como um dos vinte complexos alcalino-carbonatítico brasileiros. Entre eles, aqueles que se encontram ao norte do país são da idade Pré-Cambriana, enquanto os do sul e sudeste, do Cretáceo (BARROS, 2005; GRASSO, 2015).

Segundo Grasso (2015) e Torres e Gaspar (1995), o Complexo se apresenta metassomatizado, sendo o metamorfismo restrito às mediações de um corpo intrusivo, causado pela ação de fluidos e gases, sendo formado por flogopititos cortados por veios carbonatíticos e veios de apatitito. O CCB se mostra coberto por um espesso manto de intemperismo, com espessura de até 230 m (RODRIGUES; LIMA, 1984 *apud* GRASSO, 2015).

Conforme observado na Figura 2.1, as formações são concêntricas e a ocorrência dos foscritos se encontram na parte central do domo, apresentando granulação fina a grossa. Entre a zona central, rica em carbonatitos e o anel de quartzitos, foi descrito uma auréola com predomínio de rochas silicáticas cortadas por diques de carbonatito (SILVA *et al.* 1979, *apud* GRASSO, 2015). Estas rochas são constituídas por flogopita com quantidades menores de dolomita, magnetita e apatita.

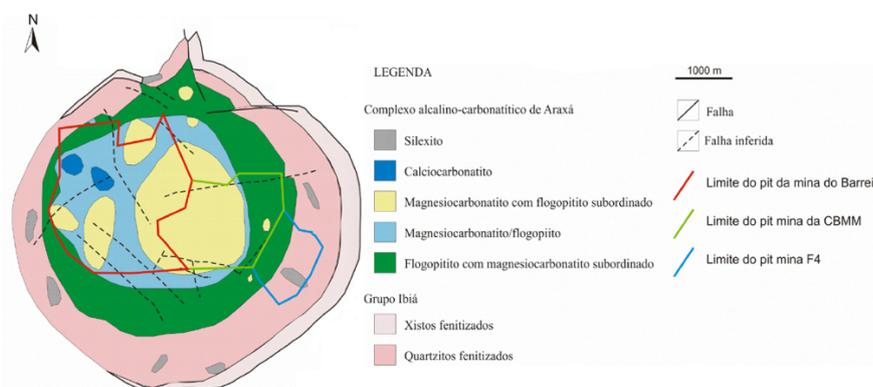


Figura 2.1 – Mapa geológico do Complexo de Araxá. (GRASSO, 2015)

Na jazida de Araxá, o minério apatítico é classificado como oxidado, silicatado e sílico-carbonatado de acordo com os teores de P₂O₅ Total e P₂O₅ apatítico, além de CaO, MgO e a relação CaO/P₂O₅ (CRUZ *et al.*, 2011) (Tabela 2.1). Segundo Schnellrath *et al.* (2002), o perfil geológico da jazida, pela ação do intemperismo, constitui de três zonas de alteração:

- i) Minério oxidado: corresponde à tipologia atualmente em lavra. Contém elevado teor de apatita e óxidos de ferro, e baixo teor de carbonatos. Suas duas vertentes, argiloso e cimentado variam em teores de apatita, sendo eles, respectivamente, 10% e acima de 15%;
- ii) Minério micáceo e carbonatítico: contém elevada porcentagem de minerais do grupo da mica (vermiculita, hidrobiotita e clorita);
- iii) Minério carbonatítico: contém tanto calcita quanto dolomita com altos teores de apatita.

Tabela 2.1 – Composições mineralógicas médias (%) dos diferentes tipos de minério da mina de Araxá, MG (SCHNELLRATH *et al.* 2002)

Minerais	Minério Óxidado	Minério Micáceo	Minério Carbonático
Apatita	32,5	24,3	26,6
Barita	7,1	0,2	2,3
Carbonatos	2,9	3,0	18,7
Óxidos de Ferro	27,4	21,5	15,6
Micas	10,0	37,3	26,2
Outros	20,1	13,7	10,6

Dessa forma, pode-se observar que o minério carbonático presente na jazida de Araxá, além de ter uma representação significativa em quantidade, também apresenta expressivo teor de apatita. Motivo pelo qual há grandes quantidades de estudos referente ao assunto, objetivando melhor aproveitamento do minério.

2.2. APATITA

A apatita é um mineral do grupo dos fosfatos, sendo a principal fonte natural do elemento fósforo (P). Esse elemento apresenta grande importância na indústria química e agrícola. De acordo com McCellan (1980, *apud* BARROS, 2005), as substituições dos íons, na estrutura cristalina do mineral, ocorrem de forma natural com facilidade expressiva, sendo consideradas como regra e não exceção. Além da variação da composição química das apatitas estar associada às substituições dos cátions e ânions em sua rede cristalina, Toledo e Pereira

(2001) afirmam que o meio no qual elas são formadas (ambiente magmático, pós-magmático, tardio ou hidrotermal e supergênico) também contribui como um fator a ser levado em consideração.

A estrutura cristalina dos minerais do grupo dos fosfatos (Figura 2.2) possui fórmula geral $A_{10}(XO_4)_6Z_2$. Nessa representação, sítios A, X e Z são, principalmente (BARROS, 2005):

- i) A: Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Be, Cd, ETR, Sc, Mg e Mn;
- ii) X: P, As, V, S, C, Si e Cr;
- iii) Z: F, OH, Cl e Br.

A vista disso, há uma grande variedade de substituições na estrutura cristalina do mineral, e em adição aos diversos ambientes de formação, “a composição química e, portanto, suas propriedades de superfície variam muito de minério para outro, ou seja, de depósito para depósito” (OLIVEIRA, 2007).

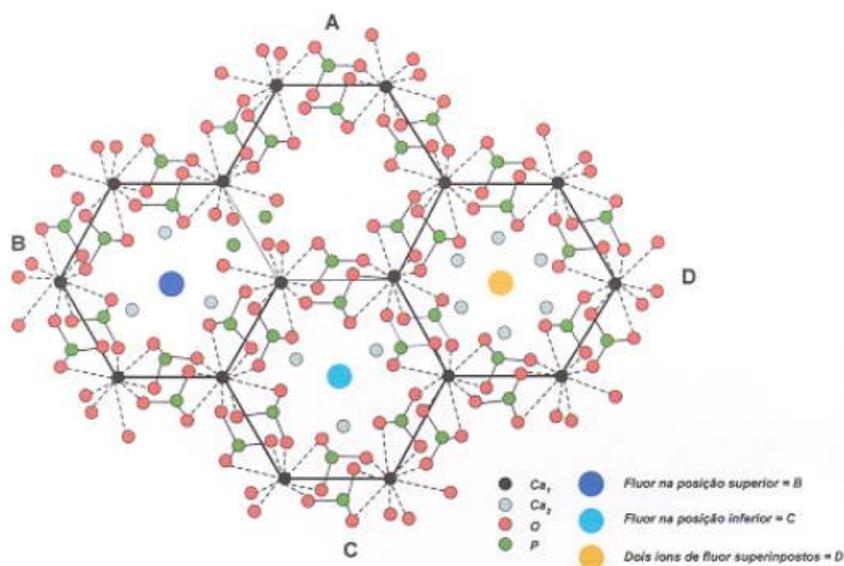


Figura 2.2 – Projeção da estrutura hexagonal das apatitas (BARROS, 2005).

É importante, desta forma, conhecer a composição predominante do mineral, pois suas características morfológicas, químicas e físicas determinam o seu comportamento frente aos processos de concentração e beneficiamento. Já que, usualmente, a flotação é o principal método utilizado na separação do mineral útil dos minerais de ganga, as características superficiais destes minerais determinam o comportamento frente aos reagentes utilizados para que a separação ocorra.

Esta variabilidade, segundo Toledo e Pereira (2001), faz-se necessário a diferenciação da procedência da apatita utilizada para fertilizantes, já que diferenças geoquímicas e

crystaloquímicas iniciais podem resultar em produtos com características distintas de solubilidade.

2.3. TIPOS DE MINÉRIO DE FOSFATO

As tipologias dos minérios foram caracterizadas por Lenharo (2004, *apud* ULIANA, 2010) a partir das amostras da campanha de sondagem fornecidas pela Fosfertil, que em 2002 realizaram o estudo de caracterização e desenvolvimento de processos para tais tipologias. Os minérios foram caracterizados a partir de seus aspectos texturais/genéticos estabelecidos através da microscopia óptica conjugado com a difração de raios X para a caracterização composicional. A Tabela 2.2 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2.2 – Composição mineralógica dos principais minérios de apatita (ULIANA, 2010).

Minério	Apatitito	Foscorito	Foscorito Intemperizado (FIT)	Foscorito Silicificado (FST)	Piroxenito (PXT)	Piroxenito Intemperizado (PIT)
Minerais	Composição Mineralógica (%)					
Apatita	42-85	10-30	25,0	-	1-25	0-5
Argilominerais	5,0	Traços	-		-	-
Barita	-	-	-		Traços	-
Carbonatos	20,0	5-32	5,0		25,0	0-25
Clinohumita	5,0	18,0	-		15,0	0-5
Clorita	5,0	Traços	-		8,0	0-8
Flogopita	15,0	30,0	1,0		11-35	0-35
Magnetita	5,0	10-50	25,0		4-12	4-12
Olivina	25,0	32,0	10,0		15,0	-
Oxi-hidroxidos de Ferro	10,0	Traços	Traços		Traços	15,0
Perovskita	-	6,0	Traços		5-18	0-18
Pirocloro	-	2,0	Traços		-	-
Piroxênio	-	-	-		25-60	0-25
Quartzo	2,0	Traços	-	Traços	-	
Serpentina	3,0	Traços	30,0	30,0	15-30	

Uliana (2010) descreveu os minérios fosfáticos através dos dados referentes ao estudo de Barros (2005). O apatitito supergênico é formado por massas de apatitas secundárias muito finas com cavidades e vesículas distribuídas aleatoriamente e alongadas, parcialmente preenchidas por apatitas radiais. Já o apatitito com carbonatação é constituído basicamente de apatita, flogopita, óxido-hidróxido de ferro, percolados e penetrados por carbonatos intersticiais. A tipologia referente ao foscorito se apresenta como produto da alteração hidrotermal e intempérica, e o foscorito intemperizado (FIT), possui a mesma característica do foscorito, entretanto esse litotipo apresenta apenas alteração intempérica, evidenciado pela Tabela 2.2, onde a olivina sofreu alteração para serpentina, no entanto sem carbonatação ou flogopitização, dado pela baixa concentração de carbonatos e flogopita.

2.4. CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIOS FOSFÁTICOS

Todas as atividades, sejam elas industriais, agrícolas, metalúrgica ou de construção civil, necessitam dos minerais como insumo básico (SANTANA, 2011). Os minerais são os principais meios de concentração de elementos essenciais para tais indústrias, como o ferro (Hematita), cobre (Calcopirita), fosfato (Apatita), ouro (Arsenopirita) dentre tantos outros. Porém, nem sempre esses minerais se encontram nas especificações necessárias para o seu consumo, devido à presença de outros minerais de ganga e/ou elementos contaminantes, granulometria fora da especificação ou de teor. A vista disso, o beneficiamento de minérios é utilizado exatamente para se obter um produto com as especificações necessárias para a sua utilização posterior, através de diversas operações unitárias.

Segundo Luz *et al.* (2010) e Santana (2011), o beneficiamento é classificado como operações que visam a modificação do minério do seu formato inicial, com o objetivo de alterar a granulometria, a concentração relativa das espécies presentes ou a forma a fim de se obter um concentrado final que se adeque à sua utilização nos processos industriais. As operações citadas pelos autores compreendem as seguintes etapas:

- Cominuição: britagem e moagem (redução de tamanho e liberação física do minério);
- Fracionamento por tamanho e classificação: peneiramento, ciclonação etc.;
- Concentração: gravítica, magnética, eletrostática, por flotação etc.;
- Desaguamento: espessamento, filtração;
- Secagem: secador rotativo, secador de leito fluidizado;
- Disposição do rejeito.

Assim, devido às diferentes propriedades físicas ou químicas, como a química de superfície, tamanho, forma, densidade, suscetibilidade magnética, condutividade térmica etc. seria possível realizar a separação das partículas.

Para os minérios fosfáticos, a principal operação utilizada para a concentração das espécies minerais corresponde à flotação. Esse método consiste na utilização de reagentes que se adsorvem na superfície do mineral, de forma específica ou não específica, de acordo com as características eletrocinéticas deste. Há pelo menos três tipos de reagentes utilizados com finalidade de se otimizar a separação das partículas de interesse, e que podem ser adicionados deliberadamente ao sistema. Estes são os coletores, espumantes e modificadores, sendo esse

último representado pelos depressores, ativadores e reguladores de pH (PAIVA, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2007).

A utilização dos coletores visa tornar possível a hidrofobização da superfície do mineral, atuando na interfase sólido/líquido (S/L). Com o emprego dessa classe de reagentes, seria possível a separação dos minerais em fase aquosa (polpa) através da utilização de bolhas de ar, sendo que as partículas hidrofóbicas se aderem as bolhas e as hidrofílicas permanecem em suspensão (Figura 2.3). Os espumantes, em contrapartida, atuam na interfase líquido/gás (L/G), que auxiliam na diminuição da tensão interfacial, facilitando a formação da espuma, além de agilizar a cinética de interação entre partículas e bolhas. Já os modificadores atuam na interfase sólido/líquido (S/L). Essa classe de reagentes atua como ativadores (sais inorgânicos adicionados anteriormente ao coletor que promovem ou facilitam a sua adsorção na superfície do mineral), depressores (sais ou polímeros que adsorvem naquelas partículas que não se tem interesse em flotar, reforçando a sua hidrofilicidade) e reguladores (atuam na estabilização do processo, garantindo condições ótimas para a atuação dos demais reagentes) (PAIVA, 2011).

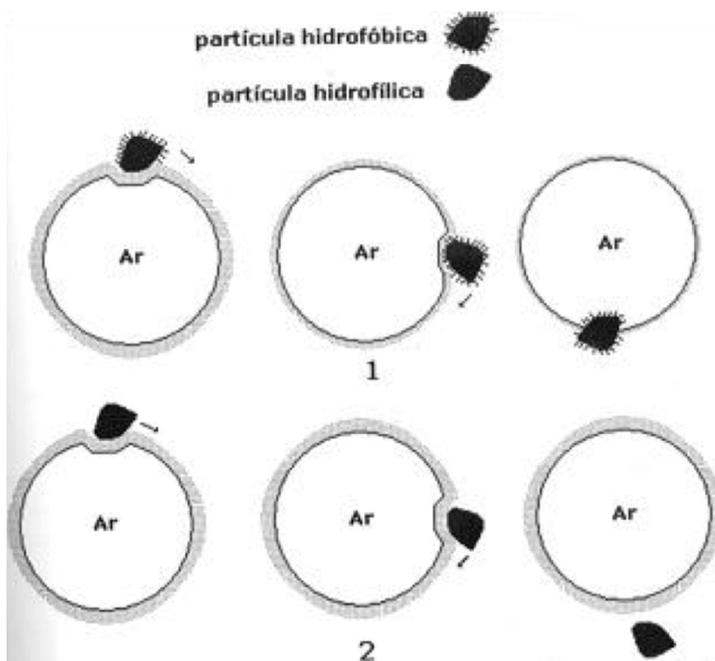


Figura 2.3 – Representação do comportamento das partículas hidrofóbicas, na sua adesão nas bolhas, e da permanência das partículas hidrofílicas em suspensão (BALTAR, 2008).

A escolha dos reagentes a serem utilizados na concentração dos minérios fosfáticos advém da natureza do minério (*e.g.* sedimentar ou ígneo) e da característica das impurezas presentes (*e.g.* carbonatos e silicatos, normalmente). Segundo Zhong *et al.* (1993), a retirada da assembleia silicatada em minérios de origem ígnea ocorre, normalmente, através da flotação em meio alcalino, empregando surfactantes aniônicos como coletores, usualmente ácidos

graxos (OLIVEIRA, 2007). Em contrapartida, para minérios sedimentares, torna-se necessário o acréscimo de mais uma etapa de flotação, devido a grande presença de quartzo que foi arrastada na primeira etapa de flotação. Nesta segunda etapa, é necessário que seja utilizado depressores e surfactantes catiônicos (*e.g.* aminas) a fim de se ter uma maior recuperação do concentrado de apatita e na retirada dos minerais de ganga remanescentes.

Para os minérios contendo carbonatos como impurezas, diversos estudos foram realizados para se ter uma melhor recuperação do fosfato. Segundo Paiva *et al.* (2011), para minérios contendo baixos teores de apatita, a utilização da flotação de carbonatos com depressão de apatita utilizando ácido fosfórico vem sendo uma interessante alternativa para a concentração desde minério.

Em um estudo realizado na Turquia (ABRAMOV *et al.*, 1993 *apud* PAIVA *et al.*, 2011), utilizou-se dois estágios de flotação, sendo que no primeiro estágio foram recuperados apatitas e carbonatos em pH=8,0. Para o segundo estágio, foi utilizado oleato de sódio e o ácido fosfórico como depressor do fosfato em pH entre 5,0 e 6,0. Oliveira e Peres (2010), constataram a possibilidade da utilização do oleato de sódio como coletor devido à sua seletividade na separação da apatita em pH=9,0, porém com ausência de depressor. A utilização do amido de milho neste caso se mostrou ineficiente devido a depressão de ambos minerais, dolomita e apatita. Para Yassin (2015), a utilização do silicato de sódio como depressor se mostrou ineficiente para altas dosagens, devido a sua adsorção em sítios de cálcio, atuando na depressão de apatita. Neste mesmo estudo, foi utilizado o ácido oleico como coletor e carbonato de sódio como modificador de pH, obtendo uma recuperação de 68,06% em pH=9,5. Outro método promissor seria a flotação reversa de dolomita/calcita com ácido graxo, combinado com a depressão de fosfato (OLIVEIRA, 2007).

