



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
UNIDADE ARAXÁ**

MARCUS VINICIUS NEVES

**MICROFLOTAÇÃO DE APATITA COM INJEÇÃO DE DIÓXIDO DE
CARBONO, GÁS NITROGÊNIO E AR COMPRIMIDO.**

ARAXÁ/MG

2018

MARCUS VINICIUS NEVES

**MICROFLOTAÇÃO DE APATITA COM INJEÇÃO DE DIOXIDO DE
CARBONO, GÁS NITROGÊNIO E AR COMPRIMIDO.**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia
de Minas, do Centro Federal de
Educação Tecnológica de Minas
Gerais - CEFET/MG, como requisito
parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador:
Prof. Dra. Michelly Dos Santos
Oliveira
Coorientador:
Dr. Francisco Gregianin Testa

ARAXÁ/MG

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARCUS VINICIUS NEVES

MICROFLOTAÇÃO DE APATITA COM INJEÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO, GÁS NITROGÊNIO E AR COMPRIMIDO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Araxá, 14 de dezembro de 2018.



Presidente e Orientador: Prof. Dra. Michelly dos Santos Oliveira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá



Co-orientador: Dr. Francisco Gregianin Testa
Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração



Membro Titular: Prof. Me. Fernando Brandão Rodrigues da Silva
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá



Membro Titular: João Victor da Silva Alves
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG –
Unidade Araxá

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, é preciso agradecer minha família, em especial meus pais Maria e Eduardo, por terem me incentivado aos estudos desde cedo. A realização desse trabalho seria impossível sem todo o esforço, dedicação e investimento deles em mim. São fonte de inspiração, determinação e caráter.

Agradeço à professora Dra. Michelly dos Santos Oliveira por ter abraçado essa ideia quando sugerida e por ter dado todo apoio, ensinamentos durante o todo o curso de Engenharia de Minas e orientação necessária para que este trabalho fosse realizado. E também agradeço pela compreensão nos momentos difíceis e nos prazos apertados.

Ao meu co-orientador Dr. Francisco Gregianin Testa, principalmente pela amizade criada ao longo desse tempo, mas também por ter me instigado à pesquisa e ao interesse pelos processos de beneficiamento. Me fez ver a Engenharia de Minas com outros olhos e proporcionou ensinamentos dos quais se levam para vida toda.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET-MG) e ao curso de Engenharia de Minas por proporcionar o ensino gratuito de qualidade e por abrir portas nas vidas das pessoas. Em especial o Coordenador do curso de Engenharia de Minas, o professor Hildor Seer, que sempre foi um facilitador e visionário em relação ao curso.

Ao Laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET-MG pela disponibilidade da estrutura necessária para realização desse trabalho. Em especial, agradeço ao João Vitor por todo auxílio, principalmente ter ajudado a resolver inúmeros problemas para que a montagem da microflotação fosse possível. Fica um legado muito importante com a realização deste trabalho.

Ao amigo Pablo Reis pela amizade dos anos de faculdade, pelo auxílio e dedicação nos testes de microflotação. A ajuda foi fundamental.

Agradeço também à minha companheira Maria Paula pela paciência e carinho comigo nos momentos turbulentos e por me incentivar tanto na carreira profissional. Sem esse apoio, não teria conseguido.

Aos amigos cultivados ao longo de 5 anos na faculdade, pois juntos enfrentamos grandes desafios.

Agradeço também a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, direta ou indiretamente. Muito obrigado!

RESUMO

O fertilizante para o agronegócio é uma tecnologia fundamental frente ao crescimento populacional e a consequente demanda por alimentos. O Brasil é um país estratégico na produção agrícola e quanto mais independente de mercados internacionais na importação de fertilizantes, melhor para sua economia. Dessa forma, os métodos de concentração de rocha fosfática estão diretamente ligados a independência externa, pois o desenvolvimento e aprimoramento da tecnologia propicia o aproveitamento de diversos depósitos geológicos. Neste trabalho foram estudados os efeitos da injeção do nitrogênio, ar atmosférico e dióxido de carbono na microflotação de uma amostra de apatita de elevada pureza, proveniente de uma jazida da região de Capim Grosso, Bahia. Foram realizados testes de microflotação com o coletor oleato de sódio nas concentrações 5×10^{-5} mol/L e 2×10^{-5} mol/L. Os resultados mostraram que o CO_2 interfere diretamente na flotabilidade da apatita, principalmente em pH mais ácido. A amostra de apatita mostrou tendências hidrofóbicas, fugindo das características típicas do mineral. O dióxido de carbono também causou redução do pH na polpa, o que interfere diretamente no grau de solubilidade da apatita.

Palavras-chave: Apatita. Microflotação. Dióxido de Carbono. Nitrogênio. Ar Atmosférico.

ABSTRACT

Fertilizer in agricultural production is a key technology in the face of population growth and the consequent demand for food. Brazil is a strategic country in agricultural production and the more independent of international markets in fertilizer imports, the better for its economy. Thus, the methods of beneficiation of phosphate ore are directly linked to external independence, since the development and improvement of technology allows the use of several geological deposits. This paper studied the effects of the injection of nitrogen, atmospheric air and carbon dioxide on the microflotation of a pure apatite sample from a region near to Capim Grosso, Bahia. Microflotation tests were performed on the collector and frother dosages to make an adequate comparison. Sodium oleate was used as the collector in the concentrations of 5×10^{-5} and 2×10^{-5} mol/l. The results showed that CO₂ directly interferes with the flotability of apatite, especially at more acidic pH. The apatite sample showed hydrophobic tendencies, avoiding the typical characteristics of the mineral. Carbon dioxide also caused a reduction of pH in the pulp, which directly interferes with the degree of apatite solubility.

Keywords: Apatite. Microflotation. Carbon Dioxide. Nitrogen. Atmospheric air.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -Principais produtores de concentrado de rocha fosfática no mundo em 2014.	12
Figura 2 - Ilustração da nuvem eletrônica de uma molécula de H ₂	18
Figura 3 - Ilustração da nuvem eletrônica de uma molécula de HCl e a representação da carga positiva (δ^+) e negativa (δ^-) formada na molécula.	18
Figura 4 - Estrutura da Dupla Camada Elétrica	20
Figura 5 - Mecanismo de uma célula de flotação	21
Figura 6 - Representação das colisões partícula/bolha	22
Figura 7 - Ilustração do ângulo de contato entre as 3 fases	22
Figura 8 - Isotermas de adsorção do oleato na Apatita em vários valores de pH.....	24
Figura 9 - Ilustração do tudo de Hallimond modificado	27
Figura 10 - Amostra bruta dos cristais de apatita da região de Capim Grosso – BA. ...	30
Figura 11 - Cristal de Apatita de baixa quantidade de impureza vista em um estereoscópio.....	31
Figura 12 – Unidade experimental de microflotação. (a) Tubo de Hallimond Modificado, (b) Agitador Magnético, (c) Rotâmetro, (d) Saída de gás e (e) Filtros coletores de flotado e afundado.....	33
Figura 13 - Cristais de apatita após a seleção.	36
Figura 14 - Teste com Flotanol-D25 30ppm.	38
Figura 15 - Flotabilidade da apatita com oleato de sódio na concentração 5×10^{-5} mol/l.	38
Figura 16 - Flotabilidade sem reagentes com gás nitrogênio	39
Figura 17 - Flotabilidade da Apatita com concentração de 2×10^{-5} de oleato de sódio e gás nitrogênio.	40
Figura 18 - Testes com ar atmosférico se coletor.....	41
Figura 19 - Flotabilidade com ar atmosférico e oleato de sódio 2×10^{-5} mol/l.	41
Figura 20- Comparação do pH antes e depois da microflotação com coletor e ar atmosférico.....	42
Figura 21 - Solubilidade da apatita em função do pH.	43
Figura 22 - Teste com dióxido de carbono sem coletor.	44
Figura 23 - Teste com dióxido de carbono e com coletor.....	44
Figura 24 - Comparação do pH antes e depois dos testes com CO ₂ e coletor.	45
Figura 25 - Comparação das flotabilidades para os gases injetados sem coletor.	46
Figura 26 - Comparação das flotabilidades para os gases injetados com coletor.	46

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Consumo de matérias-primas para fertilizantes no Brasil em 2016.	11
Tabela 2 - Resultados da fluorescência de Raio-X.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANDA	Associação Nacional Para Difusão de Adubo.
CEFET-MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
DCE	Dupla Camada Elétrica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral.
EUA	Estados Unidos da América.
MME	Ministério de Minas e Energia.
ONU	Organização das Nações Unidas (<i>United Nations</i>).
ROM	<i>Run of Mine.</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 ELEMENTO FÓSFORO.....	14
2.2 TIPOS DE DEPÓSITOS	15
2.3 MINERAL APATITA	16
2.4 FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIE	17
2.5 FLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE MINÉRIOS.....	20
2.5.1 PRINCÍPIOS DA FLOTAÇÃO	21
2.5.2 REAGENTES	23
2.6 FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS FOSFÁTICOS.....	25
2.7 ENSAIOS DE MICROFLOTAÇÃO	27
2.8 TRABALHOS RELEVANTES.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA.....	30
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	31
3.3 PREPARAÇÃO DE REAGENTES	32
3.3.1 SAPONIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO	32
3.3.2 DILUIÇÃO DA SOLUÇÃO DE OLEATO DE SÓDIO	32
3.3.2 PREPARAÇÃO DO ESPUMANTE FLOTANOL-D25	33
3.4 TESTE DE MICROFLOTAÇÃO	33
3.4.1 TESTES PRELIMINARES	34
3.4.2 TESTES COM GASES	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRA.....	37
4.3 RESULTADOS DA MICROFLOTAÇÃO	37
4.3.1 TESTES PRELIMINARES	37
4.3.2 TESTES COM NITROGÊNIO	39
4.3.3 TESTES COM AR ATMOSFÉRICO.....	40
4.3.4 TESTES COM DIÓXIDO DE CARBONO	43
4.3.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS GASES.....	45
5. CONCLUSÃO	48
6. REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

A fertilização na produção agrícola é uma tecnologia fundamental para garantir que a demanda mundial de alimentos seja suprida. Isso se deve a perspectiva de que fornecer os nutrientes essenciais para as plantações aumenta a produtividade por área ocupada e torna o negócio mais lucrativo.

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), no ano 2050 a população mundial alcançará cerca de 9,5 bilhões de pessoas. Isso significa que o consumo de alimento irá crescer, incentivando a expansão do agronegócio e proporcionalmente, a produção de fertilizantes. O Brasil é reflexo desse crescimento, ocupando papel fundamental no mercado internacional de *commodities*. A grande área cultivável e o clima diversificado das regiões, estimula a produção de diversos tipos de alimento para atender a demanda nacional e internacional (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2015).

Segundo a ANDA (Associação Nacional Para Difusão de Adubos, 2017), o Brasil é dependente da importação de matérias-primas para a fabricação de fertilizantes (Amônia, Rocha Fosfática Industrial e Ácido Sulfúrico). A Tabela 1 relaciona as matérias-primas provenientes de importação e exportação.

Tabela 1 - Consumo de matérias-primas para fertilizantes no Brasil em 2016.

Matérias-primas	Produção Nacional (t)	Importação (t)	Produção Nacional + Importação (t)	Exportação (t)	Produto Importado em relação ao consumo (%)
Amônia	724.424	345.450	1.069.874	101.797	32,29%
Rocha Fosfática Industrial	4.582.405	1.508.537	6.090.942	-	24,77%
Ácido Fosfórico	2.007.389	-	2.007.389	-	-
Ácido Sulfúrico⁽¹⁾	3.692.054	368.257	4.060.311	-	9,07%
Total de Matérias-primas	11.006.272	2.222.244	13.228.516	101.797	-

⁽¹⁾ Considerado apenas empresas produtoras de fertilizantes.

Fonte: ANDA (2017).

O incentivo ao desenvolvimento tecnológico da produção nacional de fertilizantes é extremamente importante, pois a dependência da importação torna o país frágil às oscilações de mercado, interferindo diretamente na agricultura (KULAIF, 2009).

Um dos insumos fundamentais para a indústria de fertilizantes, é o concentrado fosfático. O concentrado da rocha contendo de 30% a 38% de P_2O_5 são fontes únicas de fósforo. O Brasil produz apenas cerca de 3% de nutrientes em P_2O_5 em relação a produção mundial, distante dos maiores produtores, que são: China, Marrocos, EUA e Rússia (DNPM, 2015; KULAIF, 2009).

A figura 1 mostra a relação entre os principais produtores de rocha fosfática. Os dados indicam uma discrepância de consumo e produção de matérias-primas para fabricação de fertilizantes no Brasil, mostrando uma forte dependência da importação de concentrado de rocha fosfática (cerca de 24,77% com base na tabela 1), apesar de ser o quinto maior produtor do mundo.