A quantidade de estudos realizados na procura por rotas de beneficiamento para este minério mostra a importância e a dificuldade de se obter um concentrado que se adeque as especificações de recuperação e seletividade na separação do mineral útil dos minerais de ganga. São diversas as opções na utilização de reagentes, porém deve ser levado em consideração o ambiente geológico e os processos de formação do minério, pois cada caso se mostra completamente distinto entre si. Porém, segundo Oliveira (2007) e Santana (2011), as especificações para o concentrado final são as mesmas, ou seja, teor de MgO (proveniente da dolomita) menor do que 1%, razão em peso CaO/P₂O₅ não deve exceder 1,6 e razão Al₂O₃/P₂O₅ ou Fe₂O₃/P₂O₅ menor que 0,095. Além disso, o concentrado deve ter um teor de P₂O₅ maior que 35% e recuperações de apatita são consideradas satisfatórias em torno ou acima de 60%.

2.5. FLOTAÇÃO DE MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS

2.5.1. Solubilidade e geração de cargas em minerais levemente solúveis

A solubilidade dos minerais corresponde a um parâmetro muito importante quando se trata da concentração via flotação. Minerais como apatita, calcita e dolomita são conhecidos pela sua solubilidade moderada e, em contato com a água, entram em processo de dissolução, dependendo das condições relativas a solução, como pH, força iônica, temperatura e a presença de outras espécies químicas na solução (OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985). Dessa maneira, a eficiência de operações como a flotação é afetada resultante do balanço eletrostático ocasionado pelas reações adicionais (hidrólise, complexação, adsorção e precipitação *bulk* ou superficial) que os íons dos minerais parcialmente solubilizados realizam com as espécies encontradas em solução.

Segundo Oliveira (2007), a solubilidade está diretamente interligada à determinação da composição química da fase aquosa, assim como a carga na interfase S/L. Dessa forma, as reações de adsorção dos reagentes na superfície dos minerais podem ser afetadas segundo o comportamento dos minerais frente à solubilidade em meio aquoso, aumentando assim a quantidade de íons disponíveis no meio, mudando o potencial superficial das partículas e, conseqüentemente, o seu potencial zeta. Torna-se necessário, portanto, conhecer o comportamento dos minerais frente à exposição destes em meio aquoso, além do controle da densidade de íons disponíveis em solução, para que a flotação ocorra. Isso porque é essencial que haja carga elétrica residual a fim de se ter um potencial de superfície específico para que ocorra a adsorção dos reagentes na superfície do sólido (BALTAR, 2008).

A vista disso, é importante ter o controle de pH quando se tratar de minerais levemente solúveis. Como se pode observar na Figura 2.4, a medida que o pH aumenta, a solubilidade destes minerais diminui. Segundo Ofori Amankonah *et al.* (1985), a solubilidade destes minerais é fortemente afetada pelas condições das soluções, as quais eles estão condicionados. Na Figura 2.4, mostra o comportamento da apatita quando condicionada no sobrenadante da calcita, em pH superior a 9,8, evidenciando a precipitação da calcita. De forma similar, em condições ácidas, a apatita tende a se precipitar quando em contato com a calcita.

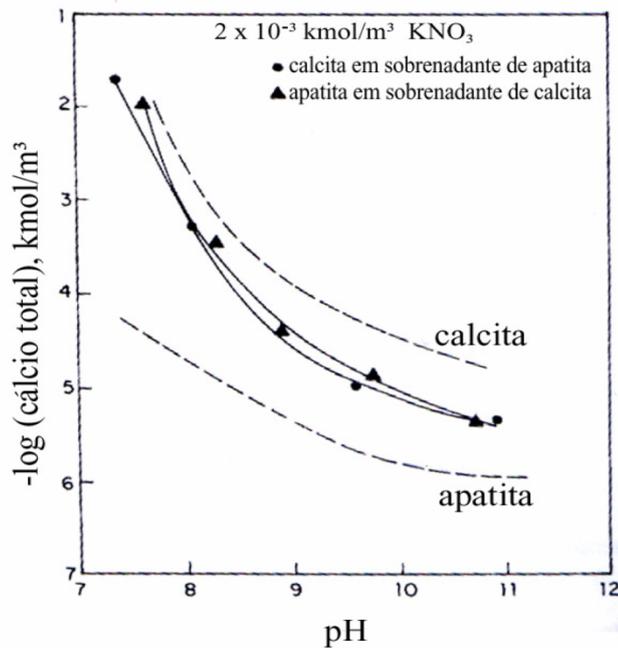


Figura 2.4 – Solubilidade de apatita e calcita em água (linha tracejada) e em soluções sobrenadantes (linha cheia) (OLIVEIRA, 2007).

Em relação às cargas superficiais e a sua relação com o potencial de superfície, Baltar (2008) aponta a importância da distinção dos três íons que podem estar presentes na interface S/L:

- i) Íons determinantes de potencial (IDP);
- ii) Íons indiferentes;
- iii) Íons específicos.

Para cada espécie de mineral há um grupo de espécies iônicas que possuem a liberdade de se movimentarem entre as fases sólida e líquida, dependendo das condições eletroquímicas da suspensão. Estes são dominados como Íons Determinantes de Potencial (IDP) (BALTAR, 2008).

Estes são os principais responsáveis pelo controle da carga elétrica residual superficial que determina assim o potencial de superfície. Para os minerais iônicos (apatita, calcita e dolomita), os principais IDP's são as espécies iônicas da superfície, espécies iônicas que compõe o mineral, espécies formadas na fase líquida, além do H⁺ e OH⁻. Portanto, pode-se observar a importância destes íons no controle da densidade de carga superficial dos minerais, o que, conseqüentemente, está diretamente proporcional a concentração dos IDP's e no controle do pH da solução.

Devido ao acúmulo de IDP's na superfície dos minerais, ocasionando o excesso de cargas superficiais, há uma atração eletrostática natural de íons que são denominados íons

indiferentes (Figura 2.5). Estes não podem passar para a rede cristalina do mineral nem formar compostos químicos com as espécies que estão na superfície do sólido. Eles possuem livre movimentação entre o plano externo de Helmholtz e a camada de Gouy. Dessa forma, não há uma interferência no potencial da superfície por estes íons, mas, em contrapartida, alteram o valor do potencial zeta.

Por fim, os íons específicos são aqueles que possuem alguma afinidade química com outra espécie componente do mineral, formando assim um composto químico na superfície do sólido. Assim como os íons indiferentes, estes também podem sofrer adsorção por atração eletrostática em superfícies com carga contrária.

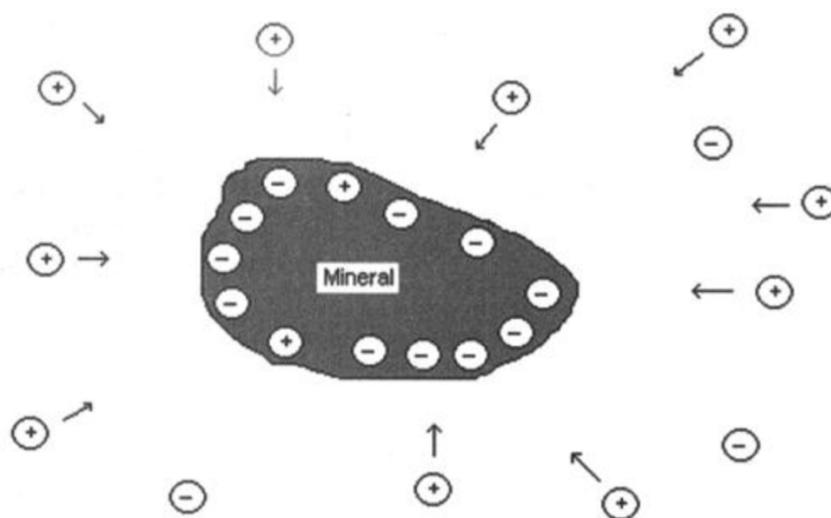


Figura 2.5 – Representação de uma partícula com excesso de carga elétrica negativa na superfície e os contra-íons atraídos para a interfase sólido/líquido (BALTAR, 2008).

No caso da apatita, calcita e dolomita, a carga superficial será determinada pela dissolução não estequiométrica das espécies químicas que fazem parte da sua estrutura iônica. Desta maneira, esses íons irão sofrer processos de reações adicionais, principalmente hidrólise e dissociação, acarretando na readsorção das espécies formadas na superfície do mineral, afetando diretamente na etapa de desenvolvimento de cargas superficiais (OLIVEIRA, 2007).

2.5.2. Flotabilidade de minerais levemente solúveis

Os minerais levemente solúveis apresentam comportamento semelhante nos processos de flotação. Nos casos da separação destes dos minerais oxidados e silicatos, foram obtidos resultados positivos. Entretanto, a eficiência e seletividade da separação entre eles resultam em baixos valores de recuperação devido a sua alta complexidade (OLIVEIRA, 2007). Esta

dificuldade está associada, principalmente, aos fatores (OLIVEIRA, 2007; OFORI AMANKONAH *et al.*, 1985; PAIVA, 2011):

- i) Compartilhamento de íons em suas estruturas cristalinas, e em superfície, que possuem comportamento semelhante frente a adsorção dos reagentes utilizados na flotação, afetando a seletividade do processo;
- ii) Alta atividade superficial dos coletores utilizados, resultando em baixa seletividade de adsorção do coletor frente ao mineral de interesse e a ganga;
- iii) Solubilidade moderada dos minerais, afetando na densidade de cargas superficiais devido a interação de cátions e ânions dissolvidos com os demais presentes na polpa, modificando suas propriedades interfaciais originais, tais como: carga interfacial, composição química e grau de hidratação;
- iv) Interação de espécies iônicas dissolvidas com os coletores alterando seu comportamento esperado no processo.

O comportamento dos minerais quando expostos a um meio aquoso, principalmente minerais levemente solúveis, se caracteriza pela solubilização de seus componentes, liberando íons na solução. Pelo princípio da eletroneutralidade de Pauling, os elétrons, ou íons, tendem a se distribuírem em uma molécula ou partícula a fim de se obter a carga residual zero ou próxima de zero. Dessa maneira, a formação da dupla camada elétrica (DCE) é uma resposta aos processos da obtenção deste princípio e são formadas frente à resposta do meio aquoso (GUIMARÃES, 2004).

A formação da DCE na superfície dos minerais foi desenvolvida, e aprimorada durante os anos, por Helmholtz, Gouy, Chapman e Stern (Figura 2.6). Primeiramente, Helmholtz, em 1879, classificou a DCE como sendo um capacitor plano e paralelo à superfície do mineral no qual íons contrários seriam atraídos e distribuídos em um plano paralelo à superfície. Já Gouy e Chapman sugeriram a existência de uma camada difusa de íons de carga contrária que iria ocasionar na anulação da carga superficial do mineral. Por fim, Stern, em 1924, considerou que próximo a superfície do mineral haveria adsorção específica de íons de cargas opostas. Ou seja, os íons poderiam ser adsorvidos na superfície por forças de caráter não eletrostático. O modelo proposto declara a possibilidade da existência de uma primeira camada estacionária que seria formada pela adsorção específica ou por forças eletrostáticas dos íons à superfície. E o restante dos íons de cargas opostas estariam distribuídos de forma que sua concentração decai, de forma exponencial, a medida em que a distância da superfície aumenta (LUZ *et al.*, 2010).

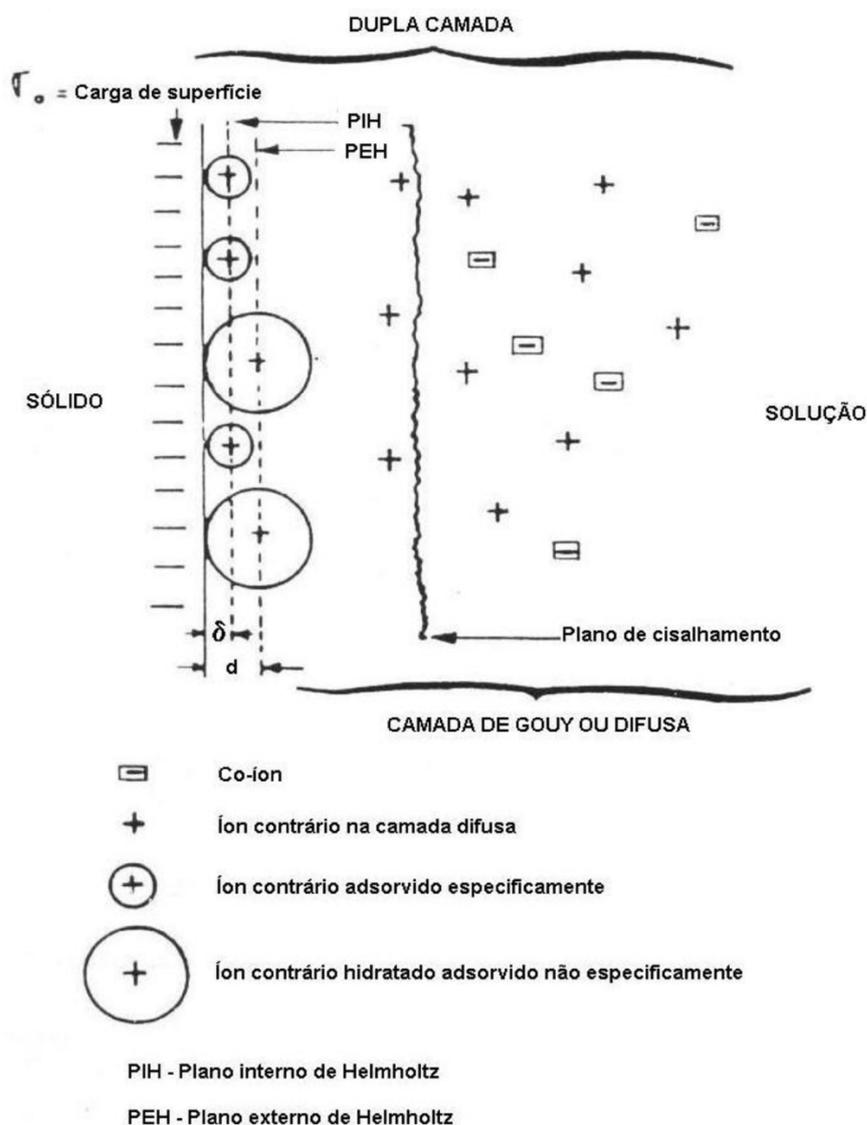


Figura 2.6 – Estrutura da DCE proposta por Helmholtz, Gouy, Chapman e Stern (LEJA, 1982 apud GUIMARÃES, 2004).

Considerando-se que a carga elétrica dos sólidos suspensos numa polpa aquosa atrai uma “atmosfera” de íons de carga contrária, sendo parte dessa atmosfera difusa, pode-se adotar como representativa da DCE a estrutura ilustrada na Figura 2.6 (CHAVES, 2013). Quando o balanço de cargas elétricas é nulo, define-se o Ponto de Carga Zero (PCZ). O Ponto Isoelétrico (PIE) pode ser determinado como o pH no qual a carga elétrica superficial líquida de uma partícula mineral é nula. Neste caso, a determinação da carga superficial é dependente da influência dos idp’s sobre a resultante da densidade das cargas superficiais. Ou seja, a atuação destes íons afeta na determinação do PIE. No caso da apatita, os idp’s são: H^+ , OH^- , Ca^{+2} , $CaOH^+$, PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , $H_2PO_4^-$, F^- etc. Dessa forma, o comportamento destes íons afeta diretamente na determinação do potencial zeta. É inquestionável, portanto, a importância destes

dois fatores no processamento mineral, pois ambos se relacionam aos fenômenos de adsorção, dispersão e agregação (GUIMARÃES, 2004).

2.5.3. Propriedades eletrocinéticas e superfície das apatitas

A apatita possui uma vasta gama de substituintes isomórficos em sua estrutura cristalina, caracterizando as diferentes variações deste mineral. A vista disso, os seus parâmetros medidos na interfase apatita/água variam de acordo com o grau de substituição iônica, afetando diretamente nas suas propriedades eletrocinéticas. Dessa maneira, torna-se essencial o conhecimento mais profundo de suas propriedades de superfície, assim como para a calcita, um mineral comumente encontrado em minérios fosfáticos.

Com o intuito de observar o comportamento de propriedades eletrocinéticas das apatitas variando o ambiente de formação, Mishra (1979; 1982 *apud* GUIMARÃES, 2004) constatou que:

- i) Os íons H^+ e OH^- funcionam como íons determinadores de potencial para diferentes apatitas e calcita;
- ii) Dependendo da composição das apatitas, o ponto isoelétrico varia;
- iii) Potencial zeta da apatita varia com o tempo de contato do mineral em suspensão aquosa, devido à composição do eletrólito da solução na qual o mineral está suspenso.