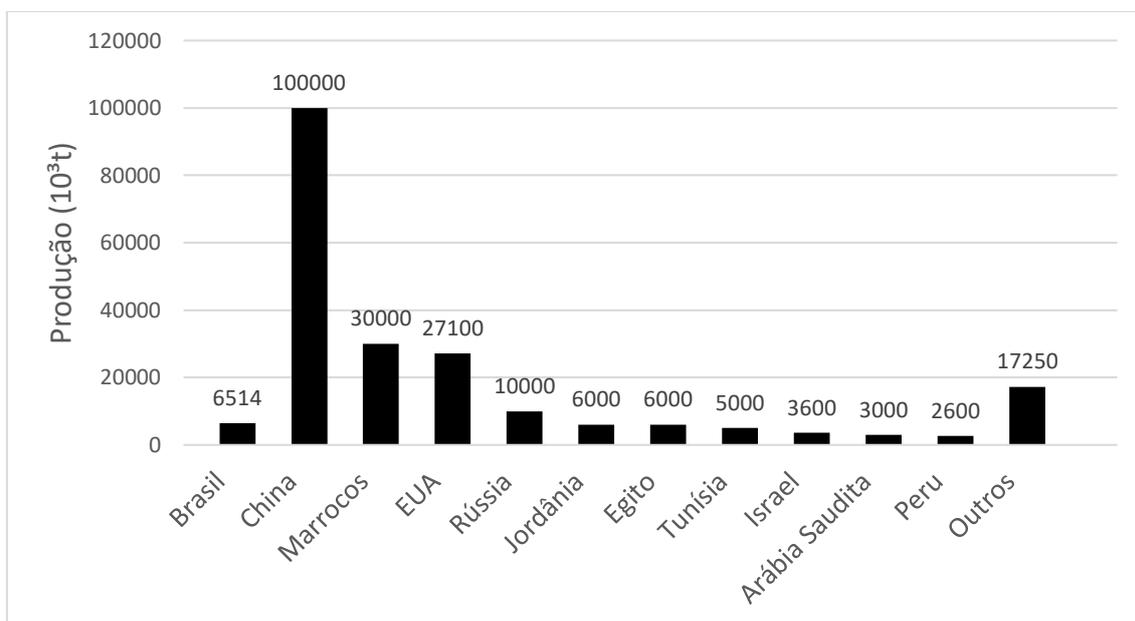


Figura 1 -Principais produtores de concentrado de rocha fosfática no mundo em 2014.
(Fonte: DNPM, 2015).

O concentrado fosfático, com teores em torno de 30% de P_2O_5 , é produto do beneficiamento mineral e sua complexidade de processos dependerá da heterogeneidade do ROM (*Run of Mine*) e do tipo de depósito. A concentração de minérios fosfáticos complexos é feita por meio da flotação. O desenvolvimento tecnológico das rotas de beneficiamento se torna fundamental, porque os minérios lavrados e posteriormente processados na usina, elevaram sua complexidade mineral. Dessa forma, é preciso a criação de mecanismos para que esses minérios possam ser concentrados e para que os custos de operação

sejam diminuídos. Contribuindo assim, para o aumento da produção nacional de fertilizantes com viabilidade econômica.

A microflotação é um teste laboratorial que estuda o comportamento de espécies minerais individualmente na presença de reagentes, gases diferentes e condições específicas de operação. Sendo assim, importante para desenvolver processos de flotação em escala industrial (ARAUJO *et al.*, 2005; BARROS, 2013).

Trabalhos realizados por Biswas e Kumar (1968) sugerem que a injeção de dióxido de carbono na flotação de calcita para baixas concentrações de oleato de sódio como coletor, interfere diretamente na recuperação do mineral. Além disso, um trabalho realizado por Matiolo *et al.* (2015) avaliou a flotação reversa de minério fosfático com o uso de gás carbônico e ácido graxo de coco saponificado. Os resultados indicaram uma seletividade na separação por flotação entre calcita e apatita, sendo também uma opção técnica para a concentração de fosfato.

Este trabalho tem por objetivo contribuir com o segmento de pesquisa na otimização de processos de flotação para minérios fosfatados, através do estudo do comportamento mineral nas condições aplicadas. Assim, foram realizados testes de microflotação com o mineral apatita utilizando oleato de sódio como coletor e com a injeção dos gases: N₂, CO₂ e Ar Atmosférico. Desta forma, esperou-se analisar a diferença entre as variações de pH no sistema, bem como a flotabilidade da apatita para os diferentes tipos de gases injetados e dosagens de coletor.

Este trabalho faz uma discussão dos conceitos de flotação, a respeito do minério fosfático e de trabalhos relevantes na seção de revisão da literatura. Posteriormente, mostra a metodologia empregada nos experimentos, bem como o preparo das soluções utilizadas. E por fim, discute os resultados obtidos e os relaciona com trabalhos já realizados por outros autores.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo estão os conceitos fundamentais utilizados para a realização deste trabalho, como: química de superfície, fundamentos da flotação e o mineral apatita.

2.1 ELEMENTO FÓSFORO

O elemento fósforo, com nome de origem grega (*phosphoros*), possui número atômico 15 na Tabela Periódica e é encontrado na natureza na forma do isótopo de massa 30,9738 g/mol. É o décimo segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, correspondendo a cerca de 0,1% da massa de todos os elementos da crosta. Os compostos derivados desse elemento são encontrados em rochas, plantas e animais (PEIXOTO, 2002).

O primeiro relato de obtenção do fósforo na sua forma pura, foi em 1669 pelo alquimista alemão Henning Brand, a partir de um resíduo obtido na evaporação da urina. Atualmente, o fósforo elementar pode ser preparado industrialmente em fornos elétricos a partir de rochas fosfáticas, coque e sílica. As matérias primas são aquecidas, transformando-se em: fósforo em vapor, monóxido de carbono e um resíduo de silicato de cálcio impurificado. Após a transformação do fósforo em vapor, o mesmo é resfriado e obtém-se o fósforo líquido, ou sólido. É imprescindível o estoque do elemento puro mergulhado em água, evitando assim a sua ignição, tendo em vista de que é altamente inflamável ao ser exposto ao ar (PEIXOTO, 2002).

É indiscutível a importância do elemento fósforo para manutenção da vida. Alguns compostos de fósforo compõem fluídos do interior das células de tecidos vivos, sendo o íon fosfato PO_4^{3-} , um dos principais constituintes minerais para atividade celular. Além disso, partes das moléculas de DNA, que garantem a hereditariedade e outras funções da célula, contém fósforo. O fosfato de Cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) é o principal constituinte inorgânico dos dentes e dos ossos dos seres humanos e de outros animais (REETZ, 2016).

Apesar de grande gama de aplicações do elemento fósforo, como na formulação de detergentes, produtos de limpeza e até refrigerantes sintéticos mais comuns, a sua maior aplicação é na fabricação de fertilizantes NPK (*Nitrogen, Phosphour e Potassium*) para agricultura. Os concentrados fosfáticos

são matéria prima para fabricação de fertilizantes, contendo de 30% a 38% de P_2O_5 , que são fontes únicas de fósforo (KULAIF, 2009).

2.2 TIPOS DE DEPÓSITOS

As reservas lavráveis de rocha fosfática no mundo estão estimadas atualmente em mais de 300 bilhões de toneladas. Portanto, não há preocupação iminente com a escassez da matéria-prima. Porém, as principais ocorrências estão concentradas em áreas específicas do planeta. As reservas mais importantes estão situadas em: Marrocos, China, Argélia, Síria e África do Sul. Os principais depósitos têm a sua origem de fosforitos marinhos sedimentares. Entretanto, importantes ocorrências de origem ígnea são relatadas em plataformas continentais (U.S. Geological Survey, 2017).

Os tipos de depósito são classificados de acordo com o processo responsável pela sua formação, podendo ser de origem ígnea, sedimentar ou biogenética (SOUZA, 2001).

Os depósitos ígneos se formaram através de camadas ou massas intrusivas. Essas intrusões podem ter origem hidrotermais ou de substituição disseminada de camadas. Esse tipo de depósito está comumente relacionado à complexos de rochas alcalinas e na maioria das vezes, relacionados com estruturas do tipo *rift valley*. Os principais depósitos no Brasil têm origem ígnea associada com a presença de rocha carbonatítica, mineralogia complexa e com baixo teor de P_2O_5 (MCKELVEY, 1967; SOUZA, 2001).

A rochas fosfáticas de origem marinha sedimentar constituem as principais reservas e produções no mundo. Na maioria das vezes, os depósitos possuem associação com carbonatos de cálcio e magnésio, óxidos de alumínio e ferro, e também com urânio em alguns casos. O mineral apatita nesses depósitos se apresenta na sua variedade fibrosa, chamada fosforita. Esses depósitos possuem características típicas da sua origem, tendo estrutura tabular e com espessura que varia ao longo da sua grande extensão lateral (MCKELVEY, 1967; SOUZA, 2001).

Existem também depósitos feitos por materiais de origem animal. Esses são chamados de depósitos biogenéticos. Os maiores depósitos desse tipo estão na

superfície, que foram formados através das fezes de aves oceânicas. Ainda, existem depósitos formados por excrementos de populações de morcegos dentro de cavernas. Esse tipo de fosfato é incorporado diretamente nos adubos constituídos por uma mistura de matéria orgânica e nitrogênio. São depósitos de pouca relevância em relação a produção mundial, por ser encontrado em poucas regiões (McKELVEY, 1967; SOUZA, 2001).

2.3 MINERAL APATITA

A apatita é um mineral pertencente ao grupo dos sais semi-solúveis, e cristaliza-se em sistema hexagonal. A forma geral da apatita pode ser expressa por $M_5(AO_4)_3B$, em que M representa um cátion divalente, AO_4 um ânion trivalente e B um ânion monovalente. As principais variações da apatita se devem as proporções de OH, F e Cl incorporados, regidos pelo ambiente geológico de formação. A estrutura cristalina consiste em grupos tetraédricos de $(PO_4)^{3-}$ cercados por íons de Ca^{2+} (MARTINS, 2009; KLEIN; PHILPOTTS, 2013).

As principais variações de apatita encontradas no meio-ambiente, de acordo com Strateen (2002), são:

- **Fluorapatita** ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$), encontrada principalmente em rochas ígneas e metamórficas. Em sua forma pura, contém 42% de P_2O_5 ;
- **Hidroxiapatita** ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), pode ser encontrada em depósitos de rochas ígneas e metamórficas e também em depósitos biogénéticos;
- **Carbonato – Hidroxiapatita** ($Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6(OH)_2$), podem ser encontradas em depósitos biogénéticos.
- **Francolita** $(Ca,Mg,Sr,Na)_{10}(PO_4,SO_4,CO_3)_6F_{2-3}$. Essa variação complexa de substituição da apatita por carbonato, é encontrada principalmente em rochas sedimentares. Pode conter até 34% de P_2O_5 .

2.4 FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

O entendimento da química de superfície e de sistemas coloidais são de extrema importância para o desenvolvimento da tecnologia mineral. O método de flotação é um exemplo de aplicação desses conceitos, utilizando as características da superfície dos minerais como propriedade diferenciadora.

Dessa forma, é de suma importância compreender os mecanismos de interação entre superfícies e as variáveis envolvidas para o aperfeiçoamento e desenvolvimento de tecnologias (MONTE & PERES, 2004).

Para compreender o comportamento de determinado sólido em contato com outro meio, é preciso analisar a natureza das ligações químicas interatômicas presentes na composição do sólido. E ainda, as ligações químicas que prevalecem entre as interfaces, sejam elas entre sólido-líquido, sólido-gás ou líquido-gás (MONTE; PERES, 2004).

A geometria do arranjo dos átomos que constituem o sólido define a formação da estrutura cristalina e a reatividade do sólido. Assim, a geometria está diretamente relacionada com o tamanho dos átomos constituintes e da natureza da ligação entre eles, que pode ser: iônica, covalente ou metálica (MONTE; PERES, 2004).

A ligação iônica se dá pela transferência de elétrons de uma camada de valência de um átomo, para a camada de valência de outro. Essa ligação é forte e não-orientada. A ligação covalente acontece devido a força de ligação resultante do compartilhamento de elétrons por núcleos positivos de diferentes átomos. Essa ligação é forte e orientada. A ligação metálica acontece entre dois átomos que tendem a doar elétrons e é considerada forte e não-orientada.

Quando ambos os átomos têm a mesma capacidade de atrair elétrons, as forças de atração de certa forma se anulam, formando uma carga líquida nula e a molécula é denominada apolar. A figura 2 mostra a uniformidade da nuvem eletrônica da molécula de H₂ (BRADY; HUMINSTON, 1986).

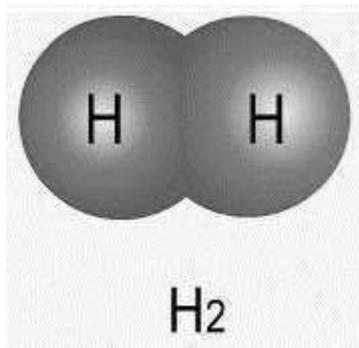


Figura 2 - Ilustração da nuvem eletrônica de uma molécula de H₂.
Fonte: NIÑO; CORREA (2017), adaptado.

Já em casos em que a eletronegatividade de dois átomos é diferente, a nuvem eletrônica tende a ficar mais próximo do núcleo do átomo mais eletronegativo. Dessa forma, ocorre a polarização da molécula, que terá uma parte positiva (δ^+) e uma parte negativa (δ^-). Quando uma carga positiva e outra negativa estão separadas por uma distância, forma-se um dipolo. Portanto, nesse caso a molécula é considerada polar. A figura 3 mostra a distribuição da nuvem eletrônica da molécula de HCl. Observa-se que os elétrons tendem a ficar mais próximos do átomo mais eletronegativo, que neste caso é o Cloro (BRADY; HUMINSTON, 1986).

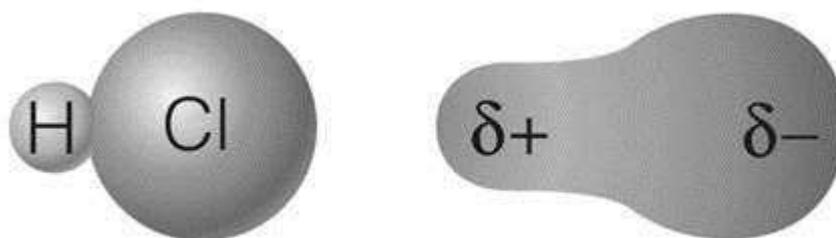


Figura 3 - Ilustração da nuvem eletrônica de uma molécula de HCl e a representação da carga positiva (δ^+) e negativa (δ^-) formada na molécula.
Fonte: Blog do ENEM, (2017) adaptado.