Quando em contato com os minerais filossilicatos, as apatitas possuem tendência à troca iônica mais significativa, tornando assim o processo de flotação menos eficiente. Segundo Paiva (2011), os íons Fe^{2+} , Al^{3+} e Mg^{2+} migram da superfície dos filossilicatos para a solução e tendem a serem adsorvidos na superfície da apatita, mudando o seu comportamento frente à flotação.

Foi observado por Lenharo (1994) que as apatitas secundárias apresentavam um desempenho inferior na flotação se comparado com as apatitas primárias. Esse fato se deve à associação com o hidróxido de ferro em sua superfície. Dessa forma, foi constatado que o nível de flotabilidade, além de estar associado às variações composicionais e morfológicas, a presença de óxido-hidróxido de ferro na superfície das apatitas diminui significativamente a flotabilidade deste mineral, corroborando com Paiva (2011).

Devido ao alto número de substituintes, há uma necessidade de compensação de cargas devido às substituições que ocorreram entre íons de cargas diferentes. Segundo Barros (2005),

essa variabilidade de composição química das apatitas resulta em diferenças na densidade, índices de refração, birrefringência, susceptibilidade magnética, solubilidade etc.

2.5.4. Flotabilidade da apatita e minerais de ganga

Um conceito importante na flotação é o grau de hidrofobização da superfície da partícula que se deseja flotar. A hidrofobicidade é representada pelo ângulo de contato θ entre as fases sólidas, líquida e gasosa. Dessa forma, Luz *et al.* (2010) introduzem o conceito de flotabilidade, que está diretamente controlado pela energia superficial dos minerais.

2.5.4.1. Apatita

Na etapa de concentração das apatitas, as características superficiais das partículas minerais é a propriedade diferenciadora para que ocorra a separação dos minerais úteis da ganga. Dessa forma, a partir de adição de reagentes ao sistema, provoca-se a mudança da característica superficial, tornando-a hidrofóbica (baixa energia superficial).

Na década de 60, o Prof. Paulo Abib desenvolveu o processo de concentração do minério fosfático de Cajati, usando o ácido graxo como coletor da apatita e o amido de milho como depressor dos minerais de ganga. Entretanto, para os minérios das chaminés alcalinas de Tapira, Catalão e Araxá apresentaram problemas quanto à sua concentração devido, principalmente, às suas diversas composições mineralógicas (BARROS, 2005). “O desempenho da flotabilidade das apatitas também é uma característica intrínseca de cada apatita, de cada depósito mineral, o que está relacionado à sua origem, ao seu tipo (primária ou secundária), as suas substituições químicas e suas associações minerais” (BARROS, 2005).

Segundo Toledo e Pereira (2001), o comportamento do fósforo em vista da alteração das apatitas pode ser classificado em dois aspectos principais: a modificação de sua composição antes da dissolução, e o destino do fósforo (P) e demais elementos constituintes da estrutura original após a dissolução total, com eventual neoformação de outros fosfatos. Os autores classificaram esses aspectos de acordo com o comportamento do P variando as condições locais, aspectos climáticos e topográficos, e características texturais, estruturais, mineralógicas e geoquímicas da rocha original. Dessa maneira, as condições físico-químicas dos meios podem ser determinadas, avaliando o comportamento dinâmico do fósforo.

A Figura 2.7 apresenta os valores de potencial zeta para as apatitas primárias e secundárias. Como pode ser observado, os valores para as apatitas secundárias possuem um

valor menos negativo se comparado com as apatitas primárias, para ambos os minérios (Friável e Granulado). Isso indica que para que a flotação tenha um resultado semelhante, aquele que possuir as apatitas secundárias, deverá apresentar um maior consumo de reagentes do que para as apatitas primárias. A diferença entre esses dois minérios se relaciona à ganga que os constitui, sendo que os minérios granulados apresentam ganga carbonatada e os minérios friáveis, ganga silicatada.

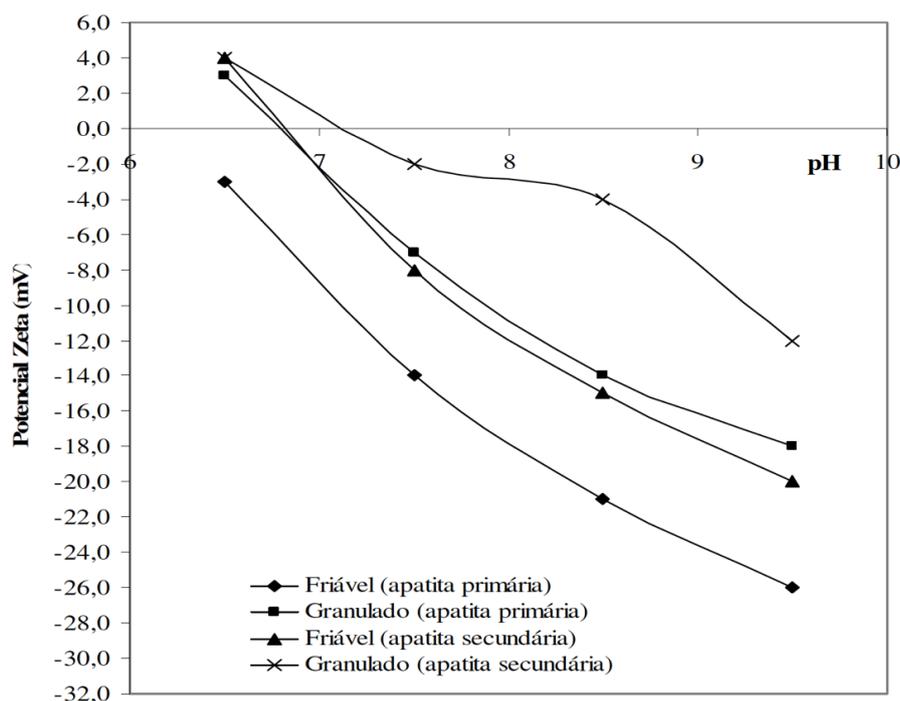


Figura 2.7 – Potencial zeta medido para as apatitas primárias e secundárias provenientes do minério granulado e friável do Complexo de Mineração de Tapira (BARROS, 2005).

A medida da eficiência e do desempenho da flotabilidade das apatitas primárias e secundárias são correlacionados com o grau de cristalinidade do mineral (RODRIGUES E BRANDÃO, 1992 *apud* BARROS, 2005). Neste estudo foi comparada a dosagem dos reagentes utilizados para ambos os tipos de apatitas, sendo que para as que possuíam índices de cristalinidade menor, foi empregada maior quantidade de reagentes, se comparando com aquelas que possuíam um alto índice de cristalinidade. Zhong *et al.* (1993) determinou que as características de dissolução e adsorção de apatitas de diferentes tipos e origem são claramente influenciadas pela área superficial. Dessa forma, pode-se correlacionar o grau de cristalinidade com a área superficial da apatita. Ou seja, aquelas que apresentam um alto índice de cristalinidade irão, conseqüentemente, apresentar área superficial menor. Isso devido ao fato de

que a elevada área superficial das apatitas se relaciona com os poros que são encontrados na sua superfície, ocasionado pela ação do intemperismo.

2.5.4.2. Minerais de ganga

Como qualquer outro processo de concentração, espera-se obter uma boa recuperação metalúrgica do elemento desejado, além de uma boa seletividade entre a apatita e os minerais de ganga. Para os minérios fosfáticos, os minerais de ganga comumente encontrados são óxidos de ferro e titânio, carbonatos e silicatos.

A Tabela 2.3 apresenta os resultados do comportamento dos minerais de ganga utilizando o amido de milho como depressor frente à utilização de coletores (*e.g.* ácidos graxos, sulfossuccinato de alquila e sarcosinato de alquila nos minérios de Tapira, Catalão e Araxá (LEAL FILHO, 2002 *apud* BARROS, 2004)). Para os minerais de ganga, somente os óxidos de ferro e a calcita que obtiveram expressiva depressão para tais condições.

Tabela 2.3 – Desempenho do amido de milho como depressor de alguns minerais de ganga na presença de coletores (BARROS, 2005).

Minerais	Coletor		
	Ácido graxos	Sulfossuccinato de alquila	Sarcosinato de alquila
Óxidos de ferro	Boa depressão		
Óxido de titânio	Depressão deficiente para anatásio; desempenho desconhecido para o mineral perovskita		Desempenho não avaliado
Barita	Desempenho insuficiente		Desempenho não avaliado
Dolomita	Depressão deficiente		
Calcita	Razoável depressão	Boa depressão	
Silicatos	Baixo desempenho na depressão de quartzo e algumas micas (dependente do grau de alteração); comportamento não conhecido para diopsídio e schorlomita	razoável depressão para o quartzo e vermiculita; comportamento desconhecido para o diopsídio e schorlomita	

No estudo realizado por Oliveira e Peres (2010), foram comparados os resultados utilizando amido de milho e carboximetilcelulose (CMC) como depressor, e o oleato de sódio como coletor. Neste caso, houve uma recuperação alta para calcita e vermiculita em pH 12

(Figura 2.8). Como o complexo sabão-ácido $[(RCOO)_2H^-]$ adsorve especificamente nos íons Ca^{2+} , o aumento da flotabilidade da vermiculita em pH 12 é justificado pela presença da formação de hidroxí-complexos, devido a troca de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presente na solução. Para a dolomita, a elevada recuperação em pH maior que 10,5 é justificada pela formação do hidroxí-complexo $MgOH^+$.

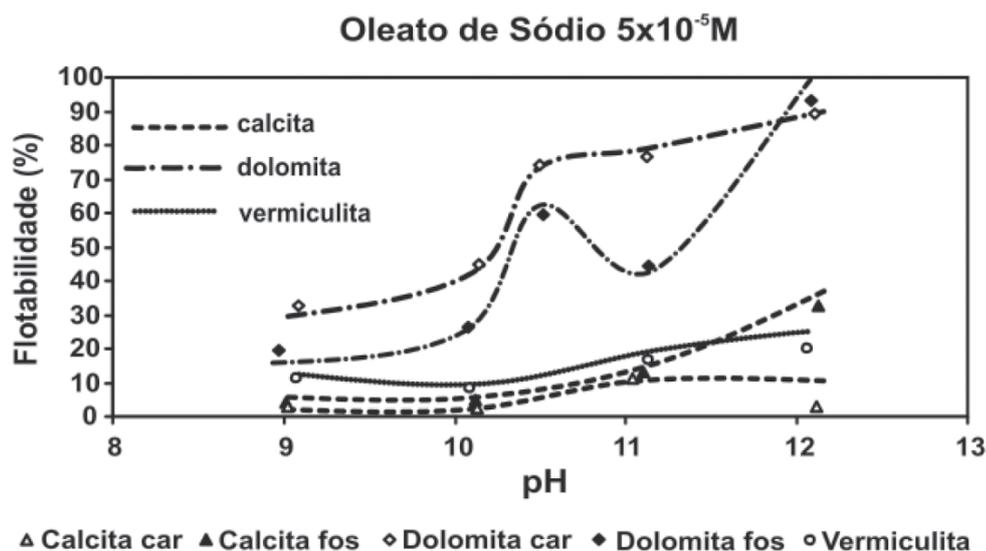


Figura 2.8 – Microflotação dos minerais de ganga com oleato de sódio (OLIVEIRA e PERES, 2010).

Entretanto, a utilização do amido de milho e a carboximetilcelulose como depressores, foram eficientes na depressão da dolomita utilizando o oleato de sódio como coletor. Porém, não se mostraram seletivos, devido à depressão de apatita, que se mostrou mais acentuada quando utilizado o amido de milho (OLIVEIRA e PERES, 2010).

Para Barros (2004), a principal dificuldade da flotação seletiva para fosfatos dolomíticos corresponde à complexidade em entender o equilíbrio químico entre a apatita e a dolomita. Entretanto, estudos revelam que a utilização de ácido alquil-hidroxâmico como coletor resulta em uma seletividade na separação destes minerais, atingindo flotabilidade da dolomita e quartzo abaixo de 10%, para rochas de origem sedimentar.

Analisando o potencial zeta (Figura 2.9), quando em solução com a presença do coletor, os minerais de cálcio, dolomita e calcita, obtiveram um potencial zeta absoluto maior. Portanto, pode-se concluir que a superfície dos minerais se tornou mais negativa após o contato com o oleato, devido a adsorção química em pH's alcalinos.

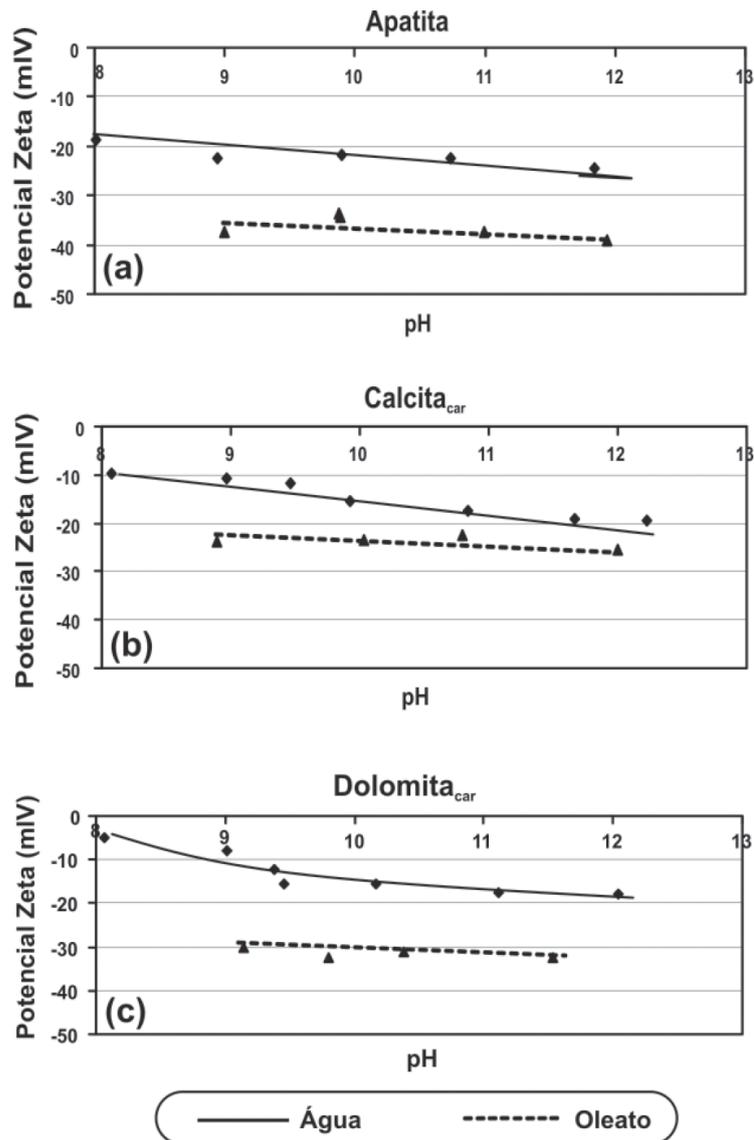


Figura 2.9 – Potencial zeta para os minerais na presença de água e oleato de sódio (OLIVEIRA e PERES, 2010).

Para Chaves (2013), na presença dos filossilicatos (*e.g.* moscovitas e as flogopitas), os íons Si^{4+} substituem os cátions Al^{3+} deixando a superfície dos minerais com carga negativa fixa, a qual é compensada por K^+ . Tal cenário contribui para, após a quebra, que a superfície do mineral adquira constantemente carga negativa, independentemente do pH. Como o grau de substituição é alta, o PCZ das micas ocorre em valores baixos de pH (≤ 1). Dessa forma a flotação neste caso é realizada com coletores catiônicos.

O coletor que se mostrou eficiente para os tectossilicatos (quartzo) e os filossilicatos (micas) foi o coletor catiônico éter-amina (Figura 2.10). Para este caso, o potencial zeta exprime valores muito negativos para pH entre 9 e 12, pois esses minerais apresentam uma superfície rica em sítios carregados negativamente, propiciando a interação entre esses minerais

e o reagente catiônico. O potencial zeta para os respectivos minerais foram de: quartzo, na ordem de -50mV, mineral micáceo, na ordem de -43mV, schorlomita, na ordem de -32mV, e o diopsídio na ordem de -22mV (BARROS, 2004).

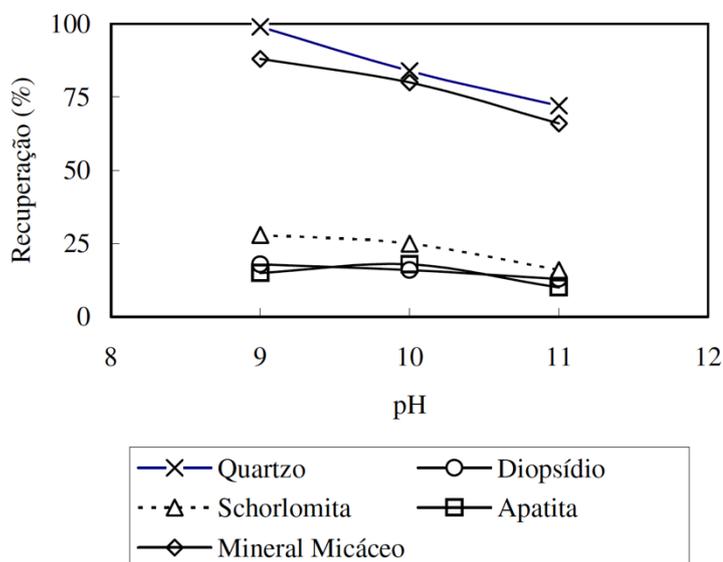


Figura 2.10 – Flotabilidade de alguns silicatos e apatita em função do pH na presença do coletor éter-amina (BARROS, 2004).

2.5.5. Principais reagentes utilizados na flotação de minerais levemente solúveis

Na flotação, a adsorção é uma das maneiras que se tem para caracterizar uma interface. Esse fenômeno pode ser entendido como sendo a concentração relativa de espécies químicas em uma dada interface (GUIMARÃES, 2004). Corresponde à medida do excesso de cargas negativas ou positivas de uma espécie que estão concentradas na superfície do mineral. Dessa forma, os reagentes tendem a serem adsorvidos na superfície por ligações químicas ou atrações eletrostáticas, dependendo do comportamento de cada reagente. Segundo Chaves (2013), os principais tipos de ligações químicas ocorrem na região interfacial. Porém, torna-se importante salientar que os átomos e íons na superfície do mineral não possuem a mesma liberdade que uma espécie em solução tem para reagir, devido ao comprometimento químico que eles possuem com a estrutura do sólido. Dessa forma, as espécies em solução irão reagir com os íons da superfície do mineral de acordo com a sua afinidade química ou física.

As pontes de hidrogênio exercem papel principal na flotação, pois o hidrogênio apresenta a peculiaridade de, ao se ionizar, ficar desprovido de nuvem eletrônica, tornando-se apto a agir como carga positiva, de forma que os elementos que são altamente eletronegativos ocupam a extremidade negativa do composto. Segundo Chaves (2013), no tratamento de

minérios, essa ligação, juntamente com as ligações de Van der Waals, assumem um significado especial em razão de dois efeitos:

- i) Propiciam interações moleculares entre radicais de hidrocarboneto de surfactantes;
- ii) Na ausência de repulsão eletrostática, causam a agregação de partículas finas por meio de mecanismo de coagulação.

Há outras ligações que são possíveis no âmbito da adsorção de reagentes na superfície dos minerais, entretanto não é o foco deste trabalho entrar a fundo na conceituação, mas sim no entendimento de como o processo funciona. Entretanto, é pertinente salientar a importância do entendimento de cargas superficiais, cuja importância cresce com a redução na granulometria das partículas, conseqüentemente, a interação entre íons ou moléculas polares nas superfícies minerais carregadas.

No Brasil, a concentração do fosfato utiliza como coletores sabões de ácido graxo derivados de diferentes espécies vegetais, tais como: óleo de casca de arroz e óleo de soja hidrogenado. Além disso, misturas de óleo de arroz e sulfossuccinatos ou sulfossuccinatos e sarcosinato também são empregados. Como depressor para os minerais de ganga é utilizado amido de milho com diferentes graus de pureza (OLIVEIRA, 2007). A Tabela 2.4 descreve os reagentes utilizados na flotação de fosfato nas principais empresas de fosfato no Brasil.

Tabela 2.4 – Principais reagentes utilizados nas empresas de fosfato no Brasil (OLIVEIRA, 2007).

Empresa/cidade	Coletor	Depressor
Bunge*/Araxá	óleo de casca de arroz/soja	Amido de milho não convencional
Bunge*/Cajati	Sarcosinato	Amido de milho convencional e não convencional
Fosfertil*/Tapira	óleo de soja hidrogenado e mistura de óleo de soja hidrogenado + sulfossuccinato	Amido de milho convencional e não convencional
Fosfertil*/Catalão	óleo de soja hidrogenado	Amido de milho não convencional
Copebrás/Catalão	óleo de casca de arroz/soja	Amido de milho convencional e não convencional

*As reservas, hoje, estão sob o domínio da Vale Fertilizantes.

Diversos estudos vêm sendo realizados na indústria de fosfato para atingirem o melhor aproveitamento na flotação com a utilização de depressores e coletores que são mais seletivos na separação da apatita da ganga carbonática. Snow e Zhang (2002) avaliaram vários tipos de depressores de fosfato para um minério da Flórida. Dos reagentes testados, os depressores mais efetivos foram: tripolifosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio, pirofosfato de tetrassódio e ácido difosfônico. Como coletor para flotação aniônica de dolomita foi utilizado sabão de ácido

oléico sulfonatado e óleo, em meio ligeiramente ácido. Com emprego de um depressor adequado a recuperação da flotação aumentou de 20 a 30% para um mesmo teor de fosfato no concentrado.

2.6. PURIFICAÇÃO VIA SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO (SAB)

Devido a intensificação das regulamentações ambientais, tornou-se mais rígido o controle e os níveis permitidos por esses órgãos. A vista disso, estudos têm sido realizados com o intuito da minimização dos impactos e do descarte de resíduos nocivos à saúde humana. Dessa forma, pesquisas acadêmicas e industriais voltadas para o desenvolvimento de metodologias que sejam menos poluentes, mais seguras e, principalmente, economicamente viáveis tornaram o escopo principal nesses ambientes nos últimos anos. Fundamentada nos princípios da Química Verde, os Sistemas Aquoso Bifásicos (SABs) encontram ampla aplicação nas etapas de extração, partição e pré-concentração de diversos analitos, incluindo metais (SANTOS, 2014; SILVA *et al.*, 2006).

2.6.1. Fundamentos e propriedades da técnica

A extração líquido-líquido tradicional (ELT) têm sido uma das metodologias aplicadas no tratamento de resíduos. No entanto, essa técnica utiliza de solventes orgânicos, os quais, geralmente, são tóxicos, cancerígenos e/ou inflamáveis. O SAB, em contrapartida, é uma técnica alternativa na qual é formado um sistema com duas fases constituídas majoritariamente por água, e os demais componentes formadores (polímeros e sais inorgânicos) não são tóxicos nem inflamáveis e são comercialmente acessíveis e de baixo custo (SILVA *et al.*, 2006).

A formação do sistema está estritamente associada à uma faixa específica de temperatura, pressão e composição dos constituintes. Dessa forma, pode-se utilizar dois polímeros quimicamente diferentes e hidrossolúveis, ou um polímero e um sal inorgânico dissolvidos em água, com concentrações conhecidas e pré-determinadas. Portanto, em um SAB terão duas fases, a fase superior (FS) rica em polímero, e a fase inferior (FI) rica em sal (Figura 2.11).

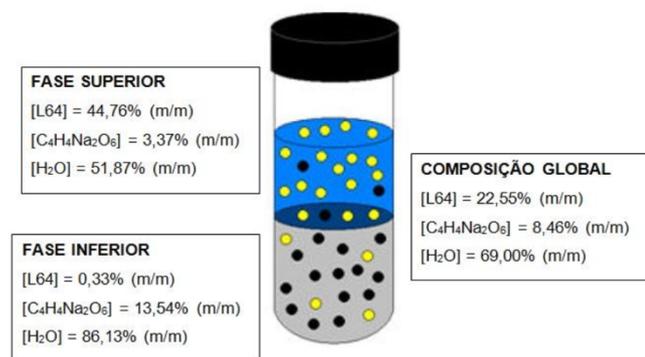


Figura 2.11 – Composições químicas associadas a um ponto de mistura do sistema: L64 + tartarato de sódio + água, a 25°C (SANTOS, 2014).

A composição do sistema é de suma importância, pois depende da relação entre os dois constituintes na sua composição global e na sua posição no diagrama (Figura 2.12) que irá determinar a proporcionalidade das massas das duas fases e na formação do sistema em si. Silva *et al.* (2006) postula que essa representação é importante para estudos de partição, pois é utilizada inicialmente como ferramenta básica para o desenvolvimento de um processo de extração.

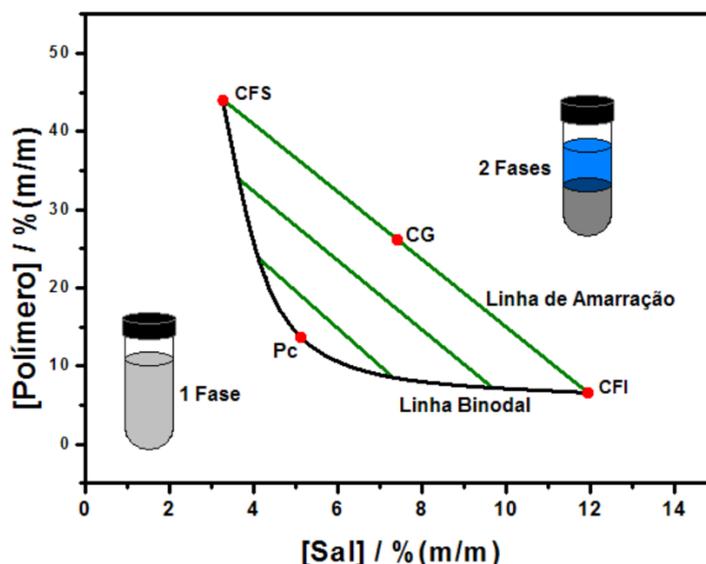


Figura 2.12 – Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e um sal (SILVA *et al.*, 2006 – Adaptado).

O diagrama de fases relaciona a concentração do eletrólito, representado no eixo das abscissas, e a concentração do polímero, representado no eixo das ordenadas (SANTOS, 2014; SILVA *et al.*, 2006; SILVA & LOH, 2006). Nele estão contidas informações importantes do SAB, como as composições globais em que o sistema é homogêneo e em quais é heterogêneo, sendo essas duas regiões separadas pela linha binodal, a composição da fase superior (CFS) e

a composição da fase inferior (CFI). Dessa forma, os sistemas que estão sobre a linha de amarração possuem a mesma composição da CFS e CFI (propriedades termodinâmicas intensivas), entretanto a sua posição ao longo dessa linha irá determinar propriedades extensivas (e.g. volume) diferentes (Figura 2.13).

Em relação ao comprimento da linha de amarração (CLA), é comumente utilizado para medir a diferença das propriedades intensivas entre as fases em equilíbrio. Esse parâmetro é calculado pela distância entre dois pontos (Equação 1).

$$CLA = \left[(C_P^S - C_P^I)^2 + (C_S^S - C_S^I)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

Em que C_P^S e C_P^I são as concentrações de polímero e C_S^S e C_S^I são as concentrações do sal (% (m/m)) nas fases superior e inferior, respectivamente. À medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença de composição entre as fases, elevando, conseqüentemente, a eficiência da extração e/ou partição do soluto de interesse.

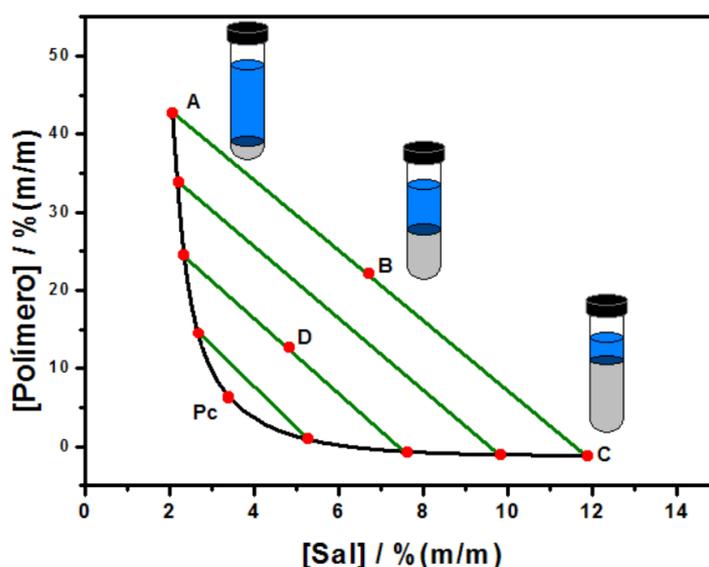


Figura 2.13 – Representação da variação das propriedades extensivas ao longo das linhas de amarração nos SABs (SANTOS, 2014).

É visível que os SABs representados pelos pontos A, B e C, possuem uma CLA superior à CLA do sistema D. A vista disso, as propriedades termodinâmicas das fases do SAB do ponto D são menores se forem comparadas às dos sistemas dos pontos A, B e C, isto posto, a eficiência de partição e extração é, conseqüentemente, menos expressivo em D.

2.6.2. Aplicação dos SAB na extração de metais

Para a formação dos SABs basta que os componentes possuam propriedades físico-químicas diferentes, podendo ser polímero/polímero ou polímero/sal. Entretanto, segundo Rogers *et al.* (1993), a adição de um ânion inorgânico no sistema (sais) tem apresentado resultados mais satisfatórios na extração de metais.

Para tais sistemas, Silva *et al.* (2006) postula que há três formas de serem conduzidos: (i) na ausência de qualquer agente extrator; (ii) na presença de um agente extrator solúvel em água; e (iii) utilizando-se um complexante do metal ligado ao polímero. Dentre elas, a última é a forma mais aplicada, na qual pode-se utilizar complexantes orgânicos ou inorgânicos.

2.6.2.1. Extração de íons em SAB sem o uso de agentes extratores

Usualmente, cátions tendem a se transferirem, preferencialmente, para a fase rica em eletrólito. Na Tabela 2.5 são apresentados os coeficientes de partição (D_{Me}) de alguns cátions metálicos estudados na ausência de agentes extratantes em SABs formados por PEO 2000 na presença de diferentes eletrólitos (SANTOS, 2014). É observado que os valores encontrados são normalmente baixos, independentemente do tipo de eletrólito empregado.

Tabela 2.5 – Coeficientes de partição de cátions em SABs formados por PEO 2000 e diferentes eletrólitos (SANTOS, 2014).

Eletrólito	Coeficiente de partição (D)				
	Na ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
K ₂ CO ₃	0,0170	0,0490	0,0022	0,0043	0,0035
(NH ₄)SO ₄	0,0270	0,0510	0,0054	0,0074	0,0120
NaOH	0,0980	0,3300	0,0200	0,0220	0,0450

Apesar dos coeficientes de partição para os cátions, apresentados na Tabela 2.5, demonstrarem ter preferência pela fase rica em eletrólitos, este comportamento pode ser alterado, modificando-se o tipo de ânion do sal formador do SAB ou a natureza química do polímero, assim como com a presença de co-solutos. Entretanto, alguns ânions se concentram na fase salina, como por exemplo o ânion PO₄³⁻, com coeficiente de distribuição igual a 0,25 (ZVAROVA *et al.*, 1984).

2.6.2.2. Extração de íons em SAB na presença de um agente extrator solúvel em água

Em detrimento da maior afinidade dos íons metálicos pela fase rica em eletrólitos, resulta na baixa extração dos mesmos para a fase rica em polímeros. Ante o exposto, estudos têm sido realizados com o intuito de averiguar a influencia de agentes extratantes solúveis em água sobre o coeficiente de distribuição dos íons metálicos. A natureza química dos extratantes pode ser orgânica ou inorgânica. É notável, entretanto, que o uso predominante de complexantes orgânicos está relacionado à extração de metais alcalinos, alcalinos terrosos e actinídeos. Em contrapartida, extratores inorgânicos são usados para os metais de transição.

Silva *et al.* (2006) postula que para a extração e/ou separação de certos íons metálicos, são eficientes os agentes orgânicos, pois estes apresentam partição quantitativa para a fase rica em polímero e elevada constante de estabilidade do complexo formado.

2.6.2.3. Extração de íons em SAB na presença de um agente extrator ligado ao polímero

Complexantes derivados de PEO são considerados como possível alternativa à agentes extratantes para a partição dos íons metálicos para fase polimérica. Estes compostos demonstram certa afinidade pelo íon, produzindo um complexo metálico, que é extratido para a fase rica em polímero em detrimento da forte afinidade dos derivados de PEO por esta fase (SANTOS, 2014; SILVA *et al.*, 2006).

3. METODOLOGIA

Neste capítulo serão abordados os materiais e métodos aplicados na fase experimental de preparação do minério para as etapas de operações unitárias com o intuito da obtenção do concentrado final de fosfato. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET/MG, em Araxá e no Departamento de Química da UFMG, assim como as análises químicas e mineralógicas.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Obtenção da Amostra

A amostra utilizada no presente trabalho foi fornecida pela Vale Fertilizantes, Complexo Mineroquímico de Araxá (CMA). O material fornecido compreendia aproximadamente 20 quilogramas de minério fosfático silício-carbonatado *run of mine* (ROM) previamente britado. O material foi recebido em sacos de 10 quilogramas com umidade natural, o qual foi submetido às operações unitárias para a preparação da amostra para adequar às especificações para a obtenção do concentrado fosfático.

3.1.2. Reagentes

O presente trabalho será dividido em duas etapas que necessitavam a utilização de reagentes. A concentração via flotação e a purificação do concentrado via Sistema Aquoso Bifásico (SAB). Em ambos os casos, os reagentes recebidos apresentavam grau analítico e foram utilizados tais como recebido pelo fabricante, sem purificação adicional.

No primeiro momento, os testes de flotação realizados seguiram a metodologia e foram utilizados coletores aniônicos, depressores para os carbonatos e silicatos e reguladores de pH. Sendo eles:

1. Coletor aniônico: Sulfossuccinamato de sódio, Lupromin LP A 711 (BASF), o qual foi submetido à dissolução em água (500 g/t, 5% p/v);
2. Depressor: amido de milho, o qual foi submetido à gelatinização com hidróxido de sódio (900 g/t, 2% p/v);
3. Regulador de pH: hidróxido de sódio (concentração 10% p/p).