A molhabilidade de um sólido é uma característica crucial para a interação entre as interfaces das fases presentes na flotação. Este conceito se refere ao deslocamento de um fluido sobre a superfície de um sólido ou de um líquido. Assim, se um sólido é completamente molhado por água, é dito como hidrofílico. Por outro lado, se o sólido é parcialmente molhado, é definido como hidrofóbico e tem afinidade por substâncias lipofílicas, como ácidos graxos, e apolares, como o ar atmosférico. Gaudin *et al.*, (1957) tentaram encontrar uma relação entre a hidrofobicidade e o tipo de ligação predominante do sólido. Apesar de chegarem

a conclusão de que os sólidos com ligações iônicas predominantes sempre apresentarão caráter hidrofílico, observou-se que as características hidrofóbicas/hidrofílicas de um sólido são relacionadas a polaridade das ligações, e não ao tipo de ligação predominante. Desta forma, as moléculas polares tendem a ser hidrofílicas e os compostos apolares, tendem a ser hidrofóbicos (MARTINS, 2009; MONTE; PERES, 2004).

Na flotação de minerais, é indispensável o conhecimento a cerca da hidrofobicidade da superfície de um sólido para prever a adsorção entre as fases do sistema. A adsorção é o processo de concentração de qualquer espécie química em uma região interfacial que separa duas fases. Dessa forma, pode promover a adesão entre a fase sólida e a fase gasosa do sistema, se as características das interfaces forem favoráveis (LEJA, 1982).

É através do modelo da DCE que são estudadas as propriedades elétricas de uma interface. A figura 4 ilustra a estrutura de uma DCE. O modelo consiste em sólidos suspensos em uma polpa aquosa e diz respeito aos íons de carga contrária que a superfície desse sólido atrai para a sua atmosfera. Parte dessa atmosfera se encontra de forma difusa. Na ilustração, os círculos menores são íons não hidratados que realizam adsorção específica. Os círculos maiores são os íons hidratados que se adsorvem por mecanismo eletrostático, ou seja, não-específica. Quando há apenas a adsorção não específica, a mesma não muda o sinal de carga do sólido, portanto é reversível. Dessa forma, as cargas elétricas dos sólidos suspensos tendem a atrair íons de carga contrária, resultando numa “atmosfera” de íons. O modelo da DCE, portanto, representa essa camada difusa de íons (PERES; ARAUJO, 2013).

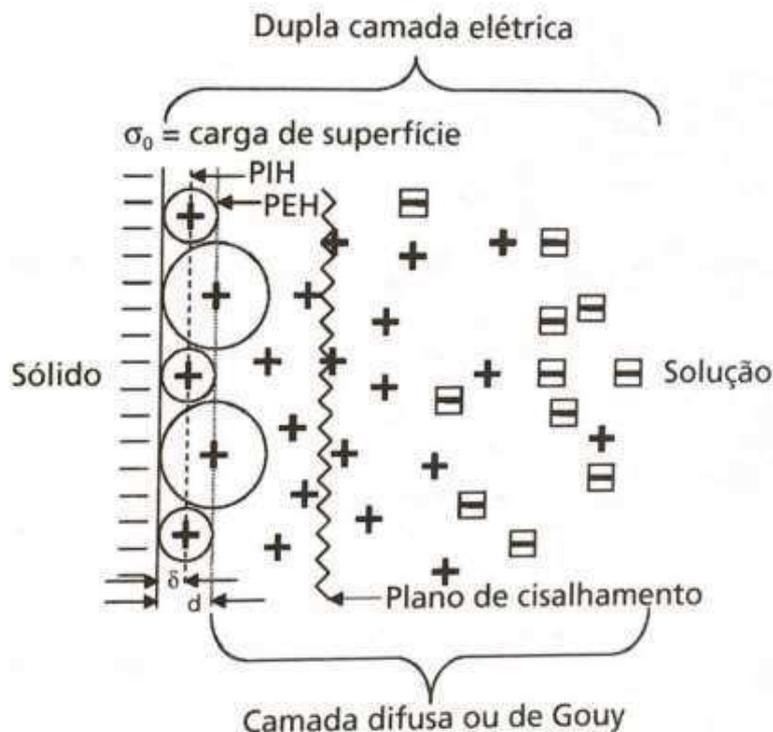


Figura 4 - Estrutura da Dupla Camada Elétrica

Fonte: PERES; ARAUJO (2013).

2.5 FLOTAÇÃO NO TRATAMENTO DE MINÉRIOS

O processo originalmente patenteado em 1906, viabilizou a mineração de minerais complexos e de baixo teor. Inicialmente foi utilizada para o beneficiamento de sulfetos de cobre. Ao longo dos anos, a técnica foi expandida para uma infinidade de tipos de minerais por apresentar boa relação custo benefício e em muitos casos, ser a única técnica de concentração eficiente (NAPIER-MUNN; WILLS, 2006).

Os princípios da flotação são regidos pela diferença entre as propriedades físico-químicas das superfícies das fases sólida (minerais), líquida (água) e gás (ar atmosférico, ou outros gases). Assim, dois parâmetros são extremamente importantes: energia de superfície e excesso de carga superficial (ou potencial de superfície). Quaisquer diferenças que se apresentem nos minerais, em relação a esses parâmetros, existe a possibilidade de promover seletividade entre os minerais, quando esses sólidos estão imersos em algum líquido à temperatura constante, como água e óleo. Ou também, em duas fases fluídas, como um líquido e um gás. Na aplicação industrial, o meio líquido é a água, e os minerais flotados se ligam às bolhas de ar atmosférico. A adesão da partícula

mineral à bolha é regida pelas propriedades de superfície bolha/mineral, que devem possuir características hidrofóbicas para acontecer. As propriedades da superfície do mineral, em que na sua maioria são hidrofílicos, podem ser modificadas através da adição de reagentes, como coletores e espumantes, para favorecer a adesão (LEJA, 1982; OLIVEIRA, 2007).

A figura 5 mostra o mecanismo da flotação, em que as bolhas de ar são injetadas no fundo da célula de flotação e ascendem pela polpa, coletando as partículas sólidas de interesse até chegar ao topo, na região de espuma (NAPIER-MUNN; WILLS, 2006).

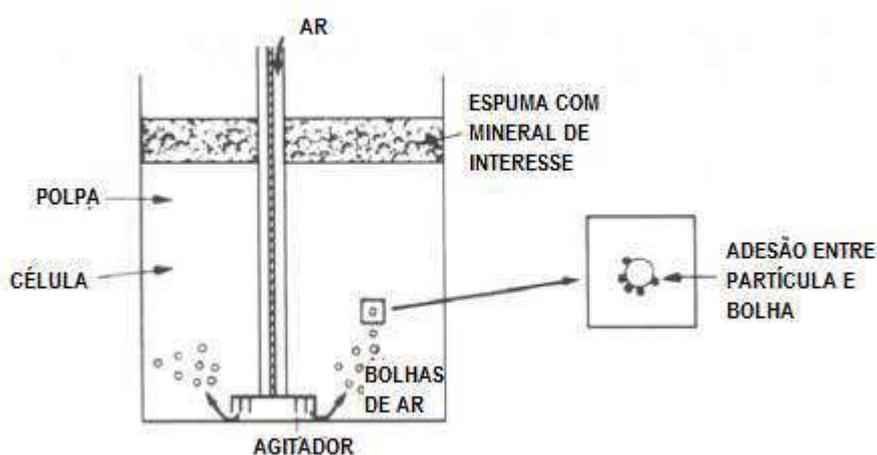


Figura 5 - Mecanismo de uma célula de flotação
Fonte: NAPIER-MUNN; WILLS (2006), adaptado.

2.5.1 PRINCÍPIOS DA FLOTAÇÃO

O mecanismo da flotação compreende 4 aspectos, sendo que o controle desses influenciará na eficiência do processo:

- Colisão partícula/bolha;
- Adesão;
- Permanência;
- Remoção.

Para promover a colisão entre partícula/bolha é necessário para que as superfícies entrem em contato com a bolha. Essa etapa é controlada pela quantidade de bolhas e o seu tamanho, concentração de sólidos e tamanho das partículas e pela hidrodinâmica condicional realizada pela ascensão da bolha. A

figura 6 ilustra as linhas de fluxo que passam pela bolha e as zonas de colisão entre a partícula/bolha (TESTA, 2016; NAPIER-MUNN; WILLS, 2006).

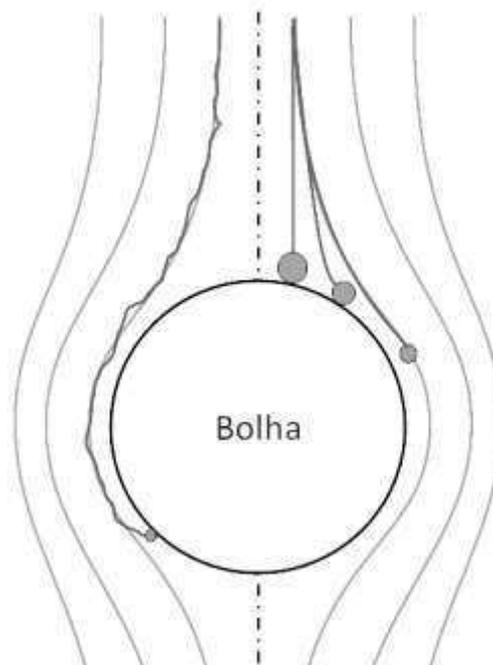


Figura 6 - Representação das colisões partícula/bolha
Fonte: TESTA, (2016) adaptado.

Após a partícula e a bolha colidirem, é necessário que haja uma força atrativa entre as superfícies para promover adesão. Isso significa que a partícula sólida deve ter caráter hidrofóbico. Na adesão, o filme de água que fica entre a partícula e a bolha vai se afinando até ocorrer sua ruptura. Dessa forma é gerada uma interface ar-sólido e ocorre a formação de um ângulo de contato entre as três fases que é diretamente relacionado a hidrofobicidade da partícula. A figura 7 ilustra esse ângulo de contato, em que quanto maior o ângulo de contato entre as fases, maior é a hidrofobicidade da superfície da partícula sólida (TESTA, 2016; NAPIER-MUNN; WILLS 2006).

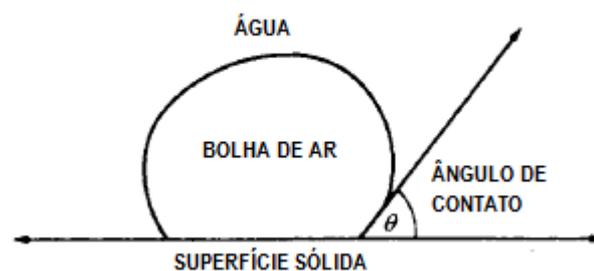


Figura 7 - Ilustração do ângulo de contato entre as 3 fases
Fonte: NAPIER-MUNN; WILS, (2006). Adaptado.

Após acontecer a colisão entre partícula/bolha e a adesão, é necessário que as forças que unem as fases sejam fortes suficientes para suportarem as condições dinâmicas, como: velocidade da bolha, fricção e turbulência. Para que a partícula não se desprenda da bolha antes de chegar à zona de espuma, comportamento chamado de destacamento.

Por fim, é necessário a coleta da partícula na zona de espuma. Quando o sistema partícula/bolha atinge a superfície, as partículas vão para a fase líquida da espuma. As partículas nessa fase podem ser retiradas por transbordo da espuma, ou retornar à polpa. O principal aspecto dessa etapa é coletar todas as partículas flotadas, evitando a contaminação (TESTA, 2016; NAPIER-MUNN; WILLS, 2006).

2.5.2 REAGENTES

Os reagentes tornam a flotação um processo potencial para ser utilizado em qualquer tipo minério, tendo em vista que a maioria dos minerais são hidrofílicos. A função dos reagentes é modificar a superfícies dos minerais, para promover a adesão partícula/bolha, ou deprimir as partículas no sistema. Dessa forma, os reagentes devem agir nos minerais de forma seletiva, criando propriedades diferenciadoras. Além disso, podem ser divididos de acordo com sua função, podendo ser: coletores, depressores, espumantes ou reguladores.

Os coletores possuem estrutura molecular singular, com uma parte polar e outra apolar. A porção polar é diversificada e pode apresentar variadas aplicações para diferentes tipos de materiais. Já a porção apolar consiste uma cadeia orgânica que varia em seu comprimento, ramificação, ou cadeias cíclicas. Os coletores em solução tendem a ionizar a sua porção polar e se aderir à superfície do mineral de interesse. Enquanto a parte apolar por ter caráter hidrofóbico, possui afinidade com a fase gasosa. Em minerais levemente solúveis, como apatita, calcita e scheelita, ácidos graxos são utilizados como coletores (MONTE; PERES, 2004).

Hanumantha e Forssberg (1991) realizaram um estudo para entender o mecanismo de adsorção de ácidos graxos em minerais levemente solúveis. Um dos estudos resultou em um gráfico de adsorção do oleato na apatita em vários valores de pH, mostrado na figura 8. Na isoterma de pH 8, observa-se uma linha vertical quando a concentração é igual a $9,0 \times 10^{-6}$ M. Os autores indicaram que

nessa concentração há precipitação de oleato de cálcio na densidade de adsorção acima de $5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Enquanto nas isotermas de pH 9, 10 e 11, mostram comportamentos semelhantes, possuindo dois níveis de platô. Portanto, a forma da isoterma não muda nesses valores, mesmo se mais sólido ou oleato forem adicionados ao sistema. Isso demonstra um limite de concentração de coletor, que deixa de ser efetivo na coleta de partículas quando atinge esse valor.