Na etapa de purificação do concentrado, os reagentes utilizados seguiram a metodologia de Santos (2014). Na construção dos SABs, foram utilizados: o copolímero tribloco L64 ((EO)₁₃(PO)₃₀(EO)₁₃, massa molar média de 2900 g mol⁻¹, contendo 40% de óxido de etileno fabricado pela Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA), tartarato de sódio dihidratado (Na₂C₄H₄O₆.2H₂O, 99,5%), ácido sulfúrico (H₂SO₄, 98%), hidróxido de sódio (NaOH, 99%), e os extratantes 1-nitroso-2-naftol (1N2N, C₁₀H₇NO₂, 98%) e 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico (Cyanex 272, 98%) o qual foi fornecido pela Cytec (New Jersey, EUA).

Durante todo o processo, foi utilizada água deionizada (Milli-Q, Millipore) no preparo de todas as soluções para a purificação do concentrado fosfático.

Na etapa da quantificação do fósforo, utilizou-se o método colorimétrico com solução vanadomolibdica, e as leituras foram efetuadas no espectrofotômetro a 410nm. A solução foi preparada segundo a metodologia adotada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2014) para o Fósforo Total. Os reagentes utilizados para a preparação das soluções são: molibdato de amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4 H₂O], P.A., metavanadato de amônio [NH₄VO₃], P.A., HNO₃ concentrado (65% pureza). Para o padrão de P₂O₅, utiliza-se o sal dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄, P.A., padrão primário).

3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1. Preparação da Amostra

A amostra foi preparada segundo as operações unitárias básicas de acordo com os procedimentos de Sampaio *et al.* (2007). A Figura 3.1 representa esquematicamente o processo desde a obtenção da amostra até a etapa final de concentração.

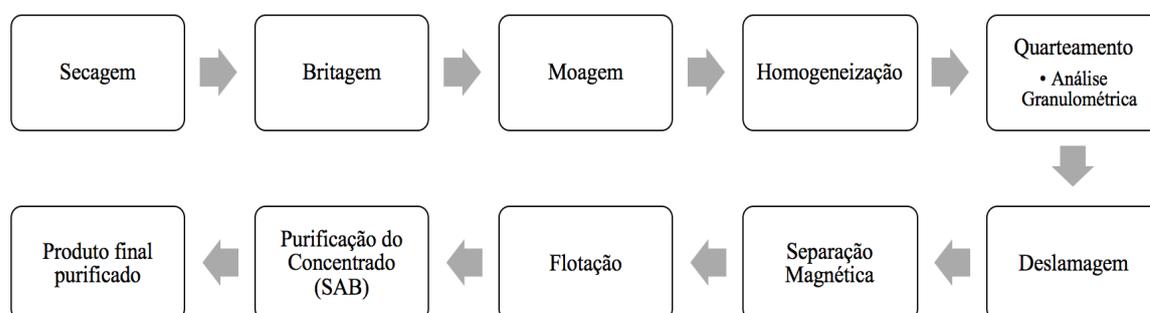


Figura 3.1 – Fluxograma do processo de preparação da amostra.

3.2.2. Secagem

Como o minério silício-carbonatado é um material alterado e de característica friável, observa-se expressiva geração de finos. A vista disso, torna-se necessária que a secagem prévia do material para a etapa de cominuição que são realizadas a seco, a fim de minimizar as perdas de material e aumentar a eficiência da operação.

Dessa forma, o material foi disponibilizado em formas de alumínio e deixadas na estufa por um período de 24 horas a 100°C. Os fragmentos que possuíam dimensão superior a 15 cm foram fragmentados em pedaços menores utilizando martelo geológico. Nesta etapa não foi realizado a caracterização do minério quanto a sua umidade.

3.2.3. Cominuição

Com o intuito de reduzir a quantidade de finos, presente na amostra, na etapa de britagem, foi realizado um escalpe em peneira de 3/8" e o retido foi então britado em um britador de mandíbulas do tipo Dodge (Figura 3.3) com abertura na posição aberta (APA) de 1/2" conforme a Figura 3.2.



Figura 3.2 – Abertura na posição aberta (APA) do britador de mandíbulas (seta vermelha representa a abertura).

Para melhor eficiência, deve-se alimentar o moinho de bolas com granulometria abaixo de 6# (3,36 mm). Porém, não há no laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET/MG um

britador secundário ou outro método capaz de reduzir o material retido na malha de 6# (3,36 mm), dessa forma foi realizada uma batelada de moagem utilizando o produto da britagem.



Figura 3.3 – Britador de Mandíbulas tipo Dodge disponível no Laboratório de Tratamento de Minérios da instituição CEFET/MG.

A moagem foi realizada a seco em um moinho de bolas contendo aproximadamente 20 quilogramas do material a uma velocidade de 26 rpm (rotações por minuto) por um período de 20 minutos e com o fator de enchimento de 50%. Segundo Coutinho (2016) e Oliveira (2015), as especificações do moinho e os parâmetros operacionais estão disponíveis na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros operacionais e especificações do moinho de bolas.

Parâmetros	Valor
Comprimento interno	590 mm
Diâmetro interno	570 mm
Velocidade crítica	56 rpm
Capacidade volumétrica	151 litros

O moinho de bolas (Figura 3.4) foi carregado com o corpo moedor de cerâmica (Figura 3.5) segundo o fator de enchimento de 50% e logo em seguida o minério britado foi alimentado. Foi executada a configuração da velocidade de moagem para 26 rpm (46% da velocidade crítica) e cronometrado o tempo de moagem para 20 minutos.



Figura 3.4 – Moinho de bolas do Laboratório de Tratamento de Minérios da instituição CEFET/MG.



Figura 3.5 – Corpo moedor de cerâmica alimentado no moinho de bolas.

Após a moagem, o material foi homogeneizado em uma pilha cônica e uma amostra de 200g foi coletada para a realização da análise granulométrica do produto em um peneirador suspenso (Figura 3.6). Como a velocidade crítica do moinho estava baixa, havia material acima de 6# (3,36 mm), portanto foi necessária uma classificação prévia do material para a etapa de deslamagem. O material foi classificado na malha de 65# (212 μ m) e o retido foi separado para uma nova etapa de moagem, seguindo os mesmos parâmetros anteriores.



Figura 3.6 – Peneirador suspenso disponível no Laboratório de Tratamento de Minérios da instituição CEFET/MG.

3.2.4. Deslamagem

A operação de deslamagem foi toda realizada manualmente utilizando um recipiente (Figura 3.7) com capacidade de 4 litros de polpa e 2 quilogramas de minério (aproximadamente 40% de sólidos) e com material abaixo de 65# (212 μ m).



Figura 3.7 – Recipiente de deslamagem e mangueira para realizar o sifão.

O procedimento para realizar a deslamagem é bem simples e prático. Entretanto, o método seria mais eficiente caso fosse realizado em meio básico, porém como os íons H^+ e OH^- são IDP's, preferiu não utilizar nenhum reagente que poderia afetar na operação de flotação. Dessa forma, a polpa foi preparada no interior do recipiente de maneira que houvesse a movimentação contínua do material por pelo menos dois minutos para que toda a lama ficasse suspensa e pudesse ser retirada com o sifão.

Após o término do tempo estipulado, o sistema foi deixado em repouso até que se pudesse ver (através da janela operacional) a interfase de partículas no fundo do recipiente. Dessa forma, com o auxílio da mangueira e da criação de um desnível entre os recipientes, foi possível a realização de um sifão e o sobrenadante (lama) pode ser retirado do sistema e armazenado em um balde para futuras análises. Este procedimento foi repetido até que o material estivesse limpo, em média foram necessários de 6 a 7 vezes para cada polpa.

3.2.5. Separação Magnética

O material deslamado passou por uma secagem na estufa a 100°C por 24 horas para a realização da separação magnética com imã de mão. Como o minério fosfático do Complexo Carbonatítico do Barreiro (CCB) compreende de uma parcela magnética significativa, foi necessária a retirada do máximo de magnetita possível anteriormente à utilização do separador magnético de alto campo do tipo Jones. Essa separação inicial será empregada meramente para diminuir a quantidade de magnetita presente na amostra, dessa forma evita-se que o material fique aderido à matriz do separador (Figura 3.8), devido ao campo magnético residual. Esse procedimento foi recomendado para fins de proteção do dispositivo.



Figura 3.8 – Matriz utilizada no separador magnético tipo Jones disponível no Laboratório de Tratamento de Minérios na instituição CEFET/MG.

Na separação, foram utilizados imãs de mão dentro de sacos plásticos (Figura 3.9) para evitar que o material fique aderido aos imãs. Dessa forma, era somente necessário a retirada do imã do saco plástico para que o material magnético fosse desagregado. A fim de diminuir o arraste e aumentar a eficiência da separação, foi necessária a distribuição do minério em uma superfície lisa de forma a obter uma fina camada de partículas. Dessa forma, quando o imã passar por essa área todas as partículas teriam a mesma probabilidade de separação de acordo com a sua susceptibilidade magnética. Após a retirada prévia do material magnético, foram separadas alíquotas de 100 g do material fosfático para a preparação das polpas que alimentaram o separador magnético tipo Jones.

Para diminuir o efeito de arraste, foram utilizadas polpas com 6% de sólidos e um volume de polpa de aproximadamente 1,5 L, a polpa foi preparada, sendo reservados 500 mL de água para ser utilizada como água da lavagem.



Figura 3.9 – Separação do material magnético via imã de mão.

A partir da obtenção das polpas, os testes de separação magnética foram iniciados. Segundo planejamento inicial, a intensidade da corrente aplicada foi de 12A, 8820 Gauss de campo, utilizando as polpas com 6% de sólidos. Segundo a Figura 3.10, o material foi despejado dentro do cone que alimenta o separador magnético tipo Jones. O material que ficou grudado nas paredes do balde de alimentação e do cone do separador magnético foi retirado com o auxílio da água de lavagem.



Figura 3.10 – Alimentando o separador magnético tipo Jones.

O material não magnético foi então coletado na parte inferior do separador magnético com o auxílio de um balde disposto nesta região. Depois de realizado a passagem do material pelo equipamento, a intensidade da corrente aplicada foi regulada para zero e o painel de

alimentação de energia foi desligado. Dessa forma, a malha pode ser retirada do equipamento e realizada a limpeza do material magnético que ficou grudado devido às forças magnéticas aplicadas sobre este equipamento. A limpeza da malha foi realizada em água corrente e com pressão alta para retirada de qualquer resíduo que tenha ficado aderido a mesma.

Após a realização da separação do material não-magnético do magnético, os produtos foram secados na estufa por 24 horas e este material foi pesado para determinar a recuperação do produto magnético segundo a Equação 2.

$$R = \frac{m_{\text{magnético}}}{m_{\text{alimentação}}} \times 100 \quad (2)$$

3.2.6. Caracterização da amostra

A etapa de caracterização da amostra compreendeu da análise química e granulométrica da alimentação da flotação, assim como sua densidade foi determinada por meio da picnometria.

3.2.6.1. Distribuição granulométrica e análise química

Para efeitos de conhecimento da mineralogia e dos teores do material, foram realizadas análises químicas da alimentação da flotação, assim como os produtos gerados deste processo, concentrado e rejeito. Os métodos utilizados para esta etapa foram a difração de raio-X (DRX) e a fluorescência de raio-X (FRX).

A DRX é um método analítico que prevê a caracterização dos minerais presentes na amostra. Dessa forma, é realizado a análise estrutural dos cristais pela determinação do posicionamento dos planos atômicos em função da radiação incidente do raios-X, e da intensidade provocada pelos raios refletidos em relação à variação do ângulo de emissão dos feixes. Bragg determinou então que essa radiação incidente no cristal é refletida, e dessa forma, é possível a determinação do comprimento de onda da radiação incidente e o ângulo de reflexão. Portanto para cada mineral é formado um espectro, de forma que a amostra seja caracterizada de forma qualitativa.

Já o método por FRX é gerado uma análise quali-quantitativa, na qual é medido as intensidades dos raios-X (número de raios-X por unidade de tempo), a vista disso, as linhas

espectrais com energias características do elemento estão relacionadas a concentração do elemento na amostra. Portanto, com estes dois métodos, espera-se que seja obtido uma caracterização completa da amostra quanto a sua mineralogia e a concentração dos respectivos elementos constituintes do minério fosfático.

Anteriormente à etapa de flotação, é de suma importância ter conhecimento da distribuição granulométrica do material que irá alimentar este processo. A eficiência da recuperação está diretamente proporcional à granulometria do material. Um efeito conhecido como *slime coating* torna a operação prejudicial devido a cobertura superficial das partículas por partículas menores, diminuindo assim, a área de contato de adsorção do coletor. Dessa maneira, foi realizado uma análise prévia da distribuição granulométrica, a úmido, em um peneirador suspenso (Figura 3.6) para a quantificação de material fino na alimentação da flotação, a fim de reduzir esse efeito, afetando a recuperação.

O tempo de peneiramento foi de aproximadamente 15 min, sendo este estipulado pela coloração translúcida da água que saia do *undersize* da peneira. A sequência de peneiras foi estipulada segundo o método de Tyler e compreendeu em um total de 6 peneiras (Tabela 3.2). O material foi então pesado e a curva granulométrica foi construída.

Tabela 3.2 – Abertura das peneiras utilizadas na distribuição granulométrica.

Peneira (#)	Abertura (mm)	Abertura (cm)
70	0,212	0,0212
100	0,148	0,0148
120	0,125	0,0125
200	0,074	0,0074
270	0,052	0,0052
400	0,038	0,0038

3.2.6.2. Picnometria

A massa específica do sólido pode ser determinada pelo um método simples denominado picnometria. Segundo Sampaio *et al.* (2007), o método da picnometria consta da determinação da densidade do material através da substituição das massas dos picnômetros, combinados com água ou minério (Equação 3). O método consiste na determinação da densidade real utilizando a massa dos balões de vidro.

$$\rho_s = \frac{A2 - A1}{(A4 + A2) - (A1 + A3)} \quad (3)$$

Sendo:

ρ_s = densidade do sólido;

A1 = massa do picnômetro vazio;

A2 = massa do picnômetro + amostra;

A3 = massa do picnômetro + amostra + água;

A4 = massa do picnômetro + água.

Para efeitos de exatidão, o procedimento foi realizado três vezes, assegurando uma média próxima da realidade.

3.2.7. Flotação

Após as etapas de adequação do minério para a concentração via flotação, as polpas foram dimensionadas segundo a capacidade da cuba da célula mecânica tipo Denver. A célula de flotação (Figura 3.11) disponível no Laboratório de Tratamento de Minérios na instituição CEFET-MG possui uma capacidade de 1300 mL de volume.

No primeiro momento, deve-se preparar os reagentes segundo as especificações da bibliografia. Após essa etapa, a massa de minério, que será utilizada na formação da polpa, deve ser separada a fim de facilitar a prática.



Figura 3.11 – Célula de Flotação Denver disponível no Laboratório de Tratamento de Minérios da instituição CEFET/MG.

Os reagentes foram preparados segundo a metodologia usada por Guimarães (2004), no qual foi usado um Sulfossuccinato de Sódio e Potásio (KE 833).

Para o coletor, Lupromin LP A711 a 5% p/v:

- Agitar bem o frasco do coletor, pois este tende a separar em fases;
- Pesar 5 g do coletor em um béquer de 200 mL;
- Adicionar 95 g de água destilada e agitar, até obter uma solução homogênea.

Para o depressor, amido de milho gelatinizado, relação amido/soda 6:1:

- Pesar 7 g de amido de milho;
- Pesar 2 g de hidróxido de sódio a 50% p/v em copo descartável;
- Pesar 291 g de água destilada em um béquer de 400 mL;
- Diluir o amido de milho em 45 g de água destilada, mexendo até a sua completa diluição;
- Adicionar a soda, mexendo vigorosamente, até a formação de um gel translúcido;
- Adicionar os 246 g restantes da água destilada, mexendo bem, formando a concentração final.

As polpas preparadas devem alimentar a cuba de flotação com 50% de sólidos a fim de realizar o condicionamento dos reagentes. A ordem que os reagentes devem ser adicionados visa a melhor recuperação do mineral de interesse, ou seja, os depressores devem ser adicionados primeiro seguindo do coletor, enquanto o pH deve ser monitorado até o início do experimento com o auxílio do controlador de pH. Dessa forma, é garantido que a adsorção do reagente seja seletiva.

O tempo de condicionamento totaliza 6 minutos, sendo 5 min destinados ao depressor (900 g/t, 2% p/v) e 1 min ao coletor (500 g/t, 5% p/v). Durante esse processo, o pH deve ser mantido entre 10,5 e 11 e a porcentagem de sólidos nesta fase deve ser de 50%. Na preparação da polpa, 390 g (aproximadamente) de minério foram adicionados na cuba com 390 g de água. Terminado o tempo de condicionamento, 780 g de água devem ser adicionados (25% de sólidos) e a válvula de abertura da aeração é aberta, mantendo até a exaustão da espuma. Após o término da prática, todo o material foi pesado, secado, homogeneizado e armazenado.