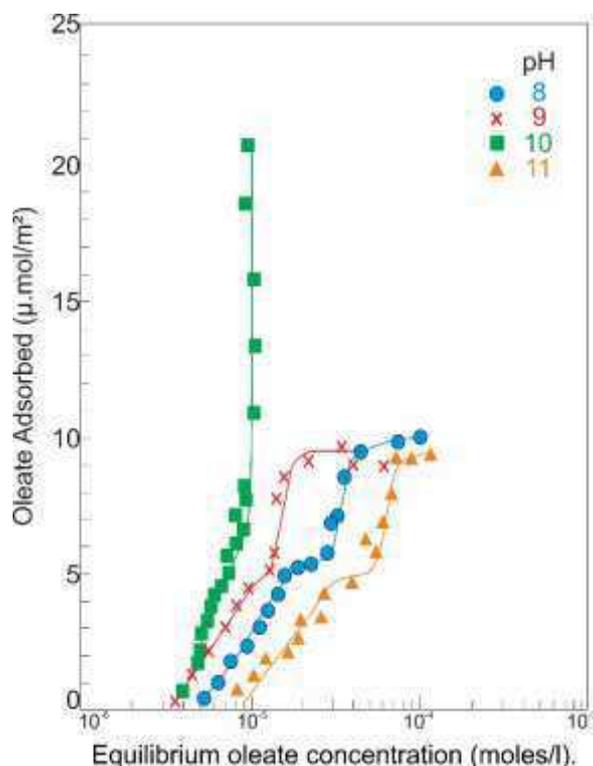


Figura 8 - Isotermas de adsorção do oleato na Apatita em vários valores de pH
Fonte: HANUMANTHA, FOSSBERG (1991). Adaptado.

Alguns trabalhos foram produzidos utilizando como coletor, o oleato de sódio. Oliveira (2010) estudou a flotabilidade da apatita e minerais de ganga provenientes do minério sílico-carbonatado utilizando oleato de sódio como coletor, nas concentrações de $4 \times 10^{-5} \text{M}$ e $5 \times 10^{-5} \text{M}$. Os resultados indicaram a possibilidade de seletividade em $\text{pH} = 9$, na ausência de depressores.

No trabalho de Biswas & Kumar (1968), foi realizado a microflotação de calcita com oleato de sódio, testando concentrações variando entre $2,35 \times 10^{-4} \text{M}$ e $9,4 \times 10^{-4} \text{M}$. Os autores indicam que em altas concentrações de oleato de sódio, decai a adsorção do coletor no mineral calcita, quando condicionado com injeção de dióxido de carbono.

O principal objetivo dos depressores é a precipitação de partículas não desejáveis na zona de transbordo. Existem diversos tipos de depressores, com mecanismos de adsorção variados. No caso do minério fosfático, o depressor mais comum utilizado é o amido de milho, ou fubá de milho, para flotação direta de apatita com ganga carbonatada. O amido é classificado como um polissacarídeo e um polímero constituído pelas moléculas α -D-glicose ($C_6H_{10}O_5$), estando na proporção de 20 a 25% de amilose (cadeia simples) e 75 a 80% de amilopectina (cadeia ramificada). O minério fosfático de Cajati/SP por exemplo, com alto teor de ganga carbonatada, a dosagem de amido é feita na proporção de 5g/t para flotação direta da apatita (WILLS; NAPIER, 2006; OLIVEIRA, 2007 apud ARAUJO *et al.*, 2006).

Os espumantes são capazes de adsorver na interface entre o ar e a água com objetivo de reduzirem a tensão superficial e conseqüentemente, gerar espuma. Podem ainda otimizar a cinética do processo, potencializando as interações na interface sólido/gás (PERES; ARAUJO, 2013).

Em geral, os espumantes possuem um grupo apolar (podendo ser um hidrocarboneto ramificado) e um grupo não iônico polar na maioria dos casos sendo OH^- (PERES; ARAUJO, 2013).

O Flotanol-D25 da Clariant, é um exemplo de espumante. Trata-se de um propileno glicol, que em pH básico tem uma fraca ionização. Além disso, ajuda na redução da bolha, reforçando a ação coletora (CLARIANT, 2018).

2.6 FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS FOSFÁTICOS

Na indústria do fosfato, a flotação é um processo fundamental, pois influencia diretamente no preço final do produto e possibilita a extração de depósitos complexos. O setor encontra diversos desafios para expansão do mercado e adequação às leis ambientais. Todas as barreiras tecnológicas fomentam o desenvolvimento de novas pesquisas na área, que resultaram em grandes avanços nos últimos anos (ZHANG *et al.*, 2010).

Comercialmente, os concentrados fosfáticos são compreendidos em duas formas: pentóxido de fósforo (P_2O_5), que possui 43,7% de fósforo, ou fosfato tricálcio $Ca_3(PO_4)_2$ que possui 20% de fósforo (OLIVEIRA, 2007).

As etapas de concentração do fosfato dependem da origem geológica e conseqüentemente, da composição do minério trabalhado. Sendo assim, rotas de beneficiamento diferentes são designadas a minérios de origem sedimentar e ígnea, além de levar em consideração a presença de impurezas como quartzo ou carbonatos, que são contaminantes. No caso de minérios de origem ígnea, a concentração é realizada em uma única etapa utilizando pH alcalino e um coletor aniônico. Já fosfatos sedimentares requerem uma etapa adicional para retirada de quartzo utilizando coletores catiônicos (ZHONG *et al.*, 1993).

Um das problemáticas na flotação de fosfato acontece em minérios com ganga carbonatada, com altos teores de calcita e dolomita. Os métodos de flotação convencionais não se aplicam nesse caso, pois as propriedades físico-químicas de superfície dos carbonatos e dos fosfatos são semelhantes. Algumas rotas de processos utilizam do método de calcinação e da lixiviação ácida para o beneficiamento do minério, como em Al-Jalamid, Arábia Saudita. Porém esse método apresenta problemas como (SIS & CHANDER, 2003):

- Alto custo das plantas de calcinação;
- Qualidade inferior do produto, devido ao processo de calcinação;
- Dificuldades técnicas para realizar calcinação em fosfatos dolomíticos;
- Alto custo energético no processo.

Uma alternativa para o beneficiamento desses minerais por meio da flotação foi desenvolvida e está sendo aprimorada por diversos estudos. O método envolve a flotação reversa de carbonatos e ocorre em duas etapas. Na primeira etapa flota-se a apatita e os carbonatos de forma conjunta, utilizando como coletor um ácido graxo, amido de milho como depressor e pH alcalino. Depois, o flotado dessa etapa é condicionado com ácidos fosfórico ou sulfúrico, para atingir pH entre 4,0 e 5,0. Em seguida, faz-se a flotação de carbonatos, obtendo no afundado um concentrado de apatita (MATIOLLO *et al.*, 2017; MATIOLLO *et al.* 2011).

Um aspecto importante para a rota desenvolvida para flotação reversa de fosfato, é que o condicionamento com ácido sulfúrico ou fosfórico promove a formação de gás carbônico na superfície das partículas de carbonato. Isso favorece a diferenciação das superfícies diante os reagentes empregados,

permitindo a seletividade entre os minerais (MATIOLO *et al.*, 2017; MATIOLO *et al.* 2011).

2.7 ENSAIOS DE MICROFLOTAÇÃO

Os ensaios de microflotação surgiram para suprir a necessidade de estudar o comportamento das espécies minerais de forma isolada na presença de diferentes reagentes.

As técnicas e equipamentos foram desenvolvidos ao longo dos anos para garantir maior facilidade na operação, alta repetibilidade e reprodutibilidade, rapidez nos testes, rigoroso controle das variáveis, menos dependência do operador. Além disso, permitir que os resultados mostrem boa correlação com ensaios de bancada.

A partir dessas necessidades, o tubo de Hallimond modificado foi desenvolvido e aprimorado para esse tipo de ensaio. O equipamento consiste em duas partes de vidro que são encaixadas, como ilustrado na figura 9, onde há injeção de gás no fundo do tubo por meio de uma placa porosa. As bolhas com as partículas coletadas sobem ao longo das paredes do tubo e após alcançarem a superfície, as partículas se depositam num reservatório de coleta. Um agitador magnético pode ser utilizado para promover a suspensão das partículas (ARAÚJO *et al.*, 2005).

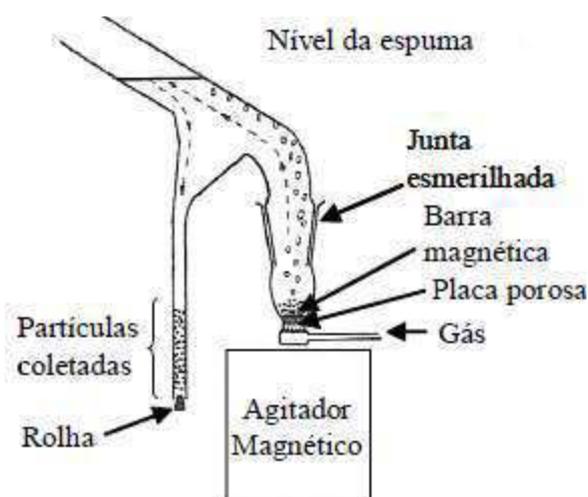


Figura 9 - Ilustração do tubo de Hallimond modificado
Fonte: ARAÚJO, *et al.*, 2005.

Para a realização de testes de microflotação, algumas padronizações devem ser feitas nas rotinas de testes para que os resultados possam ser comparados com outros trabalhos realizados. Dessa forma, podemos citar o controle de variáveis como: tempo de condicionamento e coleta, velocidade de agitação e vazão de gás.

O estabelecimento dos tempos de coleta e de condicionamento se dá pela fixação de todas as outras variáveis. Após a determinação deste tempo, ele deve ser mantido em todos os testes. Como referência, trabalhos realizados na área podem ser utilizados como base para estabelecimento dos mesmos (ARAÚJO *et al.*, 2005).

Oliveira (2007) realizou testes de microflotação para minério fosfático sílico-carbonatado utilizando o tempo de condicionamento de 7 minutos para oleato de sódio (coletor), 5 minutos para depressores, enquanto o tempo de coleta foi de 1 minuto. A patente criada por Matiolo *et. al* (2011) propõe condicionamento da polpa com injeção de bolhas de CO₂ para melhores resultados com minério fosfático. O mesmo tipo de condicionamento foi realizado para microflotação de calcita no trabalho de Biswas & Kumar (1968), utilizando os tempos de 0, 5 e 10 minutos de borbulhamento de CO₂.

A velocidade de agitação realizada pelo agitador magnético irá interferir na cinética de flotação e conseqüentemente na flotabilidade do material, devido ao arraste mecânico de partículas e diminuição da distância até a zona de coleta. A vazão de gás é outra variável que interfere na cinética de flotação, pois aumenta a quantidade de bolhas no sistema, gerando maior arraste de partículas. Isso implica na realização de testes de arraste para determinar a velocidade de agitação ideal, relacionando-a com a vazão de gás, para que partículas não sejam arrastadas quando não estão condicionadas com coletores (ARAÚJO *et al.*, 2005; TESTA, 2016). Por fim, a flotabilidade de um teste de microflotação pode ser calculada pela Equação 1 (LOPES, 2013).

$$Flotabilidade (\%) = \left[\frac{(Massa\ de\ flotado)}{(Massa\ de\ flotado + Massa\ de\ afundado)} \times 100 \right] - arraste$$

Equação 1

Oliveira (2007) utilizou a vazão de 30 ml/min nos testes de microflotação de minério fosfático para a granulometria do material entre -300µm+75µm. Já

Lopes (2013) realizou uma série de testes com diferentes coletores para determinar a flotabilidade e a eficiência de separação entre apatita, calcita e dolomita. Em todos os testes, a vazão de gás foi fixada em 40 ml/min para faixa granulométrica de $-212\mu\text{m}+75\mu\text{m}$.

Para maior confiabilidade nos resultados na determinação de flotabilidade, os ensaios são geralmente feitos em duplicata. E resultados com diferenças maiores que 5% são repetidos (LOPES, 2013).

2.8 TRABALHOS RELEVANTES

Muitos trabalhos ao longo dos anos vêm sendo desenvolvidos para criar alternativas para concentração do minério fosfático com ganga carbonatada. A proposta de usar CO_2 para flotação reversa da apatita é uma alternativa que apresenta resultados satisfatórios para concentração de P_2O_5 . Apesar de problemas operacionais em torno do processo, como a concentração de íons de Ca^{2+} na água de recirculação, a otimização dos processos é fundamental para garantir a operação de diversos empreendimentos desse segmento (MATIOLLO, 2017).

Biswas e Kumar (1968) realizaram um trabalho para investigar a influência do CO_2 na flotação de calcita utilizando oleato de sódio como coletor. Identificou-se que os melhores resultados de adsorção do coletor foram em menores dosagens de coletor e em maiores tempos de injeção de CO_2 no sistema na fase de condicionamento.

Matiolo *et al.* (2011) desenvolveram uma patente para o tratamento de minério fosfatado com ganga sílico-carbonatada, com condicionamento da polpa com ácido sulfúrico ou fosfórico e injeção de CO_2 .

Lopes (2013) realizou diversos ensaios de microflotação para testar coletores potencialmente seletivos na separação da apatita, calcita e dolomita. Em uma das etapas da pesquisa, a autora utilizou CO_2 para condicionamento e geração de bolhas na flotação do minério. Não foram encontrados resultados significativos na flotabilidade dos minerais com esses gases, porém o condicionamento com o gás gerou mudanças no pH da suspensão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados desde a preparação da amostra até os ensaios de microflotação. Primeiro foram selecionados os cristais mais puros, depois a granulometria foi adequada para a realização da caracterização e flotação.

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

Os cristais de apatita têm origem de rochas piroxênicas, de acordo com um estudo feito pela CPRM (2001), localizadas na região de Capim Grosso (BA). Atualmente, nessa região funciona um garimpo com objetivo de usar os cristais de apatita para fabricação de gemas. Há o interesse de se montar um empreendimento mineiro para fabricação de fertilizantes, porém a região possui uma grande limitação que é a baixa disponibilidade de água. A amostra inicial continha 1Kg e os cristais possuíam um tamanho em torno de 0,5 a 3,0 cm, como mostra a figura 10. Para a realização deste trabalho, fez-se necessário a preparação dessa amostra para adequar às necessidades do teste de microflotação.



Figura 10 - Amostra bruta dos cristais de apatita da região de Capim Grosso – BA.

Observou-se que alguns cristais possuíam uma quantidade significativa de impurezas vistas a olho nu de cor esbranquiçada, fugindo das características mineralógicas da fluorapatita e que poderiam interferir nos resultados dos testes. Portanto, os cristais mais puros foram separados manualmente até formar uma alíquota de aproximadamente 500g.

A figura 11 mostra a imagem de um cristal de apatita vista através de um estereoscópio. Nela, observa-se um cristal de apatita de cor predominante azul, com baixa porcentagem de impurezas.



Figura 11 - Cristal de Apatita de baixa quantidade de impureza vista em um estereoscópio.

O material proveniente da seleção manual das amostras foi moído em um moinho de porcelana no Laboratório de Tratamento de Minérios da Universidade Federal de Minas Gerais. O tempo de moagem foi de 5 minutos. Após isso, o material foi bitolado em duas peneiras, de 300 μ m e 75 μ m. O material retido na peneira de 300 μ m retornou para o moinho para ser moído novamente por 5 minutos e reclassificado. Já o material passante na primeira peneira e retido na de 75 μ m foi reservado, pois foi o material de interesse para os testes. O passante da peneira de 75 μ m foi guardado e não será utilizado neste trabalho.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Uma amostra de 30 gramas da apatita com granulometria +75 μ m-300 μ m foi enviada para o Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET-MG com objetivo da realização do teste de fluorescência de raio-x para verificar os teores contidos nessa amostra. Dessa forma, seria possível verificar se essa amostra realmente se aproxima da pureza.

3.3 PREPARAÇÃO DE REAGENTES

A água destilada foi utilizada na microflotação para o preparo de todas as soluções. Além disso, foi realizada a saponificação do ácido oleico e posteriormente o preparo da solução com oleato de sódio. Uma solução com o espumante Flotanol-D25 da empresa CLARIANT também foi preparada.

3.3.1 SAPONIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

A saponificação do Ácido Oleico foi feita da seguinte forma:

- Pesou-se 7,6 gramas de ácido oleico em um béquer;
- Pesou-se 15 gramas de água destilada em um béquer;
- Adicionou-se as 15 gramas de água no ácido oleico sob forte agitação por 1 minuto;
- Adicionou-se 28,5 ml de solução de NaOH (1M);
- O conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 1 litro;
- O balão volumétrico foi completado com água destilada até o menisco;
- Foi obtida a solução de oleato de sódio na concentração de $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Após a saponificação, foi realizada a diluição do coletor nas concentrações pré-definidas.

3.3.2 DILUIÇÃO DA SOLUÇÃO DE OLEATO DE SÓDIO

Para a solução de $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, o seguinte passo foi realizado:

- Um volume de 5 litros de água destilada foi medido em um balde;
- 6,6 ml de solução de oleato de sódio ($5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) foi adicionado com o auxílio de uma pipeta;
- O conteúdo foi agitado por um bastão de vidro.

Para a solução de $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, o seguinte passo foi realizado:

- Um volume de 1 litro de água destilada foi adicionado a um balão volumétrico de 2 litros;
- 0,8ml de solução de oleato de sódio ($5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) foi adicionado com o auxílio de uma pipeta;
- O volume do balão foi completado com água destilada até atingir o menisco.

- O conteúdo foi agitado por um bastão de vidro.

3.3.2 PREPARAÇÃO DO ESPUMANTE FLOTANOL-D25

- Mediu-se 3,33 Litros de água destilada em um balde;
- Foi adicionado 0,1 ml de Flotanol-D25 com auxílio de uma pipeta;
- O conteúdo foi agitado por um bastão de vidro.

3.4 TESTE DE MICROFLOTAÇÃO

Os testes de microflotação foram realizados no Laboratório de Química do CEFET-MG Unidade Araxá e no laboratório de Tratamento de Minérios da mesma instituição. A unidade experimental de microflotação é constituída por um tubo de Hallimond modificado com volume de polpa de 140ml, fabricado pela ADONEX, ligado a tubulação de gás. Um rotâmetro de precisão $\pm 1 \text{ cm}^3/\text{min}$ foi utilizado para o controle de vazão. Uma barra magnética ficava no fundo do tubo para condicionamento e agitação da polpa com auxílio de um agitador magnético, como mostra a figura 12.

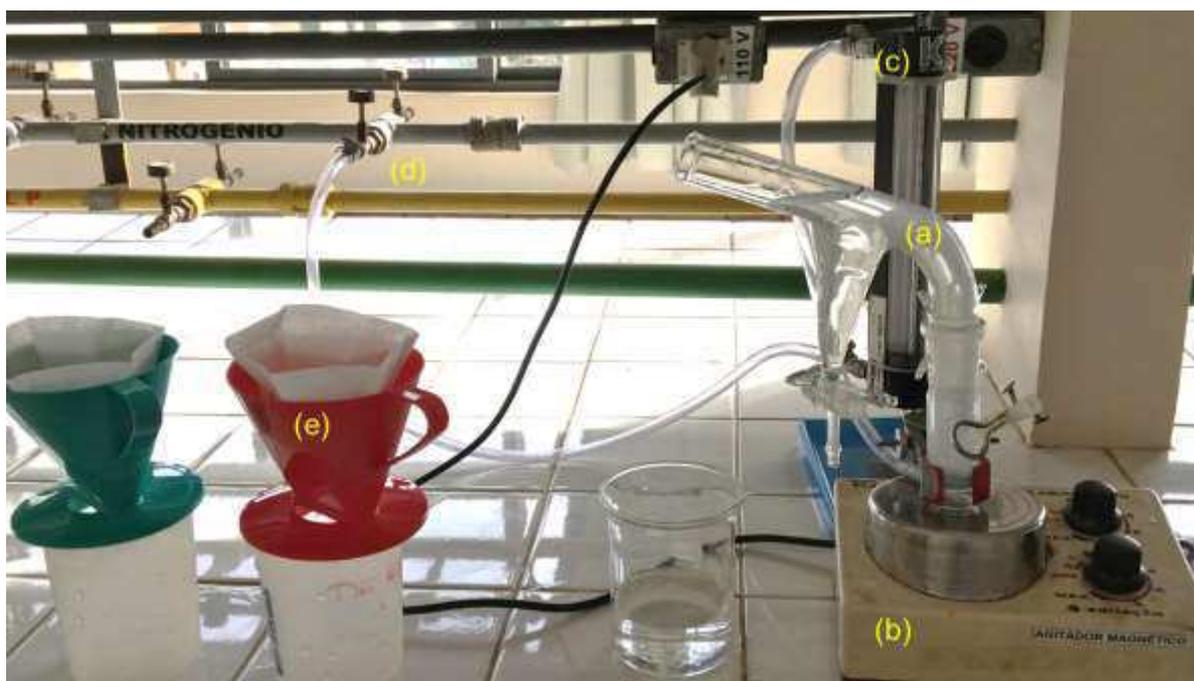


Figura 12 – Unidade experimental de microflotação. (a) Tubo de Hallimond Modificado, (b) Agitador Magnético, (c) Rotâmetro, (d) Saída de gás e (e) Filtros coletores de flotado e afundado.

No geral, cada teste de microflotação utilizou a quantidade de $1 \pm 0,001$ gramas de apatita pesada previamente em balança analítica. Os filtros de papel

que coletavam o flotado e o afundado de cada teste, eram da marca Melitta (Figura 13-e) de porosidade $40\mu\text{m}$. A massa de flotado foi calculado pela subtração da massa do filtro após a secagem na estufa pela massa do filtro pesada previamente. O pH foi medido através de um pHmêtro da marca HANNA com eletrodo de vidro.

De forma geral, cada teste seguiu os seguintes passos:

- Filtros vazios foram identificados e levados a estufa à 70°C durante 24 horas;
- Os filtros vazios foram pesados e reservados;
- 1 grama de apatita foi pesada em um recipiente de plástico com tampa;
- A solução preparada foi adequada ao pH do teste com auxílio de soluções de HCl e NaOH com concentração de 1% ambas;
- A apatita foi depositada no fundo do tubo de Hallimond juntamente com 50 ml de solução pré-preparada em forte agitação por 2 minutos;
- Em casos em que havia coletor na amostra, ainda se esperou o tempo de condicionamento de mais 5 minutos;
- Após os dois minutos, selecionou-se uma agitação menor e foi adicionada a quantidade de 90ml de água, completando 140 ml de solução dentro do tubo;
- O gás era ligado na vazão de 20ml/min;
- Foi cronometrado 1 min a partir do momento que o gás começava a borbulhar no fundo do tubo.
- O gás e o agitador eram desligados;
- O flotado e o afundado eram coletados em filtros diferentes e levados à estufa a 70°C durante 24 horas;
- Nos casos do gás CO_2 e do ar atmosférico, o líquido que passava pelo filtro era reservado em um béquer para medir o pH.
- Os filtros eram pesados e o cálculo da flotabilidade era realizado.

3.4.1 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares visaram obter a dosagem adequada de coletor, visando a comparação dos efeitos do tipo gás na flotabilidade. Portanto,

esperava-se uma concentração de reagente onde a flotabilidade da apatita não ultrapasse maior que 90% em toda faixa de pH testada. Dessa forma é possível verificar o efeito das variáveis na flotabilidade. Em todas as concentrações, foram realizadas duplicatas para comparar os resultados. Se o desvio fosse maior que 5%, o teste em questão era repetido. Senão, o valor adotado era a média do primeiro teste e sua duplicata. Os testes seguiam os passos descritos na seção 3.4 e foram realizados com gás nitrogênio, dióxido de carbono e ar atmosférico na vazão de 20ml/min. A vazão foi escolhida com base no artigo de ARAUJO *et al.* (2005). Os autores afirmaram que essa vazão de gás é suficiente para coleta das partículas e geração das bolhas, bem como minimizar a turbulência no sistema. Essa faixa de vazão também era o menor valor possível em que o rotâmetro conseguiria medir com precisão.

Foi testado também, a possibilidade de utilizar o espumante Flotanol-D25 da CLARIANT com objetivo de diminuir a tensão superficial líquido/gás e deixar o tamanho das bolhas mais homogêneos.

Dessa forma testou-se as soluções de oleato de sódio com concentrações de 5×10^{-5} mol/l e 2×10^{-5} mol/l e a solução de Flotanol-D25 na concentração 30 ppm.

3.4.2 TESTES COM GASES

Primeiramente, foram realizados testes com nitrogênio, dióxido de carbono e ar atmosférico com água destilada e sem reagente algum. A faixa de pH testada foi do 4 ao 12. A intenção era verificar possível efeito do CO₂ na capacidade de depressão da apatita, levando em conta que no trabalho de MATIOLO, *et al.* (2015) a flotação da apatita é reversa.

Após escolher uma concentração de 2×10^{-5} mol/L com base nos testes preliminares, a microflotação de apatita foi realizada com os três tipos de gases com vazão de 20ml/min na faixa de pH 4 ao 12. O pH depois do teste também foi medido, pois esperava-se quantificar as variações nessa medição.

Os valores de flotabilidade com uso dos diferentes gases foram calculados de acordo com a média do teste original e sua duplicata, considerando a razão entre a massa flotada e a soma da massa flotada e afundada. Após isso, comparados de acordo com os cenários em questão. Além disso, a variação de pH da solução antes e após a microflotação foi medida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados atingidos neste trabalho são divididos em três seções. A primeira relacionada a preparação de amostra, a segunda a respeito da caracterização e a terceira apresenta os resultados da microflotação nos cenários propostos.

4.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Após seleção dos cristais mais puros de apatita, a massa de material obtida foi de $481,68 \pm 0,01$ gramas. A figura 13 mostra os cristais após sua seleção. É possível observar que a cor predominante é azul, característico da fluorapatita, já discutido por Straaten (2002), como predominantes em depósitos de origem ígnea e metamórficas. O que confere com a geologia característica do depósito, relatado pelo CPRM (2001).



Figura 13 - Cristais de apatita após a seleção.

Obteve-se uma alíquota de $163,46 \pm 0,01$ gramas da fração $+75\mu\text{m}-300\mu\text{m}$. Essa alíquota foi suficiente para realização do cronograma de testes e para a caracterização do material. Desta forma, $30,00 \pm 0,01$ gramas desse material foram enviados para caracterização no Departamento de Materiais do CEFET-MG. E com $133,46 \pm 0,01$ gramas desse material, foram realizados os testes de microflotação.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRA

A tabela 2 esboça a caracterização da amostra de apatita realizada por fluorescência de Raio-X. Os resultados do teor de P_2O_5 indicam que a amostra está com elevada pureza, com o valor de 36,77%, já que o teor máximo em uma fluorapatita é de 42% de acordo com Straaten (2002). Mais da metade da amostra é composta por CaO, que também é constituinte da apatita. Outro aspecto positivo em relação a amostra, é o baixo teor de SiO_2 , já que minerais sílico-carbonatados interferem diretamente na flotabilidade da apatita segundo Oliveira (2007).

Tabela 2 - Resultados da fluorescência de Raio-X.

	CaO	P_2O_5	SiO_2	SO_3	ThO_2	SrO	Y_2O_3
Teor (%)	58,16%	36,77%	4,18%	0,74%	0,08%	0,05%	0,02%

4.3 RESULTADOS DA MICROFLOTAÇÃO

A flotabilidade da apatita possui uma literatura muito vasta para diversos reagentes, bem como uma ampla faixa de pH. Porém, os trabalhos relacionados às interações que o dióxido de carbono faz especificamente com a apatita, ainda são escassos. Isso dá oportunidade para investigações em diversos cenários de reagentes, bem como para testar minerais com diferentes origens geológicas.

A amostra de apatita utilizada neste trabalho foi pouco estudada, tendo em vista a baixa disponibilidade de água na região de Capim Grosso (BA), que inviabilizaria qualquer rota de beneficiamento conhecida atualmente. Porém, trata-se de uma amostra com indícios de pureza. Ou seja, as tendências observadas neste teste podem servir de base para o estudo de outras apatitas.