3.2.8. Sistema Aquoso Bifásico (SAB)

A etapa final do trabalho consiste na purificação do concentrado obtido pelos testes de flotação, segundo a bibliografia, pelo método SAB. Essa etapa compreende na preparação do licor sintético sulfúrico, da preparação dos reagentes utilizados e da extração dos íons Ca e Mg em solução.

3.2.8.1. Preparação do Licor

Como os minerais de interesse são solúveis em meio ácido, foi preparado um licor com concentração de H_2SO_4 igual a 1,6% m/m em 250mL de solução, resultando em um pH 0,4. A preparação do licor seguiu a seguinte metodologia:

- Foi pesado 5g do concentrado fosfático na faixa de 88 μm a 74 μm (170# e 200#);
- Preparação de solução ácida com 1,6% m/m de H_2SO_4 em 250mL de água deionizada;
- Em um béquer de 500mL foram adicionados o concentrado e a solução ácida;
- Em um agitador magnético, a rotação foi regulada para 600rpm em uma temperatura constante igual a 65°C;
- O tempo de reação foi de 15 min nas mesmas especificações de agitação e temperatura;
- O licor foi filtrado à vácuo, utilizando uma matriz de vidro poroso;
- Para efeitos de diluição, o licor foi transferido para um balão de 500mL e o restante foi completado com água deionizada.

3.2.8.2. Preparação do SAB

Para a purificação do concentrado, primeiramente deve-se preparar as soluções estoques para o copolímero e para o eletrólito nas concentrações desejadas para cada experimento segundo as porcentagens globais destes reagentes no sistema (Tabela 3.1). As soluções estoques devem ser preparadas com o dobro da concentração Global. Pois durante a preparação do sistema, haverá a diluição dessas soluções, logo, para garantir as especificações nas fases superior (FS) e inferior (FI), esta medida deve ser tomada. Durante a rotina de experimentos, os sistemas irão compreender de uma mistura de massas iguais das soluções de copolímero e eletrólito em pH apropriado para o respectivo teste. Para efeitos de comparação da melhor especificação para a extração do Ca e Mg, foram realizados os testes em pH 6 e 11, assim como a utilização de dois extratantes, 1N2N e Cyanex 272, nos quais foram utilizadas as concentrações, respectivamente, 0, 10 e 20 mmol/kg e 0, 12,5 e 25 mmol/kg.

Tabela 3.1 - Concentrações em %(m/m) de polímero (W_p) e sal (W_s) na fase superior (FS), fase inferior (FI) e global para o SAB estudado (SANTOS, 2014).

CLA / %(m/m)	Global		FS		FI	
	w_p	w_s	w_p	w_s	w_p	w_s
L64 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O						
37,34	20,96	8,25	39,27	4,61	2,65	11,90

Para a preparação das soluções estoques:

Para o Polímero:

- Para uma concentração de 41,92% de L64 em 23g de solução, foram adicionados 9,64g de L64 e o restante completado com água deionizada em pH 6, para uma solução e pH 11 para a segunda;

Para o Sal:

- Para uma concentração de 16,50% de Tartarato de Sódio (pureza 98%) em 46g de solução, foram adicionados 8,99g do sal hidratado, e o restante completado com água deionizada;

Para os Extratantes:

1. 1N2N:

- A preparação do extratante deve ser realizada com a solução do polímero, tanto com pH 6 e 11. Logo, para preparar uma solução de 11g com 20 mmol/kg de 1N2N (pureza 98%), foi adicionado 0,040g do extratante e o restante completado com a solução de polímero (pH 6 e 11);
- Para a concentração de 10 mmol/kg, e uma massa de solução igual a 10g, foi realizado uma diluição da solução de 20 mmol/kg. Logo, foram adicionados 5g de solução 1N2N (20 mmol/kg) e 5g de solução de L64, tanto para pH 6 e 11.

2. Cyanex 272:

- A mesma especificação deve ser tomada para esse extratante. Logo, para preparar uma solução de 11g com 25 mmol/kg de Cyanex 272 (pureza 100%), foi adicionado 0,0638g do extratante e o restante completado com a solução de polímero (pH 6 e 11);
- Para a concentração de 12,5 mmol/kg, e uma massa de solução igual a 10g, foi realizado uma diluição da solução de 25 mmol/kg. Logo, foram adicionados 5g de solução Cyanex 272 (20 mmol/kg) e 5g de solução de L64, tanto para pH 6 e 11.

Para os testes do SAB:

- Em um tubo de ensaio são pesados 2g de solução Tartarato de Sódio a 16,5%;

- Após a adição da solução rica em sal, 2g de solução L64 a 41,92% (pH 6 ou 11) são adicionados ao tubo de ensaio (O mesmo é realizado para as soluções preparadas com os extratantes);
- Por ultimo, 0,1g do licor preparado do concentrado fosfático é adicionado ao tubo;
- Após a preparação dos sistemas, os tubos são agitados por um período de 3 minutos e logo após, transferidos para uma centrífuga;
- Na centrífuga, os parâmetros são ajustados para $t = 20$ min e rotação = 2000 rpm.

Ao finalizar o teste, os tubos são deixados em banho termostático durante 24h em uma temperatura de 25°C, dessa forma o equilíbrio termodinâmico é garantido, e pode-se dar inicio a preparação das amostras para a quantificação de Ca, Mg e P. As análises para Ca e Mg foram realizadas por meio de absorção atômica, e para o P, utilizou-se o método colorimétrico com solução vanadomolibdica e as leituras foram efetuadas no espectrofotômetro à 410nm.

3.2.9. Quantificação do Fósforo Total

A solução vanadomolibdica foi preparada segundo a metodologia adotada pelo MAPA, e os passos estão representados abaixo:

Reagentes:

- Para a solução vanadomolibdica, inicialmente deve-se dissolver 5g de molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (PA) em 50-62 mL de água deionizada à 80-90°C e deixar esfriar;
- Dissolver 0,25g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , PA) em 30-35 mL de água deionizada à 80-90°C, esperar esfriar e adicionar 45 mL de HNO_3 concentrado;
- Adicionar a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e agitando;
- Transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água deionizada e homogeneizar.

Determinação do padrão e das alíquotas:

- Para a solução padrão de P_2O_5 com 500 mg/L: transferir 0,0968g de dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4 , PA, pureza 99%), secado por 2h à 100-105°C, para um balão volumétrico de 250mL. As leituras devem ser feitas para as concentrações de 20, 25, 30, 35 e 40 mg/L de P_2O_5 . Para preparar soluções de 50 mL, deve adicionar,

respectivamente, 2,0 – 2,5 – 3,0 – 3,5 – 4,0 mL da solução estoque, 15 mL da solução vanadomolibdica e completar com água destilada.

- Deixar as soluções em repouso por 10 minutos e realizar a leitura em espectrofotômetro a 410 nm, calibrar a curva de calibração.
- Para as análises das FI, deve-se transferir 0,250 mL da FI para um balão de 10 mL, 3 mL da solução vanadomolibdica e completar o restante com água destilada, deixar em repouso por 10 min e fazer a leitura no espectrofotômetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos na fase experimental para a obtenção do concentrado final de fosfato purificado. Assim como apresentado na metodologia, o trabalho compreende em duas etapas para a obtenção do produto final. Sendo elas: (1) concentração preliminar do minério fosfático sílico-carbonatado, e (2) purificação do concentrado via Sistema Aquoso Bifásico (SAB).

A amostra do minério ROM (*run of mine*) na primeira etapa de concentração foi submetida a operações unitárias de fragmentação, classificação (granulométrica e deslamagem) e separação magnética. Após a adequação do material (abaixo de 212 μ m e sem produto magnético) foi iniciado a etapa de concentração via flotação.

A segunda parte do trabalho compreende da utilização do método extrativo (SAB) para a purificação do concentrado da flotação. O intuito da utilização do SAB compreende na retirada dos íons de Ca e Mg, elementos contaminantes no concentrado fosfático sílico-carbonatado, devido a assembleia de minerais, e devido a dificuldade da retirada dos mesmos via flotação.

4.1. Moagem

Por ser um material muito alterado, optou-se em realizar na etapa de moagem uma velocidade crítica baixa (46% da velocidade crítica) por um tempo de 20 min, dessa forma, evita-se a geração de finos e ultrafinos, material indesejável na flotação. Por apresentar minerais resistentes (*e.g.* quartzo e magnetita) e minerais “lubrificantes” (*e.g.* micas), a eficiência da moagem tendeu a diminuir devido a baixa rotação do moinho e as propriedades dos minerais. Para efeitos de mensurar a relação de redução, foram realizadas duas análises granulométricas a úmido em peneira suspensa (Figura 3.6) e os resultados apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 – Resultados da análise granulométrica da alimentação do moinho de bolas.

Peneira (#)	Abertura (mm)	Abertura (cm)	Massa Retida (g)	%Retido Simples	%Retido Acumulado	%Passante Acumulado
3/8"	9,51	0,95	0,00	0%	0%	100%
8	2,38	0,24	40,00	20%	20%	80%
20	0,84	0,08	32,00	16%	36%	64%
40	0,42	0,04	44,00	22%	58%	42%
70	0,21	0,02	66,00	33%	91%	9%
120	0,13	0,01	14,00	7%	98%	2%
200	0,07	0,01	1,84	1%	99%	1%
Fundo	0	0	2,03	1%	100%	0%
Alimentação (g)	200,00	Total	199,87	Perda de material (%)		0,06%

Tabela 4.2 - Resultados da análise granulométrica do produto do moinho de bolas.

Peneira (#)	Abertura (mm)	Abertura (cm)	Massa Retida (g)	%Retido Simples	%Retido Acumulado	%Passante Acumulado
3/8"	9,51	0,95	0,00	0%	0%	100%
8	2,38	0,24	30,00	14%	14%	86%
20	0,84	0,08	14,00	7%	21%	79%
40	0,42	0,04	24,00	12%	33%	67%
70	0,21	0,02	58,00	28%	61%	39%
120	0,13	0,01	34,00	16%	77%	23%
200	0,07	0,01	19,49	9%	87%	13%
Fundo	0	0	27,91	13%	100%	0%
Alimentação (g)	207,50	Total	207,40	Perda de material (%)		0,05%

A partir dos resultados encontrados pode-se construir a curva granulométrica (Figura 4.1), e assim analisar a relação de redução da operação unitária. Sendo essa igual a 3:1, comprovando a baixa eficiência da redução; entretanto o escopo do presente trabalho é a obtenção do material para flotação. Dessa forma, o dimensionamento da etapa de moagem e a sua eficiência não são fatores a serem levados em consideração.

$$RR = \frac{A80}{P80} = \frac{2,38}{0,84} \cong 3:1$$

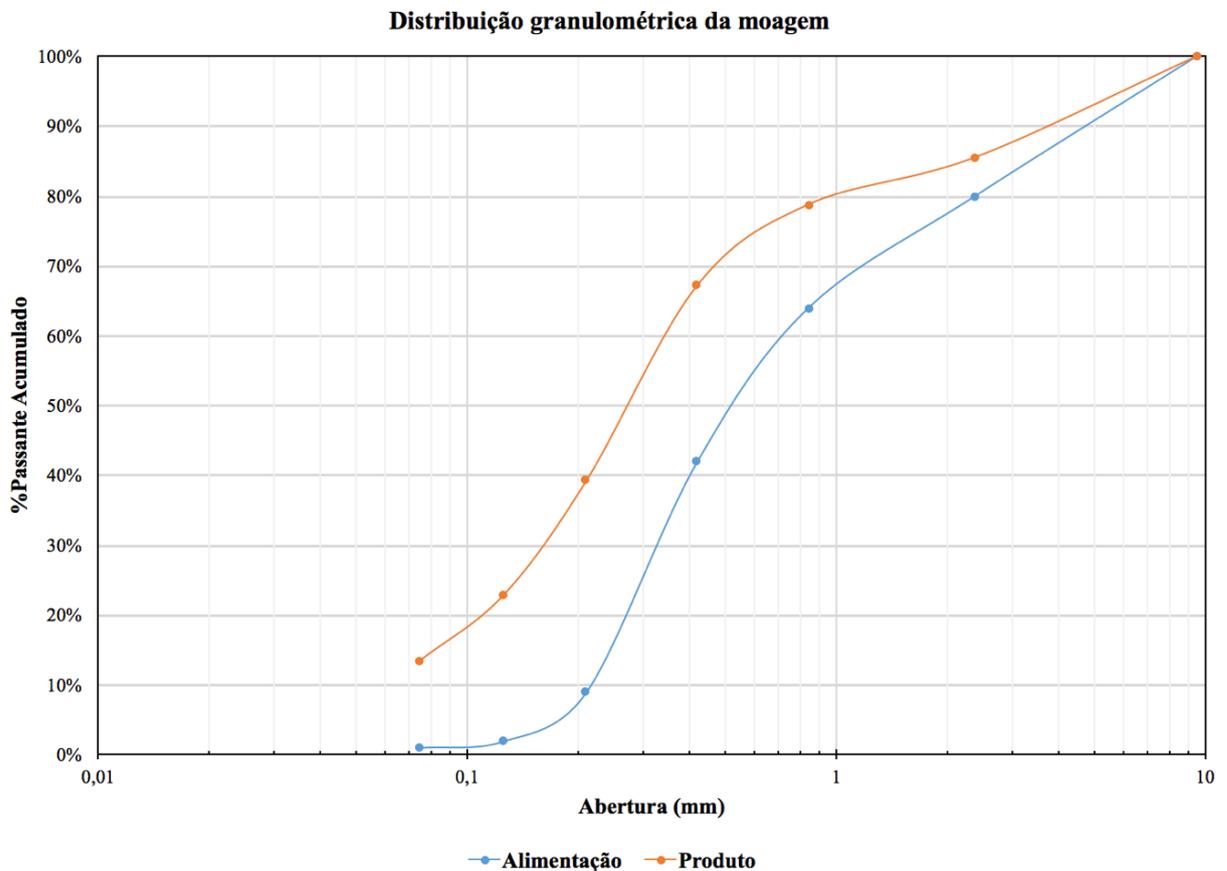


Figura 4.1 – Curva granulométrica da operação unitária de cominuição no moinho de bolas.

Como pode-se observar na Figura 4.1, cerca de 13% do produto da moagem estava abaixo de 200# (70 μ m). Esse valor era esperado, já que o material não foi previamente deslamado.

4.2. Separação Magnética

Devido a grande quantidade de material magnético presente na amostra, foi necessário realizar uma etapa de separação magnética. Dessa forma, é reduzida a quantidade de massa na alimentação da flotação. Na Tabela 4.3 está representada a quantificação da recuperação mássica do produto magnético, totalizando, aproximadamente 16%.

Tabela 4.3 – Recuperação do produto magnético.

Alimentação (kg)	Produto Magnético (kg)	Produto Não Magnético (kg)	Recuperação Magnética (%)
11,03	1,72	9,31	15,59%

4.3. Caracterização da amostra

A caracterização tecnológica de um minério visa o amplo conhecimento sobre o material de estudo. Dessa forma, é possível dispor de noções como a distribuição granulométrica, a quantificação dos compostos presentes nesta amostra e as propriedades específicas do material (*e.g.* densidade).

4.3.1. Distribuição Granulométrica e Análise Química

A granulometria do minério é de suma importância para a eficiência da concentração via flotação. Tal afirmação está relacionada ao efeito *slime coating*, o qual deve ser minimizado para o maior rendimento da operação. Dessa maneira, o material homogeneizado foi classificado em 212 μ m (65#) e a sua distribuição granulométrica (Figura 4.2) foi realizada com o intuito da compreensão do comportamento do minério, por meio do peneiramento a úmido. É notado na Figura 4.2 que 100% do material é passante em 212 μ m, e cerca de 7% está abaixo de 38 μ m (400#). Portanto, pode-se dizer que houve a minimização da produção de finos pela etapa de cominuição pelo moinho de bolas pelos parâmetros adotados para tal operação.