O intuito desta investigação é ser o princípio de uma série de estudos no CEFET-MG frente a flotabilidade e as interações que os gases podem realizar na superfície dos minerais que compõe o minério fosfático. Os dados serão apresentados individualmente para cada gás e em tópico seguinte, comparados.

4.3.1 TESTES PRELIMINARES

Primeiramente, foi testado o espumante Flotanol-D25 para tentar diminuir a tensão superficial e conseqüentemente, o tamanho das bolhas. Os resultados desses testes, mostrado na figura 14 não foram satisfatórios, pois o espumante em questão demonstrou potencializar a coleta da apatita. Sendo que em pH 12, a flotabilidade ultrapassou 90%. Esse resultado tem a ver com a composição

desse reagente, relatado na seção 2.5.2 deste trabalho. Portanto, o uso de espumante nos outros testes foi descartado.

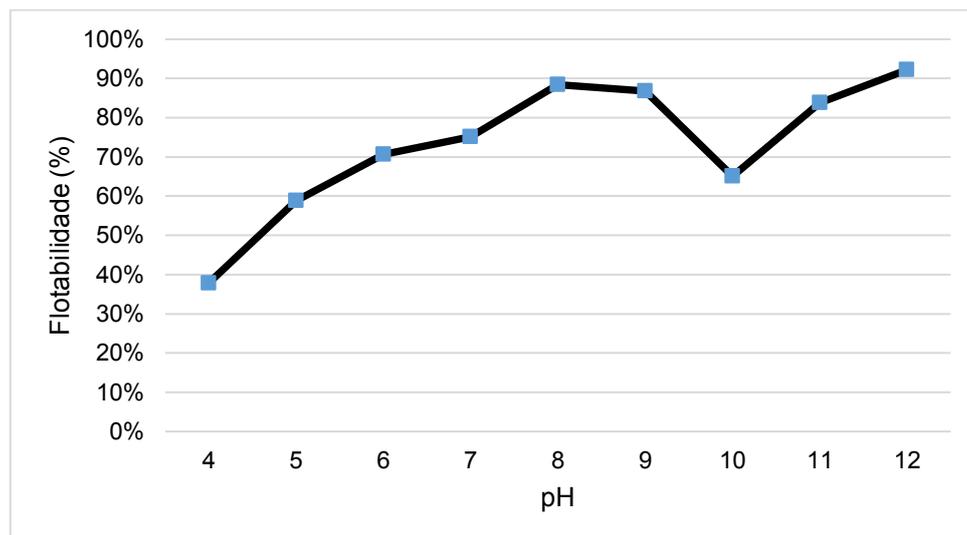


Figura 14 - Teste com Flotanol-D25 30ppm.

O segundo teste preliminar teve objetivo de encontrar uma concentração de coletor que não se potencializa a coleta acima de 90% em ampla faixa de pH, porque a comparação de resultados seria mais difícil de ser observada. A concentração inicial teve como base o trabalho de Oliveira (2008), em que a concentração de oleato de sódio foi de 5×10^{-5} mol/l, onde a flotabilidade máxima não ultrapassou 90%.

Porém, os resultados mostrados na figura 15 demonstram que a apatita tem flotabilidade acima de 95% na maioria dos pH testados. Nesse cenário, a concentração de 5×10^{-5} mol/l não seria interessante para este trabalho, pois poderia dificultar a análise do efeito do tipo de gás na flotabilidade da apatita.

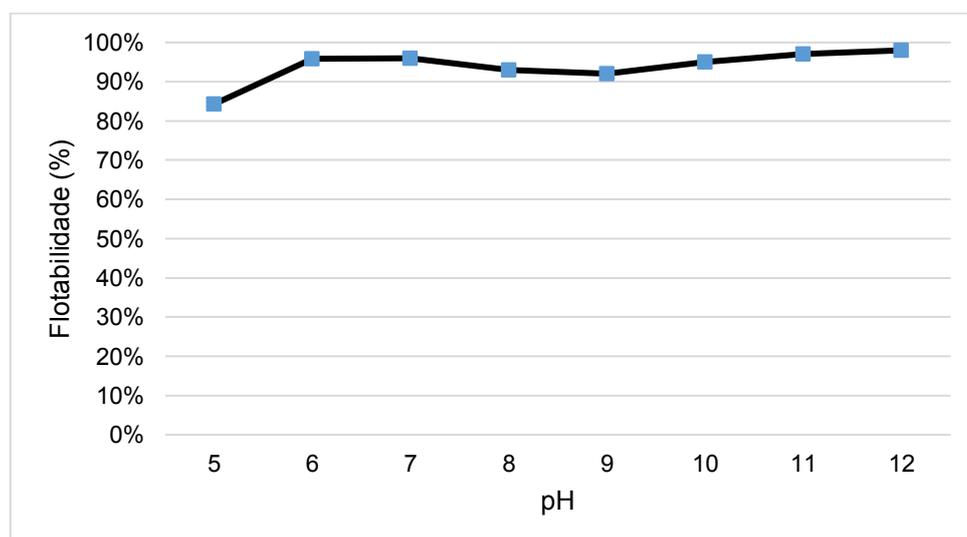


Figura 15 - Flotabilidade da apatita com oleato de sódio na concentração 5×10^{-5} mol/l.

Nos testes seguintes, testou-se a concentração de 2×10^{-5} mol/l para apatita. Os resultados obtidos estão descritos na seção 4.4.2, pois essa foi a concentração escolhida para realização de testes com outros gases.

4.3.2 TESTES COM NITROGÊNIO

O primeiro teste foi realizado com o gás nitrogênio e água destilada, sem a adição de reagentes, e os resultados estão apresentados na figura 16. Nesse caso, esperava-se encontrar uma baixa flotabilidade, levando em consideração o caráter hidrofílico da apatita e que o nitrogênio é um gás inerte no sistema. Porém, ao contrário do que se esperava, os resultados mostraram uma tendência hidrofóbica dessa apatita. Em pH 7 a flotabilidade foi próxima a 45%. Esse aspecto foi observado também ao longo dos outros testes e será discutido na seção 4.3.5.

Nos testes com a dosagem de 2×10^{-5} mol/l de oleato e com o gás nitrogênio, mostrados na figura 17, observou-se a ação do coletor na amostra, que potencializou a coleta, atingindo valores de flotabilidade de até 93% em pH 11 e pH 5. O pH 4 foi o pior cenário dos testes, mas ainda sim atingiu uma alta flotabilidade de 85%. Os valores encontrados possibilitam a comparação de resultados com outros gases, por ter atingido valor máximo igual a 93%, deixando os resultados mais seguros.

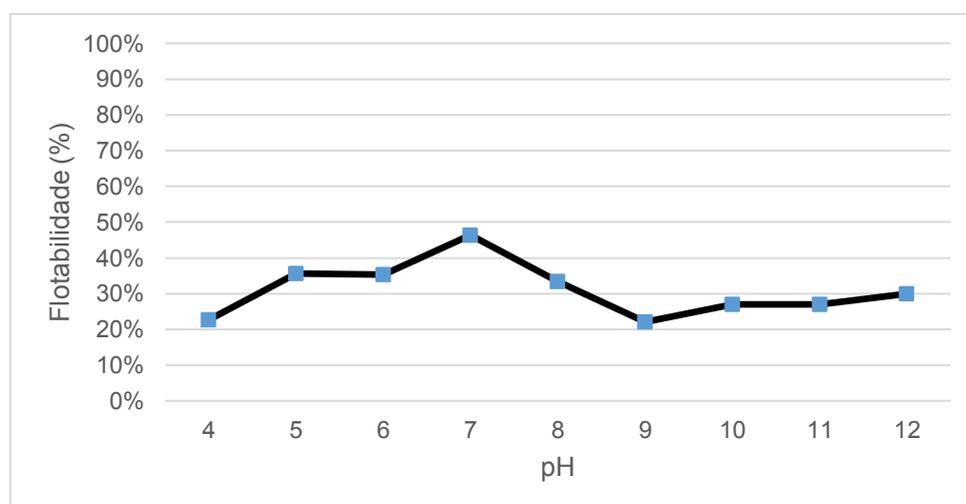


Figura 16 - Flotabilidade sem reagentes com gás nitrogênio

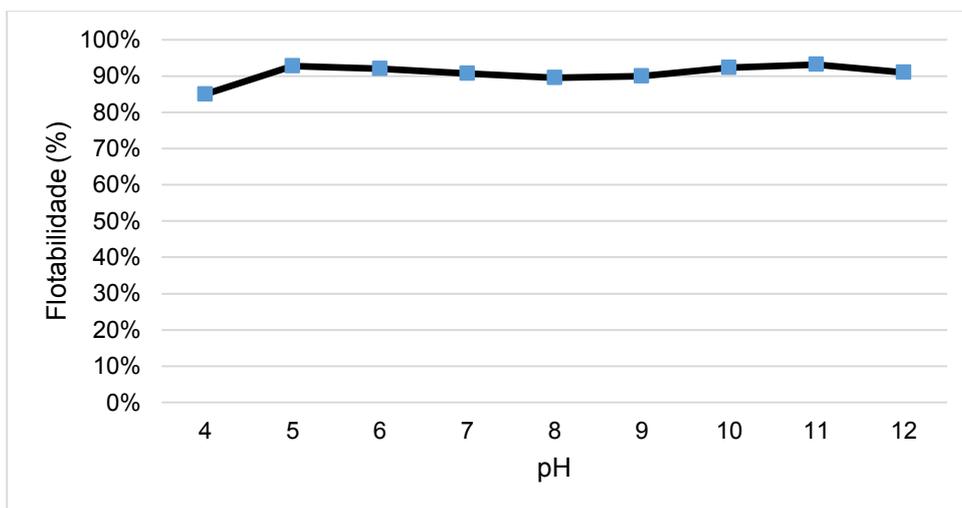


Figura 17 - Flotabilidade da Apatita com concentração de 2×10^{-5} de oleato de sódio e gás nitrogênio.

4.3.3 TESTES COM AR ATMOSFÉRICO

Os ensaios com o ar atmosférico visaram avaliar o efeito do gás que é utilizado na flotação industrialmente e, além disso, comparar o desempenho do ar com o nitrogênio, que é utilizado na microflotação por ser inerte, segundo Araújo *et al.* (2005). Outro ponto, é que segundo Biswas e Kumar (1968), o gás carbônico influencia na flotabilidade dos minerais contidos no minério fosfático. O fato de o ar atmosférico conter diversos gases misturados, poderia interferir diretamente na recuperação de apatita.

Os resultados com ar atmosférico sem a utilização de coletores estão ilustrados na figura 18. Em pH 4 a apatita teve menos de 15% de flotabilidade. Porém, em pH 6, a apatita registrou flotabilidade próxima de 40% indicando que a mesma estava com superfície hidrofobizada sem a adição de qualquer coletor. Esse comportamento também foi observado nos outros gases.

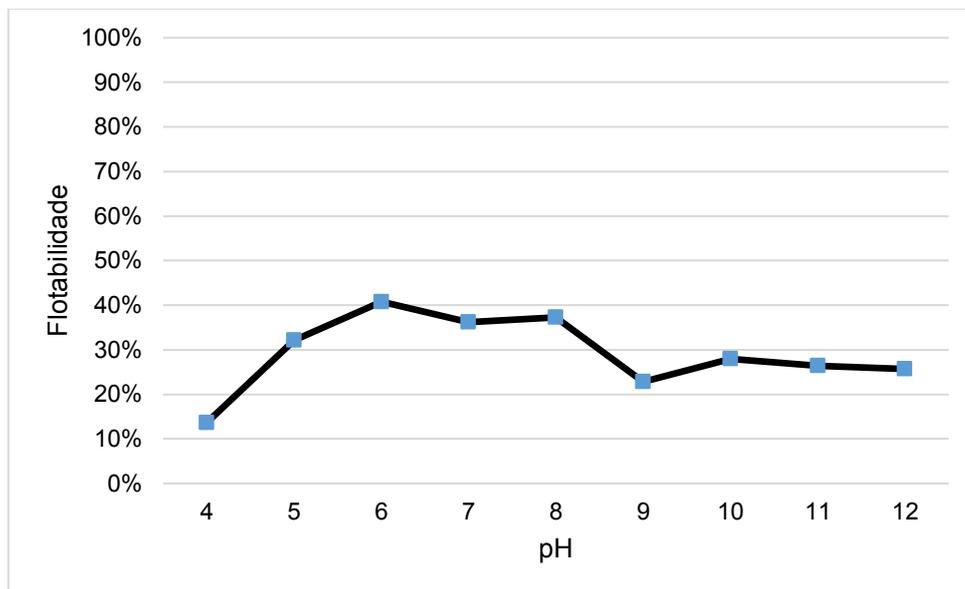


Figura 18 - Testes com ar atmosférico se coletor.

Os resultados dos testes realizados com ar atmosférico e coletor, expressos na figura 19 indicaram que a flotabilidade da apatita foi potencializada, tendo seu menor valor próximo a 68% em pH 4. A partir desse pH, os valores de flotabilidade ficaram acima de 90%, o que dá indícios de que os resultados com nitrogênio e ar atmosférico apresentam as mesmas tendências de flotabilidade.

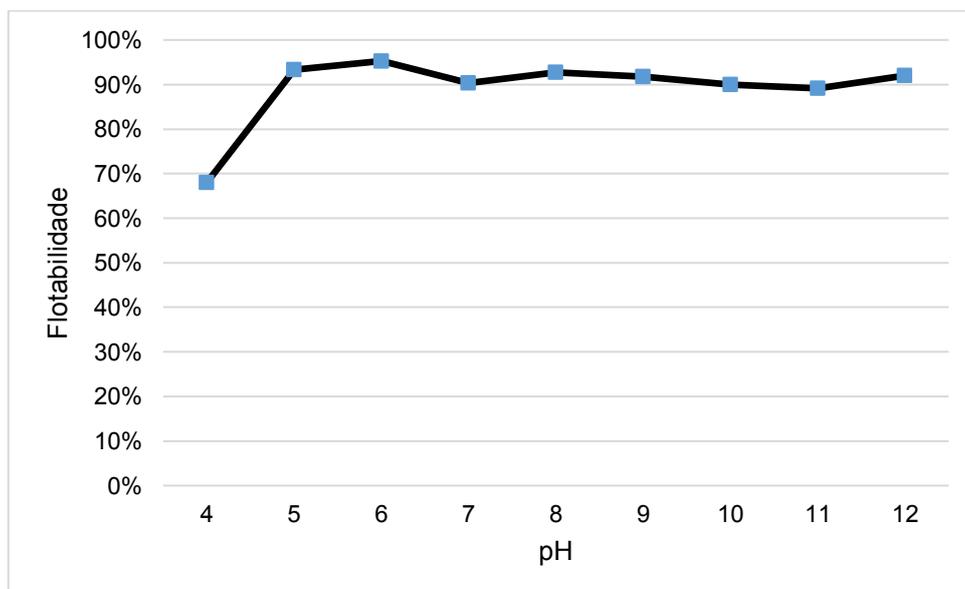


Figura 19 - Flotabilidade com ar atmosférico e oleato de sódio $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Em relação a possíveis variações de pH que o ar poderia causar na polpa, o pH foi condicionado ao valor desejado antes do teste e era medido após o teste. A figura 22 mostra os resultados de antes e depois dessa medição. É

possível perceber que em geral, o pH manteve-se com os mesmos valores. Em relação aos valores de pH 4, 5, 6 o pH final medido foi maior que o ajustado antes do teste. Foi relatado por Hanumantha Rao *et al.* (1990), que a apatita tem maior solubilidade nas faixas mais ácidas de pH, ilustrada na figura 21. O mesmo se aplicou nos resultados deste trabalho, já que nas faixas mais ácidas a flotabilidade da apatita foi menor, de maneira geral.

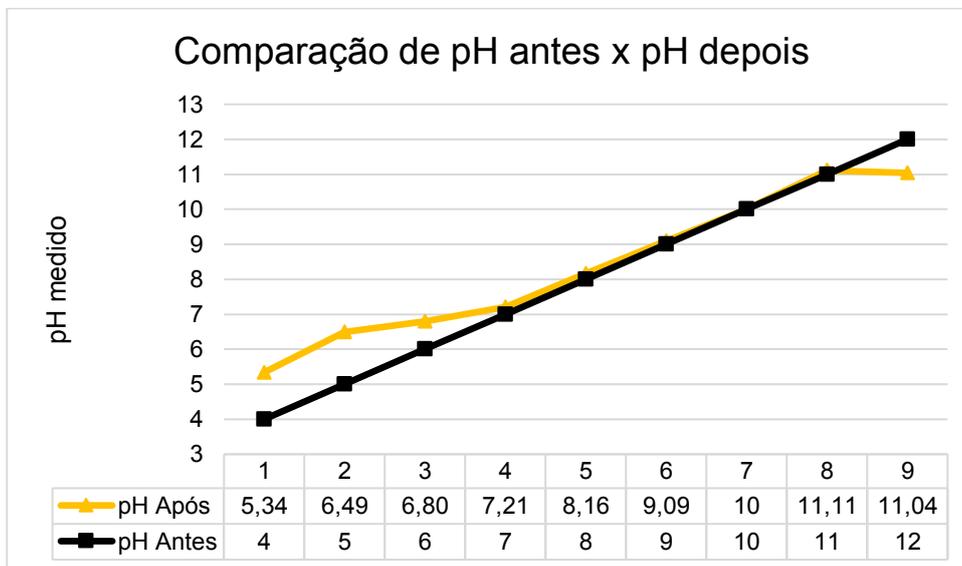


Figura 20- Comparação do pH antes e depois da microflotação com coletor e ar atmosférico.

Outro ponto relevante na flotabilidade da apatita, diz respeito ao efeito do aumento dos íons de cálcio na flotação da apatita. Os íons de cálcio são capazes de interagirem com o oleato e formarem um composto insolúvel. Dessa forma, uma concentração menor de coletor fica disponível para adsorver na superfície do mineral. Tal fato pode ser observado no trabalho de Matiolo (2017), em que se avaliou os efeitos dos íons de Ca^{2+} na flotação de calcita com gás carbônico e ácidos graxos. Os resultados comprovaram que o aumento dos íons de Ca^{2+} tem potencial de reduzir a seletividade do processo de flotação. E pode ser a explicação pela flotabilidade a apatita ser de 67% em pH 4.

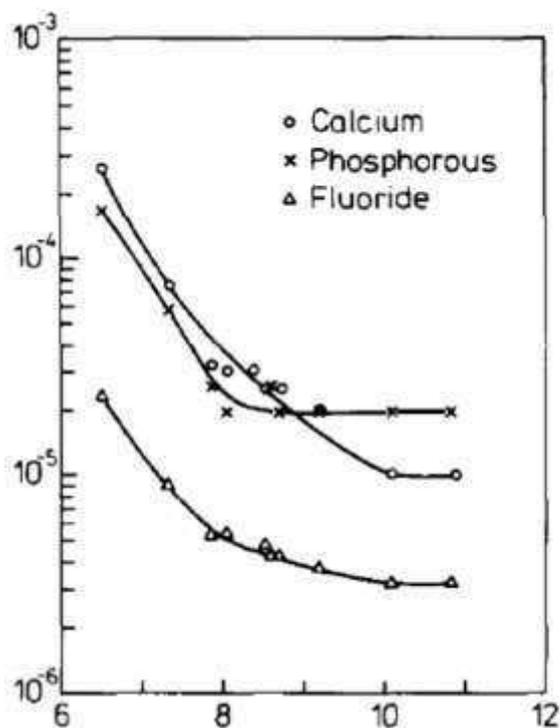


Figura 21 - Solubilidade da apatita em função do pH.
Fonte: Modificado de Hanumantha Rao et al. (1990).

4.3.4 TESTES COM DIÓXIDO DE CARBONO

Em relação aos testes sem reagentes e com uso de dióxido de carbono, a flotabilidade manteve-se abaixo de 25%, com exceção do teste em pH 12, em que a recuperação atingiu 43%. Os resultados são mostrados na figura 22. Apesar de os valores obtidos serem menores que os testes com nitrogênio, a flotabilidade da amostra atinge um valor maior que o esperado para apatita, tendo em vista que o mineral em geral é hidrofílico.

Os testes com a utilização de coletor estão apresentados na figura 23. A flotabilidade em geral cresce com o aumento do pH, tendo melhor desempenho no pH 8, com 95,5%. Já em pH 4, 68% da amostra foi para o flotado, sendo o menor valor obtido.

Como o dióxido de carbono reage dentro da polpa, esperava-se que o gás pudesse influenciar no pH. Essa hipótese foi comprovada através das medidas de pH após a realização dos testes. A figura 24 mostra esses resultados. Com exceção do teste em pH 4, é explícito a redução de pH nos outros testes.

A explicação está ligada ao fato que o dióxido de carbono em água pode resultar em ácido carbônico em equilíbrio químico. A presença desse ácido na polpa pode influenciar diretamente nesses valores medidos.

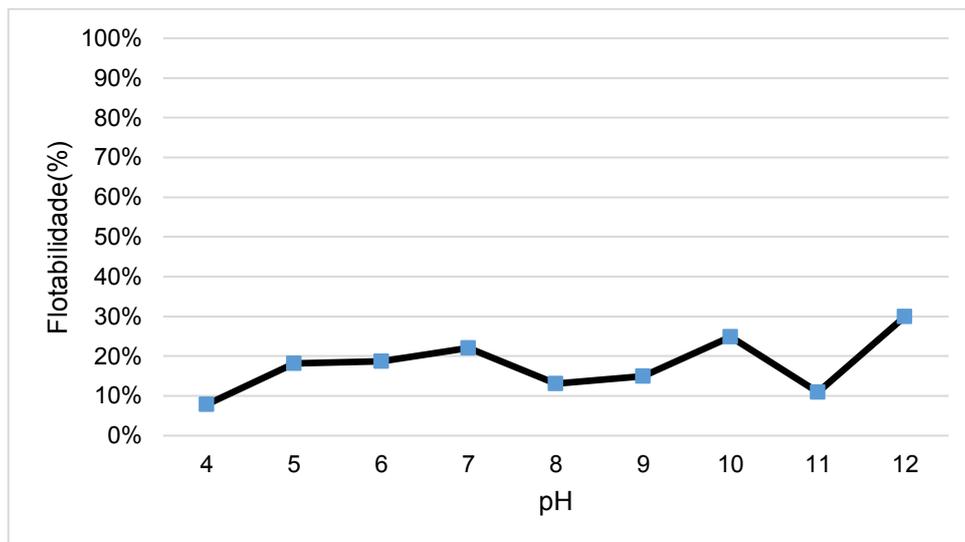


Figura 22 - Teste com dióxido de carbono sem coletor.

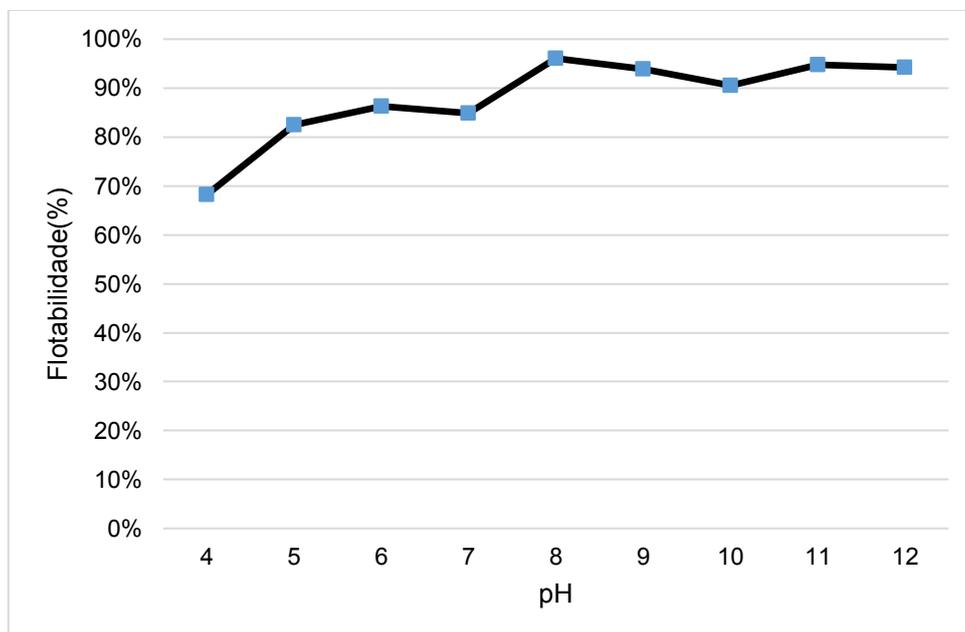


Figura 23 - Teste com dióxido de carbono e com coletor.

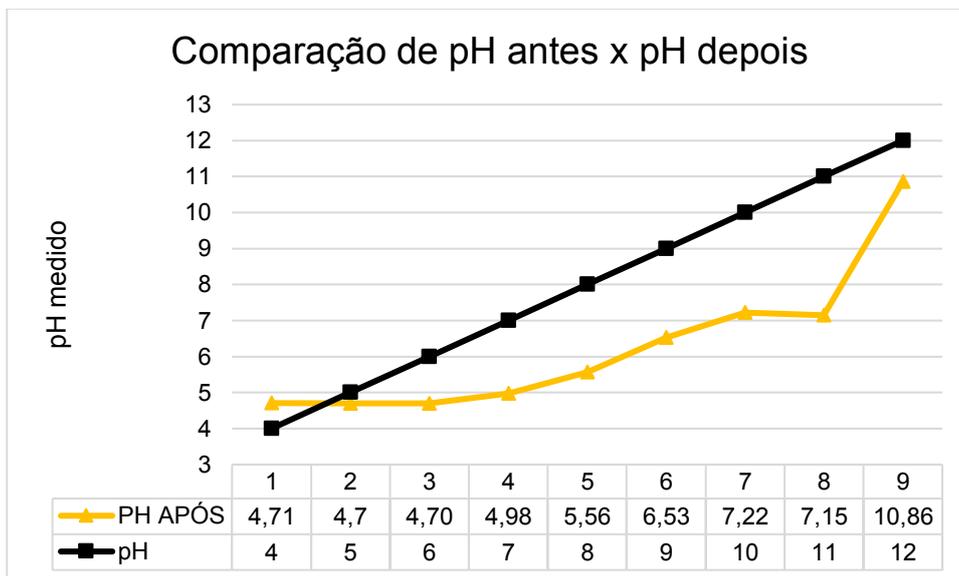


Figura 24 - Comparação do pH antes e depois dos testes com CO₂ e coletor.

4.3.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS GASES

A comparação dos efeitos da injeção de gás na flotabilidade da apatita foi possível a partir do princípio de que a mesma amostra foi sujeita a um cenário em que todas as variáveis foram fixadas, com exceção do gás injetado. Só assim foi possível avaliar o efeito do mesmo.

A figura 25 reúne os dados das microflotações sem reagentes para os diferentes gases. Ainda que a apatita nos testes em geral teve comportamento atípico de hidrofobicidade, os resultados comprovam que a injeção de dióxido de carbono interfere diretamente na recuperação de apatita no flotado. Comparada aos outros gases nesse cenário, a apatita flotou menos na presença de CO₂ que com o nitrogênio, que é um gás inerte no sistema. Portanto, os resultados estão de acordo com a patente dos autores Matiolo *et al.* (2011), em que o CO₂ tem potencial para flotação reversa de apatita. O que também foi confirmado em estudos posteriores como o estudo feito por Matiolo *et al.* (2015).