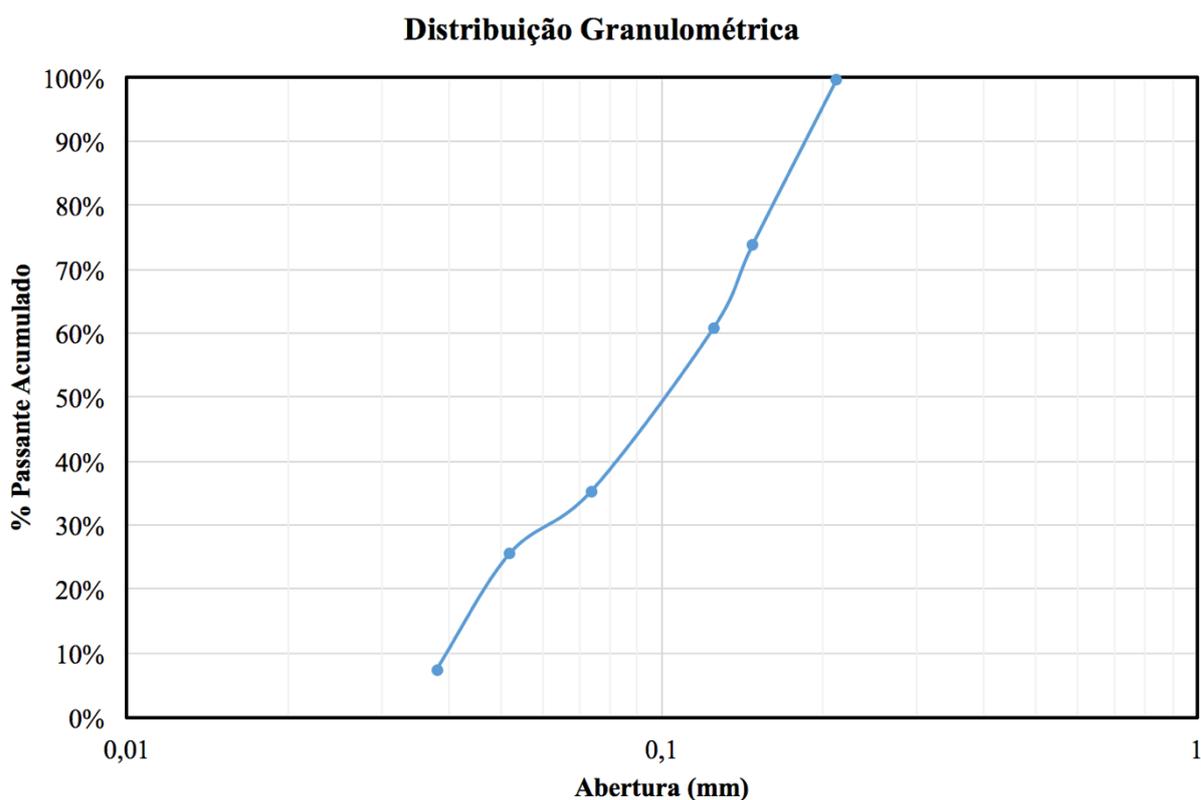


Figura 4.2 – Distribuição granulométrica da alimentação da flotação.

Já em relação às análises químicas, foram divididas em duas partes: qualitativa (DRX) e semi-quantitativa (FRX). A partir da fluorescência, foi possível a determinação dos teores dos principais elementos presentes na alimentação e nos produtos da flotação. A Tabela 4.5 evidencia os resultados obtidos.

Tabela 4.5 – Resultados da Fluorescência de Raio-X da alimentação da flotação.

Óxido	%Teor	%Teor Duplicata	%Teor Resultante
CaO	31,06	30,73	30,90
SiO ₂	22,54	24,34	23,44
Fe ₂ O ₃	14,29	15,00	14,64
P ₂ O ₅	11,36	10,95	11,15
TiO ₂	9,06	7,49	8,28
MgO	7,44	7,27	7,35
Al ₂ O ₃	1,34	1,22	1,28
K ₂ O	0,88	1,03	0,96
SrO	0,70	0,67	0,69
ZrO ₂	0,70	0,65	0,68
MnO	0,43	0,43	0,43
NbO	0,17	0,14	0,16
Y ₂ O ₃	0,03	0,03	0,03

Diante do resultado obtido para a alimentação da flotação, pode-se inferir que a composição do minério é rica em minerais carbonáticos e silicatados, baseando nos teores de CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃ e K₂O. O que condiz com a natureza do minério fosfático sílico-

carbonatado. O teor de CaO está relacionado principalmente aos minerais calcita, dolomita (assim como o MgO) e apatia, a vista disso, este óxido representa a porcentagem total das parcelas que compõem estes minerais.

No caso dos silicatados, os principais minerais são o quartzo, feldspatos, micas e caulim, baseando na assembleia mineral do depósito e nos resultados de DRX. No caso das micas, a biotita e flogopita são os minerais que representam uma parcela dos óxidos de Fe₂O₃ e MgO, respectivamente. Mesmo após realizada a separação magnética com imã de mão e de baixa intensidade (tipo Jones), pode-se observar ainda um teor elevado de Fe₂O₃. Já para os teores de NbO e Y₂O₃, estes estão associados às reservas de Nb e ETR (Elementos Terras Raras) presentes na região de Araxá.

4.3.2. Picnometria

A densidade é uma das propriedades essenciais na caracterização de um minério. Pois a partir desse dado é possível a realização do cálculo da massa de minério a ser adicionado na etapa de flotação. A vista disso, foram realizados 3 testes de densidade real (Tabela 4.6) utilizando a picnometria como método determinístico (Equação 3).

Tabela 4.6 – Testes de picnometria para obtenção da densidade real do minério fosfático.

Nº Teste	Variáveis	Massa (g)	d (g/cm ³)	dmédia (g/cm ³)
1	A1	30,71	2,83	2,83
	A2	33,77		
	A3	82,27		
	A4	80,29		
2	A1	30,69	2,84	
	A2	33,96		
	A3	83,15		
	A4	81,03		
3	A1	31,98	2,83	
	A2	34,81		
	A3	84,22		
	A4	82,39		

Como pode ser observado, as densidades encontradas possuem uma discrepância muito baixa entre elas (Tabela 4.6). Isso é observado devido a minimização dos erros de operação, os quais garantem que o valor encontrado seja o mais próximo da realidade, dessa forma o parâmetro possui uma representatividade maior do minério em questão. Neste caso, a densidade encontrada foi de 2,83 g/cm³ (± 0,01).

4.4. Flotação

A flotação consiste na obtenção do concentrado fosfático a partir da utilização de reagentes a fim de realizar a separação do mineral útil da ganga. Como foram realizados testes de bancada, o material homogêneo foi quarteado em massas de aproximadamente 390g, que corresponde à massa da alimentação dos testes da célula de flotação.

Os testes de concentração foram realizados em uma única etapa *Rougher*, com uma recuperação mássica de 42,43% e uma recuperação metalúrgica igual a 82,40% (Figura 4.3). Considerando níveis operacionais, os resultados obtidos são considerados satisfatórios, tendo em vista que não foram realizadas etapas de limpeza do concentrado (*Cleaner*).

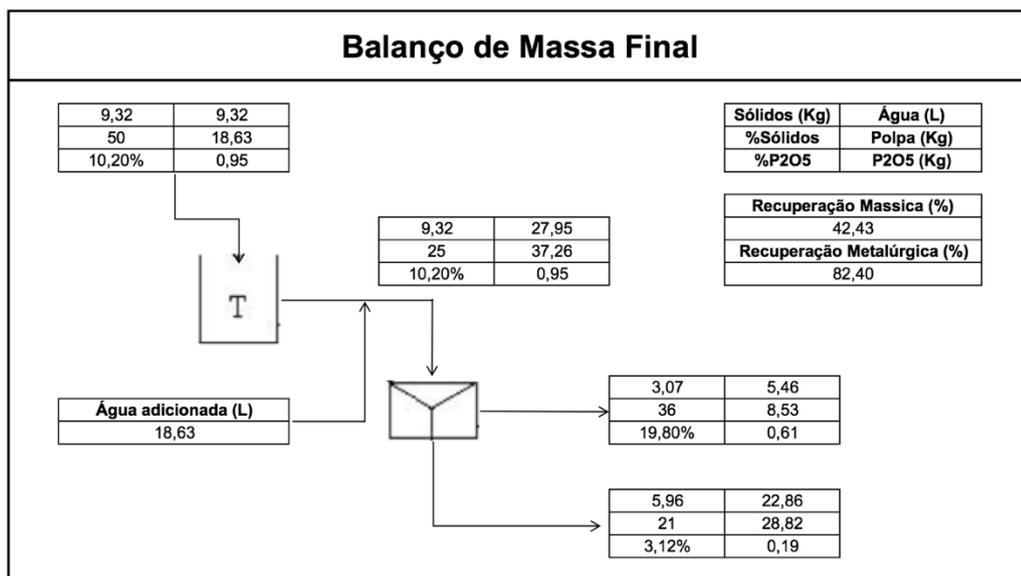


Figura 4.3 – Fluxograma da flotação rougher do minério fosfático.

Embasado na metodologia utilizada por Wills e Napier-Munn (2006), os dados de teores foram tratados pelo balanço de massa com dados redundantes. O que levou aos valores de recuperação acima citados. O ajuste é necessário em casos nos quais há um excesso de dados, pois caso contrário, a recuperação mássica da operação seria variável para cada componente considerado.

O tratamento dos dados redundantes é gerado a partir da utilização de métodos estatísticos que visa à minimização da soma dos quadrados dos resíduos de fechamento. Dessa maneira, após a aplicação da metodologia, os teores finais foram ajustados e disponibilizados no Gráfico 4.1.

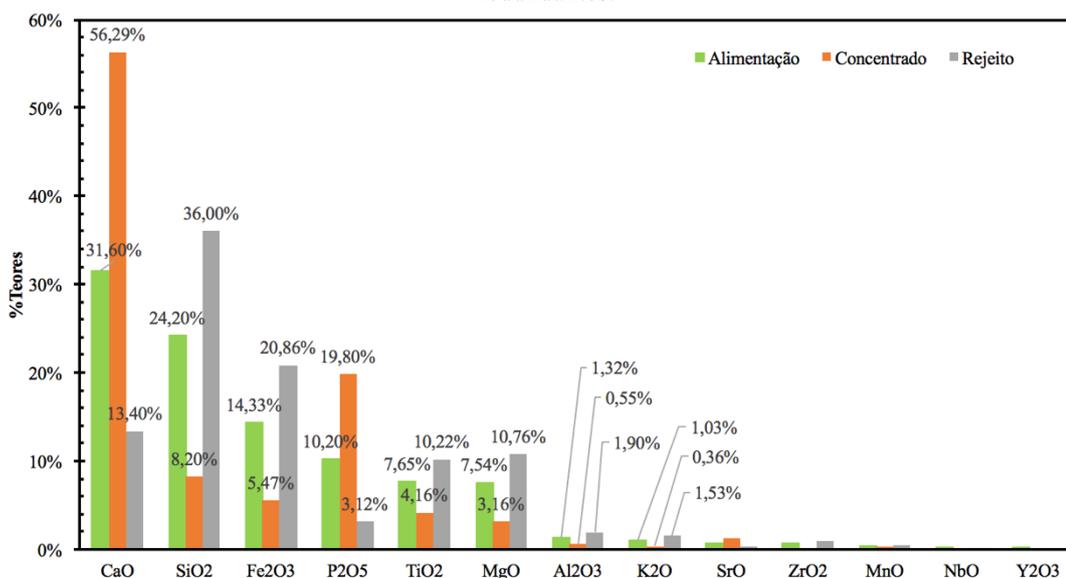
Analisando os resultados obtidos, é notável a expressiva quantidade de CaO no concentrado, fator esse que culminou na proposta da purificação via SAB, descrito no presente

trabalho. Como o coletor utilizado adsorve especificamente no sítio do Ca, era de se esperar uma quantidade significativa deste composto no concentrado.

É interessante observar também, que a concentração de MgO, apesar de apresentar acima da especificação de mercado, encontra-se relativamente mais baixo em comparação com a concentração no rejeito. O que é contraditório, visto que na composição mineralógica da dolomita (fonte de Mg) há a presença de Ca, o que leva a considerar a possibilidade do mesmo flotar. A vista disso, pode-se inferir que há uma preferência do coletor para a calcita e apatita, em resposta, principalmente, à quantidade destes minerais em relação à dolomita no sistema e a relação de proporção dos sítios que são ocupados pelo íon Ca, favorecendo a flotação destes minerais.

Em contrapartida, para o P₂O₅, por ter disposto apenas de uma etapa de concentração, seu teor está bem abaixo da especificação de mercado, entretanto, o escopo do presente trabalho é pela utilização do concentrado nessas condições para estabelecer uma ideia do comportamento do material lixiviado frente à técnica de purificação SAB. Dessa forma, é importante salientar que as etapas de concentração prévia do minério foram realizadas para a obtenção do concentrado fosfático, e ao realizar a etapa de purificação, julgar a técnica frente às especificações do minério e compreender o desempenho do método.

Gráfico 4.1 – Teores da alimentação, concentrado e rejeito ajustados segundo a metodologia de balanço redundantes.



Observando o Gráfico 4.1, a eficiência do depressor pode ser medida através dos teores de óxido de ferro, do óxido de titânio e dos silicatos (Tabela 2.3). Para esses minerais, Barros

(2005) postula que o amido possui boa ou razoável depressão, o que pode ser observado pela baixa concentração dos mesmos no concentrado da flotação.

4.5. Purificação via SAB

Anteriormente aos testes de extração estudados, o licor foi quantificado para as concentrações de Ca, Mg e P, via Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (FAAS) e espectrofotometria por solução vanadomolibdica, respectivamente. Foram realizadas duas quantificações (Tabela 4.7) e os resultados foram semelhantes para Mg e P, entretanto para o Ca houve uma discrepância que pode ser justificada pela formação de precipitado de CaSO₄. Dessa forma, a quantidade inicial deste elemento diminuiu pelo aumento da precipitação deste composto. Ou seja, devido à temperatura utilizada para a lixiviação do sólido, houve uma supersaturação de Ca no sistema, e pela queda na temperatura, formou-se CaSO₄ (precipitado). Entretanto, a formação deste composto, não irá influenciar nos cálculos, pois o resultado esperado de extração foi realizado em cima da massa de Ca presente no SAB e da FS.

Tabela 4.7 – Resultados da quantificação de Ca, Mg e P nos licores utilizados nos experimentos de extração via SAB.

Teste - 1N2N				Teste - Cyanex 272			
Resultados da quantificação do Licor Ca							
Amostra	Absorbância	ppm (Licor)	Média (ppm)	Amostra	Absorbância	ppm (Licor)	Média (ppm)
Ca-01	0,7254	1453,69	1512,93	Ca-01	0,2827	566,14	546,03
Ca-02	0,7939	1589,21		Ca-02	0,2574	515,57	
Ca-03	0,746	1495,90		Ca-03	0,2784	556,38	
Resultados da quantificação do Licor Mg							
Amostra	Absorbância	ppm (Licor)	Média (ppm)	Amostra	Absorbância	ppm (Licor)	Média (ppm)
Mg-01	0,7051	140,98	140,85	Mg-01	0,7309	146,48	145,81
Mg-02	0,7058	140,98		Mg-02	0,7300	146,15	
Mg-03	0,7010	140,58		Mg-03	0,7238	144,81	
Resultados da quantificação do Licor P							
Amostra	Absorbância	ppm (Licor)	Média (ppm)	Amostra	Absorbância	ppm (Licor)	Média (ppm)
P-01	1,005	758,21	751	P-01	1,005	758,21	751
P-02	0,984	741,11		P-02	0,984	741,11	
P-03	0,999	753,33		P-03	0,999	753,33	

Feita a quantificação do licor, é possível saber quais são as concentrações dos elementos em questão no SAB (Tabela 4.8), como a massa de licor é de aproximadamente 0,1g, em um total de 4g, a concentração dos elementos foi diluída em 35x, como mostra a Tabela 4.8. Foi testada a influência de dois extratantes, variando suas concentrações e o pH do meio. Dessa forma, para cada teste SAB são necessários 18 tubos (experimentos realizados em triplicata) contendo os reagentes, citados na Tabela 3.1, acrescido do licor. Como o objetivo da purificação parte do pressuposto que todo o Ca e Mg foram extraídos para a FS, as respectivas análises e

diluições, para esses metais, foram realizadas nesta alíquota do tubo. Em contrapartida para o P, supõe-se que toda a parcela deste elemento esteja na FI.

Tabela 4.8 – Concentrações médias dos elementos de interesse no licor e no SAB.

Extratante 1N2N			
Elemento	Média da concentração no Licor (ppm)	Média do licor adicionado no SAB (g)	Média da concentração no SAB (ppm)
Ca	1512,26	0,1163	43,97
Mg	140,85		4,10
P	741,40		21,56
Extratante Cyanex 272			
Elemento	Média da concentração no Licor (ppm)	Média do licor adicionado no SAB (g)	Média da concentração no SAB (ppm)
Ca	546,03	0,1137	15,88
Mg	145,81		4,24
P	741,40		21,07

Os resultados da absorção atômica sucederam em uma análise com o desvio padrão (DP) e o coeficiente de variação (CV) muito alto em alguns casos (sem *outliers*) (Figura 4.4). Quanto a isso, a variação entre as triplicatas é função dos fatores de diluição, da faixa de absorção do equipamento, que neste caso foi baixa, considerando os limites de detecção e por erros operacionais. A vista disso, o melhor cenário de extração deverá levar em consideração àquele que tem uma taxa de extração significativa, entretanto minimizando os valores de DP e CV.