É importante ressaltar que até a realização deste trabalho, não foram encontrados estudos de flotabilidade para a amostra de apatita utilizada nem do caráter hidrofóbico desse mineral, cujo os resultados apontaram. Portanto é preciso ser estudada por meio de ângulo de contato, mineralogia e medido o seu potencial zeta. Além disso não é descartada a possibilidade de uma contaminação da amostra de apatita por parte dos garimpeiros na extração dos

crystalais, como por exemplo a adição de algum produto na tentativa de realizar algum tipo de polimento na fabrica o da gema.

Em geral, a adição de coletor nos cenários propostos potencializou a flotabilidade da apatita independente do gás utilizado. A figura 26 compara esses resultados. A flotabilidade da apatita foi menor com o uso de CO₂ para o pH abaixo de 7. Enquanto nos valores de pH acima de 7, percebe-se que as recupera es de apatita assumem valores não muito distintos, portanto não   possível concluir que a injeção de gás interferiu nesses valores a partir desses resultados. Também levando em considera o uma possível influência do ar atmosférico na flota o, não   possível perceber tal fato a partir do momento em que os resultados obtidos se assemelham em parte (exceto pH 4) com os resultados com o gás nitrogênio.

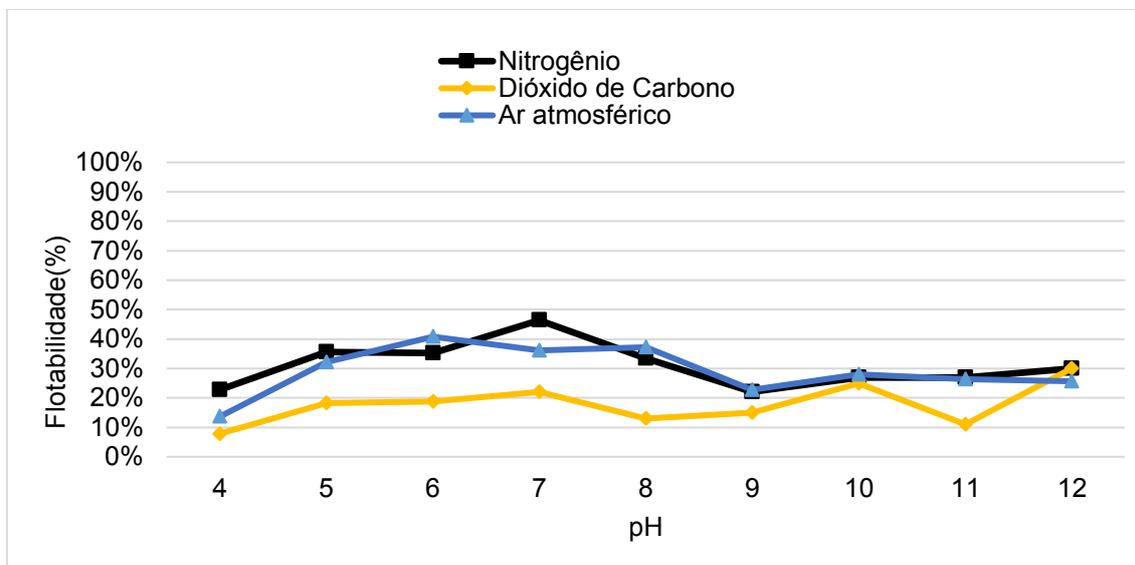


Figura 25 - Compara o das flotabilidades para os gases injetados sem coletor.

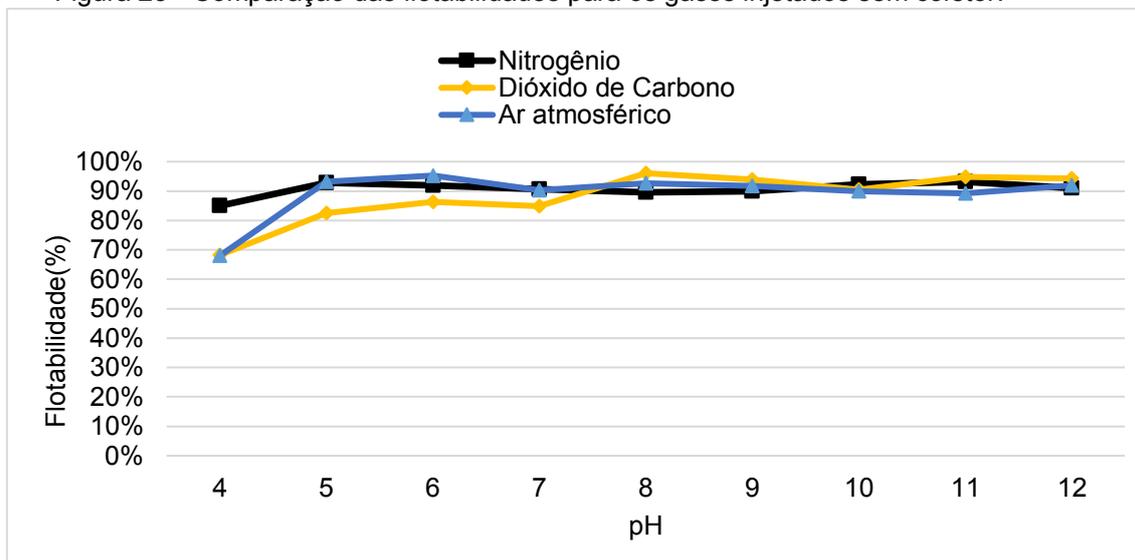


Figura 26 - Compara o das flotabilidades para os gases injetados com coletor.

Tendo em vista que a microflotação foi realizada em cenários semelhantes, mudando apenas os gases, é possível comparar os resultados e verificar os indicativos que mostram a influência do gás na microflotação de apatita. Esse indicativo foi confirmado pelos resultados obtidos nos experimentos. Dessa forma, este trabalho pode servir como referência para estudos futuros de ensaios de microflotação de outros minerais que compõe o minério fosfático, bem como a utilização de outros reagentes.

5. CONCLUSÃO

O estudo de soluções no beneficiamento de minérios de baixo teor é fundamental para o desenvolvimento tecnológico mineral e longevidade de um empreendimento mineiro. A flotação dos minérios fosfáticos ainda tem muito a ser explorada e conhecida, tendo em vista a infinidade de reagentes em potencial e nos métodos de concentração, como por exemplo a flotação direta ou reversa da apatita.

Este trabalho, portanto, contribui com o alicerce da linha de pesquisa relacionada a flotação de fosfato e utilização de CO₂. A semelhança entre as superfícies dos minerais de apatita e dos minerais carbonatados demandam maiores estudos, para que se criem os mecanismos necessários para diferenciação dos mesmos. E dessa forma, o trabalho realizado pode ser feito de forma semelhante com apatitas e calcitas de outras regiões e com outros reagentes.

A amostra de apatita utilizada neste trabalho obteve um comportamento inesperado, pois apresentou características hidrofóbicas. Como não existem muitos estudos a respeito dessa apatita em específico, o conhecimento a fundo da sua composição e características ainda são desconhecidas. Portanto, existem duas hipóteses para ter apresentado tal característica. O primeiro está ligado a uma possível contaminação dos cristais de apatita. A outra possibilidade é que essa apatita realmente possua tendências hidrofóbicas e para isso ser comprovado, seria necessário um estudo a respeito do ângulo de contato na interface e realização da mineralogia de uma amostra não contaminada.

Apesar de a apatita não apresentar o comportamento esperado e semelhante a outros minerais de apatita já pesquisados, o trabalho permitiu avaliar a influência do CO₂ na flotabilidade da apatita. Na maioria dos cenários, a flotabilidade da apatita diminuiu com a injeção desse gás em determinadas faixas de pH. Portanto, foi possível comparar e concluir que o gás injetado influencia diretamente na recuperação da apatita. Além disso, o CO₂ reduziu o pH de polpa à medida que foi borbulhado.

Tendo em vista os processos industriais de beneficiamento, o CO₂ usado de forma pura pode ser muito oneroso para ser utilizado em larga escala em uma usina de beneficiamento. Isso dá a oportunidade para estudar a possibilidade de

utilizar CO₂ e o ar atmosférico misturados na flotação e as influências e os benefícios que podem agregar ao processo.

Os testes de microflotação, por terem grande repetibilidade, permitem uma investigação em que se é possível descobrir tendências e indicadores. Este trabalho além de contribuir com a pesquisa da flotação de fosfato, deixa a infraestrutura necessária disponível para realização de outros testes de microflotação no laboratório do CEFET-MG. Isso possibilitará que inúmeras pesquisas relacionadas aos mais diversos tipos de minerais sejam feitas.

6. REFERÊNCIAS

- ABOUZEID, A. M. **Physical and thermal treatment of phosphate ores.** *International Journal of Mineral Processing*, v. 85. p59-84. 2007.
- ANDA (Associação Nacional para Difusão de Adubos) **Evolução do consumo aparente de N, P, K e Total de NPK no Brasil.** 2017. Fonte: <http://www.anda.org.br>
- ARAUJO, A., GALERY, R., VIANA, P. R., & ARENARE, D. S. **Revisitando as técnicas de avaliação de flotabilidade: uma visão crítica.** XXI - ENTMME. 2005.
- BARROS, L. A. **Flotação de Minérios Fosfáticos.** Em A. P. CHAVES, *A flotação no Brasil* (pp. 116-154). 2013. Cubatão, SP: Oficina de Textos.
- BISWAS, A. K., & KUMAR, V. Y. **Influence of Carbon Dioxide in the Calcite-Sodium Oleate Flotation System.** *Nature*, 1255. 1968.
- BRADY, J. E., & G., H. **Ligação Química: Conceitos Gerais.** Em *Química Geral Vol. 1, 2ª Ed.* (pp. p.117-142). Livros Técnicos e Científicos Editora. 1986.
- CHAVES, A. P., & ALVES, F. E. (2013). **Paulo Abib: O grande mestre da flotação no Brasil.** Em A. P. CHAVES, *A Flotação no Brasil* (pp. 105-115). Cubatão, SP: Oficina de Textos.
- DNPM. **Sumário Mineral.** Coordenação Sumário Mineral, Coordenação de Desenvolvimento da Produção Mineral. 2015
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Brazil : Regional Report.** 2015 Acesso: http://www.fao.org/nr/water/aquastat/countries_regions/BRA/
- FREITAS, A. S., MATIOLO, E., & MELLO, S. **Avaliação do efeito da concentração de íons na flotação de calcita com gás carbônico.** XXXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 2017.
- HANNA, H. S., & SORASUNDARAN. **Flotation Of Salt-Type Minerals.** Em R. e. HANUMANTHA. 1990.
- HANUMANTHA RAO, K., & FORSSBERG, K. **Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation.** *Minerals Engineering, Vol. 4,* 879-890. 1991.
- KLEIN, C., & PHILPOTTS, A. **Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology.** Nova York: Cambridge University Press. Cap. 7. p 468-471. 2013.
- KULAIF, Y. **Relatório Técnico: Perfil dos Fertilizantes N-P-K.** Ministério de Minas e Energia - MME, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral - SGM. 2009.
- LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation.** Vancouver, British Columbia, Canada: Plenum Press - New York and London. 1982.
- LOPES, G. M. **Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2013.
- MARTINS, M. **Molhabilidade da apatita e sua influência na flotação.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica. 2009.

- MATIOLO, E., GONZAGA, L. M., & GUEDES, A. **Flotação reversa com uso de gás carbônico aplicada ao minério Fósforo-Uranífero de Santa Quitéria.** *XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 564-572. 2015.
- MATIOLO, E., REZENDE, S., MARTINS, J., & TAKATA, L. A. *Brasil Patente Nº PI 0902233-3 A2*. 2011.
- McKELVEY, V. (1967). **Phosphate Deposits.** Geological Survey Bulletin 1252-D. Washington: United States Government Printing Office. 1967.
- MONTE, M. B., & PERES, A. E. **Química de Superfície na Flotação.** Em A. B. LUZ, J. A. SAMPAIO, & S. L. ALMEIDA, *Tratamento de Minérios* (pp. 338-401). Rio de Janeiro: CETEM. 2004.
- OLIVEIRA, M. S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental.** *Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais*. 2007.
- PEIXOTO, E. M. **Elemento Químico: Fósforo.** *Química nova na escola*(nº15), 52. 2002.
- PERES, A. E., & ARAUJO, A. C. **Aspectos básicos da flotação.** Em A. P. CHAVES, *A Flotação no Brasil* (pp. 9-39). Cubatão, SP: Oficina de Textos. 2013
- REETZ, H. F. **Fertilizers and their Efficient Use** (1ª ed.). Paris, France: International Fertilizer Industry Association (IFA). 2016.
- SIS, H., & CHANDER, S. **Reagents used in the flotation of phosphates ores: a critical review.** *Minerals Engeneering*, v. 16. p577-585. 2003.
- SOUZA, A. E. **Fosfato.** Balanço Mineral Brasileiro. DNPM, 2001. Fonte: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-fosfato>
- STRAATEN, P. **Rocks for Crops: Agro Minerals of Sub-Sahara Africa.** Nairobi, Kenya: ICRAF. p7-24. 338p. 2002.
- U.S. Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries.** U.S. Geological Survey, U.S. Department of Interior, Reston, Virginia. 2017. Fonte: <https://doi.org/10.3133/70180197>
- United Nations. **Probabilistic population projetions based on the world population prospects: The 2017 Revision.** Population Division (DESA). 2017. Acesso em 25 de Outubro de 2017, disponível em <http://esa.un.org/unpd/wpp/>
- WILLS, B. A., & N., N.-M. T. **Will's Mineral Processing Techonology.** 7ª ed. Elsevier Science & Techonology Books. 450 p. 2006.
- ZHANG, P. *et al.* **Beneficiantion of Phosphates.** Society for Mining, Metallurgy and Exploration. 392p. 2012.
- ZHONG, K.; VASUDEVAN, T.; SOMASUDSARAN, P. **Flotability of Apatites of Different Type and Origin : Role of Surface Area and Porosity.** *International Journal of Mineral Processing*, v. 38, p. 177-188. 1992.