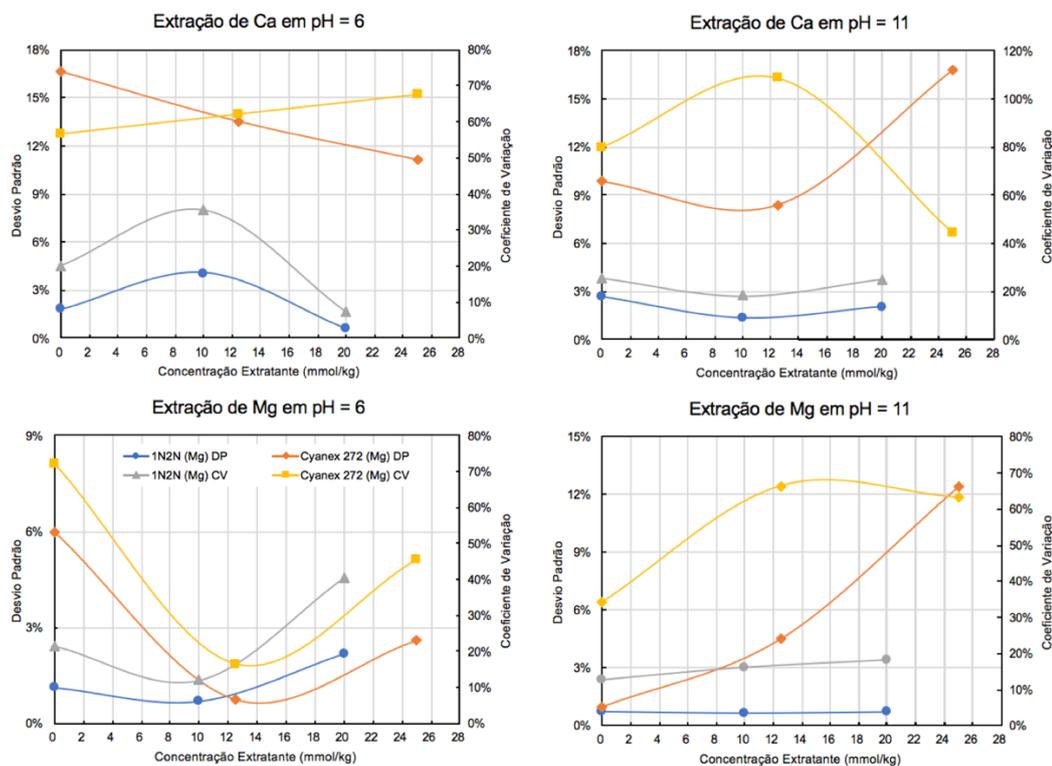


Figura 4.4 – Resultados para os desvios padrão e coeficientes de variação para os resultados de extração para Ca e Mg.

Nas Figuras 4.5 e 4.6 estão representadas as taxas de extração para o Ca e Mg segundo à concentração dos extratantes e o pH. O cenário para o qual a taxa de extração tenha o menor DP e CV é representado pelo extratante 1N2N, 20mmol/kg em pH 6. Entretanto, a taxa de extração para tal é de apenas 8,84% para Ca e 5,40% para Mg, com os respectivos DP e CV, 0,66%, 7,42% e 2,18%, 40,40%. Neste mesmo cenário, os resultados para a razão CaO/P₂O₅ teve uma redução de 8,81% do valor inicial, e a %MgO na FI representa 94,62% da concentração inicial.

Para um segundo cenário, utilizando o extratante Cyanex 272, 0mmol/kg em pH 6, obteve-se uma taxa de extração de 29,30% para Ca e 8,27% para Mg. Entretanto, os valores de DP e CV para Ca e Mg foram respectivamente, 16,63% e 56,76%, 5,98% e 72,23% (Figura 4.4). E os resultados para a razão CaO/P₂O₅ teve uma redução de 31,64% da razão inicial e a %MgO na FI representa 91,60% da concentração inicial.

Para o caso de um terceiro cenário, utilizando o extratante Cyanex 272, 25 mmol/kg em pH 1, obteve-se uma taxa de extração de 37,80% para Ca e 19,63% para Mg. Assim como no segundo cenário, os valores de DP e CV para essas taxas foram muito similares, sendo eles, respectivamente, 16,86%, 44,59% e 12,38%, 63,06%. Pode-se dizer que os dois últimos cenários possuem uma taxa de variação equivalente, entretanto, para o terceiro cenário as taxas de extração de Ca e Mg foram mais elevadas. A vista disso, os resultados para a razão CaO/P₂O₅ teve uma redução de 40,10% da razão inicial e a %MgO na FI representa 78,74% da concentração inicial.

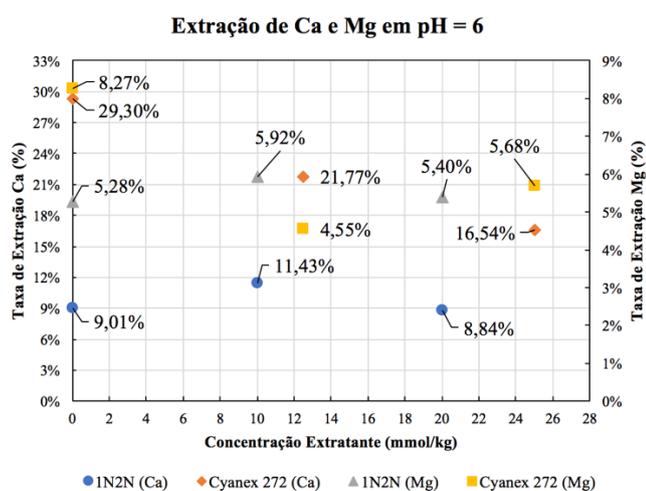


Figura 4.5 – Gráfico da relação de extração de Ca e Mg pela FS, em função dos extratantes 1N2N e Cyanex e suas respectivas concentrações em pH = 6.

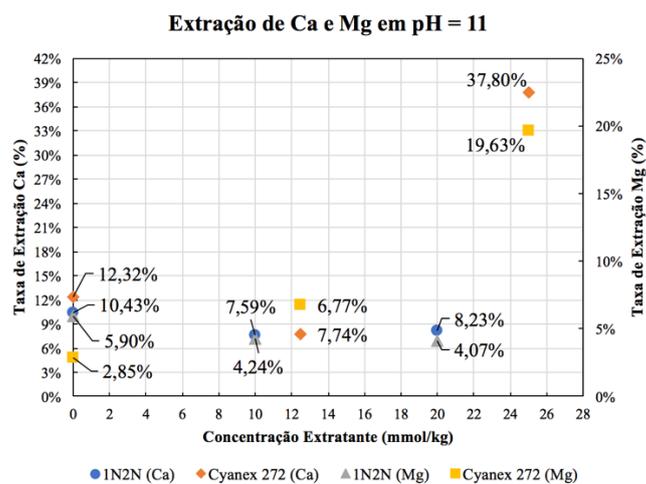


Figura 4.6 – Gráfico da relação de extração de Ca e Mg pela FS, em função dos extratantes 1N2N e Cyanex e suas respectivas concentrações em pH = 11.

De acordo com os dados obtidos dos teores, Gráfico 4.1, os resultados para a razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ e para a $\% \text{MgO}$ são, respectivamente, 2,84 e 3,16. A vista disso, para a proposta de adequação do concentrado de P_2O_5 , a taxa de redução do teor de CaO à qual $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ encontra-se dentro das especificações de mercado deveria ser na ordem de 44% (tomando como premissa que o teor de P_2O_5 se mantém a mesma). Já para $\% \text{MgO}$, os valores são mais expressivos, na qual a taxa de extração deve ser igual a 68%.

Dessa forma, é aconselhável a utilização do cenário três para o sistema de purificação do licor, entretanto mais testes devem ser realizados para que o valor do desvio padrão para este caso seja minimizado.

Verifica-se que para a extração em pH 6 (Figura 4.5), a taxa para ambos os extratantes obtiveram valores muito discrepantes para a concentração 0 mmol/kg. Fato esse contraditório, pois como os ambientes de extração era idêntico, o comportamento deveria ser semelhante, como ocorre para o pH 11 (Figura 4.6). Dessa forma, o segundo cenário é desacreditado, pois os resultados deveriam ser semelhantes ao ambiente utilizando o 1N2N como extratante.

Com relação à análise por espectrofotometria por solução vanadomolibdica, esse método é o mais adequado para a quantificação de P em solução. Entretanto, como a FI do SAB é rica em Tartarato de Sódio ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$), acredita-se que o Na interferiu na leitura de P_2O_5 na faixa de leitura de 410nm. Esta suposição toma como princípio a análise realizada para a quantificação do elemento no licor, sendo que o padrão foi preparado sem a adição do sal e os resultados foram iguais aquele realizado por ICP-MS. Já a análise das FIs do SAB, no primeiro momento, a leitura foi realizada com o padrão sem a adição do sal, e os resultados foram muito discrepantes com a realidade do sistema.

Para entender a influência do sal na leitura de P, os padrões foram preparados com a mesma concentração de $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Entretanto, o coeficiente de determinação ficou inferior a 0,4 e o coeficiente angular da curva resultou em um valor negativo, tornando impraticável a sua utilização. Dessa forma, os picos dos dois elementos foram sobrepostos, interferindo na leitura final para P. Outra metodologia seria o ICP-MS, entretanto a concentração de P na FI é muito baixa (devido à diluição do sistema), o que torna inviável a utilização deste equipamento. Dessa forma, para realizar os cálculos de adequação de mercado, foi estipulado que todo o P no SAB ficou retido na FI.

5. CONCLUSÃO

Inicialmente, na concentração via flotação do minério, obteve-se uma recuperação metalúrgica alta, em vista de ter utilizado apenas a etapa *Rougher*. Entretanto, o produto não estava adequado nas especificações de mercado, CaO/P₂O₅ igual a 2,84 e %MgO igual a 3,16 (Tabela 2). Optou-se então, pela utilização do concentrado nessas condições para estabelecer uma ideia do comportamento do material lixiviado frente à técnica de purificação SAB. Nos dois primeiros cenários analisados, a extração de Ca e Mg não foi o suficiente para à adequação do produto nas especificações determinadas. Entretanto, o terceiro cenário, utilizando Cyanex 272 a 25 mmol/kg em pH 11, obteve resultados muito próximos aos necessários para a adequação do produto, com redução de 40,10% da razão inicial e a %MgO na FI representa 78,74% da concentração inicial, todavia, o DP e CV para este teste atingiu níveis muito elevados.

Apesar do segundo cenário de extração apresentar uma redução significativa da razão CaO/P₂O₅ e uma elevada taxa de extração, há uma discrepância dos resultados em pH 6 e 0mmol/kg de ambos extratantes. Pois, como o sistema possui as mesmas especificações, a extração deveria seguir a mesma tendência, como o foi para o pH 11 (Figura 4.6).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devem ser realizados outros testes para averiguar a eficiência da técnica, reduzindo principalmente os erros da diluição, faixa de leitura do equipamento e erros operacionais. Outra maneira pode ser realizada pela variação da composição dos SABs, pela utilização de outros eletrólitos, extratantes, polímeros e faixas de pH, com o intuito da maximização da purificação do licor.

Para a quantificação de P nas FIs, é interessante a utilização da mesma metodologia por solução vanadomolibdica. Porém com a utilização de um sal diferente na composição do sistema. Ou pela metodologia de azul de molibdênio, que aparentemente é utilizada para quantificação de P em licores de caldo de cana de açúcar, nos quais há uma concentração de sódio muito elevada.

É proposto então, que para futuros trabalhos envolvendo esta técnica, opte-se pela limpeza do concentrado fosfático (*Cleaner*) anteriormente à abertura do material em solução ácida. Dessa forma, será reduzido a concentração de CaO e conseqüentemente do metal em solução, afetando positivamente a técnica de purificação.

7. REFERÊNCIAS

- BALTAR, C.A.M. **Flotação no Tratamento de Minérios**. 1. ed. Recife: Universitária UFPE, 2008. 90 p.
- BARROS, L.A.F. de. **Caracterização tecnológica de minério fosfático de Salitre, Patrocínio - MG**. 2005. 241f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/BUOS-8DPH9J>>. Acesso em: 12 out. 2016. p. 28-73.
- CHAVES, A.P. **A Flotação no Brasil**. 3. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2013. p. 1-158.
- COUTINHO, N.A.F.S. **Otimização do processo de flotação do minério fosfático sílico-carbonatado de Araxá-MG**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2016. Disponível em: <http://www.engminas.cefetmg.br/galerias/arquivos_download/Nathalia_A_F_Sales_Coutinho.pdf>. Acesso em: 07 out. 2016.
- CRUZ, J.R. da; SOUZA FILHO, C.R. de; ABRAM, M.B.; MARCON, R. **Caracterização espectral do depósito de fosfato de Araxá (MG)**. XV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto; 30 abr. - 05 mai. 2011; Curitiba. Campinas: INPE; 2011.
- GRASSO, C.B. **Geologia e geometalurgia dos minérios de fosfato na base do manto de intemperismo da mina do Barreiro, Araxá**. 2015. 130f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/20762>>. Acesso em: 12 out. 2016. p. 30-46
- International Fertilizer Industry Association (IFA) (2016) **Statistics - Total fertilizer consumption by region**. <www.fertilizer.org/ifa/statistics/indicators/tablenpk.asp>, acessado em 09/2016.
- LAPIDO LOUREIRO, F.E.; MONTE, M.B.M.; NASCIMENTO, M. **Agrominerais – Fosfato**. In: Rochas e Minerais Industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2ª edição. 2008. p. 141-153.
- Lenharo, S. L.R. 1994. **Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfatos**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil.
- LUZ, A.B. da; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2010. 963 p.
- LOBO, V. **O Mercado e o Desafio da Indústria de Fertilizantes no Brasil**. IBRAM, 2008. p. 1-4.
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos [<http://www.agricultura.gov.br>]. Brasília: MAPA, 2014 [Citado Junho 2017]. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>
- OLIVEIRA, M. dos S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental**. 2007.

111f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/MAPO-7REMKR>>. Acesso em: 20 abr. 2016.

OLIVEIRA, M. dos S.; PERES, A.E.C. **Flotabilidade da apatita e minerais de ganga provenientes de minério sílico-carbonatado com oleato de sódio**. Ouro Preto: Revista Escola de Minas, 2010. v. 63(3). p. 551-557.

OLIVEIRA, M. dos S.; SILVA, J.P.M.; PERES, A.E.C. **Estudo fundamental de minério fosfático sílico-carbonatado com coletores anfotéricos**. Salvador: XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2009. p. 421-428.

OLIVEIRA, R.L. **Projeto, Implantação e Avaliação de Moinho de Bolas em escala Laboratorial**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2015. Disponível em: <http://www.engminas.cefetmg.br/galerias/arquivos_download/TCC_-_Rogxrio_Leonardo_Oliveira.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2016.

PAIVA, P.R.P de. **Propriedades de superfície de Apatita proveniente de rochas de filiação Carbonática e sua concentração por flotação**. 2011. 90f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2011. Disponível em: <http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/8725/1/2011_PauloRenatoPerdigãoDePaiva.pdf> Acesso em: 23 out. 2016.

PAIVA, P.R.P. de; MONTE, M.B. de M.; GASPAR, J.C. **Concentração por flotação de apatita proveniente de rochas de filiação carbonática**. Ouro Preto: Revista Escola de Minas, 2011. v. 64(1). p. 111-116.

SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A.; BRAGA, P.F.A. **Tratamento de Minérios**, Práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. p.495-506.

SANTOS, L.H. **Separação de níquel a partir de soluções sulfúricas contendo cálcio e magnésio utilizando-se sistemas aquosos bifásicos**. 2014. 70f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/BUOS-9PXJF4>>. Acesso em: 18 abr. 2015.

SCHNELLRATH, J.; CORREIA, J.C.G.; GUIMARÃES, R.C. **Fosfato – Mina de Araxá - Serrana**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p.1-17.

SOUZA, A.L.; ALBUQUERQUE, R.O. de; LAMEIRAS, F.S.; PRAES, P.E.; PERES, A.E.C. **Use of depressants in the direct flotation of a silicate-carbonate phosphate ore**. Ouro Preto: Revista Escola de Minas, 2014. v. 67. p. 191-196.

SOUZA, A.E. **Balanco Mineral Brasileiro - Fosfato**. DNPM, 2001. p. 1-2.

SNOW, R.; ZHANG, P. Surface Modification for Improved Phosphate Flotation. **Journal of Colloid and Interface Science**, Florida, v. 256, p. 132-136, nov. 2002.

SILVA, M.C.H.; SILVA, L.H.M.; PAGGIOLI, F.J.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, L.A. **Sistema Aquoso Bifásico**: Uma alternativa eficiente para extração de íons. Viçosa: Química Nova 2006. v. 29(6). p. 1332–1339.

SILVA, L.H.M.; LOH, W. **Sistemas Aquosos Bifásicos**: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. Viçosa: Química Nova 2006. v. 29(6). p. 1345–1351.

TOLEDO, M.C.M. de; PEREIRA, V.P. A variabilidade de composição da Apatita associada a carbonatitos. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 22, p. 27-64, 2001.

TORRES, M.G.; GASPAR, J.C. **Estudo mineralógicos dos veios de apatita e magnetita do complexo alcalino-carbonatítico do Barreiro, mineração Arafertil, Araxá – MG**. V Congresso Brasileiro de Geoquímica; III Congresso de Geoquímica dos países de Língua Portuguesa; 1995; Niterói. Brasília: UNB; 1995.

ULIANA, D. **Caracterização Tecnológica do Minério de Fosfato do Complexo Alcalino de Salitre, MG – Área Fosfertil**. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-23112010-103420/fr.php>>. Acesso em: 20 abr. 2016.

Wills, B.A.; Napier-Munn, T.J. **Mineral Processing Technology**. 7a. ed. Queensland: Elsevier Science & Technology Books; 2006.

YASSIN, K.E. **Flotation of calcareous phosphate ores**. Cairo: The Journal of Ore Dressing, 2015. v. 17. p. 18-21.

ZVAROVA, T.I.; SHKINEV, V.M.; VOROB'EVA, G.A.; SPIVAKOV, B. YA.; ZOLOTOV, YU. A. **Liquid-Liquid extraction in the absence of usual organic solvents**: Application of Two-Phase Aqueous Systems based on a water-soluble Polymer. Moscow: Mikrochimica Acta, 1984, v. 3, p. 449-458.